

Zinn-Element-Doppelbindungen der Gruppen 13, 14 und 15

Synthese und Reaktivität

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

M. Sc. Magda Zweigart

aus Herrenberg

Tübingen

2023

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

Tag der mündlichen Qualifikation: 02.10.2023

Dekan: Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Lars Wesemann

2. Berichterstatterin: Prof. Dr. Doris Kunz

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2020 bis Juni 2023 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 inständig für die unkomplizierte Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die jegliche gegebene Freiheit bei der Bearbeitung des sehr spannenden Themas. Das hierbei stets entgegengebrachte Vertrauen, das fortwährende Interesse an meiner Arbeit, die fachlichen Diskussionen und Anregungen sowie die sehr guten Arbeitsbedingungen stellen keine Selbstverständlichkeit dar, weshalb ich dies besonders zu schätzen vermag.

Danksagung

Meiner Familie

„Fang nie an aufzuhören, höre nie auf anzufangen.“

MARCUS TULLIUS CICERO

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbemerkungen	1
2	Einleitung	2
2.1	Allgemeines zu den Elementen der Gruppe 14 – Die Tetrele	2
2.1.1	Tetravalente Elementorganyle der Gruppe 14 – Die Tetrelane	4
2.1.2	Divalente Elementverbindungen der Gruppe 14 – Die Tetrylene/Tetrylidene	5
2.1.3	CGMT-Modell	8
2.1.4	Synthese und Reaktivität von Tetrylidenen	10
2.2	Organotetrelkationen	11
2.2.1	Schwach koordinierende Anionen (WCAs)	12
2.3	LEWIS-Säure-Base-Paare	13
2.3.1	Stannyliden- und Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paare	14
2.4	Doppelbindungen	16
2.4.1	Bekannte Verbindungen zwischen Tetrelen und Gruppe 13-Elementen	16
2.4.2	Höhere Vinyliden-Homologe der Gruppe 14-Elemente	18
2.4.3	Bekannte Verbindungen zwischen Germanium oder Zinn und Elementen der 15. Gruppe	18
2.4.4	Reaktivität von Doppelbindungen	19
2.4.5	Das DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modell	21
2.5	NMR-Spektroskopie	23
2.5.1	^{119}Sn -NMR-Spektroskopie	23
2.5.2	Kopplungen zwischen ^{119}Sn - und anderen NMR-aktiven Kernen	24
3	Vorarbeiten	26
4	Zielsetzung	27
4.1	Allgemeine Vorgehensweise	28
5	Ergebnisse und Diskussion	29
5.1	Zinn in Verbindungen mit Gruppe 13-Elementen	29
5.1.1	Oxidative Addition von BI_3 an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar I	29
5.1.1.1	Reduktionsversuche von 1	31
5.1.2	Halogenidsubstitution an den oxidativen Additionsprodukten II und III	32

5.1.3	Formale „HBr“-Abspaltung und simultane Bromidwanderung an 2	35
5.1.3.1	Weitere Reaktivitätsuntersuchungen der Zinnhydride 2 und 3	39
5.1.4	Reaktivität des Stannylborylen-Addukts 4 gegenüber Kohlenstoffdioxid	40
5.1.4.1	Weitere Reaktivitätsuntersuchungen des Stannylborylen-Addukts 4	42
5.1.5	Darstellung der Stannaborene 6 und 7	43
5.1.5.1	Reaktivität des Stannaborens 7 gegenüber Ammoniak	49
5.1.5.2	Weitere Reaktivitätsuntersuchungen des Stannaborens 7	52
5.1.6	Umsetzung des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares I mit Aluminiumtrihalogeniden AlX_3	54
5.1.7	Oxidative Addition von $GaCl_3$ an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar I	55
5.1.7.1	Versuche zur Reduktion des oxidativen Additionsproduktes 10	57
5.1.8	Halogenidsubstitution am oxidativen Additionsprodukt 10	58
5.1.8.1	Reaktivität der Hydridverbindung 11 gegenüber ^{Me}NHC	60
5.1.8.2	Weitere Reaktivitätsuntersuchungen der Hydridverbindung 11	62
5.2	Zinn in Verbindungen mit Gruppe 14-Elementen	63
5.2.1	Oxidative Addition von $SiCl_4$ an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar I	63
5.2.1.1	Versuche zur Reduktion des oxidativen Additionsproduktes 13	65
5.2.2	Reduktion des Stannylgermylidens IV	67
5.2.2.1	Weitere Reaktivitätsuntersuchungen des Stannylgermylidens IV	69
5.2.3	Oxidative Addition von $SnBr_2$ an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar I	72
5.2.3.1	Reaktivitätsuntersuchungen der Stannylstannylidene V und 15	75
5.2.4	Oxidative Addition von $PbBr_2$ an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar I	78
5.2.4.1	Reaktivitätsuntersuchungen des Stannylplumbylidens 16	81
5.3	Zinn in Verbindungen mit Gruppe 15-Elementen	83
5.3.1	Reaktion des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares I mit Trimethylsilylazid	83

5.3.2	Oxidative Addition von PCl_3 , AsCl_3 und SbCl_3 an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar I	85
5.3.3	Reduktion der oxidativen Additionsprodukte 18 , 19 und 20	90
5.3.4	Chloridabstraktion an den Stannylpnictinidenen 22 , 23 und 24	94
5.3.5	Reaktivitätsuntersuchungen der Pnictastannene 25 , 26 und 27	102
5.3.5.1	Reaktivität gegenüber Übergangsmetallkomplexen	102
5.3.5.2	Reaktivität gegenüber 2,3-Dimethylbutadien	108
5.3.5.3	Reaktivität gegenüber Adamantylphosphaethin	110
5.3.5.4	Reaktivität gegenüber Wasser	113
5.3.5.5	Reaktivität gegenüber Ammoniak	115
5.3.5.6	Reaktivität gegenüber Adamantylazid	118
5.3.5.7	Reaktivität gegenüber Lachgas	120
5.3.5.8	Weitere Reaktionen der Pnictastannene 25 , 26 und 27	123
5.4	Zinn in Verbindungen mit Nebengruppenelementen	126
5.4.1	Addition von ZrCl_4 und HfCl_4 an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar I	126
5.4.1.1	Reaktivität von 51 und 52 gegenüber DIBAL-H	128
5.4.1.2	Weitere Reaktivitätsuntersuchungen von 51 und 52	130
5.4.2	Reaktion des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares I mit Eisen(II)-halogeniden	133
5.4.3	Reaktivitätsuntersuchung von VII	135
5.4.4	Oxidative Addition von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar I	136
5.4.5	Weitere Umsetzungen des Stannyliden-PhosphanLEWIS-Paares I	139
5.5	Reaktionen des Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paares VIII	141
5.5.1	Addition von $\text{Br}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ an das Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paar VIII	141
5.5.1.1	Reaktivitätsuntersuchungen des Phosphan-Boran-Adduktes 57	143
5.5.2	Umsetzung des Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paares VIII mit $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$	144
5.5.2.1	Weitere Reaktionen des Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paares VIII	148
6	Zusammenfassung	150
7	Experimenteller Teil	154
7.1	Allgemeines	154
7.1.1	Reaktionsbedingungen und Arbeitstechniken	154

7.1.2	Verwendete Lösemittel und Chemikalien	155
7.1.3	Kristallstrukturanalyse	157
7.1.4	Kernresonanz-Spektroskopie	157
7.1.5	IR-Spektroskopie	159
7.1.6	Elementaranalyse	160
7.1.7	DFT-Rechnungen	160
7.1.8	Sonstiges	160
7.2	Synthesen	161
7.2.1	$\text{Ar}^*\text{SnI}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BI}_2$ (1)	161
7.2.2	$\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BBr}_2$ (2)	162
7.2.3	$\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BClPh}$ (3)	163
7.2.4	$\text{Ar}^*\text{SnBr}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{B}(\text{MeNHC})$ (4)	164
7.2.5	$\text{Ar}^*\text{SnBr}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{B}(\text{MeNHC})\text{CO}_2$ (5)	165
7.2.6	$[\text{Ar}^*\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{B}(\text{MeNHC})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (6)	167
7.2.7	$[\text{Ar}^*\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{B}(\text{MeNHC})][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ (7)	168
7.2.8	$[\text{Ar}^*\text{SnH}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{BH}(\text{MeNHC})][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ (8)	169
7.2.9	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{NH}_2)\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{BH}(\text{MeNHC})][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ (9)	170
7.2.10	$\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GaCl}_2$ (10)	171
7.2.11	$\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GaH}_2$ (11)	172
7.2.12	$\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GaH}_2(\text{MeNHC})$ (12)	174
7.2.13	$\text{Ar}^*\text{SnClSiCl}_3[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]$ (13)	175
7.2.14	$[\text{Ar}^*\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{Ge}]_2$ (14)	175
7.2.15	$\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{SnBr}$ (15)	177
7.2.16	$\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PbBr}$ (16)	178
7.2.17	$\text{Ar}^*\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{NSiMe}_3$ (17)	179
7.2.18	$\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PCl}_2$ (18)	180
7.2.19	$\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{AsCl}_2$ (19)	180
7.2.20	$\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{SbCl}_2$ (20)	181
7.2.21	$[\text{Ar}^*\text{SnCl}_4][\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{AsAsCl}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}]$ (21)	183
7.2.22	$\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{P}$ (22)	183
7.2.23	$\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{As}$ (23)	184
7.2.24	$\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Sb}$ (24)	185
7.2.25	$[\text{Ar}^*\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{P}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (25)	186
7.2.26	$[\text{Ar}^*\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{As}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (26)	187
7.2.27	$[\text{Ar}^*\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{Sb}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (27)	189
7.2.28	$[(\text{Ar}^*\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{Sb})_2\text{Cl}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ (28)	190
7.2.29	$[(\text{Ar}^*\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{Sb})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]_2$ (29)	191
7.2.30	$[\text{Ar}^*\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{PNi}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (30)	192
7.2.31	$[\text{Ar}^*\text{Sn}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}\text{AsNi}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (31)	193

7.2.32	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{PPd}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (32)	194
7.2.33	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{AsPd}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (33)	195
7.2.34	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{SbPd}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (34)	197
7.2.35	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{10})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (35)	198
7.2.36	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As}(\text{C}_6\text{H}_{10})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (36)	200
7.2.37	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_{10})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (37)	201
7.2.38	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{P}(\text{AdCP})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (38)	202
7.2.39	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As}(\text{AdCP})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (39)	204
7.2.40	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb}(\text{AdCP})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (40)	205
7.2.41	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{OH})(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{PH}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (41)	206
7.2.42	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{OH})(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{AsH}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (42)	208
7.2.43	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{NH}_3)(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{P}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (43)	209
7.2.44	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{NH}_3)(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (44)	210
7.2.45	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{NH}_3)(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (45)	211
7.2.46	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As}(\text{NAd})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (46)	212
7.2.47	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb}(\text{NAd})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (47)	214
7.2.48	$[(\text{Ar}^*\text{SnO}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{P})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]_2$ (48)	215
7.2.49	$[(\text{Ar}^*\text{SnO}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]_2$ (49)	216
7.2.50	$[(\text{Ar}^*\text{SnO}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]_2$ (50)	216
7.2.51	$\text{Ar}^*\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{ZrCl}_4$ (51)	217
7.2.52	$\text{Ar}^*\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{HfCl}_4$ (52)	218
7.2.53	$\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu\text{-H})[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Zr}(\{\mu\text{-H}\}_2\text{Al}^i\text{Bu}_2)_3$ (53)	219
7.2.54	$\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu\text{-H})[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Hf}(\{\mu\text{-H}\}_2\text{Al}^i\text{Bu}_2)_3$ (54)	219
7.2.55	$[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}][\text{FeBr}_4]$ (55)	220
7.2.56	$\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Au}(\text{PPh}_3)$ (56)	220
7.2.57	$\text{Ar}^*\text{Pb}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BBr}_3$ (57)	221
7.2.58	Ar^*SnBH_4 (58)	222
7.2.59	Ar^*PbBH_4 (59)	223
8	Anhang	224
8.1	Verzeichnisse	224
8.1.1	Moleküle	224
8.1.2	Abkürzungen	226
8.1.3	Variablen, Konstanten, Symbole	228
8.1.4	Präfixe	228
8.1.5	Einheiten	229
8.2	Kristallographie	230
9	Literatur	242

10 Lebenslauf 269

1 Vorbemerkungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in den Zeitschriften *Angewandte Chemie International Edition* (WILEY-VCH GmbH)^[1] und *Journal of the American Chemical Society* (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY)^[2] veröffentlicht, weshalb Inhalte sowie graphische Materialien schon in den jeweiligen Veröffentlichungen, so oder in ähnlicher Form, verwendet wurden.

1. „Stiba-, Arsa- and Phosphastannenes: Syntheses and Reactivities“
Magda Zweigart, Clemens Wenzel, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Lars Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, e202304200.^[1]
2. „Authentic Sn=B-Double Bonds in Polar Stannaborene Derivatives“
Magda Zweigart, Klaus Eichele, Hartmut Schubert, Christian P. Sindlinger, Lars Wesemann, *Journal of the American Chemical Society* **2023**, accepted manuscript.^[2]

Weiter baut diese Arbeit auf den, im Arbeitskreis WESEMANN der Eberhard Karls Universität Tübingen angefertigten, Dissertationen von KILIAN M. KREBS (2016)^[3] und DOMINIK RAISER (2020)^[4] sowie der Masterarbeit der Autorin MAGDA ZWEIGART (2020)^[5] auf.

Im Rahmen der Dissertation wurden die Bachelorarbeiten von CLEMENS WENZEL (2021)^[6] und LUCIA BACHMANN (2022)^[7] unter Betreuung der Autorin angefertigt. Im Einklang mit dem Dissertationsbetreuer sind die, in diesen Bachelorarbeiten erhaltenen, Ergebnisse und Verbindungen ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Dissertation.

2 Einleitung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Chemie elementorganischer Verbindungen der Tetrele, welche die Gruppe 14 des Periodensystems darstellen. Der Fokus liegt dabei auf zwei der deutlich weniger intensiv erforschten, schweren Homologen des Kohlenstoffes, dem Zinn und dem Blei.^[8] Zunächst soll ein kleiner Überblick über die relevanten Themen und die hierbei zugrundeliegende Chemie gegeben werden.

2.1 Allgemeines zu den Elementen der Gruppe 14 – Die Tetrele

Die Kohlenstoffgruppe beinhaltet neben dem namensgebenden Element (E) Kohlenstoff (C) die Elemente Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn), Blei (Pb) und Flerovium (Fl*) und stellt die IV. Hauptgruppe, beziehungsweise die Gruppe 14 des Periodensystems dar. Allgemein werden die Elemente der Gruppe 14 auch als Tetrele bezeichnet.^[8–13] Das radioaktive Flerovium soll im weiteren Verlauf keine Rolle spielen. Im Gegensatz zum Kohlenstoff sind dessen höhere Homologe nur selten bis gar nicht elementar, sondern meist nur in Form von beispielsweise Oxiden, Sulfiden oder Erzen zu finden.^[8,9] Obwohl Kohlenstoff die Grundlage jeglichen Lebens auf der Erde bildet, beträgt der Massenanteil in der Erdhülle nur 0.02 %. Silicium hingegen ist das zweithäufigste Element und mit 26.3 % am Aufbau der Erdhülle beteiligt. Die höheren Homologen Germanium ($1.4 \cdot 10^{-4} \%$), Zinn ($2 \cdot 10^{-4} \%$) und Blei ($12 \cdot 10^{-4} \%$) kommen viel seltener vor.^[8,9,13]

Tabelle 1 fasst die wichtigsten Eigenschaften der Gruppe 14-Elemente, in Bezug auf die elementorganische Chemie, zusammen.

Tabelle 1: Die wichtigsten Eigenschaften der Gruppe 14-Elemente (E) in Bezug auf ihre elementorganische Chemie nach ELSCHENBROICH, HOLLEMAN, WIBERG und RIEDEL.^[8–10,14,15]

E	Metall- charakter	Stabilität Oxidations- stufe +II	EN nach ALLRED & ROCHOW	Bindungs- polarität $E^{\delta+} \leftarrow C^{\delta-}$	Bindungs- länge d_{E-C} [pm]	Bindungs- energien D_{E-C}/D_{E-E}	Thermische Stabilität E–C
${}_6C$			2.50		154		
${}_{14}Si$			1.74		188		
${}_{32}Ge$			2.02		195		
${}_{50}Sn$			1.72		217		
${}_{82}Pb$			1.55		224		
${}_{114}Fl^*$							

Die Eigenschaften der Elemente der Kohlenstoffgruppe variieren sehr stark.^[8,13] Mit steigender Ordnungszahl ist vom Nichtmetall Kohlenstoff über die Halbmetalle Silicium und Germanium hin zu den Metallen Zinn und Blei die Zunahme des Metallcharakters

zu beobachten.^[8–10, 13, 16] Eine genaue Zuordnung ist jedoch zu uneindeutig, da beispielsweise in Strukturen des Siliciums oder Zinns schon der metallische beziehungsweise noch der nichtmetallische Charakter zu erkennen ist.^[9, 16] Ein Beispiel hierfür ist das nichtmetallische α -Zinn, welches sich oberhalb von 13 °C in das metallische, thermodynamisch stabilere β -Zinn umwandelt.^[8, 9, 11, 12]

Die Oxidationszahlen +II und +IV stellen die wichtigsten in der Gruppe 14 dar.^[9] Hierbei nimmt die Stabilität der Oxidationszahl +IV mit steigender Ordnungszahl ab und gleichzeitig die der Oxidationszahl +II zu,^[8, 9, 17] was sich mit dem „*Inert-Pair-Effekt*“ (engl. „*inert-pair effect*“), oder auch „*Effekt des inerten Elektronenpaares*“ genannt, erklären lässt. Dieser beschreibt das Phänomen, dass Elemente der höheren Perioden, in diesem Fall vor allem Blei, stabilere Verbindungen in einer Oxidationsstufe, welche zwei niedriger als die eigentlich zu erwartende ist, bilden.^[8, 18–24] Dies wird durch relativistische Effekte hervorgerufen, durch die es, im Vergleich zu den p-Orbitalen, zu einer stärkeren Kontraktion der s-Orbitale kommt, wodurch Hybridisierungsdefekte entstehen. Hierdurch wird bewirkt, dass die s-Elektronen (vor allem der 6s-Orbitale) als nahezu inert angesehen werden können und nicht für Bindungsbildungen zur Verfügung stehen.^[8, 11, 18, 20–25] Befinden sich elektronegativere Substituenten, wie beispielsweise Halogenide, an dem partial positiv geladenen Zentralatom, so wird der bereits geschilderte Effekt der s-Orbitalkontraktion verstärkt.^[23, 24] Veranschaulichen lässt sich das Ganze anhand der Gruppe 14-Chloride. Während Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) eine thermodynamisch stabile Verbindung ist, ist Bleitetrachlorid (PbCl_4) ein starkes Oxidationsmittel und zersetzt sich bereits oberhalb von 50 °C in das thermodynamisch stabilere Bleidichlorid (PbCl_2) und Chlorgas (Cl_2).^[8, 9] Umgekehrt verhält es sich mit den (donorfreien) zweiwertigen Chlorverbindungen der Gruppe 14. Neben dem Bleidichlorid (PbCl_2) ist auch das Zinndichlorid (SnCl_2) thermodynamisch stabil. Letzteres besitzt jedoch reduzierende Eigenschaften.^[8, 9] Auch das bei Raumtemperatur kinetisch inerte Germaniumdichlorid (GeCl_2) besitzt reduzierende Eigenschaften und disproportioniert oberhalb von ca. 150 °C zu Germaniumtetrachlorid (GeCl_4) und elementarem Germanium (Ge^0).^[8] Während das meist *in situ* erzeugte Siliciumdichlorid (SiCl_2),^[26–28] beispielsweise durch sterisch sehr anspruchsvolle *N*-Heterocyclische-Carbene stabilisiert,^[29] noch isoliert werden kann, ist das Dichlorcarben (CCl_2) nur als nicht isolierbare, reaktive Zwischenstufe in organischen Reaktionen zu finden.^[30–32]

Der Effekt der s-Orbitalkontraktion kann jedoch auch abgeschwächt werden, indem die Halogenide durch weniger elektronegative Substituenten, wie beispielsweise Alkylreste substituiert werden. Hierdurch nimmt nicht nur die Stabilität von Zinn(IV)-, sondern auch die von Blei(IV)-Verbindungen zu.^[23, 24, 33] Auf entsprechende tetravalente Gruppe 14-Organyle soll im nächsten Kapitel genauer eingegangen werden.

Ein weiterer Gruppentrend ist die mit steigender Ordnungszahl geringer werdende Elektronegativität, woraus eine Zunahme der Bindungspolarität $E^{\delta+}-C^{\delta-}$ resultiert.^[8-10] Weiter lässt sich mit zunehmender Ordnungszahl eine Zunahme der Bindungslänge d_{E-C} beobachten, womit in gleicher Richtung sowohl eine Abnahme der Bindungsenergien D_{E-C} und D_{E-E} als auch eine Abnahme der thermischen Stabilität entsprechender Bindungen $E-C$ einhergehen.^[8,10]

2.1.1 Tetravalente Elementorganyle der Gruppe 14 – Die Tetrelane

Die Anfänge elementorganischer Chemie der höheren Tetrel Zinn und Blei, vor allem die Chemie der Tetrelane (Stannane und Plumbane), den tetravalenten Elementorganylen, sind im 19. Jahrhundert datiert.^[8,10] Begonnen mit der Entdeckung des ersten Zinnorganyls, dem Diethylzinn-diiodid (Et_2SnI_2) von FRANKLAND im Jahre 1849,^[8,10,34,35] konnte C. J. LÖWIG 1852 unabhängig davon das Polydiethylstannylen ($[SnEt_2]_x$) darstellen, gefolgt von den ersten bleiorganischen Verbindungen in den Jahren 1852 – 1853.^[8,10,35]

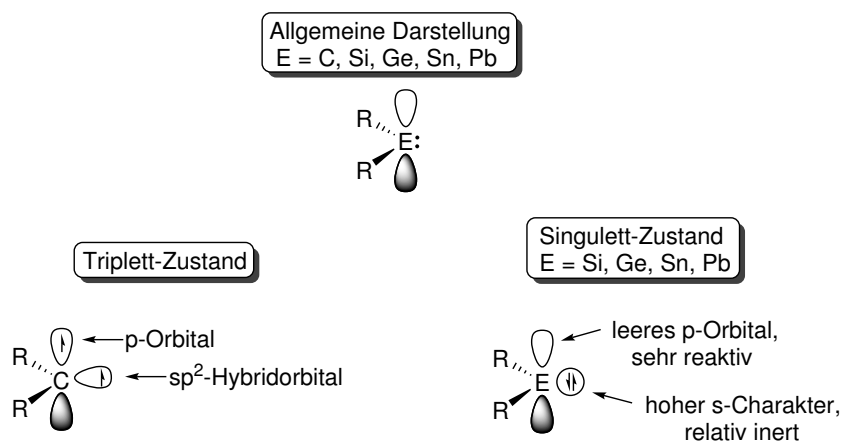
Mit Beginn des 20. Jahrhunderts wurden die Zinn- und Bleiorganyle eingehender untersucht und haben bis heute ein breites Anwendungsgebiet erlangt.^[8,10,36-39] Der Einsatz von Bleiorganylen, wie beispielsweise Bleitetraethyl ($PbEt_4$) als Antiklopfmittel, ist aufgrund der extremen Toxizität zurück gegangen und beschränkt sich fast ausschließlich nur noch auf akademische Fragestellungen.^[8,10,40,41] Organostannylverbindungen hingegen sind weniger toxisch und haben ein breitgefächertes Anwendungsgebiet, welches vom Einsatz als Biozide oder Katalysatoren, über PVC-Stabilisatoren bis hin zu medizinischen Zwecken reicht.^[8,10,35-40] Generell lässt sich über Zinnorganyle sagen, dass deren Toxizität mit Zunahme des Alkylierungsgrades wächst, mit Zunahme der Kettenlänge der Alkylsubstituenten jedoch sinkt.^[10,40]

Die Organostannane und -plumbane lassen sich sowohl über eine Direktsynthese, durch Reaktion des jeweiligen Elements mit beispielsweise Alkylhalogeniden, als auch über Metathesereaktionen, ausgehend von Zinntetrachlorid ($SnCl_4$) bzw. Bleidichlorid ($PbCl_2$), mithilfe metallorganischer Nukleophile synthetisieren.^[8,10,33-36,38,42,43] Die gängigsten Reagenzien für letztere Methode sind Alkalimetallorganyle und GRIGNARD-Reagenzien, sowie Aluminium-, Quecksilber- und Zinkorganyle.^[8,10,33-36,38,42,43]

2.1.2 Divalente Elementverbindungen der Gruppe 14 – Die Tetrylene/Tetrylidene

Die niedervalenten, zweiwertigen Verbindungen der Gruppe 14-Elemente mit der allgemeinen Form ER_2 (E = Gruppe 14-Element; R = organischer Rest, Halogenid, etc.) werden als Tetrylene bzw. Tetrylidene bezeichnet (im Folgenden werden die von IUPAC^[44] empfohlenen Bezeichnungen verwendet, wenngleich in der Literatur meist die alte Bezeichnung als Tetrylene zu finden ist). Diese umfassen die Carbene (E = C), die bekanntesten Vertreter, und deren höhere Homologe, die Silylene (E = Si), Germylidene (E = Ge, veraltet: Germylene), Stannylidene (E = Sn, veraltet: Stannylene) und Plumbylidene (E = Pb, veraltet: Plumbylene).^[44]

Die Carbene und deren höheren Homologe liegen in der Oxidationsstufe +II vor und besitzen somit ein Elektronensextett.^[17,45,46] Schema 1 (oben) zeigt eine verallgemeinerte Darstellung der Tetrylene/Tetrylidene.^[17] Ein Unterschied liegt jedoch in ihren elektronischen Eigenschaften. Während Carbene den diradikalischen Triplett-Zustand bevorzugen (Schema 1, links), liegen die höheren Homologe im Singulett-Zustand vor (Schema 1, rechts),^[17,45-49] was sich mit dem bereits behandelten *Inert-Pair-Effekt*^[8,11,18,20-25] begründen lässt. Dieser führt dazu, dass die höheren Homologen weniger dazu im Stande sind, Hybridorbitale zu bilden, woraus ein leeres p-Orbital und ein besetztes Orbital mit relativ hohem s-Charakter, sowie die bevorzugte Valenzelektronenkonfiguration $(ns)^2(np)^2$ (n = Hauptquantenzahl) resultieren (Singulett-Zustand, Schema 1, rechts).^[17,45,47-49]



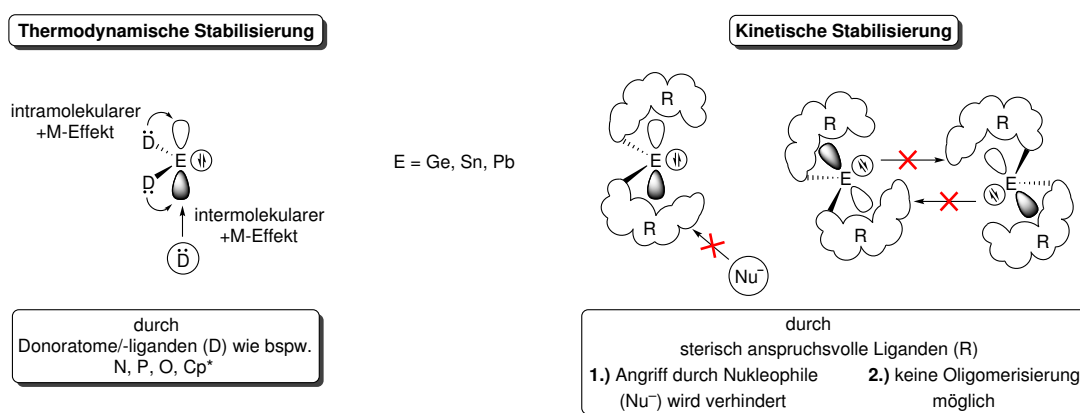
Schema 1: Allgemeine Darstellung der Tetrylene/Tetrylidene sowie die Triplett- und Singulett-Zustände.^[5,17,49]

Die elektronischen Eigenschaften des Singulett-Zustandes führen zu einem LEWIS-amphoterem Charakter, wodurch die Tetrylene/Tetrylidene mit dem leeren p-Orbital als Elektronenpaar-Akzeptor (LEWIS-Säure) und mit dem Elektronenpaar als Elektronenpaardonor (LEWIS-Base) reagieren können.^[45,46]

Zusätzlich nimmt die Stabilität der Tetrylene/Tetrylidene mit steigender Ordnungszahl, entgegen dem *Inert-Pair-Effekt*, ab,^[8,17] wodurch die Plumbane (PbR_4) eine höhere Stabilität besitzen als die Dialkylplumbylidene (PbR_2).^[8,17,23,24,33]

Da sich die Arbeit mit den höheren Carbenanaloga beschäftigt werden im Folgenden nur die Tetrylidene ($\text{E} = \text{Ge, Sn, Pb}$) erwähnt.

Durch die genannten elektronischen Eigenschaften stellen Tetrylidene sehr reaktive Spezies dar und weisen nicht nur gegenüber anderen Molekülen, sondern auch untereinander, in Form von Di- und Oligomerisierungen, eine hohe Reaktivität auf.^[8,10,17] Aufgrund dieser ist es nur durch eine Stabilisierung möglich, (monomere) Tetrylidene zu isolieren. Schema 2 veranschaulicht die zwei Wege der thermodynamischen und kinetischen Stabilisierung.



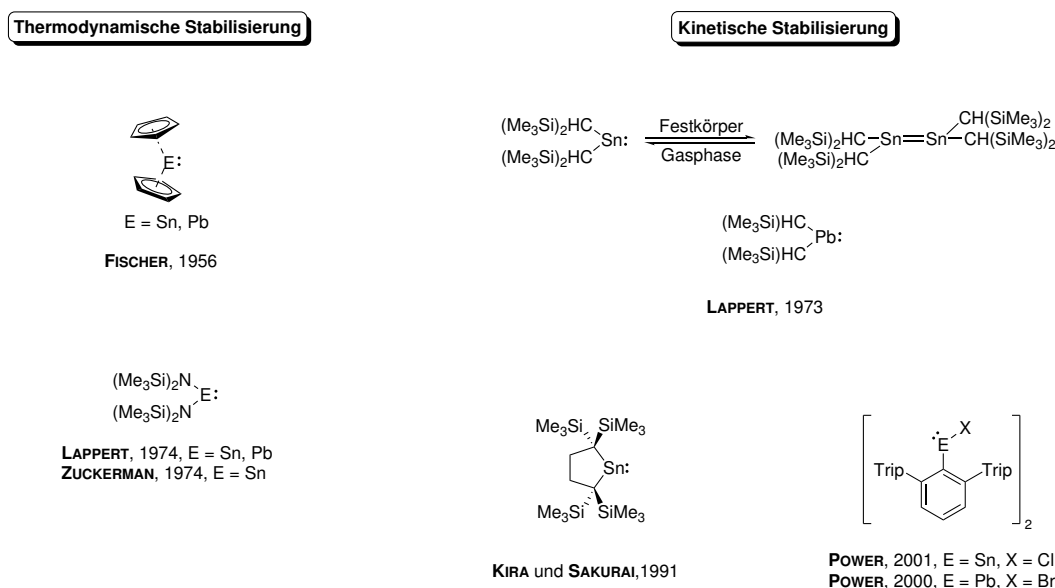
Schema 2: Die thermodynamische (links) und die kinetische (rechts) Stabilisierung von Tetrylidenen.^[17]

Eine thermodynamische Stabilisierung (Schema 2, links) ist durch das Einbringen von Resten mit koordinierenden Eigenschaften möglich. Donoratome beziehungsweise -liganden mit einem positiven mesomeren Effekt (+M-Effekt), wie beispielsweise N, P, O oder Cp^* , eignen sich hierzu besonders gut. Das vakante p-Orbital des Tetrylidens wird durch die mesomeren Effekte abgesättigt, indem Elektronendichte in dieses doniert wird, was eine herabgesetzte Reaktivität zur Folge hat. Die mesomere Stabilisierung kann sowohl intra- als auch intermolekular erfolgen.^[8,17]

Eine weitere Möglichkeit zur Isolierung von Tetrylidenen bietet die kinetische Stabilisierung (Schema 2, rechts). Diese erfolgt durch das Einbringen sterisch anspruchsvoller Liganden, welche durch ihre Größe das vakante p-Orbital des Tetrylidens vor nukleophilen (Nu^-) Angriffen abschirmen (Schema 2, rechts 1.) und auch eine Oligomerisierung (Schema 2, rechts 2.) nicht mehr möglich machen. Des Weiteren ist auch eine Kombination aus thermodynamischer und kinetischer Stabilisierung möglich.

Erste Berichte über zweiwertige Zinn- und Bleiorganyle stammen aus dem Jahr 1956. Hierin beschreibt FISCHER das Stannocen^[50] und Plumbocen.^[51] Da die Tetrylidene hier-

bei jedoch zweifach über eine η^5 -Koordination thermodynamisch stabilisiert werden, lassen sich diese nur bedingt als höhere Carbenanaloga betrachten.^[46] Erst 1973 konnte LAPPERT durch kinetische Stabilisierung mittels sterisch anspruchsvoller Bis(trimethylsilyl)methyl-Liganden das erste Stannylyden und Plumbylyden darstellen.^[52,53] Im Rahmen weiterer Forschungen konnte er jedoch feststellen, dass, im Gegensatz zu dem Plumbylyden,^[54] das Stannylyden nur in der Gasphase als Monomer^[55] vorliegt, in Lösung als Monomer-Dimer-Gleichgewicht und im Festkörper als Dimer.^[53,56,57] Eine auch im Festkörper monomere Darstellung eines Stannylydens und eines weiteren Plumbylydens gelang kurze Zeit später durch die thermodynamische Stabilisierung mittels Bis(trimethylsilyl)amid als Ligand.^[58-60] 1991 berichteten KIRA und SAKURAI von dem ersten monomeren Dialkylstannylyden, einem kinetisch stabilisierten, cyclischen Stannylyden.^[61] Die genannten Beispiele für die Anfänge der Organostannylyden- und -plumbylydenchemie sind in Schema 3 abgebildet.^[50-53,56,58-61]

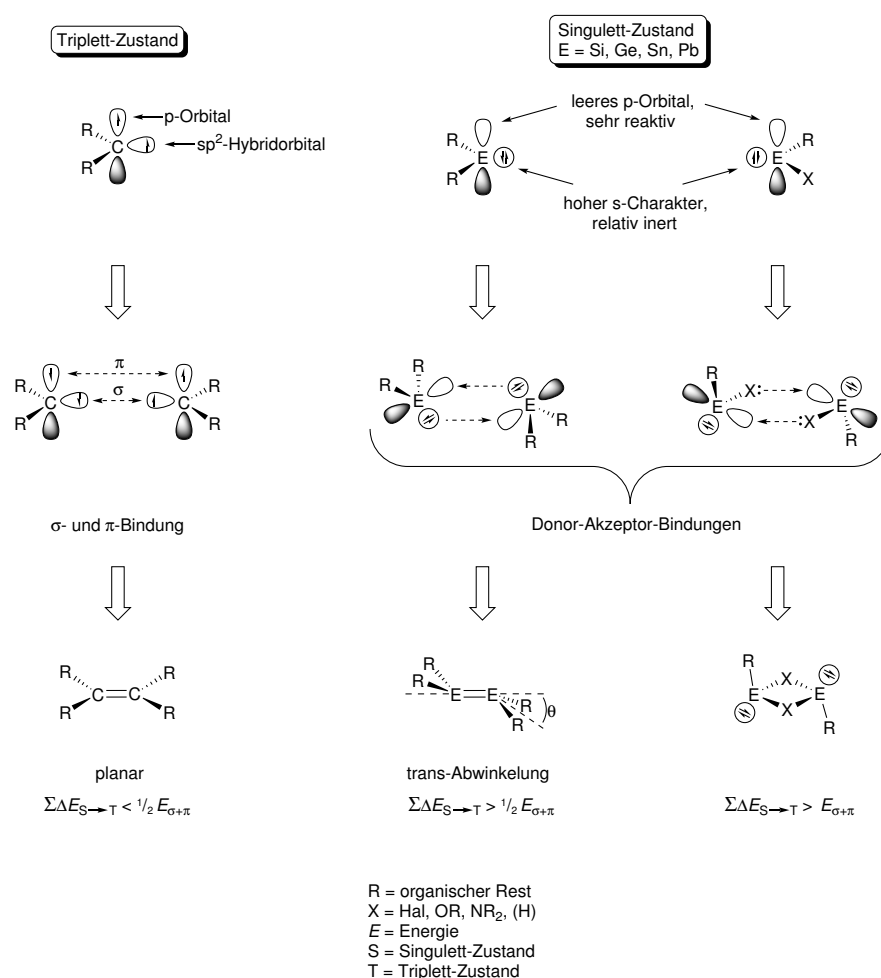


Schema 3: Beispiele für die Anfänge der thermodynamisch (links) und kinetisch (rechts) stabilisierten Organostannylyden- und Organoplumbylydenverbindungen.^[50-53,56,58-61] Unter anderem das in dieser Arbeit verwendete, hauptsächlich als halogenidverbrücktes Dimer vorliegende, Organostannylyden ($[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$) sowie das Organoplumbylyden ($[\text{Ar}^*\text{PbCl}]_2$) aus der Gruppe um POWER.^[62,63] Trip = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl, $\text{Ar}^* = 2,6$ -Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl.

Des Weiteren zeigt Schema 3 das von der Gruppe um POWER dargestellte Organostannylyden^[62] und Organoplumbylyden,^[63] welche durch die sterisch anspruchsvollen 2,4-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl-Liganden (Ar^*) kinetisch stabilisiert werden. Während für das Organostannylyden sowohl die monomere als auch die dimere Struktur bekannt ist, liegt das Organoplumbylyden ausschließlich als halogenidverbrücktes Dimer vor.^[62,63]

2.1.3 CGMT-Modell

Werden die Tetrylene/Tetrylidene nicht ausreichend stabilisiert, neigen sie, wie bereits erwähnt, aufgrund ihrer hohen Reaktivität zu einer Di- oder Oligomerisierung.^[8,10,17] So gelang es LAPPERT durch Zufall eine Verbindung mit einer Zinn-Zinn-Doppelbindung (Schema 3, rechts oben), das erste höhere Alkenhomolog, darzustellen.^[53,56,57] Auf Grundlage dieser lieferte er erste theoretische Befunde über die „nicht-klassischen Doppelbindungen“, da die Struktur von der klassischen, planaren Doppelbindung der Alkene abweicht.^[53,56,64] Das CGMT-Modell (Schema 4), nach CHARTER, GODDARD, MALRIEU und TRINQUIER, veranschaulicht die theoretischen Betrachtungen zur Bildung klassischer und nicht-klassischer Doppelbindungen.^[65-69]



Schema 4: Energetische Betrachtung der Dimerisierung zweier Tetrylene/Tetrylidene (für E = C ausgehend vom Triplet-Zustand; für E = Si – Pb ausgehend vom Singulett-Zustand) anhand des CGMT-Modells nach CHARTER, GODDARD, MALRIEU und TRINQUIER. Für X = H bildet sich das Dimer über eine 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung.^[65-69]

Um die Bindungssituation in den gebildeten Doppelbindungen zu beschreiben, werden diese homolytisch in die zwei entsprechenden Tetrylen-/Tetryliden-Fragmente gespalten. Weiter wird die Bindungssituation energetisch betrachtet, indem die Summe der Singulett-Triplett-Energiedifferenzen ($\Sigma\Delta E_{S\rightarrow T}$) in Bezug zur potentiell aus der Doppelbindung resultierenden Energie ($E_{\sigma+\pi}$) gesetzt wird. Hieraus können Schlüsse gezogen werden, wann sich eine klassische und wann sich eine nicht-klassische Doppelbindung bildet.^[8, 53, 64-70]

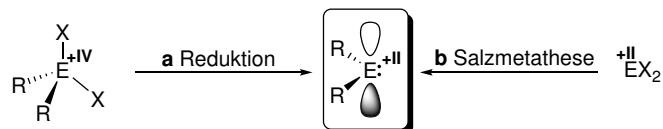
Die bevorzugt im Triplett-Zustand ($\Sigma\Delta E_{S\rightarrow T} < 0$) vorliegenden Carbene CR_2 bilden durch Orbitalüberlappung eine σ - und eine π -Bindung, welche zu thermodynamisch stabilen Doppelbindungen ($\frac{1}{2}E_{\sigma+\pi} \gg 0$) führt, woraus $\Sigma\Delta E_{S\rightarrow T} < \frac{1}{2}E_{\sigma+\pi}$ resultiert (Schema 4, links). Systeme, auf die dies zutrifft, bilden klassische, planare Doppelbindungen aus.^[8, 65, 66, 69]

Für die höheren Homologe der Carbene, welche im Singulett-Zustand ($\Sigma\Delta E_{S\rightarrow T} > 0$) vorliegen und durch die Donor-Akzeptor-Bindungen thermodynamisch weniger stabile Doppelbindungen bilden, ergibt sich $\Sigma\Delta E_{S\rightarrow T} > \frac{1}{2}E_{\sigma+\pi}$ (Schema 4, Mitte). Dies beschreibt ein System, aus dem eine nicht-klassische, um den Winkel θ *trans*-gewinkelte Doppelbindung resultiert.^[8, 53, 64-69]

Ein dritter Fall, bei dem keine Element-Element-Doppelbindung gebildet wird, tritt vor allem bei den Stannylienen und Plumbylienen auf, da diese große Singulett-Triplett-Energiedifferenzen, aber nur kleine potentielle Bindungsenergien besitzen. Befindet sich zusätzlich ein LEWIS-basischer Rest, wie beispielsweise ein Halogenid, Alkoxid oder Amid, am entsprechenden Tetryliden, so kommt es durch die schwachen Wechselwirkungen, resultierend aus dem Donieren eines freien Elektronenpaares des Substituenten in das vakante p-Orbital des Tetrylidens, zu einer Dimerisierung (Schema 4, rechts). Für diese Systeme gilt $\Sigma\Delta E_{S\rightarrow T} > E_{\sigma+\pi}$. Eine Verbrückung erfolgt auch, wenn Hydride als Substituenten vorhanden sind, hier jedoch über eine 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung (2e-3c-Bindung).^[8, 65-70]

2.1.4 Synthese und Reaktivität von Tetrylidenen

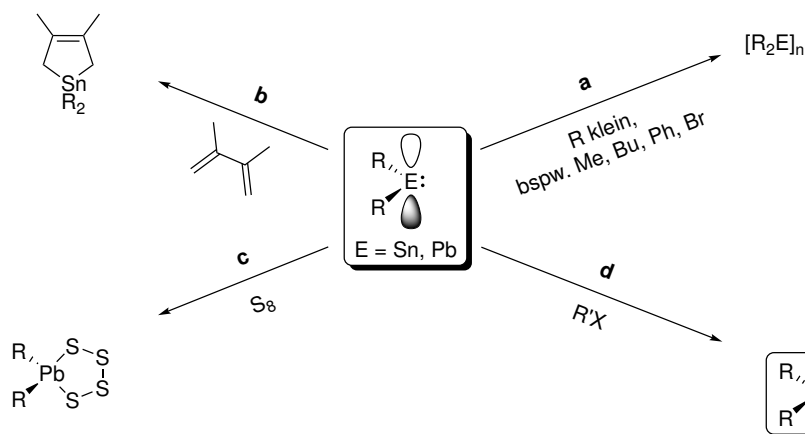
Schema 5 zeigt zwei gängige Methoden zur Darstellung von Organostannyllidenen und -plumbyllidenen.



Schema 5: Zwei Wege zur Synthese von Organostannyllidenen und -plumbyllidenen (E = Sn, Pb), ausgehend von den niedervalenten Gruppe 14-Halogeniden EX_2 (X = Halogenid) über eine Salzmetathese (b) oder durch Reduktion der Organoelementdihalogenide (a).^[8, 17]

Eine Möglichkeit bietet die Metathesereaktion, ausgehend von den niedervalenten Gruppe 14-Halogeniden SnX_2 und PbX_2 (X = Halogenid) durch Umsetzen mit geeigneten Nucleophilen wie Alkyl- oder Aryllithiumsalzen (Schema 5, b). Eine weitere Methode ist die Reduktion von Organoelementdihalogeniden mittels geeigneter Reduktionsmittel wie beispielsweise Kaliumgraphit (KC_8) oder Lithiumnaphthalid (Schema 5, a).^[8, 17]

Weiter zeigt Schema 6 verschiedene Beispiele zu Reaktionen von Stannyllidenen und Plumbyllidenen.



Schema 6: Eine Auswahl an Reaktionen, welche Stannyllidene und Plumbyllidene eingehen können. a Di- oder Oligomerisierung,^[8, 10, 17, 71] b Cycloadditionen,^[57] c Oxidation,^[72] d oxidative Addition beispielsweise eines Alkylhalogenides an das Tetryliden.^[57, 72]

Aufgrund ihrer bereits erwähnten hohen Reaktivität sowie durch unzureichende Stabilisierung, durch kleine Reste oder auch Halogenide, finden Di- und Oligomerisierungen statt (Schema 6, a).^[8, 10, 17, 71] Weiter sind beispielsweise bei Stannyllidenen chelotrope [2+4]-Cycloadditionen bekannt, in denen das Stannylliden als Dienophil reagiert (Schema 6, b).^[57] Die Umsetzung eines Plumbyllidens mit elementarem Schwefel führt unter

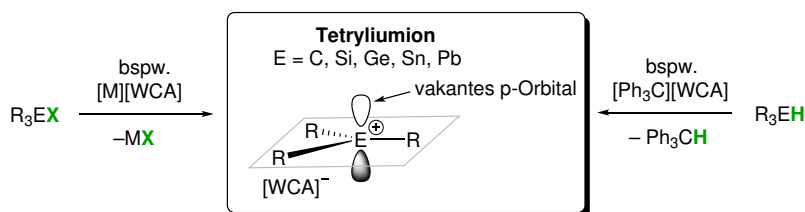
einer Oxidation des Plumbylidens zur Ausbildung eines Tetrathiaplumbolans (Schema 6, **c**).^[72] Die für diese Arbeit wichtigste Reaktivität zeigen Tetrylidene beispielsweise gegenüber Alkylhalogeniden. Hier findet eine oxidative Addition des Alkylhalogenids an das Tetryliden statt (Schema 6, **d**).^[57,72] Allen Reaktionen ist gemein, dass eine Oxidation des Tetryliden-Atoms von +II auf +IV stattfindet.^[57,72]

2.2 Organotetrelkationen

Neben den Tetrylidenen stellen die Organotetrelkationen eine weitere reaktive Spezies an Organotetrelverbindungen dar.^[46,73]

Die einfachsten Vertreter sind hierbei die dreifach koordinierten Carbokationen welche sich mit der allgemeinen Form $[R_3C]^+$ beschreiben lassen und als Carbeniumionen bezeichnet werden. Durch ihre hohe Reaktivität galten die Carbeniumionen lange als nicht isolierbare, reaktive und kurzlebige Intermediate in elektrophilen Reaktionen.^[46,74] Bereits 1901 berichteten NORRIS und WENTZEL, unabhängig voneinander, über das heute weit bekannte Triphenylmethylkation (Tetryliumion, Tritylkation), welches jedoch erst 1964 strukturell als Perchloratsalz nachgewiesen werden konnte.^[46,74-77] Die entsprechenden höheren Homologen bilden analoge Verbindungen ($[ER_3]^+$, E = Si–Pb) und werden allgemein als Tetryliumionen bezeichnet.^[46,70,77]

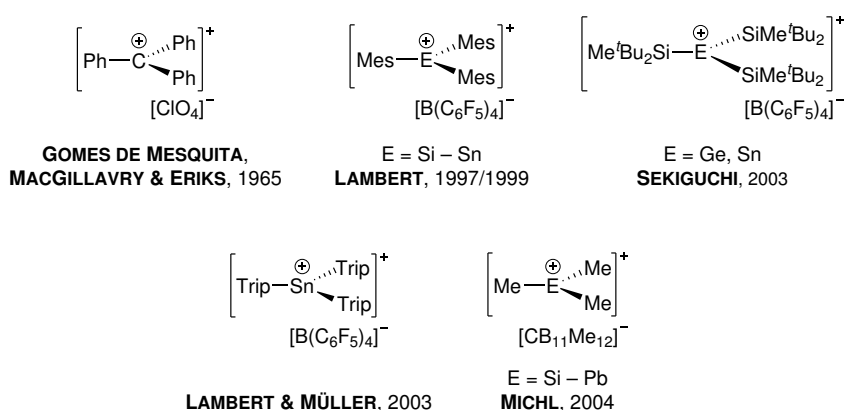
Charakteristisch für diese trivalenten Spezies ist das in einer planaren Geometrie vorliegende, positiv geladene, sp^2 -hybridisierte zentrale Gruppe 14-Atom. Weiter besitzt dieses ein vakantes p-Orbital, welches orthogonal zur Ebene der Substituenten (R) steht (Schema 7 Mitte). Hervorgerufen durch ihren Elektronenmangel (Elektronensextett) besitzen die Tetryliumionen eine sehr hohe LEWIS-Acidität sowie Elektrophilie.^[46,70,73,74,77,78] Um die Tetryliumionen isolieren zu können, müssen geeignete Substituenten eine kinetische und thermodynamische Stabilisierung gewähren. Des Weiteren sind Lösemittel und Gegenionen (schwach koordinierende Anionen (WCAs), siehe nächstes Kapitel) nötig, welche nur schwach nukleophil sind und nicht mit dem Kation reagieren oder an dieses koordinieren.^[46,70,73,74,77,79]



Schema 7: Allgemeine Darstellung der Tetryliumionen^[46,70,73,74,77,78] (Mitte) und zwei Möglichkeiten zu deren Synthese^[46,70,79] (links und rechts). M = Alkalimetall, WCA = schwach koordinierendes Anion.

Die am häufigsten angewandte Methode zur Synthese von Tetryliumionen ist die Hydridabstraktion mit Hilfe starker LEWIS-Säuren, wie dem Trityliumion beziehungsweise mittels dessen Salzes ($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{WCA}]$, Schema 7, rechts), ausgehend von der entsprechenden Hydridverbindung. Aber auch die Halogenidabstraktion an entsprechenden Halogenidverbindung, beispielsweise mittels $[\text{M}][\text{WCA}]$ ($\text{M} = \text{Alkalimetall}$, Schema 7, links), hat sich etabliert.^[46, 70, 79]

Schema 8 zeigt das erste strukturell charakterisierte Carbokation^[75] und einige weitere Beispiele für die ersten schweren Homologe dessen,^[80–85] wobei hier nicht alle strukturell charakterisiert wurden.



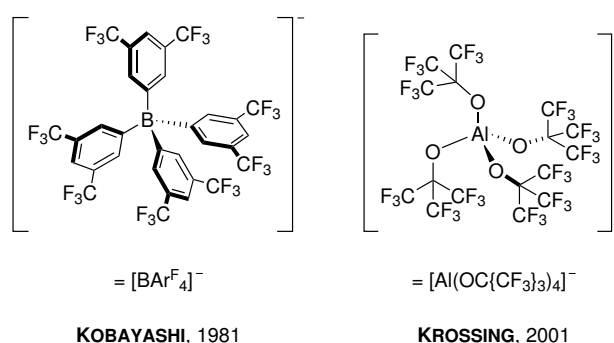
Schema 8: Das erste strukturell charakterisierte Carbokation, sowie einige erste Beispiele zu dessen höheren Homologen (nicht alle wurden strukturell charakterisiert).^[75, 80–85]
 Me = Methyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Trip = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl.

2.2.1 Schwach koordinierende Anionen (WCAs)

Komplexe Anionen wie $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ oder $[\text{SbF}_6]^-$ sind schon seit geraumer Zeit bekannt und wurden lange als „nicht-koordinierende Anionen“ bezeichnet. Vor allem durch das vermehrte Untersuchen von Kristallen und deren Strukturen konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Anionen sehr wohl auch koordinieren können.^[86–93] Aus diesem Grund prägte sich der Begriff der „schwach koordinierenden Anionen“ (engl. weakly coordinating anions, WCAs). Unter schwach koordinierenden Anionen werden solche verstanden, die durch ihre Eigenschaften als nahezu chemisch inert gelten und die vorhandenen chemischen Gruppen durch ihre geringe Basizität und Nukleophilie nur sehr schwach mit dem elektrophilen Kation wechselwirken. Zur weiteren Herabsetzung der COULOMBSchen Wechselwirkungen sollte das WCA nur schwer polarisierbar sein und eine geringe elektrische Ladung besitzen, welche über das gesamte, möglichst große und kugelförmige, Ion delocalisiert sein sollte. Hieraus resultiert gleichzeitig eine höhere Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln.^[86, 87, 94, 95]

Durch die Möglichkeit verschiedene reaktive Kationen zu stabilisieren, sind WCAs sowohl in der Industrie als auch in der Grundlagenforschung weit verbreitet und finden ihren Einsatz beispielsweise in der Katalyse,^[96–98] Elektrochemie,^[99] in ionischen Flüssigkeiten^[100] und in vielen weiteren Bereichen.^[86, 87, 94–100]

Vor allem WCAs mit fluorierten Gruppen haben sich etabliert.^[94, 95] Schema 9 zeigt zwei gängige, fluorierte, schwach koordinierende Anionen, welche auch in dieser Arbeit verwendet werden, das Borat ($[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$) aus der Gruppe um KOBAYASHI (Schema 9, links)^[101] und das Alkoxyaluminat ($[\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$) aus der Gruppe um KROSSING (Schema 9, rechts).^[102]



Schema 9: Die in dieser Arbeit verwendeten WCAs. Das fluorierte Borat ($[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$) aus der Gruppe um KOBAYASHI (links) und das fluorierte Alkoxyaluminat ($[\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$) aus der Gruppe um KROSSING (rechts).^[101, 102]

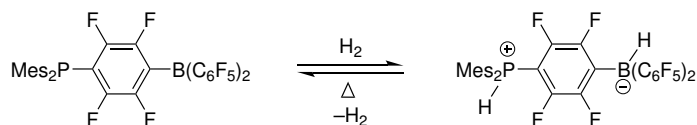
2.3 LEWIS-Säure-Base-Paare

Grundbaustein dieser Arbeit sind die intramolekularen Stannyliden- und Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paare von KREBS^[3, 103, 104] aus dem Arbeitskreis WESEMANN, weshalb zunächst ein kurzer Überblick über LEWIS-Paare im Allgemeinen sowie die jeweiligen ersten Vertreter gegeben werden soll.

Die Begriffe LEWIS-Säure und -Base sowie das Bilden der LEWIS-Säure-Base-Addukte/-Paare durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen wurden bereits im Jahre 1923 von LEWIS beschrieben.^[105] In den darauffolgenden Jahren wurden in unterschiedlichen Gruppen immer wieder Reaktionen und Systeme gefunden, welche nicht die klassischen, erwarteten LEWIS-Addukte bilden, genauere Reaktivitätsuntersuchungen wurden jedoch nicht durchgeführt.^[106, 107] 1966 benannte TOCHTERMANN nach weiteren Beobachtungen solche sterisch gehinderten LEWIS-Paare als „antagonistische Paare“.^[108, 109] Heute hat sich der Begriff „frustrierte LEWIS-Paare“ (FLPs) etabliert. Die FLPs unterscheiden sich in soweit von den klassischen, welche in dieser Arbeit verwendet werden, dass LEWIS-Säure und LEWIS-Base sowohl inter- als auch intramolekular ohne eine Neutralisationsreak-

tion und die damit verbundene Adduktbildung (Donor-Akzeptor-Wechselwirkung)^[105] nebeneinander vorliegen können. Eine solche ist durch sterische und/oder elektronische Faktoren gehemmt.^[110–113]

2006 wurde durch die Entdeckung eines FLPs aus der Gruppe um STEPHAN und ERKER, welches eine reversible Aktivierung von Wasserstoff zeigt (Schema10),^[114] das gesteigerte Interesse an der Forschung von und mit LEWIS-Paaren angeregt.^[110–119]

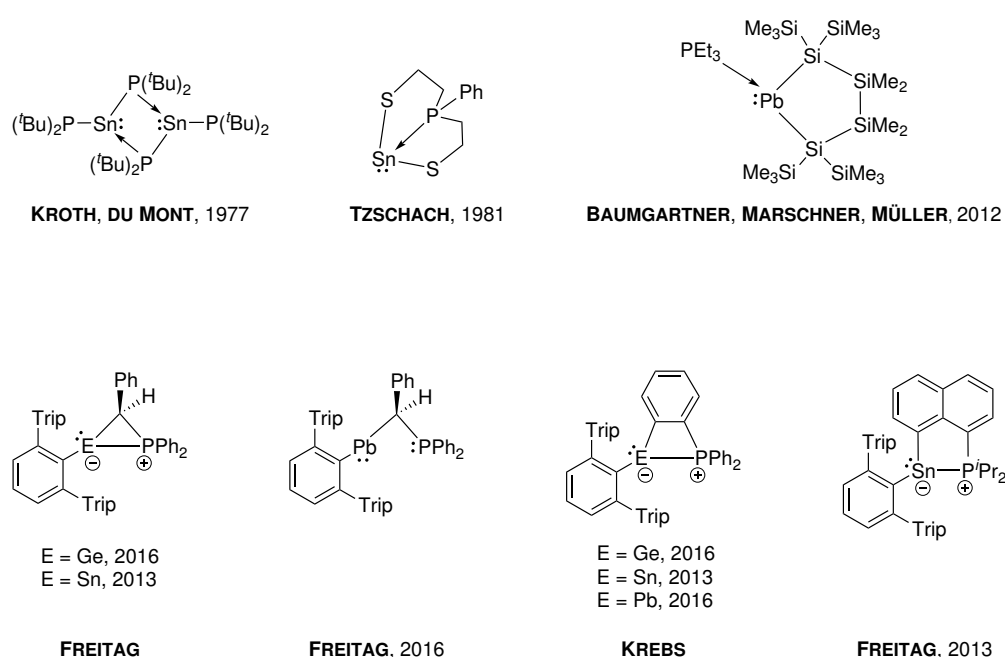


Schema 10: Reversible Wasserstoffaktivierung durch ein frustriertes LEWIS-Paar aus der Gruppe um STEPHAN und ERKER. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.^[114]

Die FLPs eröffnen in Anbetracht der Vielseitigkeit der kooperativen Reaktivität von LEWIS-Säure- und LEWIS-Base-Funktionen ein großes Potential an neuen Reaktionen und Reaktionspfaden.^[110–113,117] So wurde beispielsweise die reversible Aktivierung von Wasserstoff weiterentwickelt, um metallfreie FLP-katalysierte Hydrierungen durchführen zu können.^[110–113,120–122] Weiter zeigen die FLPs neben der Aktivierung weiterer kleiner Moleküle wie Kohlenstoffmonoxid^[112, 113, 118] und Kohlenstoffdioxid^[110–113, 123, 124] Reaktionen mit beispielsweise Alkenen,^[110–113, 116, 125] Alkinen,^[110–113, 122] oder Carbonylen.^[110, 111, 126]

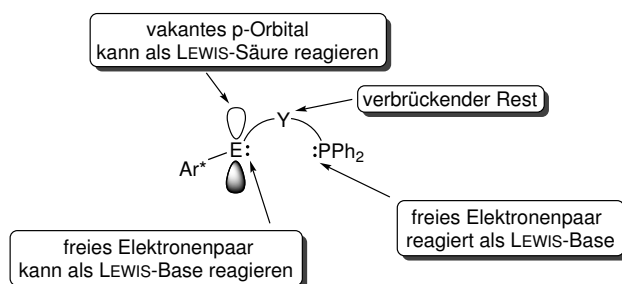
2.3.1 Stannyliden- und Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paare

Bereits 1977 berichteten DU MONT und KROTH von einem Diphosphidostannyliden, welches durch eine intermolekulare LEWIS-Säure-Base-Adduktbildung als Dimer vorliegt, wodurch die Koordinationszahl am Zinnatom auf drei erhöht wird.^[127, 128] Gleiches gilt für die intermolekulare Adduktbildung eines cyclischen Plumbylidens mit Triethylphosphan aus der Gruppe um BAUMGARTNER, MARSCHNER und MÜLLER.^[129] Über ein intramolekulares Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar, bei dem das Zinnatom ebenso dreifach koordiniert und in der Oxidationsstufe +II vorliegt, wurde erstmals 1981 von der Gruppe um TZSCHACH berichtet.^[130, 131] Schema 11 (oben) zeigt die entsprechenden Verbindungen.^[127–131]



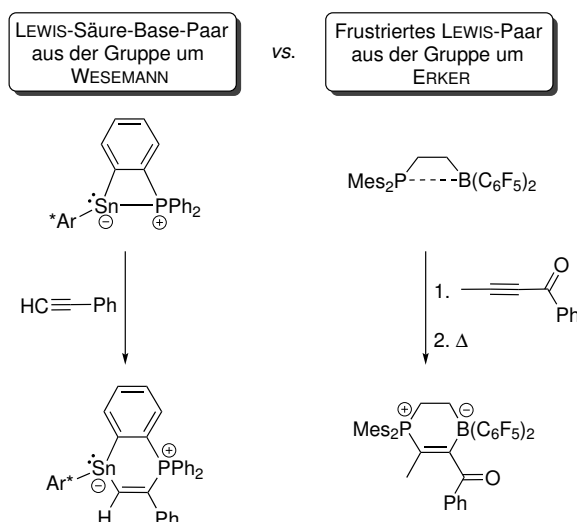
Schema 11: Beispiele für erste Vertreter von inter- und intramolekularen Stannyliden- und Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paaren (oben),^[127–131] sowie intramolekulare Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paare aus dem Arbeitskreis WESEMANN von FREITAG und KREBS (unten).^[3, 103, 104, 132] Trip = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl.

Das Repertoire an intramolekularen Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paaren konnte von FREITAG und KREBS aus dem Arbeitskreis WESEMANN um die, von ihnen dargestellten, drei-,^[103, 132] vier-^[3, 103, 104] und fünfgliedrigen^[104] Systeme erweitert werden (Schema 11, unten). Anhand dieser zeigt Schema 12 zusätzlich eine schematische Darstellung der intramolekularen Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paare, mit dem für Tetrylidene typischen vakanten p-Orbital, sowie dem freien Elektronenpaar, woraus ein LEWIS-amphoterer Charakter resultiert.^[45, 105] Das Phosphoratom besitzt durch das freie Elektronenpaar einen LEWIS-basischen Charakter.^[105]



Schema 12: Schematische Darstellung der intramolekularen Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paare aus der Gruppe WESEMANN. Ar* = 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl.^[3, 103, 104, 133]

Die LEWIS-Paare besitzen, wenn auch schwache, Donor-Akzeptor-Bindungen und können somit nicht als FLPs bezeichnet werden.^[3, 103, 104, 132, 133] Nichtsdestotrotz weisen die in Schema 11 (unten) gezeigten LEWIS-Paare in ihrer Reaktivität Ähnlichkeiten zu FLPs auf.^[3, 103, 104, 132] Schema 13 zeigt einen Vergleich zwischen der Reaktion des viergliedrigen Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares aus der Gruppe WESEMANN^[104] (Schema 13, links) und einem Phosphor-Bor-FLP aus der Gruppe um ERKER^[122] (Schema 13, rechts) mit einem Alkin.



Schema 13: Beispielreaktionen zur Veranschaulichung der vergleichbaren Reaktivität von LEWIS-Paaren mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (links) und FLPs (rechts), anhand der Umsetzung eines Alkins mit dem viergliedrigen Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar aus der Gruppe WESEMANN^[104] bzw. einem Phosphor-Bor-FLP aus der Gruppe um ERKER.^[122] Ar* = 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

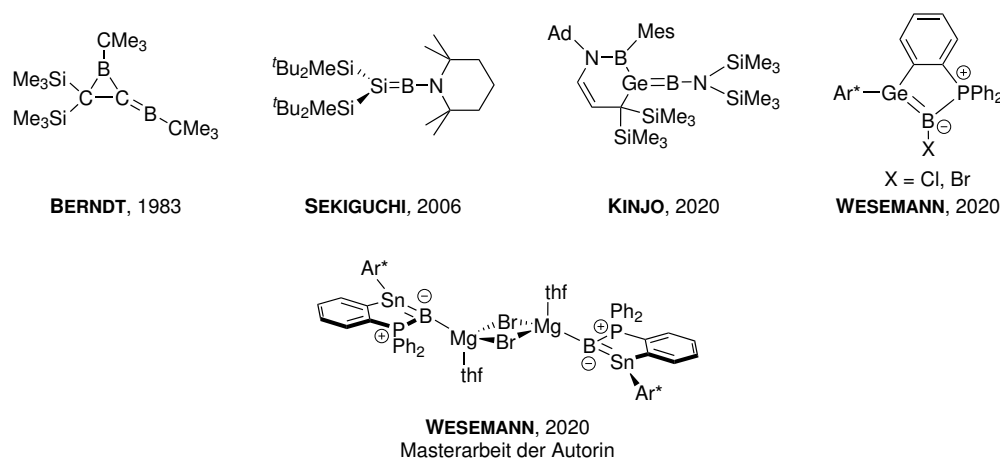
2.4 Doppelbindungen

Da sich der Hauptteil dieser Arbeit mit der Darstellung von Doppelbindungen zwischen Zinn und Elementen der 13., 14. und 15. Gruppe beschäftigt, soll hier ein kurzer Überblick über bereits bekannte Verbindungen mit einer Doppelbindung zwischen einem Tetrel und einem Element der Gruppen 13, 14 und 15 sowie deren Reaktivitäten gegeben werden.

2.4.1 Bekannte Verbindungen zwischen Tetrelen und Gruppe 13-Elementen

Von ersten Verbindungen mit einer Doppelbindung zwischen Bor und Kohlenstoff wurde bereits 1983 von der Gruppe um BERNDT berichtet,^[134, 135] gefolgt von weiteren Verbindungen aus den Gruppen um NÖTH^[136, 137] und PAETZOLD.^[138] Erst 2006 gelang

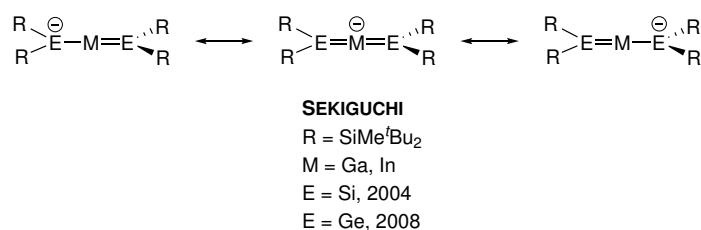
es der Gruppe um SEKIGUCHI eine stabile Verbindung mit einer Bor-Silicium-Doppelbindung darzustellen.^[139] Die ersten Verbindungen mit einer Bor-Germanium-Doppelbindung konnten zeitgleich, jedoch unabhängig voneinander, von den Arbeitsgruppen KINJO^[140] und WESEMANN^[4,141,142] isoliert werden. Kurze Zeit später konnte im Rahmen der Masterarbeit der Autorin die erste Bor-Zinn-Doppelbindung dargestellt werden.^[2,5] Schema 14 zeigt die erwähnten ersten Verbindungen mit Bor-Tetrel-Doppelbindung.



Schema 14: Erste Vertreter an Verbindungen mit Bor-Tetrel-Doppelbindungen. Ar* = 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.^[2, 4, 5, 134–142]

Verbindungen, welche eine Doppelbindung zwischen Bor und Blei enthalten, sind nach bestem Wissen und Gewissen der Autorin noch nicht bekannt (Stand: 30.01.2023).

Weiter konnte die Gruppe um SEKIGUCHI Anionen darstellen, deren Resonanzstrukturen wie in Schema 15 dargestellt, formuliert werden können und die ersten Doppelbindungen zwischen Gallium bzw. Indium und Silicium bzw. Germanium enthalten.^[143–145]

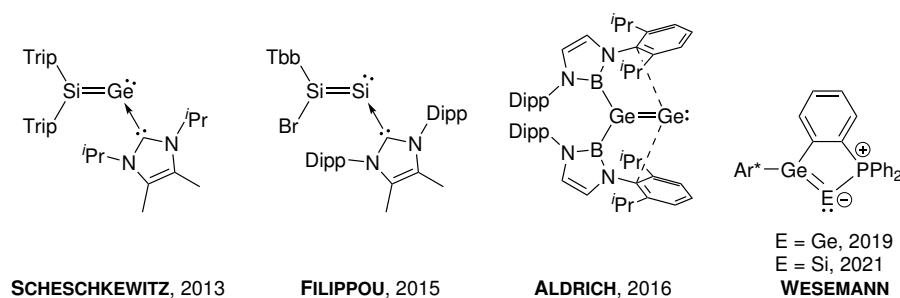


Schema 15: Die ersten Doppelbindungen zwischen Gallium bzw. Indium und den Gruppe 14-Elementen Silicium und Germanium aus der Gruppe um SEKIGUCHI.^[143–145]

Analoge Verbindungen mit den höheren Homologen Zinn und Blei sowie entsprechende Verbindungen mit Aluminium sind bis dato nicht bekannt.

2.4.2 Höhere Vinyliden-Homologe der Gruppe 14-Elemente

Da inzwischen über 180 Verbindungen mit einer Doppelbindung zwischen zwei Elementen der Gruppe 14 existieren,^[145] soll hier, im Hinblick auf diese Arbeit, nur ein Überblick über vinylidenähnliche Verbindungen der höheren Gruppe 14-Homologe gegeben werden. Ein erstes Silagermavinyliden konnte 2013 von der Gruppe um SCHESCHKEWITZ isoliert werden.^[146] Kurz darauf folgte das erste Disilavinyliden aus der Gruppe um FILIPPOU.^[147] Bei beiden Verbindungen findet eine Stabilisierung durch ein NHC (*N*-heterocyclisches Carben) statt.^[146,147] Ein erstes Digermavinyliden, welches ohne NHC-Stabilisierung vorliegt, konnte von der Gruppe um ALDRICH isoliert werden.^[148] Ein weiteres Digermavinyliden aus der Gruppe um WESEMANN folgte, dieses ist jedoch intramolekular phosphan-stabilisiert.^[149] Mit gleichem Strukturmotiv konnte 2021, ebenfalls aus der Gruppe WESEMANN, das erste Germasilavinyliden isoliert und charakterisiert werden.^[150] Die entsprechenden Verbindungen sind in Schema 16 abgebildet.



Schema 16: Erste isolierte schwere Vinyliden-Analoga aus den Gruppen um SCHESCHKEWITZ, FILIPPOU, ALDRICH und WESEMANN. Ar* = 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl, Dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl, Tbb = 4-*tert*-Butyl-2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl, Trip = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl.^[146-150]

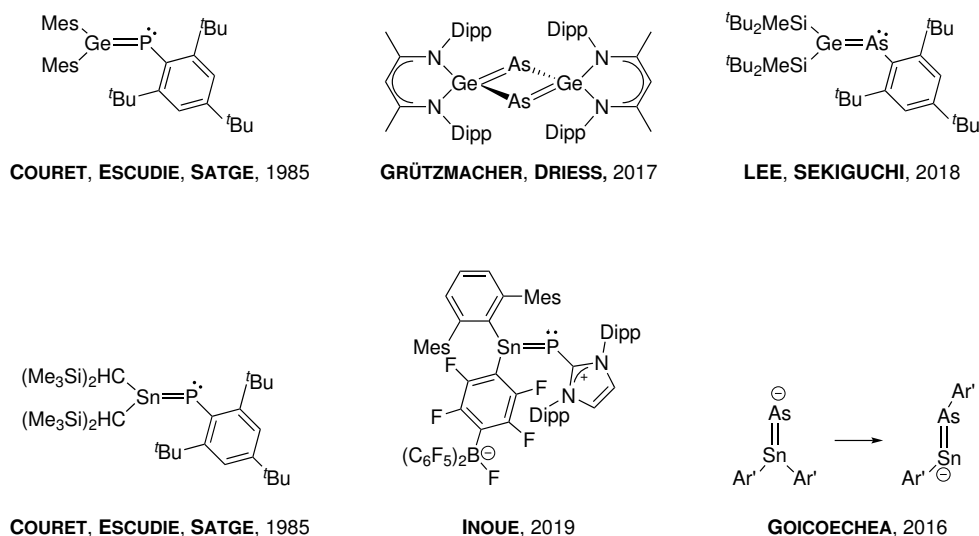
Weitere schwere (heteroatomare) Vinyliden-Homologe anderer Gruppe 14-Elementkombinationen sind bis dato nicht bekannt (Stand: 16.03.2023).

2.4.3 Bekannte Verbindungen zwischen Germanium oder Zinn und Elementen der 15. Gruppe

Da eine große Vielfalt an Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen den leichten Tetrelen Kohlenstoff und Silicium und Elementen der Gruppe 15 besteht, soll hier nur ein Überblick über bekannte Verbindungen, welche eine Doppelbindung zwischen Germanium beziehungsweise Zinn und einem Gruppe 15-Element enthalten, gegeben werden.^[145] Entsprechende Bleiverbindungen sind der Autorin nicht bekannt.

Über die ersten Germa-^[151] und Stannaphosphene^[152] wurde bereits 1985 von ESCUDIE, COURET und SATGE berichtet. Das Germaphosphen konnte kurze Zeit später strukturell nachgewiesen werden, wohingegen das Stannaphosphen nur NMR-spektroskopisch

charakterisiert wurde.^[152, 153] Durch Zufall konnte die Gruppe um INOUE 2019, beim Versuch an einem Stannyliden-Phosphiniden ein NHC mittels Tris(pentafluorophenyl)boran (BCF) abzuspalten, eine Verbindung mit einer Zinn-Phosphor-Doppelbindung isolieren und diese auch strukturell charakterisieren.^[154] Von der ersten strukturell charakterisierten Verbindung mit Arsen-Zinn-Doppelbindung berichtete 2016 die Gruppe um GOICOECHEA,^[155] gefolgt von den ersten Verbindungen mit einer Arsen-Germaniumdoppelbindung aus den Gruppen um GRÜTZMACHER und DRIESS^[156] (2017) und LEE und SEKIGUCHI^[157] (2018). Die genannten Beispiele sind in Schema 17 zu sehen.



Schema 17: Beispiele für die ersten (strukturell) charakterisierten Verbindungen mit einer Doppelbindung zwischen Germanium (oben) beziehungsweise Zinn und einem Gruppe 15-Element (unten). $\text{Ar}' = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{phenyl}$, $\text{Dipp} = 2,6\text{-Di-}i\text{iso-propylphenyl}$, $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$.^[151-157]

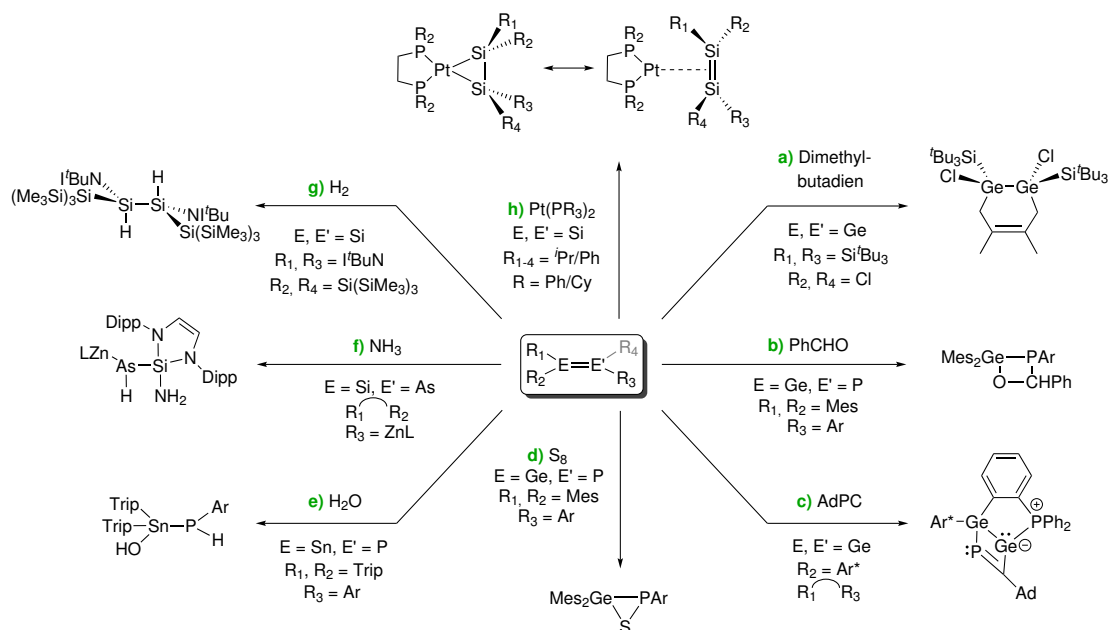
Verbindungen, welche eine Germanium-Antimon-, Germanium-Bismut-, Zinn-Antimon- oder Zinn-Bismut-Doppelbindungen enthalten, sind bisher nicht literaturbekannt.

2.4.4 Reaktivität von Doppelbindungen

Schema 18 zeigt beispielhaft die Reaktivität bereits bekannter Doppelbindungen, zwischen einem höheren Kohlenstoffhomolog und einem Gruppe 14- oder 15-Element, gegenüber verschiedenen Reagenzien.

Bekannt sind Doppelbindungen für ihre Reaktivität gegenüber anderen ungesättigten Verbindungen wie beispielsweise Alkenen wie Dimethylbutadien (**a**),^[158] Aldehyden (**b**)^[159, 160] oder Alkinen (**c**).^[149] In allen Fällen werden durch Cycloadditionen cyclische Systeme aufgebaut. Weiter wurden bereits Umsetzungen mit elementarem Schwefel durchgeführt, wobei eine Oxidation der Doppelbindung stattfindet und ein dreigliedriger Ring aufgebaut wird (**d**).^[153, 161] Auch Additionsreaktionen an Doppelbindungen sind be-

kannt. So addiert beispielsweise Wasser an ein Stannaphosphen, indem das nukleophile Hydroxidion an das elektrophile Zinnatom und das elektrophile Proton an das nukleophile Phosphoratom bindet (**e**).^[151–153, 160, 162] In Reaktionen mit Ammoniak zeigen diese Doppelbindungen Hydroaminierungen (**f**),^[162] mit Wasserstoff findet eine Hydrierung (**g**) statt.^[163]

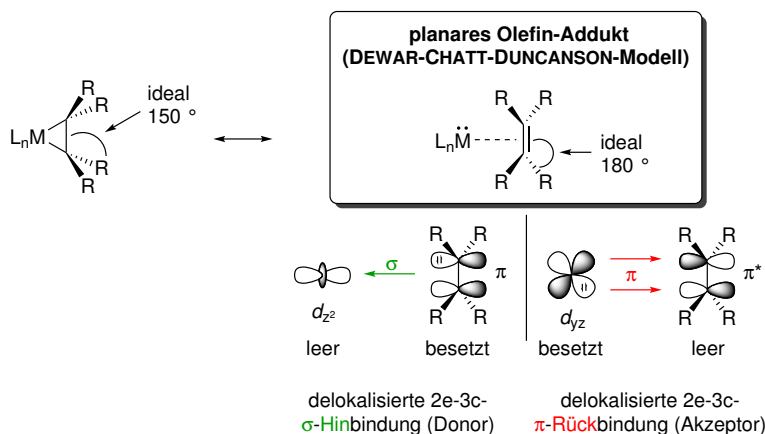


Schema 18: Beispiele für die Reaktivität bereits bekannter Doppelbindungen zwischen zwei Elementen der Gruppe 14 beziehungsweise der Gruppe 14 und 15: **a)**,^[158] **b)**^[159] und **c)**^[149] Cycloadditionen, **d)** Oxidation,^[153] **e)** Addition,^[160] **f)** Hydroaminierung,^[162] **g)** Hydrierung,^[163] **h)** η^2 -Metallkomplexe/Metallacyclopropane (höhere Homologe).^[164]

Weiter zeigt beispielsweise eine Si=Si-Doppelbindung eine Reaktivität gegenüber Übergangsmetallkomplexen (**h**).^[164–166] Ob hierbei ein höheres Homolog eines Metallacyclopropanrings oder ein Olefin-Addukt gebildet wird, ist maßgeblich von dem jeweiligen Metall sowie den vorhandenen Resten abhängig und soll im nächsten Kapitel genauer beleuchtet werden.^[167–172]

2.4.5 Das DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modell

Bei Übergangsmetall-Olefin-Komplexen werden zwei Grenzfälle betrachtet: der Grenzfall des Metallacyclopropans (Schema 19, links) und das fast planare Olefin-Addukt (Schema 19, rechts). Letzterer Fall wird mit dem DCD-Modell, welches nach den Entwicklern DEWAR, CHATT und DUNCANSON benannt ist, beschrieben.^[167-170, 172]

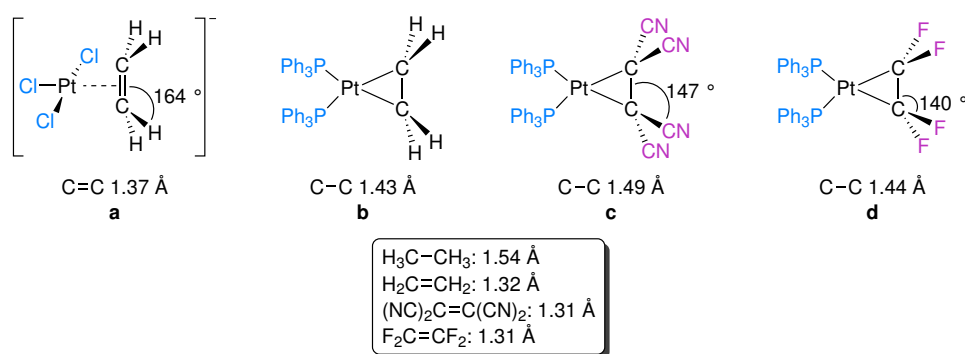


Schema 19: Die Grenzfälle der Übergangsmetall-Olefin-Komplexe: Metallacyclopropan (links) und das fast planare Olefin-Addukt (DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modell, rechts).^[167-170, 172]

Im Falle des DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modells fungiert das Alken als einzähniger Ligand, bei dem sich die Hybridisierung der Alkenkohlenstoffatome (sp^2) nicht ändert. Es wird eine σ -Bindung, resultierend aus dem Donieren des besetzten π -Orbitals des Alkens in ein leeres Metallorbital und eine π -Akzeptorbindung, resultierend aus dem Donieren eines besetzten Metallorbitals in das leere π^* -Orbital des Alkens, beschrieben. Bei beiden Bindungen handelt es sich um 3-Elektronen-2-Zentren-Bindungen, welche die C=C-Doppelbindung schwächen. Es resultiert dennoch ein fast planares Olefin-Addukt.^[167-170, 172]

Im Kontrast dazu steht der Grenzfall des Metallacyclopropans, bei dem das Alken als zweizähniger Ligand fungiert und zwei 2-Elektronen-3-Zentrenbindungen (σ -Bindungen) ausgebildet werden. Die Hybridisierung der Alkenkohlenstoffatome ändert sich hierbei zu sp^3 , woraus eine Auflösung der C=C-Doppelbindung und der Verlust der Planarität resultieren.^[167-170, 172]

Der Übergang von einem Grenzfall in den anderen lässt sich durch die Liganden (L) am Metallatom (M) und die Reste (R) am Alken beeinflussen. Beispiele hierfür zeigt Schema 20.^[167-172]



Schema 20: Beispiele für den Einfluss der Liganden (L) und der Reste (R) auf die Struktur der Grenzfälle von Übergangsmetall-Olefin-Komplexen, im Bezug auf die C–C-Bindungsängen und den aus der C–C-Achse und der Alkyldengruppe (CR_2) aufgespannten Ebene resultierenden Winkel. Zusätzlich vergleichend die Bindungsängen der freien Alkane/Alkene.^[167, 173, 174]

So führen elektronschiebende (π -basische) Liganden am Metallatom zu einer stärkeren Rückbindung, wodurch ein längerer C–C-Bindungsabstand hervorgerufen wird, der bis zur Auflösung der Doppelbindung führen kann (Schema 20, **a**, **b**).^[167–169, 172] Zusätzlich begünstigen elektroneziehende Reste am Alken nicht nur eine stärkere Rückbindung sondern auch die Zunahme des p-Anteils in den Alkenkohlenstoff-Hybridorbitalen (Schema 20, **c**, **d**). Je elektronegativer die Reste am Alkenkohlenstoffatom sind, desto stärker erfolgt eine Deformation (Schema 20, **d**).^[167–169, 172]

2.5 NMR-Spektroskopie

In der NMR-Spektroskopie (NMR = nuklear magnetic resonanz, dt. Kernspinresonanz) stellen vor allem die ^{119}Sn - und die ^{31}P -, aber auch die ^{11}B -Kerne mit ihren NMR-aktiven Kernen eine hilfreiche Sonde zur Charakterisierung der, in dieser Arbeit dargestellten, Moleküle dar. Ebenso lassen sich über die chemischen Verschiebungen des ^{31}P -Kerns, welcher eine natürliche Häufigkeit von 100 % und einen Kernspin von $1/2$ besitzt, sowohl Reaktionsverläufe gut beobachten als auch die Selektivität derer abschätzen.

Die wichtigsten Eckdaten zu den einzelnen NMR-aktiven Kernen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

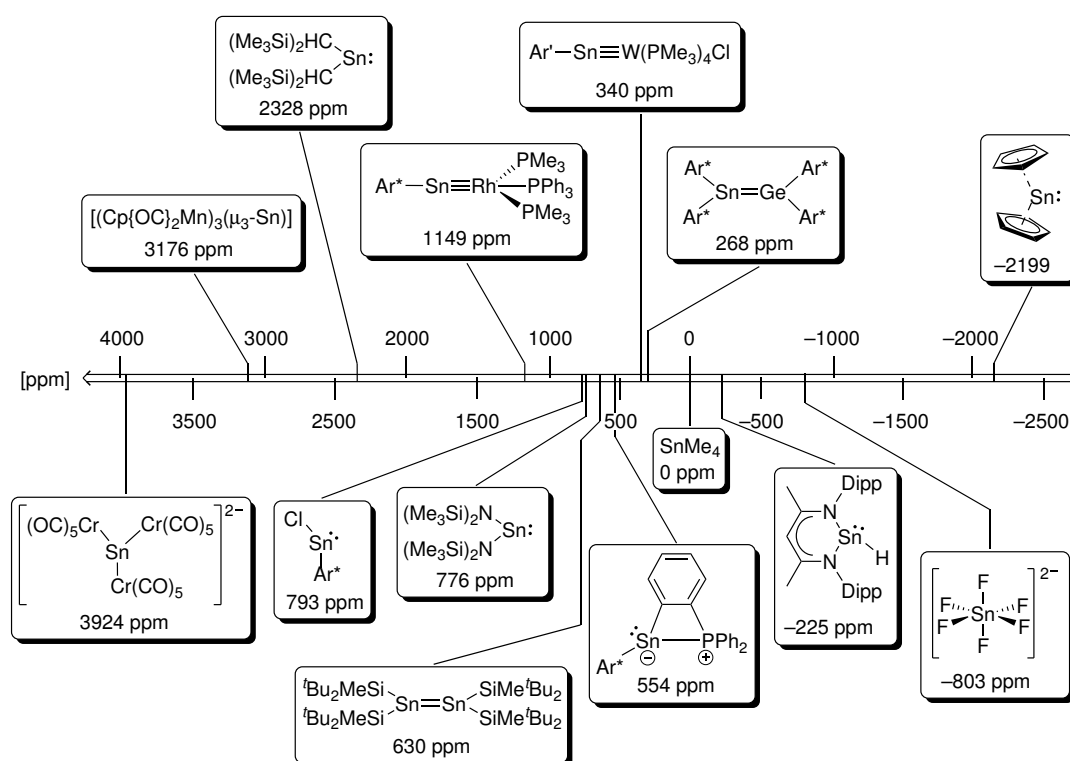
Tabelle 2: NMR-spektroskopische Eigenschaften der NMR-aktiven Bor-, Kohlenstoff-, Phosphor- und Zinn-Kerne.^[175–177]

E	Natürliche Häufigkeit [%] ^[175]	Kernspin I ^[175]	Magnetisches Moment μ ^[175]	Empfindlichkeit relativ zu ^{13}C ^[176, 177]
^{11}B	80.1(7)	$3/2$	2.6886489(10)	–
^{13}C	1.07(8)	$1/2$	0.7024118(14)	1
^{31}P	100	$1/2$	1.13160(3)	$3.77 \cdot 10^2$
^{115}Sn	0.34(1)	$1/2$	–0.91883(7)	0.7
^{117}Sn	7.68(7)	$1/2$	–1.00104(7)	19.5
^{119}Sn	8.59(4)	$1/2$	–1.04728(7)	25.2

2.5.1 ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie

Aufgrund der natürlichen Häufigkeit sowie der relativ hohen Empfindlichkeit des ^{119}Sn -Isotops hat sich vor allem die ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie etabliert, wodurch bereits heute eine große Bandbreite an literaturbekannten ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen zur Verfügung steht, welche zu vergleichenden Betrachtungen herangezogen werden können.^[177, 178] Eine Auswahl an Verbindungen und deren chemischen Verschiebungen sind in Schema 21 dargestellt.^[62, 104, 177–187]

Mit etwa 6500 ppm erstreckt sich der chemische Verschiebungsbereich des ^{119}Sn -Kerns von +4000 ppm bis –2500 ppm.^[178] Ausschlaggebend für die chemische Verschiebung des Zinn-Kerns ist vor allem dessen Koordinationszahl und nur bedingt die elektronische Situation. Je höher die Koordinationszahl ist, desto mehr wird der Zinn-Kern abgeschirmt und desto weiter hochfeldverschoben ist das ^{119}Sn -NMR-Signal zu finden.^[178] Deutlich wird dies beispielsweise durch den Vergleich des Organostannylidens $\text{Sn}(\text{CH}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2$ (2328 ppm, zweifach-koordiniertes Zinn-Atom) mit dem Stannocen (–2199 ppm, zehnfach-koordiniertes Zinn-Atom).^[177, 178, 186, 187]



Schema 21: Auswahl an Zinn-Verbindungen und deren chemischen Verschiebungen der ^{119}Sn -Kerne. $\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-tri-}i\text{-propylphenyl})\text{phenyl}$, Dipp = $2,6\text{-Di-}i\text{-propylphenyl}$.^[62, 104, 177-187] (Das Stannyliden $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ liegt in Lösung als Monomer vor.^[62])

Ein Beispiel für ein sehr entschirmtes Zinn-Atom und eine damit einhergehende extreme chemische Verschiebung des ^{119}Sn -NMR-Signals bietet das $[\text{Sn}(\text{Cr}\{\text{CO}\}_5)_3]^{2-}$ mit 3924 ppm.^[185] Bei Betrachtung der chemischen Verschiebungen des ^{119}Sn -Kerns der Stannylidene $\text{Sn}(\text{CH}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2$ (2328 ppm) und $\text{Sn}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2$ (776 ppm) wird der Einfluss elektronegativerer Substituenten auf die chemische Verschiebung des Zinn-Kerns deutlich.^[177, 178, 187]

2.5.2 Kopplungen zwischen ^{119}Sn - und anderen NMR-aktiven Kernen

Nicht nur die ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen der dargestellten Verbindungen an sich bieten wertvolle Informationen für die strukturelle Analyse, sondern auch ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{31}P -Kerne in zinnhaltigen Verbindungen zeigen durch Kopplungen zu den NMR-aktiven Zinnisotopen charakteristische Zinn-Satelliten in den entsprechenden NMR-Spektren.^[177] Einige typische Kopplungskonstanten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

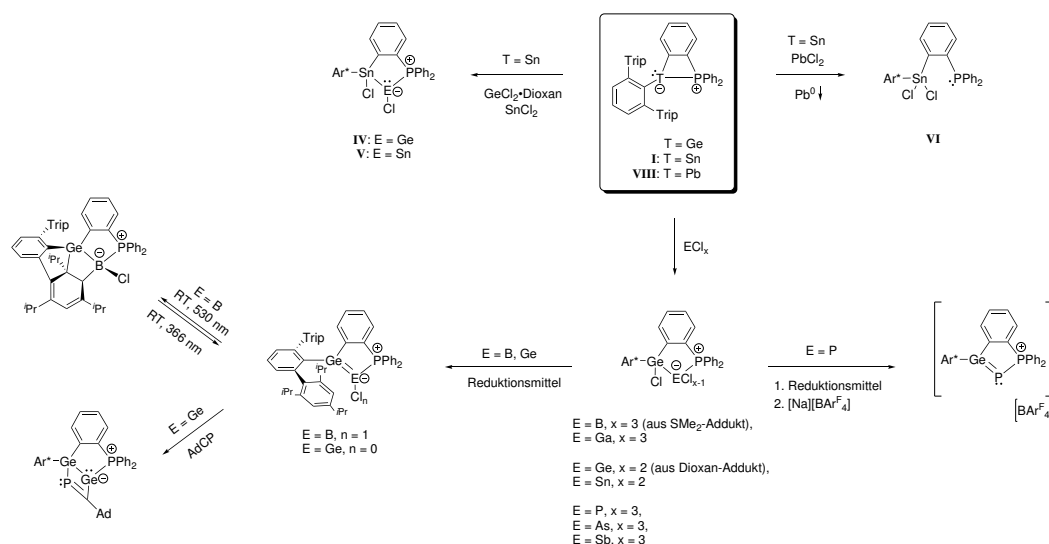
Tabelle 3: Einige typische Kopplungskonstanten zwischen ^{119}Sn - und ^1H -, ^{11}B - und ^{31}P -Kernen. Die ^{119}Sn -H-Kopplungen gelten für Verbindungen mit Zinn in der Oxidationsstufe +IV.^[177, 177, 188–194]

Kopplung	Art der Verbindungen	Kopplungskonstante J [Hz]
$^1J_{119\text{Sn-H}}$	$\text{R}_{4-n}\text{SnH}_n$, R = Alkyl, $n = 1-4$	1505 – 1935 ^[177, 178]
$^2J_{119\text{Sn-H}}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SnR}$, R = organischer Rest	bis ca. 70 ^[177, 188]
$^1J_{119\text{Sn-11B}}$	R_3SnBR_2	554 – 1007 ^[177]
$^1J_{119\text{Sn-31P}}$	allgemein	18.1 – 2635 ^[177, 189, 190]
$^2J_{119\text{Sn-31P}}$	allgemein	42 – 358 ^[177, 191–194]
$^2J_{119\text{Sn-31P}}$	<i>cis</i> -[ÜM(SnR ₃)R'(PR'' ₃) ₂], <i>cis</i> -Kopplung	21 – 195 ^[177]
$^2J_{119\text{Sn-31P}}$	<i>cis</i> -[ÜM(SnR ₃)R'(PR'' ₃) ₂], <i>trans</i> -Kopplung	204 – 4848 ^[177]

Die in Tabelle 3 aufgeführten Werte geben lediglich Anhaltspunkte für die jeweiligen Kopplungskonstanten, da diese von verschiedenen Faktoren abhängig sind. Eine entscheidende Rolle spielt nicht nur die Ordnung der Kopplungskonstante (geminale (2J) Kopplungskonstanten sind allgemein kleiner als die der direkt aneinander gebundenen Atome (1J)), sondern auch die Hybridisierung der an der Kopplung beteiligten Atome sowie deren Bindungslängen. Weiter spielen sowohl Valenz- und Torsionswinkel, wie sich an den *cis*- und *trans*-Kopplungen beobachten lässt, als auch π -Bindungen in der Nachbarschaft, freie Elektronenpaare an benachbarten Atomen und Substituenteneffekte eine Rolle.^[177, 195]

3 Vorarbeiten

Diese Arbeit beruht auf den Vorarbeiten von KREBS (2016)^[3] und RAISER (2020)^[4] im Rahmen ihrer Dissertationen im Arbeitskreis WESEMANN. Im Folgenden sollen deshalb die wichtigsten Ergebnisse dieser Dissertationen zusammengefasst werden. KREBS beschäftigte sich unter anderem mit der Darstellung von Tetryliden-Phosphan-LEWIS-Paaren innerhalb viergliedriger Ringsysteme und untersuchte vor allem das entsprechende Stannytiden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** auf seine Reaktivität gegenüber Haupt- und Nebengruppenelementverbindungen.^[3, 103, 104, 133, 196, 197] Gegenüber Germanium- und Zinnhalogeniden konnte hierbei eine oxidative Addition der Element-Halogenidverbindung an das Zinnatom beobachtet werden (**IV** und **V**). Bei der Umsetzung mit Bleidichlorid findet hingegen nur eine Redoxreaktion statt, bei welcher eine Oxidation des Zinn(II)-atoms auf +IV (**VI**) und das Ausfallen von elementarem Blei beobachtet werden kann (Schema 22, oben).^[197]

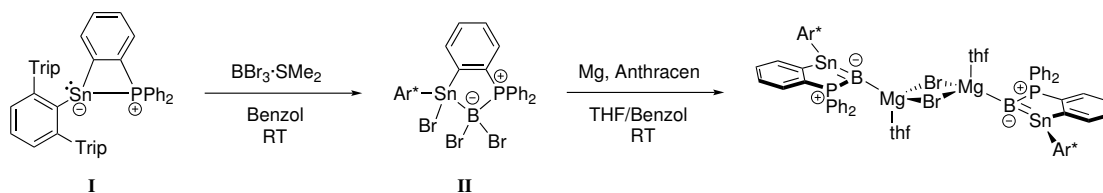


Schema 22: Ausschnitt der Vorarbeiten im Arbeitskreis WESEMANN von KREBS und RAISER. Trip = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl, Ar* = 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl.^[3, 4, 103, 104, 141, 142, 149, 197–199]

Aufbauend auf der Arbeit von KREBS beschäftigte sich RAISER in seiner Dissertation weiter mit dem Germyliden-Phosphan-LEWIS-Paar und konnte hier weitere Hauptgruppenelementhalogenide oxidativ addieren (Schema 22, unten).^[4, 141, 142, 198, 199] Weiter stellte sich heraus, dass sich die gebildeten Produkte der oxidativen Addition dazu eignen, um durch Reduktion Element-Element-Doppelbindungen auszubilden. So konnte KREBS ein Digermavinyliden^[149] und RAISER ein Germaboren^[4, 141, 142] (Schema 22, unten links) isolieren. Im Falle der Produkte mit Gruppe 15-Elementhalogeniden konnte durch eine zusätzliche Halogenidabstraktion, mittels dem Salz eines schwachkoordinierenden An-

ions (Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat, $[\text{Na}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$), ein kationisches Germaphosphen^[4, 198] (Schema 22, unten rechts) dargestellt werden. Die entstandenen Verbindungen mit Element-Element-Doppelbindung wurden bisher nur wenig auf deren Reaktivität überprüft, zeigen anhand weniger Beispiele jedoch für Doppelbindungen typische Cycloadditionen (Schema 22, unten links).^[4, 141, 142, 149]

Im Rahmen der Masterarbeit der Autorin konnte das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** erfolgreich mit verschiedenen Borhalogeniden umgesetzt werden. Weiter war es gelungen, das Produkt der oxidativen Addition des Bortribromid-Dimethylsulfid-Adduktes (**II**) mithilfe von *in situ* hergestelltem Magnesiumanthracenid zu reduzieren (Schema 23). Hierbei entstand jedoch nicht das zum Germaboren analoge Stannaboren, sondern das Stannaborenylmagnesiumbromid.^[5]



Schema 23: Vorarbeiten im Arbeitskreis WESEMANN von ZWEIGART im Rahmen ihrer Masterarbeit.^[5]

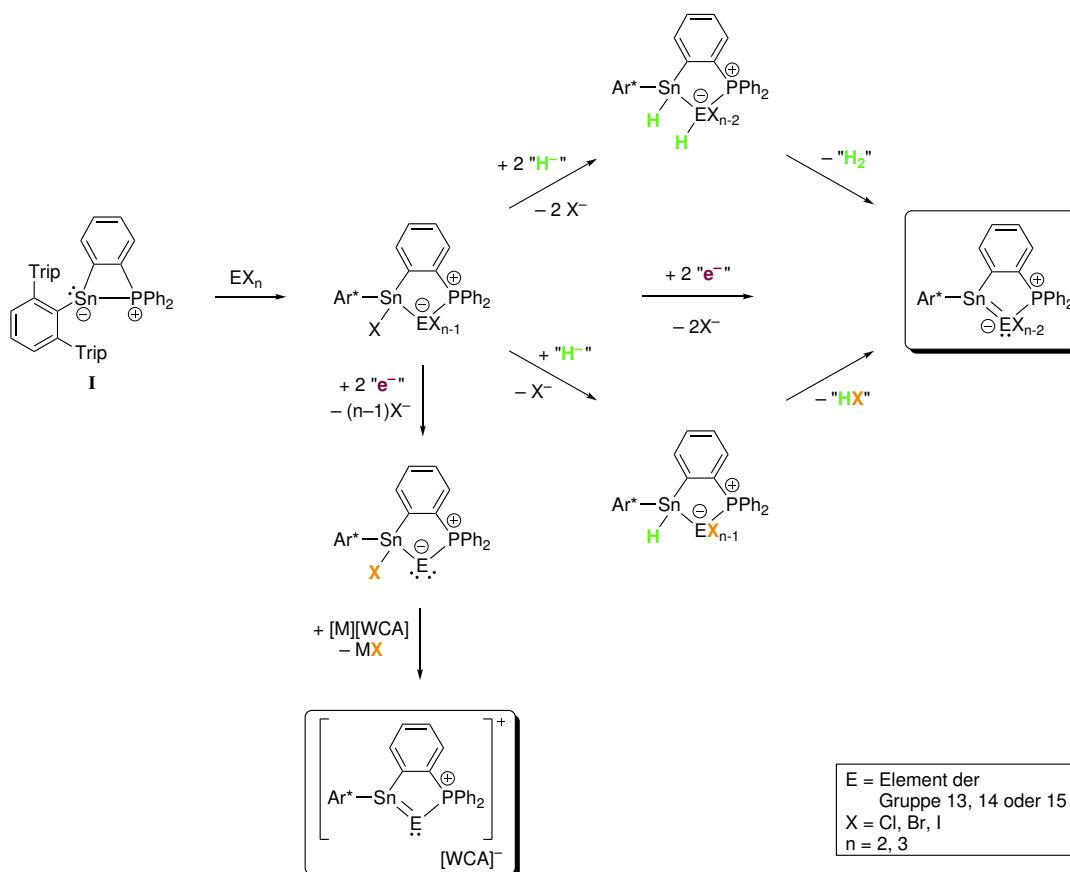
4 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, die Reaktivität des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** gegenüber verschiedenen Haupt- aber auch Nebengruppenelementhalogeniden weiter zu untersuchen und die dabei entstehenden Produkte zu reduzieren, um so neue Zinn-Element-Doppelbindungen, darzustellen. Da die Reduktionsversuche des Produktes der oxidativen Addition eines Borhalogenides an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** bisher nur zu dem Produkt einer Vierelektronen-Reduktion, anstatt einer Zweielektronen-Reduktion geführt hatte,^[5] sollte hier versucht werden über einen anderen Syntheseweg ein neutrales Stannaboren darzustellen. Weiter sollten mögliche entstehende Zinn-Element-Doppelbindungen auf deren Reaktivität untersucht werden.

Da das Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **VIII** bisher noch nicht intensiv untersucht wurde, sollten auch hier einige Reaktivitätsuntersuchungen durchgeführt werden.

4.1 Allgemeine Vorgehensweise

Schema 24 stellt die Ideen der allgemeinen Vorgehensweise zur Darstellung von Verbindungen mit Zinn-Element-Doppelbindungen, anhand des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I**, dar.^[3, 4, 141, 142, 149, 198]



Schema 24: Verallgemeinerte Darstellung der Vorgehensweise in der vorliegenden Arbeit zur Darstellung von Zinn-Element-Doppelbindungen.^[3, 4, 141, 142, 149, 198]

Nachdem Elementhalogenide erfolgreich an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** oxidativ addiert wurden, sollen die entstandenen Produkte reduziert werden. Hierbei ist zum einen eine direkte Reduktion mit verschiedenen Reduktionsmitteln möglich.^[4, 141, 142, 149] Beispielsweise im Falle der Gruppe 15-Elementhalogenide kann eine anschließende Halogenidabstraktion mittels Alkalisalz eines schwach koordinierenden Anions von Nöten sein, um zur gewünschten Zinn-Element-Doppelbindung zu gelangen.^[4, 198] Zum anderen können durch eine ein- beziehungsweise zweifache Hydridsubstitution an den Produkten oxidativer Additionen Ausgangsverbindungen geschaffen werden, an welchen eine formale „H₂“ oder „HX“-Eliminierung möglich ist, was ebenfalls zu einer Zinn-Element-Doppelbindung führt.

5 Ergebnisse und Diskussion

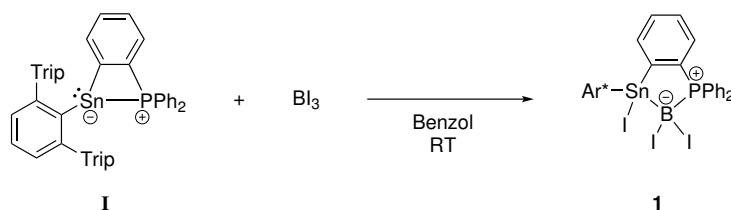
5.1 Zinn in Verbindungen mit Gruppe 13-Elementen

In diesem Kapitel wird über die Reaktivität des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** gegenüber weiterer, unterschiedlicher Gruppe 13-Halogenide berichtet. Darüber hinaus wurden die in der Masterarbeit der Autorin erhaltenen Produkte der oxidativen Addition **II** und **III** weiter auf deren Reaktivität überprüft, mit dem Fokus auf der Darstellung einer Verbindung mit, abgesehen vom von der Autorin dargestellten Stannaborenylmagnesiumbromid, bislang unbekannter Zinn-Bor-Doppelbindung und der Reaktivitätsuntersuchung dieser.^[2,5]

Ein Großteil des vorliegenden Kapitels wurde bereits in der Zeitschrift *Journal of the American Chemical Society* (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY) publiziert, weshalb Inhalte sowie graphische Materialien in solcher oder in ähnlicher Form bereits dort verwendet wurden.^[2]

5.1.1 Oxidative Addition von BI₃ an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I**

In der Masterarbeit der Autorin konnten bereits das Bortrichlorid- beziehungsweise -bromid-Dimethylsulfid-Addukt und das Phenylbordichlorid erfolgreich mit dem Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** umgesetzt werden.^[5] Um die Reihe zu vervollständigen, wurde hier versucht, Bortriiodid oxidativ zu addieren. Hierzu wurden das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** und Bortriiodid (BI₃) zusammen eingewogen und in Benzol suspendiert. Schema 25 zeigt die Reaktion.



Schema 25: Darstellung des Produktes der oxidativen Addition $\text{Ar}^*\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BI}_2$ (**1**) durch Umsetzen des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit Bortriiodid (BI₃).

Schon nach kurzer Zeit wechselt die zu Beginn orange Suspension die Farbe hin zu einem hellen Gelb. Nach der Aufarbeitung kann **1** als farbloses Pulver in 81%iger Ausbeute erhalten werden.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1** konnten bei Raumtemperatur durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Toluollösung erhalten werden.

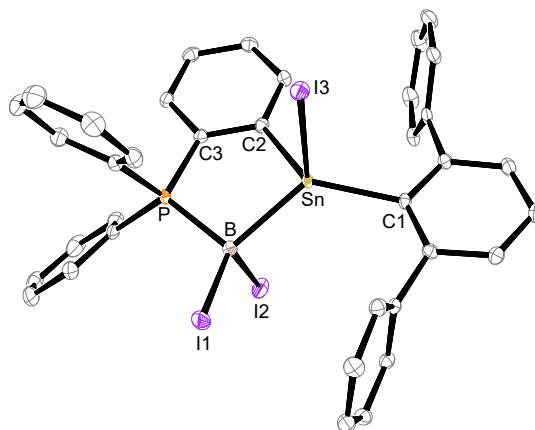


Abbildung 1: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnI}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BI}_2$ (**1**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen und ein cokrystallisiertes Toluolmolekül sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Sn–B 2.2654(19), P–B 1.938(2), Sn–I3 2.76724(17), Sn–C1 2.1696(16), I1–B 2.1882(19), B–I2 2.260(2), P–B–Sn 101.41(8), I1–B–Sn 126.37(9), I2–B–Sn 96.68(7), B–Sn–I3 115.34(5), C1–Sn–B 126.79(7), C2–Sn–B 89.73(7), C1–Sn–C2 126.43(6), C1–Sn–I3 100.54(4), C2–Sn–I3 94.70(4), I1–B–I2 112.80(8), P–B–I1 113.33(9), P–B–I2 102.87(9).

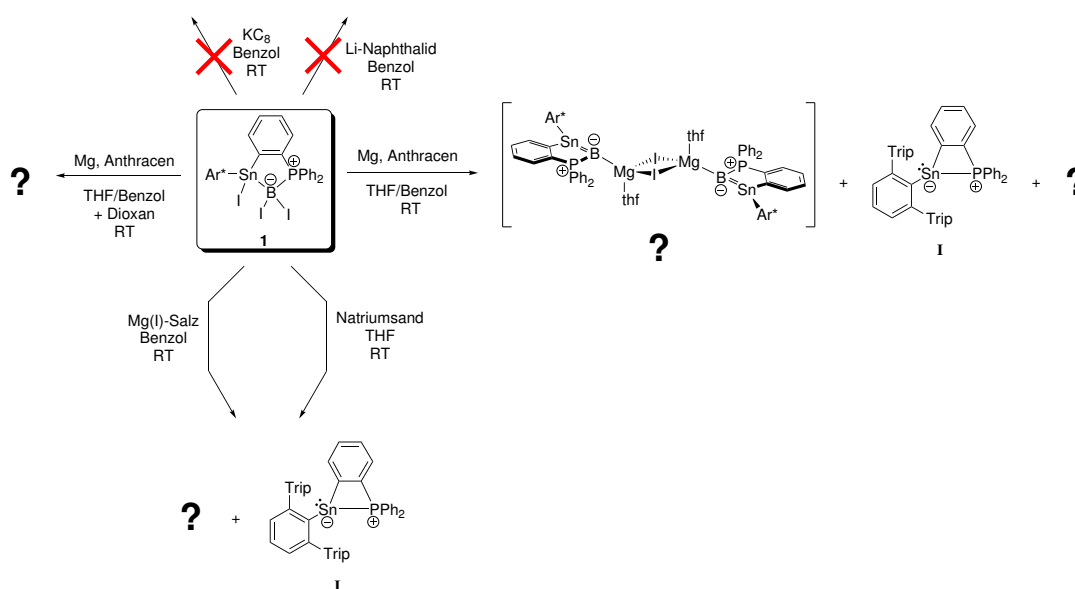
Die Molekülstruktur der farblosen Kristalle ist in Abbildung 1 zu sehen und gleicht den bereits bekannten Analoga.^[5] Auch die Bindungslängen Sn–B (2.2654 Å) und B–P (1.938 Å) liegen im ähnlichen Bereich.^[5] Sowohl das Bor- als auch das Zinn-Atom sind verzerrt tetraedrisch koordiniert.^[8]

NMR-Spektroskopie: Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett mit Zinn-Satelliten. Diese besitzen eine Kopplungskonstante von 964 Hz, was im Bereich bekannter $^1J_{119\text{Sn}-11\text{B}}$ -Kopplungen liegt.^[177] Im Vergleich zum Edukt **I** ist, wie auch bei den bereits bekannten analogen Strukturen,^[5] das Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von –41.6 ppm hin zu 4.4 ppm weiter ins Tieffeld verschoben. Das ^{119}Sn -NMR-Signal bei –245 ppm zeigt ein Dublett vom Quartett, welches durch die Kopplung des Zinn-Kerns (Kernspin $I = 1/2$ ^[175]) sowohl zum NMR-aktiven Phosphor-Kern (Kernspin $I = 1/2$ ^[175]) als auch zum NMR-aktiven Bor-Kern (Kernspin $I = 3/2$ ^[175]) zustande kommt.

5.1.1.1 Reduktionsversuche von 1

Es sollte versucht werden, auch Verbindung **1** zu reduzieren, mit dem Ziel, eine zum Stannaborenylmagnesiumbromid^[5] analoge Verbindung zu erhalten, deren Synthese selektiver verläuft, um im Anschluss Folgereaktionen durchführen zu können.

Tabelle 4 fasst die durchgeführten Reaktionen mit deren Ergebnissen zusammen. Zusätzlich sind diese in Schema 26 dargestellt.



Schema 26: Umsetzungen des oxidativen Additionsproduktes **1** mit verschiedenen Reduktionsmitteln.

Da bei den meisten Reaktionen nicht bestimmt werden kann, welche Produkte entstehen, soll nur auf die vielversprechendste Reaktion, die Reduktion mit *in situ* hergestelltem Magnesiumanthracenid, analog zu der in Schema 23 gezeigten Synthese,^[5] genauer eingegangen werden. Hier kann eine intensive Dunkelrotfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt neben der Rückbildung kleiner Mengen **I** ein unbekanntes Nebenprodukt sowie zwei intensive Signale bei 46.8 ppm und 45.5 ppm. Diese gleichen dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal für das Stannaborenylmagnesiumbromid (46.8 ppm).^[5] Bei weiteren Kristallisationsversuchen des Stannaborenylmagnesiumbromides konnte kristallographisch ein Chlorid-Bromid-Austausch festgestellt werden, da zunächst Dichlorethan zur Aktivierung des Magnesiums verwendet wurde. Ein analoger Halogenidaustausch von Bromid und Iodid könnte hier die beiden ähnlichen Signale erklären. Bis dato war es jedoch nicht möglich, Kristalle für eine eingehendere Charakterisierung zu erhalten.

Da das vermutete Produkt einer GRIGNARD-Verbindung gleicht und das Abtrennen des bei der Reduktion anfallenden Magnesiumsalzes bisher nicht gelungen war, sollte versucht werden, durch die Zugabe von Dioxan das SCHLENK-Gleichgewicht zu verschieben und das Magnesiumdihalogenid auszufällen.^[8,200] Nach der Zugabe von Dioxan ist das Ausfallen eines farblosen Feststoffes zu beobachten, die Reaktionslösung färbt sich jedoch langsam braun und im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich nur noch ein unbekanntes Signal bei -7.1 ppm nachweisen. Ob es sich bei dem farblosen Feststoff um den Magnesiumdihalogenid-Dioxan-Komplex handelt und eine Zersetzung oder Weiterreaktion des bei der Reaktion entstehenden Reduktionsproduktes stattfindet bleibt, zu klären.

Tabelle 4: Umsetzungen des oxidativen Additionsproduktes **1** mit verschiedenen Reduktionsmitteln, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignales ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

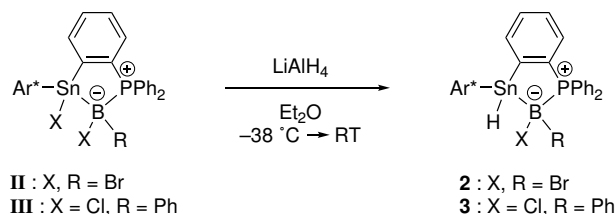
Reduktionsmittel	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
Mg-Anthracenid	THF/Benzol, RT	Rückbildung I + unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 46.8 (s), 45.5 (s), -7.1 (d) + weitere
Mg-Anthracenid	THF/Benzol, RT + Dioxan	unbekanntes Produkt; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -7.1 (s)
Mg(I)-Salz ¹	Benzol, RT	Rückbildung I + unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 20.8 (br.), 14.5 (br.), 9.2 (br.) + weitere
Natriumsand	THF, RT	Rückbildung I + unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -6.6 bis -7.0 (m), -7.4 (s), -10.1 (s) + weitere
KC ₈	Benzol, RT	keine Reaktion
Li-Naphthalid	Benzol, RT	keine Reaktion

5.1.2 Halogenidsubstitution an den oxidativen Additionsprodukten **II** und **III**

Der Grundgedanke hinter der Halogenidsubstitution an den Verbindungen **II** und **III** war es, eine andere Ausgangsverbindung zu schaffen. Hierbei sollte versucht werden, die Halogenide durch Hydride zu substituieren, um durch anschließende (formale) Wasserstoffabspaltung ein zum Germaboren^[4,141,142] analoges Stannaboren darstellen zu können.

¹Magnesium(I)-Salz = $[(^{\text{Mes}}\text{NacNac})\text{Mg}]_2 = [(\text{HC}\{\text{MeCNMe}\}_2)\text{Mg}]_2$ ^[201–203]

Die oxidativen Additionsprodukte **II** und **III** wurden jeweils zusammen mit Lithiumaluminiumhydrid eingewogen, bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit kaltem Diethylether versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die durchgeführte Reaktion ist in Schema 27 dargestellt.



Schema 27: Darstellung der Zinnhydride $\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BBr}_2$ (**2**) und $\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BClPh}$ (**3**) durch eine Substitutionsreaktion an den oxidativen Additionsprodukten **II** und **III** mittels LiAlH_4 .

Nach der Aufarbeitung können die Zinnhydride **2** und **3** in 89%iger beziehungsweise 95%iger Ausbeute als farblose Pulver erhalten werden. Auffällig hierbei ist, dass ausschließlich das Halogenid am Zinn-Atom substituiert wird. Auch beim Verwenden mehrerer Äquivalente Lithiumaluminiumhydrid wird das am Bor-Atom gebundene Halogenid nicht durch ein Hydrid substituiert.

An **III** wurde zusätzlich eine Hydridsubstitution mittels Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H) untersucht. Hierbei kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach drei Tagen ein Produktgemisch aus **III** und einem unbekanntem Produkt im Verhältnis 50:50 beobachtet werden.

Auch das zu **II** analoge Chlorid-Derivat wurde mit verschiedenen Hydridspendern umgesetzt. Mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H) konnte eine langsame, unselektiv verlaufende Reaktion beobachtet werden. Für die Umsetzung mit Kaliumtriethylborhydrid (KBHET_3) kann im ^1H -NMR-Spektrum ein Multiplett bei 5.61 ppm beobachtet werden, bei dem es sich um ein Zinnhydrid handeln könnte.^[177, 178, 204–207] Die Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) zeigt einen selektiven Reaktionsverlauf mit einem Singulett bei 6.06 ppm im ^1H -NMR-Spektrum, was auf ein Zinnhydrid hindeuten könnte, da das Signal im ähnlichen Bereich wie die ^1H -NMR-Resonanzen der zinngebundenen Hydride von **2** und **3** zu finden ist. Die Reaktionen wurden jedoch nicht weiter verfolgt.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten für **2** bei Raumtemperatur durch Eindiffundieren von *n*-Pentan und für **3** bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in jeweils eine konzentrierte Toluollösung erhalten werden. Die Molekülstrukturen der erhaltenen, farblosen Kristalle sind in Abbildung 2 zu sehen.

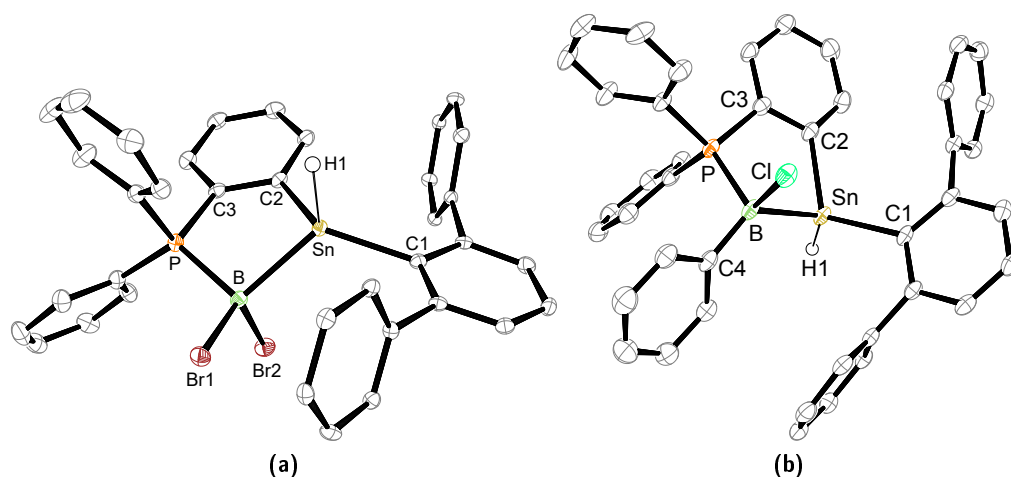


Abbildung 2: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von $\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BBr}_2$ (**2**, **a**) und $\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BClPh}$ (**3**, **b**) jeweils in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen und ein kokristallisiertes Toluolmolekül (im Falle von **3**) sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Zusätzlich wurde für **3** ein stark fehlgeordnetes Molekül *n*-Pentan mittels PLATON/SQUEEZE^[208,209] entfernt. Weiter kristallisiert **2** in der Elementarzelle mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen mit Fehlordnung des Zinn-Atoms (ca. 2 %), wovon nur eines abgebildet ist. Die Angabe von Bindungslängen sowie -winkeln erfolgt nur für ein Molekül und auch nicht für die Fehlordnung. Die Zinnhydride H1 wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **2**: P–B 1.934(3), B–Sn 2.277(3), Sn–H1 1.739(17), Br2–B 2.037(2), Br1–B 1.991(3), C1–Sn 2.169(2), P–B–Sn 98.58(11), Br1–B–Sn 124.65(11), Br2–B–Sn 103.62(10), P–B–Br1 108.97(12), P–B–Br2 105.36(11), Br1–B–Br2 113.35(12), C1–Sn–C2 126.40(8), C1–Sn–B 119.91(8), C2–Sn–B 88.46(8), C1–Sn–H1 105.5(9), C2–Sn–H1 97.3(9), B–Sn–H1 117.7(9). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **3**: B–P 1.973(3), B–Sn 2.299(3), Sn–H1 1.57(3), B–Cl 1.887(3), Sn–C1 2.192(2), P–B–Sn 96.47(13), C4–B–Cl 113.5(2), C4–B–P 110.70(19), Cl–B–P 105.95(14), C4–B–Sn 124.10(18), Cl–B–Sn 103.77(14), C2–Sn–H1 103.9(12), C1–Sn–H1 110.8(12), B–Sn–H1 119.0(12), C2–Sn–C1 115.79(10), C2–Sn–B 92.42(10), C1–Sn–B 113.43(10).

Die Molekülstrukturen gleichen denen der Edukte **II** und **III** und auch die Bindungslängen Sn–B (2.2654 Å) und B–P (1.938 Å) liegen im ähnlichen Bereich.^[5] Weiter sind sowohl das Bor- als auch das Zinn-Atom verzerrt tetraedrisch koordiniert.^[8]

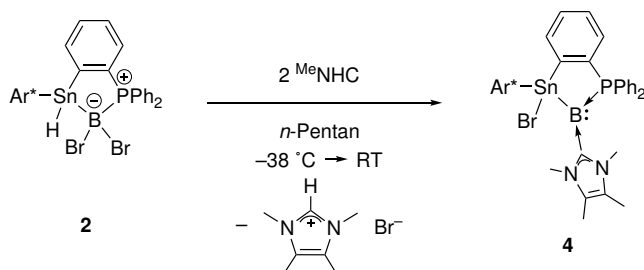
NMR-Spektroskopie: Die Hydridsignale im ^1H -NMR-Spektrum sind bei 6.51 ppm (**2**, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1622$ Hz, $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1550$ Hz) und 6.13 ppm (**3**, $^1J_{119\text{Sn-H}} = 1473$ Hz, $^1J_{117\text{Sn-H}} = 1047$ Hz) jeweils als Singulett mit Zinn-Satelliten zu finden. Sowohl die Verschiebungen der ^1H -NMR-Resonanzen als auch die Kopplungskonstanten der $^1J_{\text{Sn-H}}$ -Kopplungen liegen in den bekannten Bereichen für Zinn(IV)-hydride.^[177,178,204-207] Die Verschiebungen der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (**2**: –11.9 ppm; **II**:

–12.0 ppm; **3**: –1.3 ppm; **III**: –4.1 ppm) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale (**2**: 6.2 ppm; **II**: 2.3 ppm; **3**: 13.4 ppm; **III**: 10.8 ppm) ändern sich nur marginal im Vergleich zu den Edukten.^[5] Die ^{119}Sn -NMR-Signale sind bei –238 ppm (**2**) und –216 ppm (**3**) jeweils als Multiplett zu finden und sind im Vergleich zu den jeweiligen Edukten (**II**: –148 ppm; **III**: –43 ppm) etwas weiter ins Hochfeld verschoben.

5.1.3 Formale „HBr“-Abspaltung und simultane Bromidwanderung an **2**

Das Zinnhydrid **2** sollte in einem weiteren Schritt mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ (1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden)^[210] umgesetzt werden, um formal „HBr“ abzuspalten und hierdurch ein Stannaboren darstellen zu können. Dass eine formale „HCl“-Eliminierung mittels *N*-Heterocyclischer Carbene möglich ist, konnten beispielsweise bereits die Gruppen um CuI ^[211] sowie GHADWAL und ROESKY^[212] zeigen.

Bei der Umsetzung von **2** mit einem Äquivalent $^{\text{Me}}\text{NHC}$ konnte zwar stets eine Farbänderung von farblos zu einer intensiven Dunkelrotfärbung des Reaktionsgemisches festgestellt werden, jedoch keine vollständige Reaktion. Aus diesem Grund wurden in weiteren Versuchen zwei Äquivalente $^{\text{Me}}\text{NHC}$ verwendet. Schema 28 zeigt die durchgeführte Reaktion. Mit den sterisch anspruchsvolleren *N*-Heterocyclischen Carbenen $^{\text{iPr}}\text{NHC}$ (1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)^[210] und $^{\text{IPr}}\text{NHC}$ (1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-yliden)^[213] konnte keine Reaktion beobachtet werden.



Schema 28: Darstellung des Stannylborylen-Adduktes $\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{B}(^{\text{Me}}\text{NHC})$ (**4**) durch eine formale „HBr“-Abspaltung mittels $^{\text{Me}}\text{NHC}$ und anschließender 1,2-Bromidwanderung an **2**.

Während des Reaktionsverlaufes, der Aufarbeitung und der Kristallisation fällt immer wieder farbloser Feststoff aus. Ob es sich bei diesem um das Imidazoliumbromid oder um Nebenprodukte handelt, konnte bis dato nicht herausgefunden werden. Das Stannylborylen-Addukt **4** wird in 21%iger Ausbeute als dunkelrotes Pulver erhalten. Die geringe Ausbeute ist der Aufarbeitung geschuldet. Hierfür wird das Rohprodukt von **4** mit *n*-Pentan extrahiert. Aufgrund der geringen Löslichkeit bleiben große Mengen bei der anschließenden Filtration zurück. Mit polareren Lösemitteln werden jedoch zu viele Ne-

benprodukte beziehungsweise zu viel des Imidazoliumbromides mitgelöst, wodurch kein sauberes Produkt erhalten werden kann. Weiter konnte beobachtet werden, dass sich die zur Kristallisation angesetzten, dunkelroten Lösungen mit der Zeit entfärben, was auf eine geringe Stabilität von **4** in Lösung hindeutet. Welche Produkte hierbei entstehen, wurde nicht weiter untersucht.

Auch das Zinnhydrid **3** wurde mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ umgesetzt. Die Reaktionsversuche wurden sowohl in Benzol als auch in Diethylether sowie bei Raumtemperatur und bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Es konnte keine Farbänderung zu Dunkelrot beobachtet werden und auch die NMR-Spektren zeigen keine Veränderungen. Das Hydridsignal ist immernoch zu sehen, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass keine Reaktion stattfindet. Eine mögliche Erklärung hierfür ist möglicherweise der höhere sterische Anspruch des Phenylliganden (**3**) im Gegensatz zum kleineren Bromidliganden (**2**) am Bor-Atom, der einen Angriff des $^{\text{Me}}\text{NHC}$ s abschirmt.^[8] Weiter kann auch die unterschiedliche elektronische Situation am Bor-Atom ausschlaggebend sein. Während der Phenylligand einen positiven induktiven Effekt (+I-Effekt) aufweist, besitzt der Bromidligand im Gegensatz hierzu einen negativen induktiven sowie einen positiven mesomeren Effekt (+M-Effekt).^[214]

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, dunkelrote Einkristalle von **4** konnten bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten *n*-Pentanlösung erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 3 abgebildet.

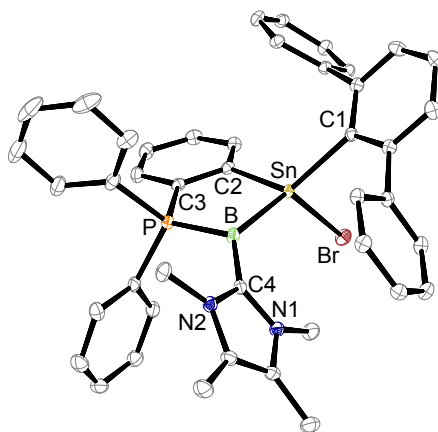


Abbildung 3: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{B}(\text{MeNHC})$ (**4**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome und *iso*-Propylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^{\circ}$]: Sn–B 2.1720(19), P–B 1.833(2), B–C4 1.533(3), Sn–C1 2.1837(17), Sn–Br1 2.6218(2), P–B–Sn 104.15(10), C4–B–P 119.34(13), C4–B–Sn 132.29(13), C2–Sn–B 93.85(7), C2–Sn–C1 120.02(7), B–Sn–C1 127.79(7), C2–Sn–Br 95.08(4), B–Sn–Br 122.03(6), C1–Sn–Br 95.12(4).

Die Struktur zeigt, dass eine formale „HBr“-Abspaltung mit anschließender 1,2-Bromwanderung des Bromids vom Bor- auf das Zinn-Atom stattgefunden hat. Hieraus resultiert eine Reduktion des Bor-Atoms zu einem niedervalenten Borylen, welches zweifach, durch das ^{Me}NHC und das Phosphan, stabilisiert vorliegt. Ein vergleichbares Borylen, welches ebenso durch ein NHC und ein Phosphan stabilisiert wird, ist das Silylborylen aus der Gruppe um KATO.^[215] Typisch für die zweifach LEWIS-Base-stabilisierten Borylene sind deren trigonal-planare Umgebung sowie B–L-Bindungslängen (L = Ligand/LEWIS-Base), welche in Bereichen zwischen Einfach- und Doppelbindungen liegen.^[216,217] Die B–C4- (1.533 Å) und B–P-Bindungslängen (1.833 Å) in **4** liegen im Bereich bekannter, vergleichbarer Verbindungen.^[215–217] Aus der Struktur von **4** geht eine Winkelsumme von ungefähr 356° um das Bor-Atom hervor, woraus sich eine leicht verzerrte, trigonal-planare Umgebung dessen ergibt. Zusammen mit der relativ langen B–C4-Bindung (1.533 Å) und der Tatsache, dass sowohl der NHC- als auch der Phosphan-Ligand schlechte π -Akzeptoren sind,^[218–220] wird die These, dass das freie Elektronenpaar am Bor-Atom lokalisiert ist, durch DFT-Rechnungen unterstützt (Abbildung 4). Weiter weist **4** eine kurze Sn–B-Bindung mit 2.1720 Å auf, die, nach bestem Wissen und Gewissen der Autorin, im Bereich der bis zu diesem Zeitpunkt kürzesten, literaturbekanntesten Zinn-Bor-Einfachbindung (2.168 Å)^[221] liegt.

DFT-Rechnungen: Für die DFT-Rechnungen wurde eine Optimierung der Struktur von **4** auf Basis der erhaltenen Molekülstruktur mittels des Programmes ORCA5.0.3^[222–224] mit BP86,^[225,226] GRIMMES Dispersionskorrektur und BECKE-JOHNSON-Dämpfung (D3BJ) mit passender RI-Annäherung durchgeführt.^[227] Für die Atome Sn, P, B und das Carben-Kohlenstoff-Atom C4 wurde der in ORCA5.0.3 implementierte def2-TZVP- und für alle anderen Elemente der def2-SVP-Basissatz verwendet.^[228–231] Bei allen Berechnungen wurden sowohl für die Optimierung als auch für die SCF-Konvergenz enge oder sehr enge Konvergenzkriterien verwendet. Lokale Minima auf der PES (Potential Energy Surface) wurden durch das Nichtvorhandensein imaginärer Frequenzen auf dieser Stufe der Theorie bestätigt. Mittels NBO7^[232] wurden die elektronischen Strukturen analysiert und mithilfe von ChemCraft^[233] graphisch dargestellt.

Das HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) in Abbildung 4 (**a**) verdeutlicht durch die, am Bor-Atom vorhandene, hohe Elektronendichte, dass sich das freie Elektronenpaar (LP) an diesem befindet. Weiter wird aus dem NLMO (Natural Localized Molecular Orbital, **b**) die Delokalisierung des freien Elektronenpaares (LP) zu den benachbarten Atomen Sn, P und C4 ersichtlich.

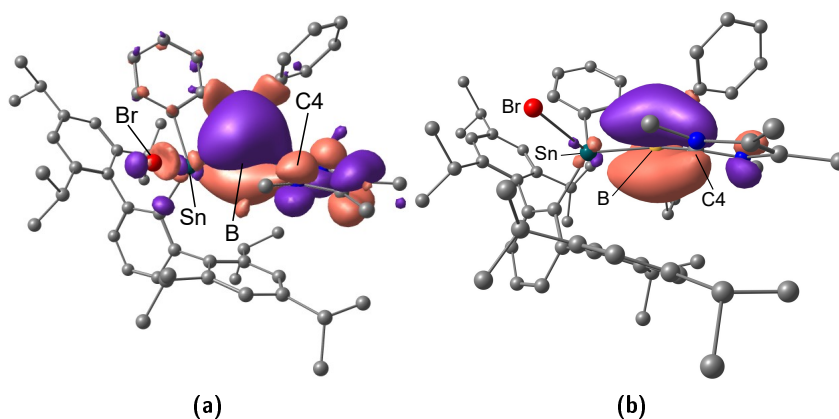


Abbildung 4: (a) HOMO des Stannylborylen-Adduktes **4** zur Veranschaulichung der Lokalisierung des freien Elektronenpaares (LP, engl.: lone pair) am Bor-Atom und (b) NLMO von **4** zum Veranschaulichen der schwachen Delokalisierung desselben zu den benachbarten Atomen Sn, P und C4 (LP B, 57.0 % (2e), 57.1 % B, 16.4 % C4, 7.3 % P, 4.5 % Sn).

NMR-Spektroskopie: Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei -26.9 ppm mit Zinn-Satelliten ($^1J_{^{119}\text{Sn}-^{11}\text{B}} = 954$ Hz, $^1J_{^{31}\text{P}-^{11}\text{B}} = 107$ Hz). Im Vergleich zum Edukt **2** (-11.9 ppm) ist das Signal weiter ins Hochfeld verschoben und liegt im Verschiebungsbereich des Silylborylens aus der Gruppe um KATO.^[215] Das ^{119}Sn -NMR-Signal ist als Dublett vom Quartett bei 26.0 ppm ($^1J_{^{119}\text{Sn}-^{11}\text{B}} = 977$ Hz, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 578$ Hz) zu finden und zeigt durch seine Aufspaltungen die Kopplungen zu den zwei NMR-aktiven Kernen ^{11}B (Kernspin $I = 3/2$ ^[175]) und ^{31}P (Kernspin $I = 1/2$ ^[175]). Im Gegensatz zum Edukt **2** (-238 ppm) ist das ^{119}Sn -NMR-Signal weiter tieffeldverschoben.

5.1.3.1 Weitere Reaktivitätsuntersuchungen der Zinnhydride **2** und **3**

An **2** und **3** wurden auch andere Methoden zur Hydrid- beziehungsweise Halogenid- oder formalen Halogenwasserstoffabstraktion („HX“; X = Cl, Br) untersucht. Die untersuchten Reaktionen sind in den folgenden Tabellen 5 und 6 zusammengefasst. Da über die entstandenen Produkte keine Aussagen getroffen werden können, soll nicht im Detail auf die Reaktionen eingegangen werden.

Das ^1H -NMR-Signal des Zinnhydrides ist in manchen Fällen nicht mehr zu sehen, was allerdings auch durch eine lösemittelbedingte Verschiebung unter die Signale der Aromaten sein kann. Aus demselben Grund können auch die minimalen Verschiebungen des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signales hervorgerufen worden sein. Die rote Farbe der unvollständig verlaufenden Reaktionen mit Benzylkalium (BnK) kann in den noch vorhandenen Resten an Benzylkalium begründet liegen.

Tabelle 5: Durchgeführte Reaktionen zur Hydrid- oder Bromidabstraktion sowie zur formalen „HBr“-Eliminierung am Zinnhydrid **2** mit verschiedenen Reagenzien, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

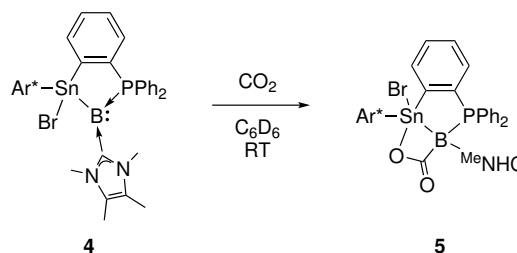
Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
BnK	Benzol, RT	orange-rote Reaktionslösung, unvollständige Reaktion; ^1H -NMR: Signal von Toluol-Methylgruppe ^[234] und Zinnhydrid 2 zu sehen; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 24.3 (br.), 6.2 (br.)
HMDS	Benzol/THF, RT	leicht gelbliche Reaktionslösung, keine NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt, nach einem Tag Suspension und schwarzer Rührfisch
<i>hv</i>	Benzol, RT	Nach einem Tag: Hydridsignal nicht mehr zu sehen; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 27.6 (s), 19.8 (br.), 16.1 (br.) Nach drei Tagen: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 19.9 (br.); gelbe Reaktionslösung, brauner Niederschlag an Glaswand
KH	Benzol/Toluol, RT	bleibt farblos, Zinn-Hydridsignal nicht mehr zu sehen; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Signal des Eduktes
[Li][CPh ₃]	Benzol/THF, RT	keine Reaktion
[Na][BAr ₄ ^F]	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	Zinn-Hydridsignal nicht mehr zu sehen; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 6.5 (br.)
[Na][BAr ₄ ^F] + BnK	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	Zinn-Hydridsignal nicht mehr zu sehen, ^1H -NMR-Signal von Toluol-Methylgruppe ^[234] zu sehen; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 6.6 (br.)
^t BuLi	Benzol, RT	keine Reaktion

Tabelle 6: Durchgeführte Reaktionen zur Hydrid- oder Chloridabstraktion sowie zur formalen „HCl“-Eliminierung am Zinnhydrid **3** mit verschiedenen Reagenzien, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignales ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
BnK	THF, -38°C	braun-rote, nach 4 h lilafarbene Reaktionslösung, wird bei RT braune Reaktionslösung, unvollständige Reaktion; ^1H -NMR: Signal des Zinnhydrids noch zu sehen + Signal von Toluol-Methylgruppe; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 28.7 (br.), -68.4 (s) + weitere
$h\nu$	Benzol, RT	Hydridsignal nicht mehr zu sehen, hellgelb-orange Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 24.7 (br.) + weitere
[Li][CPh ₃]	THF, RT – 60°C (6 d)	von Dunkelrot über Hellrot zu Lila zu Blau, ^1H -NMR: Signal Triphenylmethan, ^[235] unvollständige Reaktion
	Benzol, RT	keine Reaktion, gelbe Reaktionslösung
[CPh ₃][Al(OC{CF ₃ }) ₃] ₄	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	gelbe Reaktionslösung, ^1H -NMR: Zinn-Hydridsignal nicht mehr zu sehen, Signal von Triphenylmethan (5.38 ppm); ^[235] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 8.0 (br.)

5.1.4 Reaktivität des Stannylborylen-Addukts **4** gegenüber Kohlenstoffdioxid

Das Stannylborylen-Addukt **4** wurde weiter auf seine Reaktivität untersucht. Hierfür wurde die Argonatmosphäre durch eine Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre ausgetauscht. Die dunkelrote Reaktionslösung entfärbt sich nach wenigen Sekunden. Schema 29 zeigt die durchgeführte Reaktion.



Schema 29: Umsetzung des Stannylborylen-Addukts **4** mit Kohlenstoffdioxid zu **5**.

Nach der Aufarbeitung kann das Stannaboralacton **5** als farbloser Feststoff in quantitativen Ausbeuten erhalten werden. Der Feststoff von **5** löst sich kaum bis gar nicht mehr in Benzol und Toluol, lässt sich in Tetrahydrofuran aber wieder gut in Lösung bringen.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, farblose Einkristalle von **5** konnten bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Tetrahydrofuranlösung erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5 zu sehen.

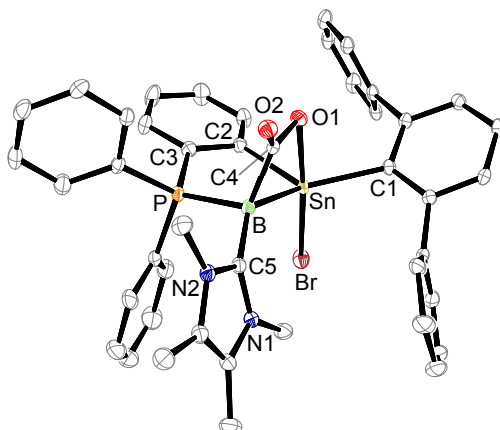


Abbildung 5: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Stannaboralactons $\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{B}^{(\text{Me})\text{NHC}}\text{CO}_2$ (**5**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen und fünf kokristallisierte Moleküle Tetrahydrofuran sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Sn–B 2.334(4), Sn–O1 2.283(2), P–B 1.961(4), O2–C4 1.231(4), O1–C4 1.301(4), C4–B 1.654(5), C5–B 1.605(5), Sn–C1 2.179(3), Sn–Br 2.7087(4), C2–Sn–B 94.86(12), C1–Sn–B 128.88(12), O1–Sn–B 63.59(10), B–Sn–Br 115.77(9), O2–C4–B 126.8(3), O1–C4–B 110.3(3), C5–B–C 122.3(3), C5–B–P 105.6(2), C4–B–P 110.5(2), C5–B–Sn 133.0(2), C4–B–Sn 86.53(18), P–B–Sn 95.29(14), C2–Sn–C1 125.49(12), C2–Sn–O1 87.96(10), C1–Sn–O1 85.71(10), C2–Sn–B1 94.86(12), C1–Sn–B 128.88(12), O1–Sn–B 63.59(10), C2–Sn–Br 88.09(8), C1–Sn–Br 97.42(8), O1–Sn–Br 175.92(6), B–Sn–Br 115.77(9).

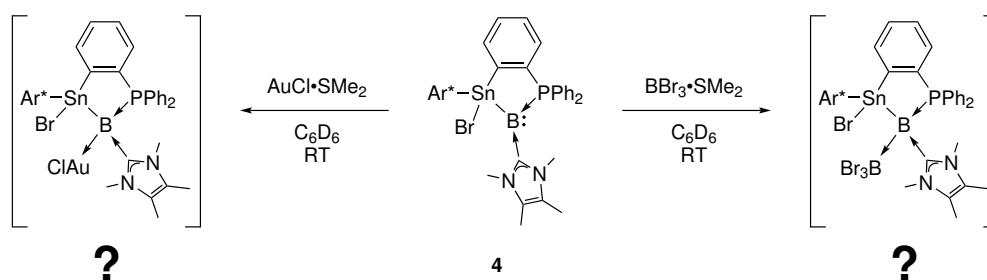
Die Molekülstruktur von **5** verdeutlicht das Vorliegen des Stannylborylen-Addukts **4** und die Lokalisierung des freien Elektronenpaares am Bor-Atom, da das nukleophile Bor-Zentrum mit dem elektrophilen Kohlenstoff-Atom des Kohlenstoffdioxids und eines der nukleophilen Sauerstoff-Atome mit dem Zinn-Atom reagiert. Es bildet sich ein viergliedriger Ring, was zu einer Fünffachkoordination des Zinn-Atoms und einer trigonal-bipyramidalen Umgebung dessen führt. Ähnliche Struktur motive, bei denen Kohlenstoffdioxid in der gleichen Art und Weise reagiert, können in Reaktionen dessen mit beispielsweise B=B-,^[236,237] Al=Al-^[238] und Si=Si-Doppelbindungen^[239,240] gefunden werden. Die Sn–B-Bindung ist mit 2.334 Å länger als im Edukt (**4**: 1.720 Å) und liegt im Bereich von Sn–B-Einfachbindungslängen, wie sie auch in der Literatur

gefunden werden können.^[206, 241, 242] Auch die B–P-Bindung ist mit 1.961 Å länger als in **4** (1.833 Å) und vergleichbar mit den B–P-Einfachbindungen in bereits hier vorgestellten Molekülen (**1**, **2** und **3**) oder literaturbekannten Verbindungen.^[243] Die B–C4- (1.654 Å), C4–O2- (1.231 Å) und C4–O1-Bindungslängen (1.301 Å) liegen in ähnlichen Bereichen wie die bereits erwähnten Verbindungen mit analogem Strukturmotiv.^[236, 237] Die Sn–O1-Bindungslänge mit 2.283 Å liegt ebenfalls im literaturbekannten Bereich.^[244–246]

NMR-Spektroskopie: Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz ist als breites Singulett bei -14.1 ppm zu finden (**4**: -26.9 ppm). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist im Vergleich zum Edukt (**4**: $16.2 - 10.9$ ppm) eine leichte Tieffeldverschiebung hin zu 23.7 ppm zu erkennen. Das ^{119}Sn -NMR-Signal erfährt eine Hochfeldverschiebung hin zu -290 ppm (q , $^1J_{119\text{Sn}-11\text{B}} = 660$ Hz; **4**: 26.0 ppm), was sich durch die höhere Koordinationszahl des Zinn-Atoms begründen lässt.^[178]

5.1.4.1 Weitere Reaktivitätsuntersuchungen des Stannylborylen-Addukts **4**

Um die Reaktivität des Stannylborylen-Addukts weiter zu untersuchen und den Befund über das freie Elektronenpaar am Bor-Atom zu bekräftigen, wurden zwei weitere Reaktionen durchgeführt. Da es sich durch das freie Elektronenpaar um ein nukleophiles Bor-Zentrum (LEWIS-BASE) handelt, wurden die Dimethylsulfid-Addukte der Elektrophile (LEWIS-SÄUREN) Gold(I)-chlorid ($\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$, Schema 30 links) und Bortribromid ($\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$, Schema 30 rechts) verwendet.



Schema 30: Weitere Reaktivitätsuntersuchungen des Stannylborylen-Addukts **4** mit Dimethylsulfidgoldchlorid ($\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$) und dem Bortribromid-Dimethylsulfid-Addukt ($\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$) zu den jeweils postulierten LEWIS-Säure-Base-Addukten.

Schema 30 zeigt neben der Reaktionsdurchführung die erwarteten Produkte der LEWIS-Säure-Base-Adduktbildung. Vergleichbare Reaktionen und entsprechende Produkte konnten von der Gruppe um BRAUNSCHWEIG bei der Umsetzung eines Borylens mit verschiedenen LEWIS-Säuren beobachtet werden.^[247] Das Stannylborylen-Addukt **4** wurde

jeweils mit einem der beiden in Schema 30 abgebildeten Reagenzien eingewogen und mit Lösemittel versetzt.

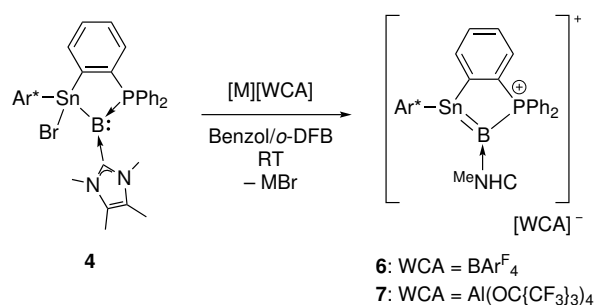
Bei der Umsetzung von **4** mit dem Bortribromid-Dimethylsulfid-Addukt kann eine Farbänderung von Dunkelrot zu Orange beobachtet werden. Die NMR-Spektren zeigen eine selektive Reaktion. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale bei 1.3 ppm (br. d + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-11\text{B}} = 1056$ Hz, $J_{31\text{P}-11\text{B}} = 145$ Hz) und bei -23.4 ppm zu beobachten. Des Weiteren ist das Produkt bei erneuten Synthesen direkt ausgefallen und konnte auch mit polarerer Lösemitteln nur noch bedingt in Lösung gebracht werden. Kristallisationsansätze werden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -38 °C nach einem Tag dunkelrot. Bei erneuter Zugabe von Bortribromid-Dimethylsulfid-Addukt ist eine erneute Orangefärbung zu beobachten. Eine Kristallisation zur genauen Strukturaufklärung war bis dato noch nicht möglich, weshalb unklar bleibt, um welche Produkte es sich handelt.

Die Reaktionslösung der Umsetzung mit Dimethylsulfidgoldchlorid ($\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$) wird nach kurzer Zeit rot-braun. Das ins Hochfeld verschobene $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei -29.9 ppm deutet auf eine höhere Koordinationszahl am Bor-Atom hin.^[176] Auch hier konnten keine Kristalle erhalten werden, weshalb über das entstandene Produkt nur spekuliert werden kann.

Es wurden zwei weitere Reaktionen mit 2,3-Dimethylbutadien und Wasserstoff (H_2) angesetzt. Bei ersterer war auch durch zusätzliches Belichten mittels Quecksilberdampflampe und bei zweiterer trotz Erhitzen auf 60 °C keine Reaktion beobachtbar.

5.1.5 Darstellung der Stannaborene **6** und **7**

Da es das Ziel war, eine Doppelbindung zwischen Bor und Zinn darzustellen, wurde im nächsten Schritt versucht, das Bromid am Zinn-Atom des Stannylborylen-Adduktes **4** mittels eines Salzes eines schwach koordinierenden Anions ($[\text{M}][\text{WCA}]$, $\text{M} = \text{Li}/\text{Na}$) zu abstrahieren. Hierfür wurde **4** zusammen mit $[\text{Na}][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ ^[248] eingewogen und mit *o*-Difluorbenzol und Benzol versetzt. Die dunkelrote Reaktionslösung wird nach wenigen Sekunden leuchtend rot-orange und **6** kann nach der Aufarbeitung in 68%iger Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden. Da sich die Kristallisation im späteren Verlauf als schwierig darstellte, wurde die gleiche Reaktion auch mit $[\text{Li}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ ^[102, 249] durchgeführt. Es ist ein identischer Reaktionsverlauf zu beobachten und **7** kann nach der Aufarbeitung in 76%iger Ausbeute als orange-roter Feststoff erhalten werden. Die durchgeführten Reaktionen sind in Schema 31 aufgeführt.



Schema 31: Darstellung der Stannaborene $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{B}(\text{MeNHC})][\text{WCA}]$ (**6**: $[\text{WCA}] = [\text{BAr}_4^{\text{F}}]$; **7**: $[\text{WCA}] = [\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$) durch eine Bromidabstraktion am Stannylborylen-Addukt **4** mittels Salzen schwach koordinierender Anionen ($[\text{Na}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ und $[\text{Li}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$).

Abbildung 6 zeigt einen Farbvergleich des Stannylborylen-Adduktes **4** (links) und des Stannaborens **7** (rechts) in einem Lösemittelgemisch aus *o*-Difluorbenzol und Benzol.



Abbildung 6: Farbvergleich des Stannylborylen-Adduktes **4** (links) und des Stannaborens **7** (rechts) in Lösung (*o*-Difluorbenzol/Benzol).

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ von **6** und bei Raumtemperatur von **7** jeweils aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan erhalten werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 7 zu sehen.

Die Molekülstrukturen von **6** und **7** zeigen, dass sowohl das Zinn- als auch das Bor-Atom trigonal-planar umgeben sind. Die Winkelsummen um die beiden Atome betragen jeweils 359.9° . Weiter lässt sich eine sehr kurze Sn–B-Bindungslänge von 2.072 \AA (**6**) beziehungsweise 2.078 \AA (**7**) finden, welche kürzer als die Sn–B-Bindung im Edukt **4** (2.1720 \AA) sind und im Bereich der Sn–B-Bindung des Stannaborenylmagnesiumbromides (2.085 \AA) liegen.^[5] Durch diese Befunde wird die These der Bildung einer Zinn-Bor-Doppelbindung befestigt. Zusätzlich wird diese durch die durchgeführten DFT-Rechnungen untermauert (Abbildung 8).

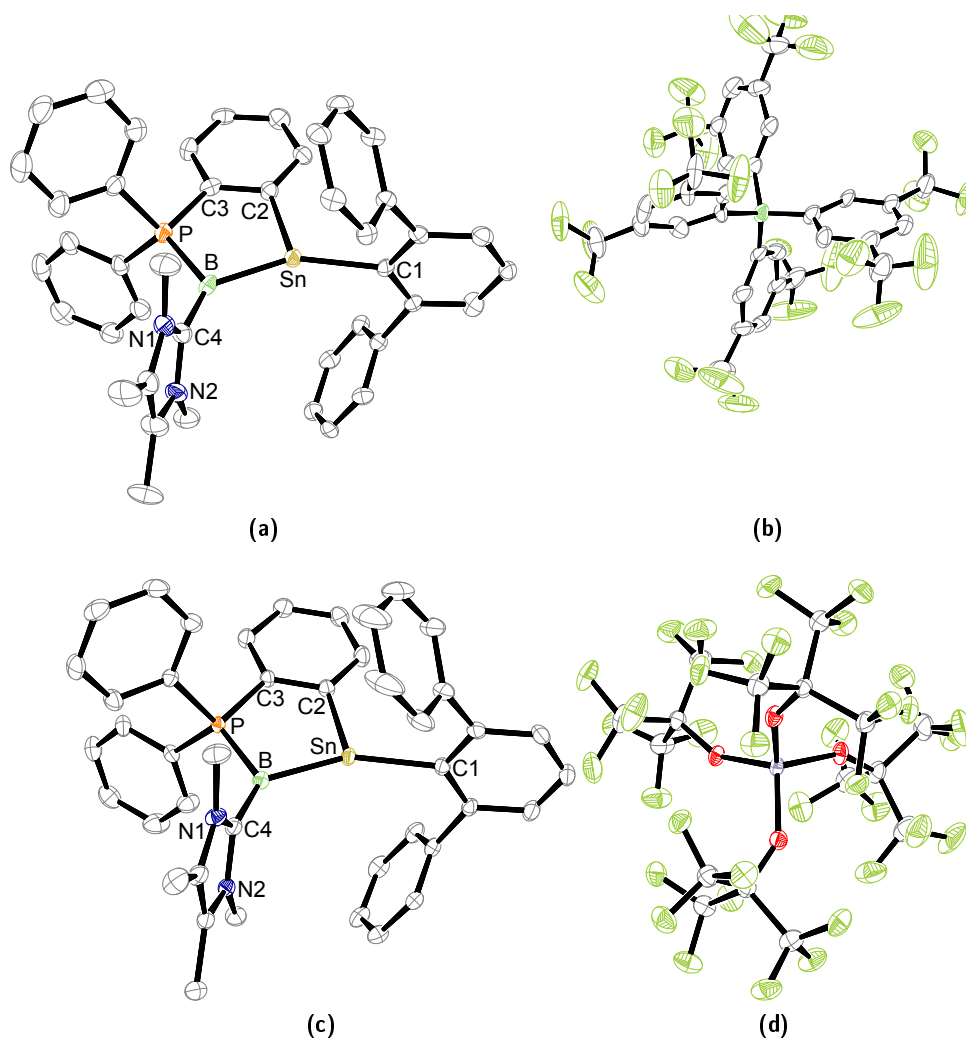


Abbildung 7: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen der Stannaborene $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{B}^{\text{Me}}\text{NHC}][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**6**; oben, **a** und **b**) und $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{B}^{\text{Me}}\text{NHC}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ (**7**; unten, **c** und **d**) in monokliner Raumgruppe $P2_1$ (**6**) und monokliner Raumgruppe $P2_1/n$ (**7**). Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen, ein Molekül *o*-Difluorbenzol (im Falle von **6**) und die Fehlordnung des Zinn-Atoms (im Falle von **7**) sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Aufgrund des geringen Anteils von circa 2% der Fehlordnung werden hierfür keine Bindungslängen und -winkel angegeben sowie diskutiert. Zusätzlich wurde sowohl für **6** als auch für **7** stark fehlgeordnetes Lösemittel mittels PLATON/SQUEEZE^[208,209] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **6**: Sn–B 2.072(8), P–B 1.875(8), B–C4 1.561(10), Sn–C1 2.137(6), B–Sn–C1 150.3(3), B–Sn–C2 96.2(3), C1–Sn–C2 113.4(2), C4–B–P 124.4(5), C4–B–Sn 130.8(5), P–B–Sn 104.0(4). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **7**: B–Sn 2.078(2), P–B 1.873(2), B–C4 1.560(3), C1–Sn 2.128(2), B–Sn–C1 150.99(8), B–Sn–C2 96.69(8), C1–Sn–C2 112.27(8), C4–B–P 125.24(16), C4–B–Sn, 130.70(16), P–B–Sn 103.17(11).

DFT-Rechnungen: Für die DFT-Rechnungen wurde eine Optimierung der Strukturen der Stannaborene auf Basis der erhaltenen Molekülstrukturen mittels des Programmes ORCA5.0.3^[222–224] mit BP86,^[225,226] GRIMMES Dispersionskorrektur und BECKE-JOHNSON-Dämpfung (D3BJ) mit passender RI-Annäherung durchgeführt.^[227] Für die Atome Sn, P, B und das Carben-Kohlenstoff-Atom C4 wurde der in ORCA5.0.3 implementierte def2-TZVP- und für alle anderen Elemente der def2-SVP-Basissatz verwendet.^[228–231] Bei allen Berechnungen wurden sowohl für die Optimierung als auch für die SCF-Konvergenz enge oder sehr enge Konvergenzkriterien verwendet. Lokale Minima auf der PES (Potential Energy Surface) wurden durch das Nichtvorhandensein imaginärer Frequenzen auf dieser Stufe der Theorie bestätigt. Mittels NBO7^[232] wurden die elektronischen Strukturen analysiert und mithilfe von ChemCraft^[233] graphisch dargestellt.

Abbildung 8 zeigt das NLMO der Stannaborene **6** und **7** und veranschaulicht das Vorliegen der Sn-B- π -Bindung. Hierzu trägt das Bor-Atom zu 59 % und das Zinn-Atom zu 25.2 % bei. Die Bindung ist somit etwas polarer, als die entsprechende im Stannaborenylmagnesiumbromid.^[5]

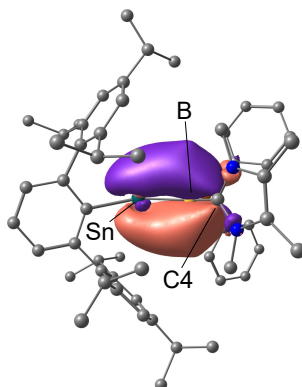


Abbildung 8: Graphische Darstellung des NLMOs der Stannaborene **6** und **7** zum Verdeutlichen des Vorliegens der Sn-B- π -Bindung (84.1 % (2e), 59 % B, 25.2 % Sn).

NMR-Spektroskopie: Für das Bor-Atom ist die ^{11}B -NMR-Resonanz als Dublett mit Zinn-Satelliten bei -0.8 ppm ($^1J_{119\text{Sn}-11\text{B}} = 1046$ Hz, $^1J_{31\text{P}-11\text{B}} = 153$ Hz) zu finden. Diese ist im Vergleich zum Edukt **4** (-26.9 ppm) ins Tieffeld verschoben und liegt in der Nähe der ^{11}B -NMR-Resonanz für das Bor-Atom des Stannaborenylmagnesiumbromides (7.4 ppm).^[5] Auch die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz erfährt eine Tieffeldverschiebung hin zu 22.6 ppm (**4**: $16.2 - 10.9$ ppm), wobei sich die Aufspaltung in ein Quartett ($^1J_{31\text{P}-11\text{B}} = 150$ Hz) durch die Kopplung des ^{31}P -Kerns (Kernspin $I = 1/2$ ^[175]) zum ^{11}B -Kern (Kernspin $I = 3/2$ ^[175]) erklären lässt. Des Weiteren ist auch das ^{119}Sn -NMR-Signal ins Tieffeld hin zu 300 ppm verschoben (**4**: 26 ppm), was typisch für dreifach koordinierte Zinn-Atome ist.^[178] Auch hier lassen sich die Kopplungen zu den benachbarten NMR-aktiven Kernen

durch die Aufspaltung in ein Dublett vom Quartett beobachten ($^1J_{119\text{Sn}-11\text{B}} = 1046 \text{ Hz}$, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 321 \text{ Hz}$). Die ^{119}Sn -NMR-Verschiebung liegt im gleichen Bereich wie die des Stannaborenylmagnesiumbromides.^[5] Die relevanten Ausschnitte der NMR-Spektren der besprochenen Heterokerne sind samt der jeweiligen Kopplungen in Abbildung 9 gezeigt.

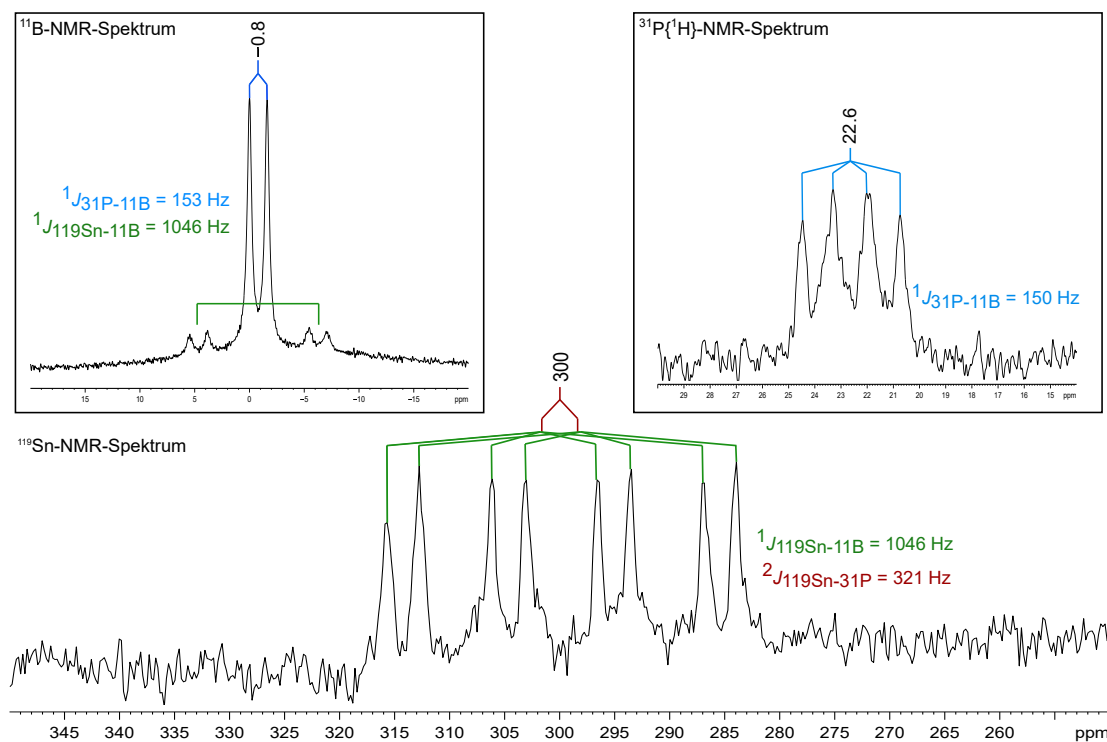
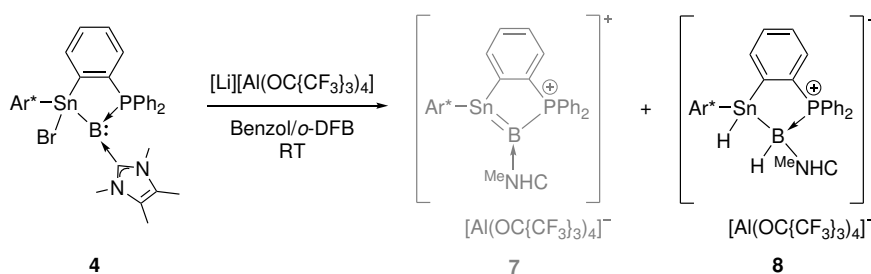


Abbildung 9: Ausschnitte aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum sowie dem ^{11}B - und dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Stannaborens **7**.

Einordnung in die Literatur: Nach bestem Wissen und Gewissen der Autorin stellen die Stannaborene **6** und **7**, neben dem Stannaborenylmagnesiumbromid aus der Masterarbeit der Autorin,^[5] die einzigen Verbindungen mit einer Zinn-Bor-Doppelbindung dar. Mit den Bindungslängen von 2.072 \AA (**6**) beziehungsweise 2.078 \AA (**7**) sind diese deutlich kürzer als die bis zu diesem Zeitpunkt in der Literatur kürzeste bekannte Sn–B-Bindung mit 2.168 \AA in einem Cluster aus der Gruppe um NACHTIGAL und PREETZ^[221] und etwas kürzer als die im Stannaborenylmagnesiumbromid (2.085 \AA).^[5]

Bei der Kristallisation von **7** waren neben den orange-roten Kristallen auch farblose zu beobachten. Diese waren bedingt für die Röntgenstrukturanalyse geeignet, wodurch herausgefunden wurde, dass ein hydriertes Produkt als Nebenprodukt entsteht (Schema 32)



Schema 32: Bildung des Nebenproduktes $[\text{Ar}^*\text{SnH}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{BH}(\text{MeNHC})][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$ (**8**) bei der Bromidabstaktion an **4** mittels $[\text{Li}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$.

Erste Vermutungen über die Entstehung von **8** galten den in $[\text{Li}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ vorhandenen Resten an Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4).^[249, 250] Eine Umsetzung des Stannaborens **7** mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) zeigte jedoch keine Reaktion. Ein weiterer Versuch die Hydridverbindung **8** quantitativ darzustellen, erfolgte durch die Umsetzung des Stannaborens **7** mit Wasserstoff. Hierfür wurde eine Probe von **7** in ein *J. Young* NMR-Rohr gefüllt, in *o*-Difluorbenzol und Benzol gelöst, die Argonatmosphäre mittels „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und gegen eine Wasserstoff-Atmosphäre (1 atm) ausgetauscht. Auch hier konnte sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Erhitzen auf 60 °C keine Reaktion beobachtet werden.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse bedingt geeignete Kristalle von **8** konnten durch Kristallisation des Stannaborens **7** bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung durch Überschichten mit *n*-Pentan erhalten werden. Abbildung 10 zeigt den hierbei erhaltenen Konnektivitätsbeweis für **8**.

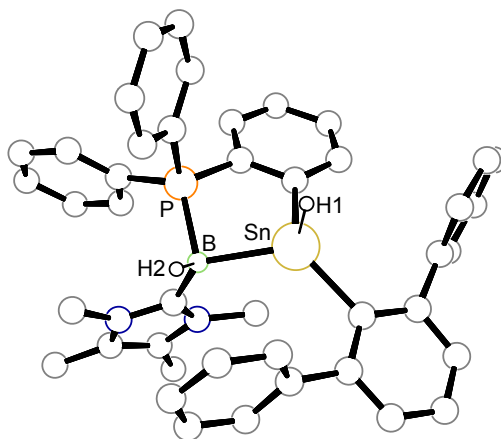
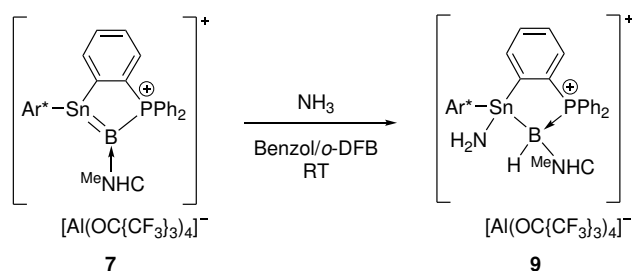


Abbildung 10: PLUTO-Darstellung des Konnektivitätsbeweises der Hydridverbindung $[\text{Ar}^*\text{SnH}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{BH}(\text{MeNHC})][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$ (**8**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Alle *iso*-Propylgruppen und das Anion $[\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$ sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Da die Messparameter zu schlecht waren, wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden sowie auf die Angabe und Diskussion von Strukturparametern verzichtet.

NMR-Spektroskopie: Da nur einzelne Kristalle von **8** erhalten wurden, wurde keine NMR-Charakterisierung durchgeführt. ^1H -NMR-Spektren des Rohproduktes des Stannaborens **7** zeigen jedoch ein Singulett bei 6.00 ppm und ein breites Signal bei 5.40 ppm. Möglich ist, dass diese ^1H -NMR-Signale dem Zinnhydrid und dem Borhydrid zugeordnet werden können, da auch ^1H -NMR-Verschiebungen literaturbekannter Zinn-^[204–207] und Borhydride^[251] in diesem Bereich bekannt sind.

5.1.5.1 Reaktivität des Stannaborens **7** gegenüber Ammoniak

Im weiteren Verlauf sollte das Stannaboren **7** auf seine Reaktivität untersucht werden. Hierfür wurde eine in *o*-Difluorbenzol und Benzol gelöste Probe von **7** in ein *J. Young* NMR-Rohr abgefüllt, die Argonatmosphäre mittels „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und gegen eine Ammoniak-Atmosphäre (1 atm) ausgetauscht (Schema 33). Die Reaktion verläuft selektiv unter Entfärbung der zunächst orange-roten Reaktionslösung. Nach ungefähr zwei Stunden ist die Reaktion beendet.



Schema 33: Synthese des Hydroaminierungsproduktes $[\text{Ar}^*\text{SnNH}_2(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{BH}(\text{Me})\text{NHC}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$ (**9**) durch Umsetzen des Stannaborens **7** mit Ammoniak.

Nach der Aufarbeitung kann das Hydroaminierungsprodukt **9** in quantitativer Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **9** konnten bei Raumtemperatur durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung mit *n*-Pentan erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 11 zu sehen und zeigt das Produkt einer Hydroaminierung. Als möglicher Reaktionsmechanismus ist ein nukleophiler Angriff des Ammoniak-Stickstoff-Atoms am elektrophilen Zinn-Atom denkbar, wodurch durch die steigende Acidität der N–H-Bindung eine Protonenwanderung vom Stickstoff-Atom auf das nukleophile Bor-Atom induziert wird. Es folgt die Ausbildung einer Sn–N- (1.974 Å) und einer B–H-Bindung. Die Sn–N-Bindung liegt im Bereich einer literaturbekannten Verbindung mit Sn–NH₂-Fragment.^[206] Gleichzeitig ist eine längere Sn–B-Bindung (2.270 Å) als im Edukt **7** (2.078 Å) zu beobachten, welche im Bereich der bereits hier vorgestellten, sowie literaturbekannter, Borylstannylidene liegt.^[206]

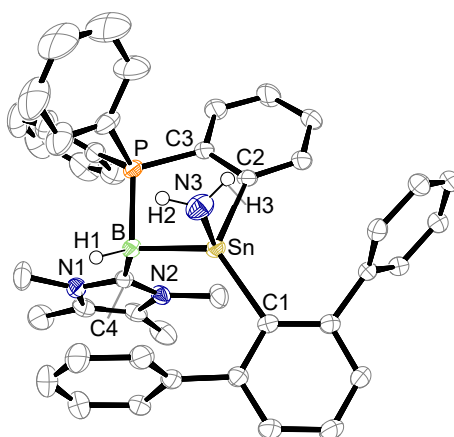


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Hydroaminierungsproduktes $[\text{Ar}^*\text{SnNH}_2(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{BH}(\text{MeNHC})][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ (**9**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen und das schwach koordinierende Anion $[\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Sn–N3 1.974(2), Sn–B 2.270(2), N3–H2 0.852(17), N3–H3 0.845(17), P–B 1.950(2), C4–B 1.591(3), Sn–C1 2.164(2), N3–Sn–C1 105.57(8), N3–Sn–C2 100.09(9), C1–Sn–C2 122.84(8), N3–Sn–B 104.93(9), C1–Sn–B 126.81(8), C2–Sn–B 92.82(8), H2–N3–H3 121(3), C4–B–P 107.00(15), C4–B–Sn 123.35(14), P–B–Sn 95.09(10), C4–B–H1 113.3(16), P–B–H1 108.0(16), Sn–B–H1 107.7(16).

NMR-Spektroskopie: Im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich bei -1.07 ppm die Resonanz für die NH_2 -Einheit als Singulett finden. Die Resonanz des borgebundenen Protons konnte hier aufgrund seiner Breite und Überlagerungen durch andere Signale nicht gefunden werden. Aufgrund dessen wurden weitere NMR-Experimente durch Dr. KLAUS EICHELE an der Universität Tübingen durchgeführt. Es wurde ein $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen und durch das Bilden der Differenz zwischen diesem und dem ^1H -NMR-Spektrum das, durch die Kopplung zum Phosphor-Atom (Kernspin $I = 1/2$ ^[175]), entstehende Dublett sichtbar gemacht (1.34 ppm, Abbildung 11, grün). Weiter wurde ein $^1\text{H}\{^{11}\text{B}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, bei dem die BH-Resonanz als breites Singulett zu sehen ist (Abbildung 12, rot). In der Literatur lassen sich für NH_2 -Fragmente^[206, 252–254] und borgebundene Wasserstoff-Atome^[215, 255, 256] Verschiebungen in diesen Bereichen finden. Die Verschiebung des BH-Signales liegt hierbei eher an der Untergrenze bekannter Frequenzen.^[215, 255, 256] Während sich die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung im Vergleich zum Edukt kaum ändert, erfährt die Verschiebung des Bor-Atoms eine Hochfeldverschiebung hin zu -31.8 ppm (**7**: -0.8 ppm). Ebenso ist die ^{119}Sn -NMR-Resonanz hochfeldverschoben und als Multiplett bei -20.3 bis -7.3 ppm zu finden (**7**: 300 ppm), was für die höhere Koordinationszahl des Zinn-Atoms spricht.^[178] Weiter kann mithilfe der EXSY-NMR-Spektroskopie in Lösung unter Ammoniakatmosphäre ein Austausch zwischen der Sn- NH_2 -Gruppe und dem freien Ammoniak beobachtet werden.

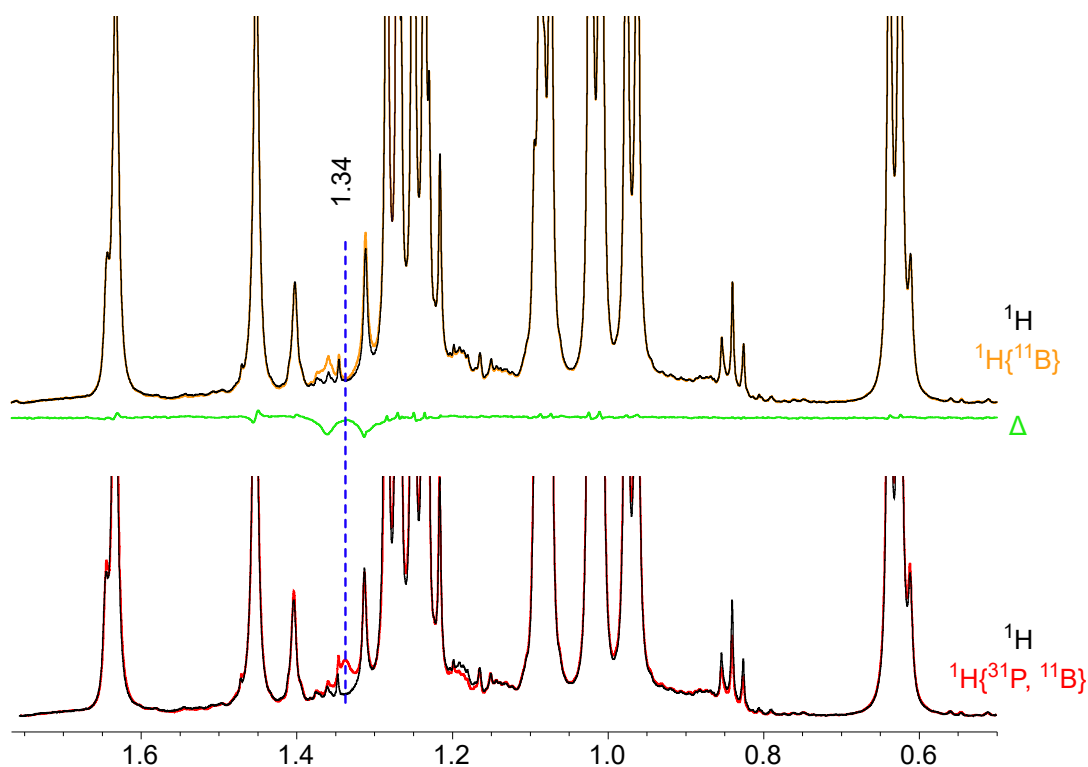


Abbildung 12: Ausschnitte aus dem ${}^1\text{H}$ - und ${}^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR Spektrum sowie die Differenz aus diesen (oben) und Ausschnitte aus dem ${}^1\text{H}$ - und ${}^1\text{H}\{^{11}\text{B}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (unten) zur Veranschaulichung des borgebundenen Protons des Hydroaminierungsproduktes $[\text{Ar}^*\text{SnNH}_2(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{BH}(\text{MeNHC})][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ (**9**).

Einordnung in die Literatur: In der Literatur sind bereits viele Beispiele für die oxidative Addition von Ammoniak an Hauptgruppenelemente, im Rahmen der Aktivierung kleiner Moleküle durch Hauptgruppenelemente, bekannt.^[257,258] Vergleichbare Reaktionen sind beispielsweise aus den Gruppen um INOUE und RIEGER,^[240] SCHESCHKEWITZ^[259] oder WEIDENBRUCH^[260] bei Reaktionen von Disilenen beziehungsweise eines Tetrasilabutadiens mit Ammoniak zu finden. Ebenso können zahlreiche Additionsreaktionen von Ammoniak an niedervalenten Elementen der Gruppen 13 – 15 gefunden werden.^[206, 252–254, 261–267]

5.1.5.2 Weitere Reaktivitätsuntersuchungen des Stannaborens **7**

Das Stannaboren **7** wurde mit weiteren Reagenzien auf seine Reaktivität überprüft. Die durchgeführten Reaktionen und deren Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Da von den durchgeführten Reaktionen keine Produkte isoliert und charakterisiert werden konnten, soll nicht auf alle Reaktionen im Detail eingegangen werden.

Es wurden weitere Reaktionen zur Hydroaminierung mit Anilin und Hydrazin (N_2H_4) durchgeführt und weiter wurde untersucht, ob mit HCl (2 M Diethyletherlösung), Wasser und Wasserstoff (H_2) Additionsreaktionen stattfinden, wie sie bereits bei literaturbekannten Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen verschiedenen Hauptgruppenelementen beobachtet werden konnten.^[162,239,261] Für eine Reaktivitätsuntersuchung mit Wasser wurde Bariumdichlorid-Monohydrat ($\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) als Reagenz gewählt, da sich dieses zur einfacheren und genaueren Einwaage besser eignet. Während mit Wasserstoff keine Reaktion beobachtet werden kann, ist bei den anderen Reaktionen eine Entfärbung der Reaktionslösungen zu beobachten, wobei die Reaktion mit Anilin sehr langsam verläuft. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind jeweils Signale im ähnlichen Bereich zum Hydroaminierungsprodukt **9** zu finden, was auf eine Vierfachkoordination des Bor-Atoms hindeutet. Resonanzen für die borgebundenen Protonen konnten in den ^1H -NMR-Spektren nicht gefunden oder nicht eindeutig zugeordnet werden. Für die Umsetzung mit Bariumdichlorid-Monohydrat konnte zusätzlich im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett mit Zinn-Satelliten bei -0.49 ppm ($J_{119\text{Sn-H}} = 36$ Hz) gefunden werden. Dieses könnte dem Proton eines zinngebundenen Hydroxidions zugeordnet werden.^[268,269]

Auch die Reaktionslösungen aus den Umsetzungen mit Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) entfärbten sich, wobei mit Kohlenmonoxid (CO) bei einem zweiten Versuch keine Reaktion verzeichnet werden konnte. Auch hier lassen sich, ähnlich zu **9**, Hochfeldverschiebungen in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachten, die für eine höhere Koordinationszahl am Bor-Atom sprechen.^[176] Ob die erwarteten Produkte einer Cycloaddition, wie sie beispielsweise für Reaktionen von Kohlenstoffdioxid (CO_2) mit $\text{B}=\text{B}$ -,^[236,237] $\text{Al}=\text{Al}$ -^[238] und $\text{Si}=\text{Si}$ -Doppelbindungen^[239,240] gefunden werden konnten, entstehen, kann bis dato noch nicht bestätigt werden. Auch Reaktionen ungesättigter Verbindungen mit Kohlenmonoxid (CO) sind bekannt.^[257]

Tabelle 7: Durchgeführte Umsetzungen des Stannaborens **7** mit verschiedenen Reagenzien, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

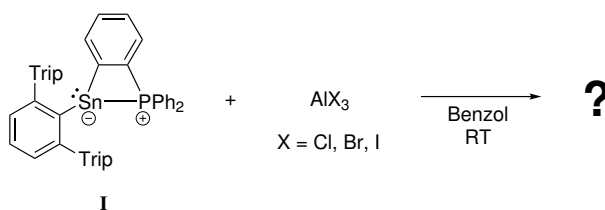
Reagenz	Reaktions- bedingungen	Ergebnis
Anilin	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	Entfärbung nach 2 Wochen; $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR [ppm]: 1.98 (br. d); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -33.9 (br. s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 22.3 (br. m)
CO	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	1. Versuch Entfärbung der Reaktionslösung; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -29.4 (br. s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 22.2 (m); 2. Versuch keine Reaktion
CO ₂	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	nach 1 Woche blassorange; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -2.5 (br.), -24.5 (br. m); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 19.9 (m)
Co(PMe ₃) ₄	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	5 Tage, unvollständige Reaktion, rotbraune Reaktionslösung; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -31.3 (br. s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -2.5 (br. m), -28.2 (br. m), -30.0 (dd, $J = 24.7$ Hz, $J = 14.2$ Hz)
H ₂	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	keine Reaktion
BaCl ₂ · H ₂ O	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	farblose Reaktionslösung; ^1H -NMR [ppm]: -0.49 (s + Sat., $J_{119\text{Sn-H}} = 36$ Hz); ^{11}B -NMR [ppm]: -1.9 (br.), -32.4 (br. m); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 25.4 (m)
HCl (2 M in Et ₂ O)	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	farblose Reaktionslösung, selektiver Reaktionsverlauf; ^{11}B -NMR [ppm]: -2.8 (br.), -29.9 (br. m); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 22.9 (br. m)
<i>hν</i>	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	keine Reaktion
N ₂ H ₄	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	farblose Reaktionslösung; ^{11}B -NMR [ppm]: 4.9 (br.), -32.7 (br.); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 24.9 (br.)
Pd(PPh ₃) ₄	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	keine Reaktion
SnCl ₂	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	keine Farbänderung zu beobachten, unvollständige Reaktion; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 34.5 (br.), -12.1 (br.); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 13.2 (br. m)
TMS-N ₃	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	nach 5 Tagen gelbe Reaktionslösung, nach Aufarbeitung gelber und farbloser Feststoff, Rückbildung I , Bildung von 17 ; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 24.8 (br. s), -7.0 (br. m), -33.9 (br. s); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 21.0 (br.), 2.8 (s)

Bei der Umsetzung mit Trimethylsilylazid (TMS-N₃) ist durch wiederholtes Messen von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Bildung unterschiedlicher Produkte zu erkennen, unter anderem die des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I**. Nach fünf Tagen wird eine gelbe Reaktionslösung erhalten, aus der nach der Aufarbeitung sowohl ein farbloser

als auch ein gelber Feststoff erhalten wird. Aus einem Kristallisationsansatz des gelben Feststoffes in *n*-Pentan konnten Kristalle gewonnen werden, die jedoch nur für einen Konnektivitätsbeweis genügten. Dennoch konnte bestätigt werden, dass es sich hierbei um den fünfgliedrigen Heterocyclus **17** handelt. Welches weitere Produkt noch entsteht, konnte aufgrund fehlender Kristalle bis dato nicht herausgefunden werden, der farblose Feststoff wurde nicht NMR-spektroskopisch untersucht. Eine ausführliche Beschreibung von **17** ist in Kapitel 5.3.1 (*Reaktion des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares I mit Trimethylsilylazid*) zu finden. Im Arbeitskreis WESEMANN wurde bereits ein Germaboren mit Aziden umgesetzt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass das Germaboren als Borylen-Transferreagenz fungiert, wodurch sich, unter Abspaltung von Stickstoff (N₂) und des Germyliden-Phosphan-LEWIS-Paares, Iminoborane bilden.^[270] Gleichzeitig konnte eine STAUDINGER-ähnliche Reaktion zwischen dem gebildeten Germyliden-Phosphan-LEWIS-Paar und dem Azid beobachtet werden.^[3, 103, 104, 270–272] Ob es sich bei dem erhaltenen farblosen Feststoff ebenso um ein Iminoboran handelt, bleibt zu klären.

5.1.6 Umsetzung des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares I mit Aluminiumtrihalogeniden AlX₃

Um die Reaktivität des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** gegenüber weiteren Gruppe 13-Halogeniden zu überprüfen, wurde dieses mit den Aluminium(III)-halogeniden AlX₃ (AlCl₃, AlBr₃ und AlI₃) in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 34).

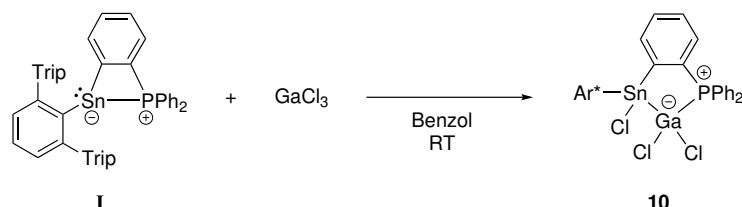


Schema 34: Umsetzung des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit den Aluminiumtrihalogeniden AlCl₃, AlBr₃ und AlI₃.

Mit AlCl₃ und AlBr₃ konnten keine Reaktionen beziehungsweise keine selektiven Reaktionsverläufe beobachtet werden. Mit AlI₃ ist eine Farbänderung der Reaktionslösung von Orange zu Gelb zu beobachten. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt neben einem kleinen Anteil unbekanntem Nebenprodukt (18.3 ppm) eine Reaktion zu einem bis dato noch nicht identifizierten Produkt (−22.4 ppm + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 888$ Hz, $J_{117\text{Sn}-31\text{P}} = 848$ Hz). Wird versucht das unbekannte Produkt mit *n*-Pentan oder *n*-Hexan aufzuarbeiten, ist im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum neben dem Signal bei 18.3 ppm nur noch ein breites Signal bei −1.7 ppm zu sehen. Möglich ist, dass sich das anfangs gebildete Produkt zersetzt. Aus den genannten Gründen wurde die Reaktion nicht weiter untersucht.

5.1.7 Oxidative Addition von GaCl₃ an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I**

Weiter sollte die Reaktivität des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paars **I** gegenüber Galliumtrichlorid untersucht werden. Hierfür wurden **I** und Galliumtrichlorid zusammen eingewogen, mit Benzol versetzt und bei Raumtemperatur gerührt (Schema 35).



Schema 35: Darstellung des Produktes der oxidativen Addition $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GaCl}_2$ (**10**) durch Umsetzen des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit Galliumtrichlorid (GaCl_3).

Nach der Aufarbeitung kann das oxidative Additionsprodukt **10** in 72%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, farblose Einkristalle konnten bei Raumtemperatur durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Toluollösung erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 13 gezeigt. Das oxidative Additionsprodukt **10** zeigt in der Molekülstruktur ein analoges Strukturmotiv zu den analogen Bor-Verbindungen **II**, **III** und **1**. Die Winkel um das Gallium- und um das Zinn-Atom weichen deutlich vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) ab.^[8] Die Sn–Ga- (2.5904 \AA) und Ga–P-Bindungslängen (2.4526 \AA) liegen in den Bereichen entsprechender, bekannter Einfachbindungen.^[273–280]

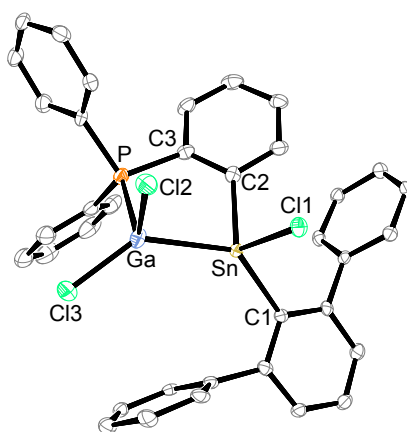


Abbildung 13: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GaCl}_2$ (**10**) in monokliner Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome und *iso*-Propylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Sn–Ga 2.5904(6), Sn–Cl1 2.3996(11), P–Ga 2.4526(13), Ga–Cl3 2.1487(13), Ga–Cl2 2.2087(12), Sn–C1 2.167(4), C1–Sn–C2 121.28(16), C1–Sn–Cl1 97.75(11), C2–Sn–Cl1 100.08(11), C1–Sn–Ga 135.17(11), C2–Sn–Ga 91.79(12), Cl1–Sn–Ga 105.71(3), Cl3–Ga–Cl2 110.65(5), Cl3–Ga–P 107.03(5), Cl2–Ga–P 105.50(5), Cl3–Ga–Sn 134.90(4), Cl2–Ga–Sn 103.68(4), P–Ga–Sn 90.44(3).

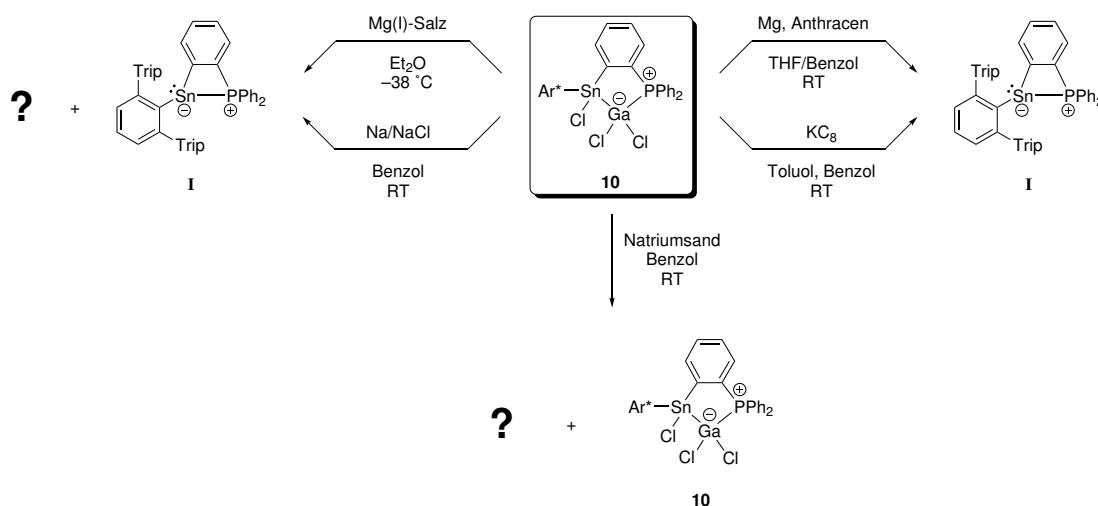
NMR-Spektroskopie: Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -18.0 ppm mit Satelliten ($^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 1243$ Hz, $^2J_{^{117}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 1188$ Hz). Die Zinn-NMR-Verschiebung ist im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei -93 ppm als breites Multiplett zu finden.

Einordnung in die Literatur: Nach bestem Wissen und Gewissen der Autorin konnten über die CCDC-Datenbank nur wenige Verbindungen (< 20 , Stand: 13.04.2023) mit einer Gallium-Zinn-Bindung gefunden werden. Hiervon besitzt **10** mit 2.5904 Å, abgesehen von entsprechenden Bindungslängen in zwei Clustern (Sn–Ga 2.5783 – 2.598 Å),^[275] die kürzeste Zinn-Gallium-Einfachbindung.^[273,274,276]

5.1.7.1 Versuche zur Reduktion des oxidativen Additionsproduktes **10**

In einem weiteren Schritt wurde versucht, Verbindung **10** zu reduzieren, mit dem Ziel, eine Doppelbindung zwischen Zinn und Gallium darstellen zu können. Eine solche ist nach bestem Wissen der Autorin bis dato nicht bekannt.

Verbindung **10** wurde hierzu mit verschiedenen Reduktionsmitteln umgesetzt. Eine schematische Darstellung der durchgeführten Umsetzungen ist in Schema 36 zu sehen.



Schema 36: Umsetzungen des oxidativen Additionsproduktes **10** mit verschiedenen Reduktionsmitteln.

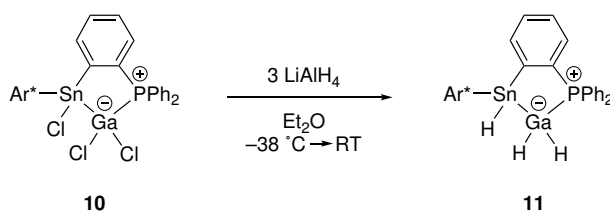
Mit *in situ* dargestelltem Magnesiumanthracenid und Kaliumgraphit (KC_8) wurde ausschließlich eine Rückbildung zum Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** beobachtet. Die Umsetzung mit Natriumsand verläuft unvollständig und das sich dabei bildende Produkt konnte noch nicht weiter identifiziert werden. Bei den Umsetzungen mit dem Magnesium(I)-Salz ($[(^{\text{Mes}}\text{NacNac})\text{Mg}]_2 = [(\text{HC}\{\text{MeCNMe}\}_2)\text{Mg}]_2$)^[201–203] und Natrium auf Natriumchlorid konnten neben der Rückbildung von **I** viele weitere unbekannte Nebenprodukte beobachtet werden. Tabelle 8 fasst die durchgeführten Reaktionen und deren Ergebnisse zusammen.

Tabelle 8: Durchgeführte Umsetzungen von **10** mit verschiedenen Reduktionsmitteln, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignals ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

Reduktionsmittel	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
Mg-Anthracenid	THF/Benzol, RT	orange-braun, Rückbildung I
Mg(I)-Salz	Et_2O , $-38\text{ }^\circ\text{C}$	braun, Rückbildung I + viele weitere Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gelb, 10
Natriumsand	Benzol, RT	+ unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -1.7 (dd) + weitere Rückbildung I
Na/NaCl	Benzol, RT	+ unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 0.57 bis -1.2 (m), -2.6 (d), -4.4 (d) + weitere
KC_8	Toluol, Benzol, RT	orange-braune Lösung nach Filtration, Rückbildung I

5.1.8 Halogenidsubstitution am oxidativen Additionsprodukt **10**

Da die Reduktionsversuche von **10** nicht erfolgreich waren, sollte, analog zu den entsprechenden Borverbindungen **II** und **III**, versucht werden, die Chloride gegen Hydride zu substituieren. Hierfür wurde **10** zusammen mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) eingewogen, bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ mit kaltem Diethylether versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt (Schema 37).



Schema 37: Darstellung der Hydridverbindung $\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GaH}_2$ (**11**) durch Chloridsubstitution an **10** mittels LiAlH_4 .

Nach der Aufarbeitung kann die Hydridverbindung **11** als hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 96% erhalten werden. Wird die Reaktionslösung zu lange bei Raumtemperatur gerührt, fällt ein grauer Feststoff aus. Dieser könnte elementares Gallium sein und auf eine Zersetzung und thermische Instabilität des Produktes **11** hinweisen.

Eine Reaktion von **10** mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H) zeigte keinen selektiven Reaktionsverlauf. Es konnten auch keine Hydridsignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gefunden werden.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei Raumtemperatur durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Toluollösung erhalten werden. Abbildung 14 zeigt die erhaltene Molekülstruktur.

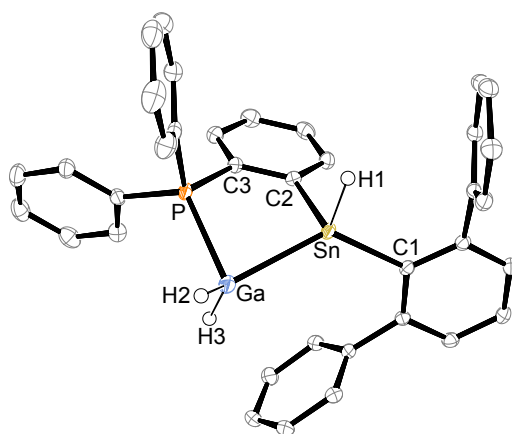


Abbildung 14: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GaH}_2$ (**11**) in orthorhombischer Raumgruppe *Pbca*. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, *iso*-Propylgruppen und ein kokristallisiertes, halbes Molekül *n*-Hexan sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Zinn- und Galliumhydride wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Sn–Ga 2.6015(3), Sn–H1 1.68(3), Sn–C1 2.1739(17), Ga–P 2.4493(5), Ga–H3 1.54(3), Ga–H2 1.44(3), C1–Sn–C2 104.71(7), C1–Sn–Ga 128.04(5), C2–Sn–Ga 93.74(5), C–Sn–H1 108.5(9), C2–Sn–H1 101.6(9), Ga–Sn–H1 114.6(10), P–Ga–Sn 84.638(14), P–Ga–H3 106.4(11), Sn–Ga–H3 120.1(11), P–Ga–H2 97.1(12), Sn–Ga–H2 114.5(12), H3–Ga–H3 121.8(17).

Die Molekülstruktur von **11** zeigt, dass im Gegensatz zu **II** alle Chloride gegen Hydride substituiert wurden. Wie auch im Edukt **10** sind auch hier sowohl das Gallium- als auch das Zinn-Atom verzerrt tetraedrisch koordiniert.^[8] Die Sn–Ga- (2.6015 Å) und Ga–P-Bindungslängen (2.4493 Å) liegen in den Bereichen entsprechender, bekannter Einfachbindungen.^[273–280] Im Vergleich zum Edukt **10** ist die Zinn-Gallium-Bindung etwas länger, die Gallium-Phosphor-Bindung hingegen etwas kürzer.

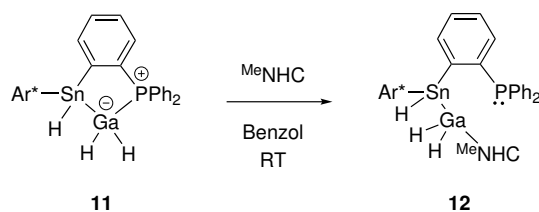
NMR-Spektroskopie: Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die Resonanz für das Zinnhydrid als Dublett bei 5.24 ppm und die der Galliumhydride als Multipletts bei 4.94 ppm und 3.84 ppm zu finden. Sowohl die Verschiebung des Zinnhydrid-Signals als auch die der

Galliumhydrid-Signale liegen im Bereich der entsprechenden Verschiebungen literaturbekannter Verbindungen.^[204–207, 281–284] Das Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist als Singulett bei 15.4 ppm mit Satelliten ($^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 416\text{ Hz}$, $^2J_{^{117}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 397\text{ Hz}$) zu finden. Im Vergleich zum Edukt **10** (−18.0 ppm) ist die ^{31}P -NMR-Resonanz weiter ins Tieffeld verschoben. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei −236 ppm ($^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 405\text{ Hz}$), welches durch die Kopplung zum NMR-aktiven Phosphorkern (Kernspin $I = 1/2$ ^[175]) zustande kommt. Im Vergleich zum Edukt **10** (−93 ppm) ist dieses ins Hochfeld verschoben.

5.1.8.1 Reaktivität der Hydridverbindung **11** gegenüber $^{\text{Me}}\text{NHC}$

Mit dem Ziel, über Verbindung **11** zu der gewünschten Verbindung mit einer Zinn-Gallium-Doppelbindung zu gelangen, wurde **11**, analog zum Zinnhydrid **2**, mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ umgesetzt. Exempel für formale Wasserstoffabspaltungen an Gruppe 14-Elementen mittels *N*-Heterocyclischer Carbene, unter der Bildung des entsprechenden Imidazolderivates, sind beispielsweise aus dem Arbeitskreis WESEMANN bereits bekannt.^[285–288]

Die Hydridverbindung **11** wurde hierfür mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$ in Benzol umgesetzt. Schema 38 zeigt die durchgeführte Reaktion, bei der lediglich eine Adduktbildung unter Ringöffnung zu verzeichnen ist.



Schema 38: Darstellung des $^{\text{Me}}\text{NHC}$ -Adduktes **12** durch das Umsetzen von **11** mit $^{\text{Me}}\text{NHC}$.

Nach der Aufarbeitung und anschließender Kristallisation kann das $^{\text{Me}}\text{NHC}$ -Addukt **12** als farbloser Feststoff in 37%iger Ausbeute erhalten werden.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei −38 °C aus einer konzentrierten Toluollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan erhalten werden. Abbildung 15 zeigt die erhaltene Molekülstruktur von **12**, aus welcher ersichtlich wird, dass anstatt des Phosphor-Atoms nun das $^{\text{Me}}\text{NHC}$ an das Gallium-Atom koordiniert und dieses nicht, wie erhofft, formal Wasserstoff abspaltet. Das Gallium- und das Zinn-Atom sind verzerrt tetraedisch koordiniert.^[8] Die Winkel um das Phosphor-Atom sind alle kleiner als der ideale Tetraederwinkel (109.5 °),^[8] was sich durch das noch vorhandene freie Elektronenpaar erklären lässt. Die Sn–Ga-Bindungslänge liegt im bekannten Bereich für entsprechende Einfachbindungen.^[273–276]

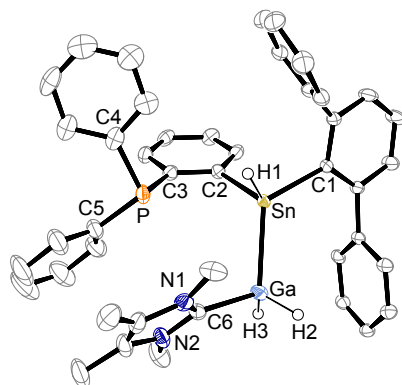


Abbildung 15: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des $^{\text{Me}}\text{NHC}$ -Adduktes $\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Ga}(\text{MeNHC})\text{H}_2$ (**12**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen und zwei cokrystallisierte Moleküle Toluol sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Zusätzlich wurde stark fehlgeordnetes Lösemittel mittels PLATON/SQUEEZE^[208, 209] entfernt. Weiter kristallisiert **12** in der Elementarzelle mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen, von denen nur eines abgebildet ist. Die Bindungslängen und -winkel werden nur für ein Molekül angegeben. Die Zinn- und Galliumhydride wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Sn–C1 2.198(3), Sn–Ga 2.6107(4), Sn–H1 1.60(4), Ga–C6 2.057(3), Ga–H3 1.481(18), Ga–H2 1.522(19), C2–Sn–C1 101.65(12), C2–Sn–Ga 120.11(8), C1–Sn–Ga 116.70(8), C2–Sn–H1 98.9(14), C1–Sn–H1 105.6(13), Ga–Sn–H1 111.5(14), C6–Ga–Sn 103.82(9), C1–Ga–H3 106.9(16), Sn–Ga–H3 116.0(16), C6–Ga–H2 105.0(16), Sn–Ga–H2 105.9(16), H3–Ga–H2 118(2), C3–P–C4 104.28(15), C3–P–C5 102.48(15), C4–P–C5 102.94(14).

NMR-Spektroskopie: Die Signale der Hydride sind im ^1H -NMR-Spektrum für das Zinnhydrid als Dublett vom Dublett bei 5.53 ppm und für die Galliumhydride als Multiplett im Bereich von 4.45 – 3.66 ppm zu finden. Die gefundenen Verschiebungen liegen im Bereich der Verschiebungen bekannter Zinn-^[204–207] und Galliumhydride.^[281–284] Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz ist bei –4.2 ppm als Singulett mit Satelliten ($^3J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 220$ Hz) zu finden. Die Verschiebung ähnelt der von freiem Triphenylphosphan (–4.7 ppm)^[289] und ist konsistent mit der gefundenen Struktur, dem von drei Phenylgruppen umgebenen Phosphor-Atom. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett bei –266 ppm, welches im gleichen Bereich wie das des Edukts **11** liegt.

Das $^{\text{Me}}\text{NHC}$ -Addukt **12** wurde zusätzlich mit $[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ umgesetzt, um zu untersuchen, ob ein Hydrid abstrahiert und der fünfgliedrige Heterocyclus zurückgebildet werden kann. Die NMR-Spektren zeigen eine selektive Reaktion. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Signal von Triphenylmethan^[235] zu sehen. Weiter zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 10.4 ppm, flankiert von Zinn-Satelliten

($J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 455 \text{ Hz}$, $J_{117\text{Sn}-31\text{P}} = 435 \text{ Hz}$). Da noch keine Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten, kann keine Aussage über das gebildete Produkt und dessen Struktur getroffen werden.

5.1.8.2 Weitere Reaktivitätsuntersuchungen der Hydridverbindung **11**

Es wurden weitere Reaktivitätsuntersuchungen mit der Hydridverbindung **11** durchgeführt, welche in Tabelle 9 zusammengefasst sind. Da keine Produkte isoliert und charakterisiert werden konnten, soll nicht auf jede Reaktion genau eingegangen werden.

Tabelle 9: Weitere durchgeführte Reaktivitätsuntersuchungen von **11**, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
$i\text{PrNHC}$	Benzol, RT	farblos; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -4.0 ; ^1H -NMR [ppm]: 5.66 (m) , 4.96 (m) , 4.32 (m)
$i\text{PrNHC}$	Benzol, RT	orange, 11 + Rückbildung I
$h\nu$	Benzol, RT	Metallspiegel, kein NMR-Spektrum gemessen
Et_2MeN	Benzol, RT	keine Reaktion
$[\text{CPh}_3][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$	Benzol/ <i>o</i> -DFB, RT	braune Lösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 33.1 (s + Sat.) , nach vier Tagen 48.6 (s + Sat.) ; ^1H -NMR [ppm]: 5.46 (d) , 4.48 (s) , nach vier Tagen keine Hydridsignale mehr zu sehen

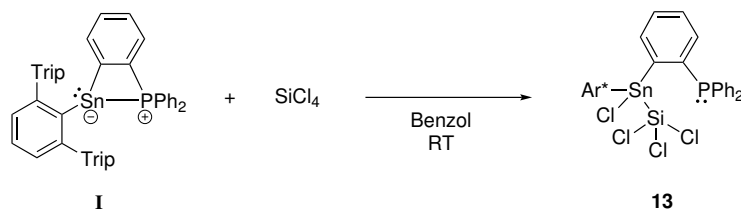
Analog zu der in Schema 38 gezeigten Reaktion wurde **11** mit den sterisch anspruchsvolleren *N*-Heterocyclischen Carbenen $i\text{PrNHC}$ (1,3-Di-*iso*-propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden)^[210] und $i\text{PrNHC}$ (1,3-Bis-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-yliden)^[213] umgesetzt. Durch den größeren sterischen Anspruch sollte eine Koordination an das Gallium-Atom verhindert und stattdessen eine formale Abspaltung von Wasserstoff bevorzugt werden. Die Reaktion mit $i\text{PrNHC}$ verläuft identisch zu der mit MeNHC . Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -4.0 ppm mit Satelliten ($J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 151 \text{ Hz}$), welches dem des MeNHC -Adduktes **12** gleicht. Die Hydridsignale sind im ^1H -NMR-Spektrum als Multipletts bei 5.66 ppm , 4.96 ppm und 4.32 ppm zu finden. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine analoge Struktur zu **12** entsteht, die Reaktion wurde jedoch nicht weiter verfolgt. Die Umsetzung mit $i\text{PrNHC}$ verläuft unvollständig. Des Weiteren wird ausschließlich das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** zurückgebildet.

5.2 Zinn in Verbindungen mit Gruppe 14-Elementen

In den folgenden Kapiteln sollte das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** auf die Reaktivität gegenüber verschiedenen Gruppe 14-Halogeniden geprüft werden. Weiter sollte versucht werden, aus dem bereits bekannten Stannylgermyliden **IV** und dem Stannylstannyliden **V**^[197] ein zum Digermavinyliden^[149] analoges Stannagermavinyliden beziehungsweise Distannavinyliden darzustellen.

5.2.1 Oxidative Addition von SiCl_4 an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I**

Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) konnte bereits erfolgreich oxidativ an das Germyliden-Phosphan-LEWIS-Paar addiert werden.^[4,150] Gleiches sollte nun mit dem Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** untersucht werden. Hierfür wurde **I** bei Raumtemperatur mit einem geringen Überschuss (aufgrund mangelnder Möglichkeit die Menge der Flüssigkeit genau abmessen zu können) Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) umgesetzt (Schema 39).



Schema 39: Darstellung des Produktes der oxidativen Addition $\text{Ar}^*\text{SnClSiCl}_3[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]$ (**13**) durch Umsetzen des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit Siliciumtetrachlorid (SiCl_4).

Bereits nach kurzer Zeit wird die anfänglich orange Reaktionslösung hellgelb. Nach der Aufarbeitung kann **13** als Rohprodukt in Form eines hellgelben Feststoffes erhalten werden. Es wurde versucht die Reaktion in *n*-Hexan durchzuführen, hierbei konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden. Eine Aufreinigung des Rohproduktes von **13** ist bisher noch nicht gelungen, weshalb keine vollständige NMR-Charakterisierung erfolgt ist. Bei der Reaktion entstehen, in geringen Mengen, weitere, bis dato unbekannte, Nebenprodukte.

Kristallstrukturanalyse: Kristalle von **13**, die sich jedoch nur bedingt für die Röntgenstrukturanalyse eigneten, konnten bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ durch Übersichten einer konzentrierten Toluollösung mit *n*-Pentan erhalten werden.

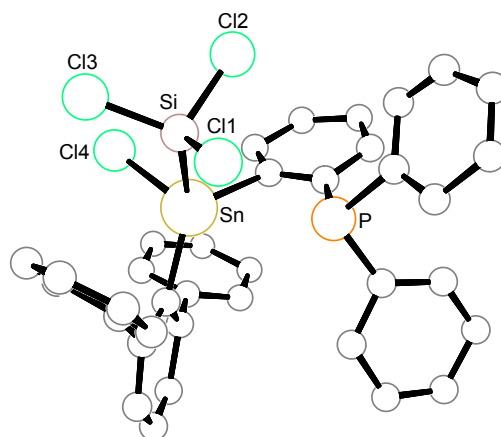


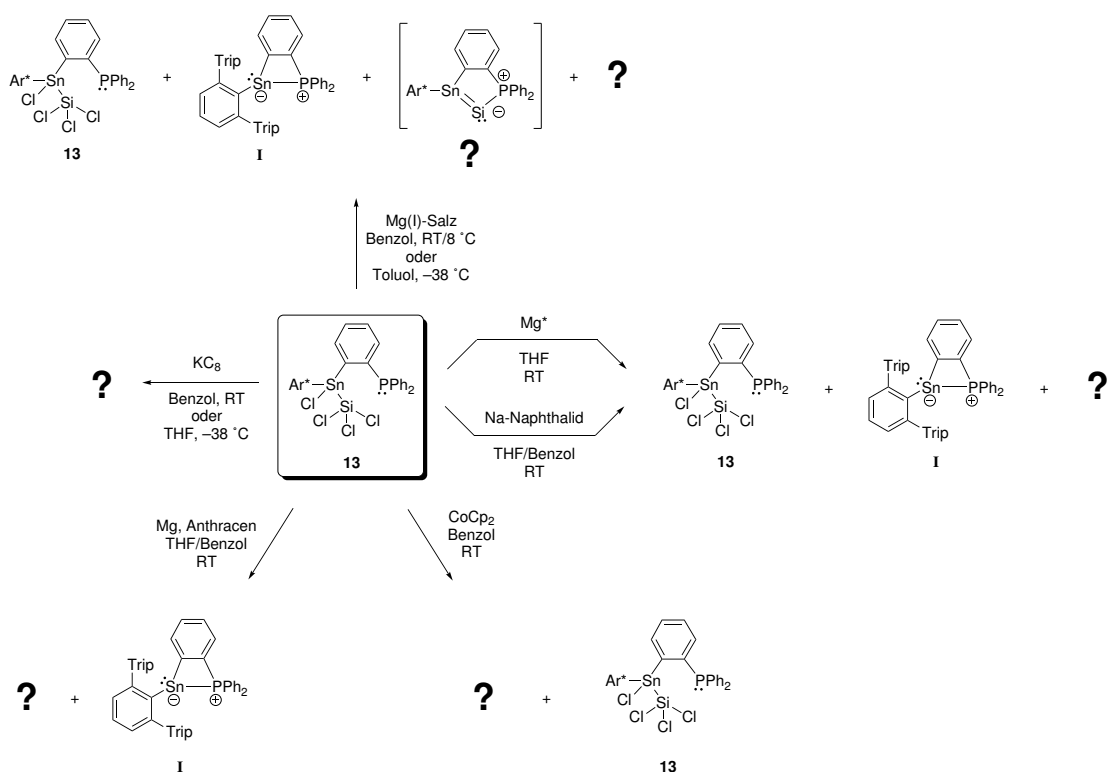
Abbildung 16: PLUTO-Darstellung des Konnektivitätsbeweises des oxidativen Additionsproduktes $\text{Ar}^*\text{SnClSiCl}_3[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]$ (**13**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Alle *iso*-Propylgruppen und ein kokristallisiertes Molekül *n*-Pentan sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Da die Messparameter zu schlecht waren, wurden keine Wasserstoff-Atome angerechnet. Des Weiteren wird aus diesem Grund auf eine Darstellung mit Ellipsoiden sowie auf die Angabe und Diskussion von Strukturparametern verzichtet.

Der Konnektivitätsbeweis von **13** zeigt ein analoges Strukturmotiv zur entsprechenden Germaniumverbindung.^[4, 150] Über die genauen Bindungsverhältnisse können aufgrund der schlechten Messparameter keine Aussagen getroffen werden.

NMR-Spektroskopie: Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Singulett bei 13.4 ppm mit Satelliten ($J = 52.7$ ppm). Ob es sich bei den Satelliten um eine Phosphor-Zinn- oder um eine Phosphor-Silicium-Kopplung handelt, kann nicht gesagt werden, da im ^{29}Si -NMR-Spektrum kein Signal gefunden werden konnte und das ^{119}Sn -NMR-Spektrum nur ein breites Singulett bei -172 ppm aufweist, aus dem keine Multiplizitäten hervor gehen. Nichtsdestotrotz kann die Annahme gemacht werden, dass in Lösung eine mögliche Interaktion der Kerne besteht, die zu der gefundenen Kopplung führt.

5.2.1.1 Versuche zur Reduktion des oxidativen Additionsproduktes **13**

Von der Autorin konnte nach bestem Wissen und Gewissen nur eine Verbindung gefunden werden, die eine Doppelbindung zwischen den Elementen Zinn und Silicium aufweist,^[290] jedoch keine, die zusätzlich ein höheres Homolog eines Vinylidens darstellt. Eine ebensolche Verbindung konnte bereits mit den Elementen Germanium und Silicium im Arbeitskreis WESEMANN isoliert werden.^[150] Analog zu dieser sollte probiert werden, die entsprechende Zinn-Silicium-Verbindung darzustellen. Hierfür wurde versucht, **13** mit verschiedenen Reduktionsmitteln zu reduzieren. Die Reduktionsversuche sind in Schema 40 schematisch dargestellt sowie in Tabelle 10 mit den NMR-spektroskopischen Auswertungen zusammengefasst. Es soll nur auf die vielversprechendste Reaktion genauer eingegangen werden.



Schema 40: Umsetzungen des oxidativen Additionsproduktes **13** mit verschiedenen Reduktionsmitteln.

Die Reduktion mit dem Magnesium(I)-Salz (sowohl mit einem, als auch mit zwei Äquivalenten) zeigt neben dem Eduktsignal von **13** und der Rückbildung von **I** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei ungefähr 54 ppm. Dieses könnte auf eine erfolgreiche Reduktion hin zu dem gewünschten Stannasilenylyden hindeuten, da das entsprechende $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Germaasilenylydens bei 56.1 ppm zu finden ist.^[150] Da

jedoch keine Kristalle erhalten werden konnten, kann über das entstandene Produkt nur spekuliert werden.

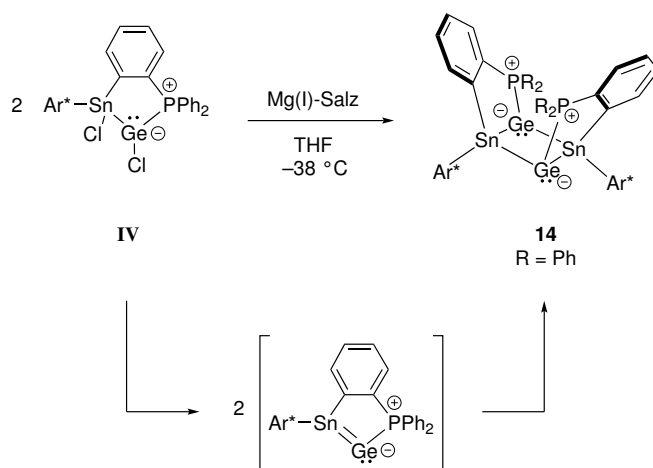
Tabelle 10: Durchgeführte Umsetzungen von **13** mit verschiedenen Reduktionsmitteln, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignales ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

Reduktionsmittel	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
Mg(I)-Salz	Benzol, RT & 8 °C	braun-rot, 13 + Rückbildung I + unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 55.2 (s) + weitere
	Toluol, -38 °C	13 + Rückbildung I + unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 53.9 (s), 12.0 (s), -5.0 (s) + weitere
Mg*	THF, RT	13 + Rückbildung I + unbekanntes Produkt; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -0.6 (s, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 196\text{ Hz}$, $J_{117\text{Sn}-31\text{P}} = 188\text{ Hz}$)
Na-Naphthalid	THF/Benzol, RT	orange, 13 + Rückbildung I + unbekanntes Produkt; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -0.6 (s, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 196\text{ Hz}$, $J_{117\text{Sn}-31\text{P}} = 188\text{ Hz}$)
CoCp ₂	Benzol, RT	rot-braun, 13 + unbekanntes Produkt; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -0.6 (s, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 196\text{ Hz}$, $J_{117\text{Sn}-31\text{P}} = 188\text{ Hz}$)
Mg-Anthracenid	THF/Benzol, RT	braun, Rückbildung I + unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 2.4 (br.), -1.6 (s), -5.4 (s)
	Benzol, RT	dunkelbraun, unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -6.1 (br.), -7.7(s),
KC ₈	THF, -38°C	dunkelrot, wird bei RT braun, unbekanntes Produkt; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -5.6 (br.)

5.2.2 Reduktion des Stannylgermylidens **IV**

KREBS konnte im Rahmen seiner Dissertation bereits das Stannylgermylid **IV** darstellen.^[3, 197] Nun sollte versucht werden, dieses zu reduzieren, um ein Stannagermavinyliden darstellen zu können. Ein solches konnte von der Autorin in der Literatur bisher nicht gefunden werden.

IV wurde zusammen mit dem Magnesium(I)-Salz eingewogen, auf -38 °C gekühlt und anschließend mit, ebenso auf -38 °C gekühltem, Tetrahydrofuran versetzt (Schema 41).



Schema 41: Darstellung des Dimers **14** durch Reduktion des Stannylgermylidens **IV** mittels Magnesium(I)-Salz sowie der hierzu vermutete Mechanismus über ein intermediär entstehendes Stannagermavinyliden.

Die zu Beginn gelbe Reaktionslösung verfärbt sich nach kurzer Zeit braun-rot. Nach der Aufarbeitung und anschließender Kristallisation kann **14** als braun-roter Feststoff in 39%iger Ausbeute erhalten werden.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, rote Einkristalle konnten bei -38 °C aus einer konzentrierten *n*-Hexanlösung erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur von **14** ist in Abbildung 17 gezeigt.

Die Molekülstruktur zeigt, dass bei der Reaktion nicht das gewünschte Stannagermavinyliden, sondern das Dimer **14** isoliert werden kann. Die Vermutung, dass dieses aus der Dimerisierung, beziehungsweise einer [2+2]-Cycloaddition, zweier zuvor entstandener Stannagermavinylidene gebildet wird (Schema 41), liegt jedoch nahe. Die Bindungslängen Sn1–Ge1 (2.6895 Å), Sn2–Ge2 (2.7003 Å), Sn1–Ge2 (2.6977 Å) und Sn2–Ge1 (2.7122 Å) sind etwas kürzer als die Sn–Ge-Bindung des Eduktes **IV** (2.7226 Å)^[3, 197] und noch deutlich länger als die der bisher einzig strukturell charakterisierten Zinn-Ger-

manium-Doppelbindung mit 2.5065 \AA .^[179] Weiter zeigt die Struktur verzerrt tetraedrisch koordinierte Zinn-Atome.^[8] Die Germanium-Atome sind trigonal-pyramidal umgeben, wobei die Winkel deutlich kleiner als die idealen Tetraederwinkel (109.5°)^[8] sind, was sich durch das freie Elektronenpaar an den Germanium-Atomen begründen lässt.

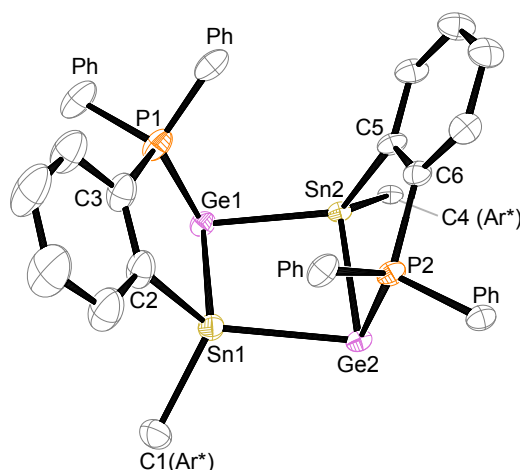
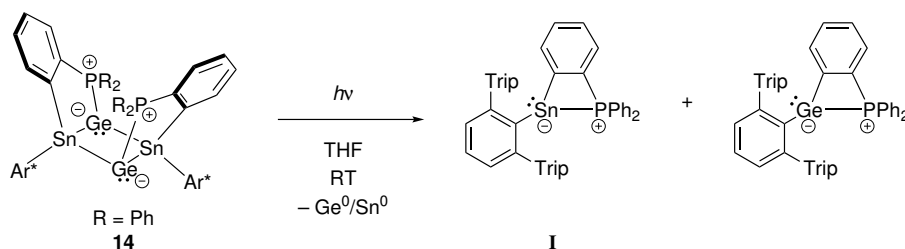


Abbildung 17: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Ge}]_2$ (**14**) in monokliner Raumgruppe C_2/c . Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, Phenylgruppen (Ph) und 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenylgruppen (Ar^*) sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Zusätzlich wurde stark fehlgeordnetes Lösemittel mittels PLATON/SQUEEZE^[208, 209] entfernt. Weiter kristallisiert **14** in der Elementarzelle mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen, von denen nur eines abgebildet ist. Die Angabe von Bindungslängen sowie -winkeln erfolgt nur für ein Molekül. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Sn1–C1 2.234(4), Sn1–Ge1 2.6895(5), Sn1–Ge2 2.6977(5), P1–Ge1 2.3724(11), Sn2–Ge2 2.7003(5), Sn2–Ge1 2.7122(5), Sn2–C4 2.224(5), P2–Ge2 2.3896(12), C2–Sn1–C1 109.20(14), C2–Sn1–Ge1 96.23(10), C1–Sn1–Ge1 118.92(9), C2–Sn1–Ge2 126.78(10), C1–Sn1–Ge2 107.94(10), Ge1–Sn1–Ge2 97.745(15), C5–Sn2–C4 104.39(19), C5–Sn2–Ge2 95.32(12), C4–Sn2–Ge2 121.48(13), C5–Sn2–Ge1 127.17(13), C4–Sn2–Ge1 111.77(13), Ge2–Sn2–Ge1 97.135(15), P1–Ge1–Sn1 85.77(3), P1–Ge1–Sn2 96.38(3), Sn1–Ge1–Sn2 79.757(13), P2–Ge2–Sn1 95.84(3), P2–Ge2–Sn2 86.02(3), Sn1–Ge2–Sn2 79.825(14).

NMR-Spektroskopie: Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei 53.6 ppm eine breite Resonanz und bei 52.3 ppm ein Singulett mit zwei Paaren an Zinn-Satelliten ($J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 289 \text{ Hz}$, $J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 92 \text{ Hz}$). Im Vergleich zum Edukt **IV** (44.0 ppm)^[3, 103] ist das Signal weiter im Tieffeld zu finden. Gleiches konnte bereits bei der Reduktion eines Germylgermylidens zum Digermavinyliden beobachtet werden.^[149] Die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen sind im Vergleich weiter im Hochfeld als breite Resonanz bei -168 ppm und als Dublett vom Dublett bei -204 ppm ($J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 92 \text{ Hz}$, $J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 294 \text{ Hz}$) zu finden (**IV**: 53 ppm).

Da reversible Cycloadditionen an Hauptgruppenelementen in der Literatur bereits bekannt sind,^[4,141,142,291] wurde eine Probe des Dimers **14** mittels Quecksilberdampf-lampe für 22 Stunden belichtet, um zu testen, ob eine lichtinduzierte, reversible Cycloaddition und damit die Isolierung des erhofften Stannagermavinylidens möglich ist. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der belichteten Probe zeigt neben geringen Mengen an Nebenprodukten die Rückbildung von **I** und ein weiteres Singulett bei -26.0 ppm. Dieses stimmt mit der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung des zu **I** analogen Germyliden-Phosphan-LEWIS-Paares überein (Schema 42).^[3,103] Weiter wird die These der Bildung des Germyliden-Phosphan-LEWIS-Paares durch das charakteristische Multipllett eines Protons der C_6H_4 -Einheit bei 5.88 ppm im ^1H -NMR-Spektrum unterstützt.^[3,103] Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale des Germyliden- und des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares stehen im Verhältnis 36:64 zueinander. Was als weiteres Produkt entsteht, kann bis dato nicht gesagt werden. Da sich nach längerer Zeit bei Raumtemperatur ein deutlicher Metallspiegel abscheidet, lässt sich jedoch vermuten, dass sich elementares Germanium beziehungsweise Zinn bildet. Schema 42 stellt die vermutete Reaktion schematisch dar.



Schema 42: Vermutete Reaktion des Dimers **14** in Lösung durch Belichten mittels Quecksilberdampflampe oder bei längerer Lagerung unter Lichteinfluss.

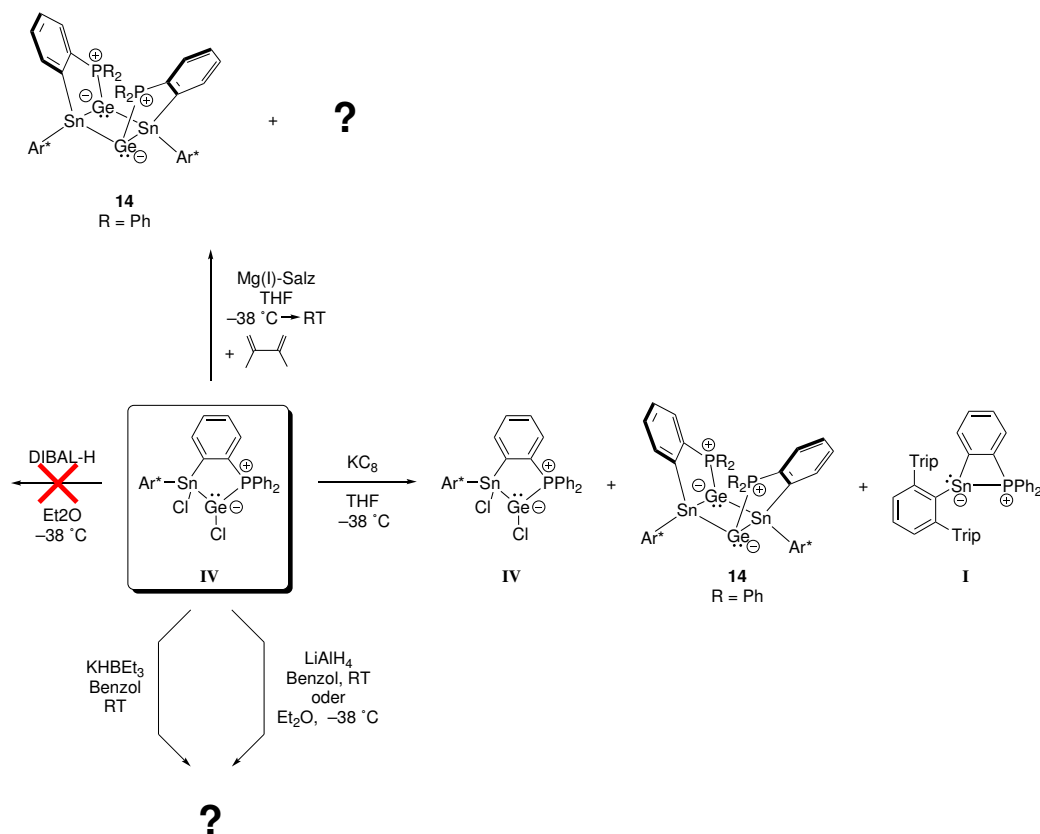
5.2.2.1 Weitere Reaktivitätsuntersuchungen des Stannylgermylidens **IV**

Das Stannylgermyliden **IV** wurde weiter untersucht und mit weiteren Reagenzien zur Reduktion, zum Nachweis der vermuteten Zwischenstufe, dem Stannagermavinyliden, sowie zur Halogenidsubstitution umgesetzt. Schema 43 stellt die durchgeführten Reaktionen schematisch dar.

Eine weitere Reduktion wurde mit Kaliumgraphit KC_8 durchgeführt. Hier kann ebenfalls die Bildung des Dimers **14** und in geringen Mengen die Rückbildung des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** beobachtet werden.

Um einen weiteren Beweis für die Bildung eines Stannagermavinylidens zu bringen, wurde **IV** mit dem Magnesium(I)-Salz zusammen mit Dimethylbutadien umgesetzt, um so das intermediär entstehende Produkt abfangen zu können. Die gewünschte Reaktion

konnte jedoch nicht verzeichnet werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist, neben mehreren nicht signifikanten Signalen das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Dimers **14** zu sehen.



Schema 43: Durchgeführte Umsetzungen des Stannylgermylidens **IV** mit Reagenzien zur Reduktion, zum Nachweis der vermuteten Zwischenstufe sowie zur Halogenidsubstitution.

Weiter wurde versucht, **IV** mit Hydrierungsreagenzien umzusetzen, um die Chloride gegen Hydride zu substituieren mit dem Ziel, anschließend (formal) Wasserstoff abspalten zu können. Mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H) konnte hierbei keine Reaktion verzeichnet werden. Mit Lithiumaluminiumhydrid und Triethylborhydrid sind jeweils unselektive Reaktionsverläufe mit einer Vielzahl an Signalen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu beobachten. Lediglich die Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid zeigt in den ^1H -NMR-Spektren Signale möglicherweise gebildeter Germanium-^[288,292,293] und/oder Zinnhydride.^[204–207] Über die tatsächliche Struktur der gebildeten Produkte kann jedoch keine Aussage getroffen werden.

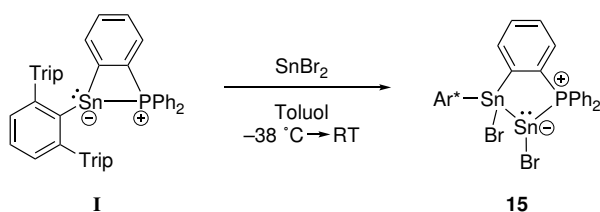
Die durchgeführten Reaktionen sowie die NMR-spektroskopischen Auswertungen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Weitere durchgeführte Umsetzungen des Stannylgermylidens **IV** mit Reduktionsmitteln sowie Versuche zum Abfangen der vermuteten Zwischenstufe und zur Halogenidsubstitution an **IV**, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignals ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
Mg(I)-Salz + Dimethylbutadien	THF, $-38\text{ }^\circ\text{C}$ – RT	dunkelbraun-rot, 14 + weitere
KC_8	THF, $-38\text{ }^\circ\text{C}$	braun-rot, IV + 14 + Rückbildung I farblos,
LiAlH_4	Et_2O , $-38\text{ }^\circ\text{C}$	unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 52.8 (d), –6.8 (s + Sat.), –10.5 (d) + weitere; ^1H -NMR [ppm]: 5.85 (d), 4.23 (d)
LiAlH_4	Benzol, RT	unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 13.6 (s), 5.3 (s), 0.8 (br.) –2.3 (s) + weitere; ^1H -NMR [ppm]: 6.2 – 4.2, mehrere breite Signale und Multipletts
KHBet_3	Benzol, RT	gelb, unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 0.3 (s), –0.9 (s), –3.7 (s), –18.0 (s) + weitere; ^1H -NMR [ppm]: keine signifikanten Signale
DIBAL-H	Et_2O , $-38\text{ }^\circ\text{C}$	keine Reaktion

5.2.3 Oxidative Addition von SnBr_2 an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I**

KREBS konnte im Rahmen seiner Dissertation bereits Zinndichlorid (SnCl_2) oxidativ an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** addieren (**V**).^[3,197] Die Synthese wurde innerhalb dieser Arbeit wiederholt, um Folgechemie durchführen zu können. Das Produkt konnte jedoch nicht sauber erhalten werden und das unbekannte Nebenprodukt ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: 17.1 ppm, Abbildung 19 oben) auch durch Kristallisation nicht entfernt werden. Aus diesem Grund wurde versucht, ob eine selektivere Synthese mit dem analogen Zinndibromid (SnBr_2) möglich ist. Hierfür wurde das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** zusammen mit Zinndibromid (SnBr_2) abgewogen, auf -38°C gekühlt, mit kaltem Toluol versetzt, bei -38°C gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Synthese ist in Schema 44 zu sehen. Nach der Aufarbeitung kann das Stannylstannyliden **15** als gelber Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten werden.



Schema 44: Darstellung des Produktes der oxidativen Addition $\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{SnBr}$ (**15**) durch Umsetzen des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit Zinndibromid (SnBr_2).

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, gelbe Einkristalle von **15** konnten bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Toluollösung durch langsames Evaporieren erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 18 zu sehen. Die Molekülstruktur des bromidsubstituierten Stannylstannylidens **15** ist analog zu der von **V**.^[3,197] Das Zinn(IV)-Atom (Sn1) ist tetraedrisch umgeben, wobei die Winkel vom idealen Tetraederwinkel (109.5°)^[8] abweichen. Das Zinn(II)-Atom (Sn2) ist durch das freie Elektronenpaar trigonal-pyramidal umgeben. Die $\text{Sn1}-\text{Sn2}$ -Bindungslänge (2.8820 \AA) liegt im Bereich bekannter Zinn-Zinn-Einfachbindungen.^[3,197,294-297]

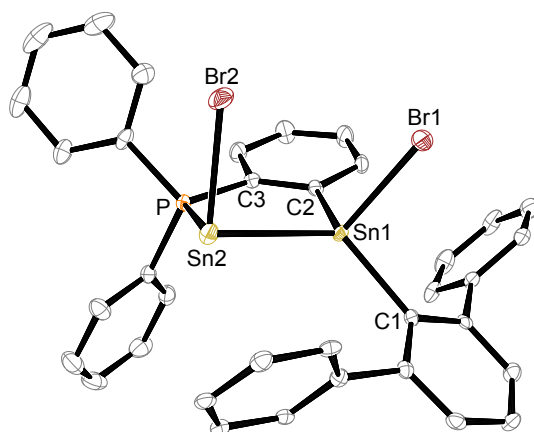


Abbildung 18: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{SnBr}$ (**15**) in orthorhombischer Raumgruppe $Pna2_1$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen und zwei Moleküle kokristallisiertes Toluol sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Sn2–Sn1 2.8820(3), Sn1–Br1 2.5350(5), Sn1–C1 2.190(4), P–Sn2 2.6988(9), Sn2–Br2 2.6204(5), Br2–Sn2–P1 92.63(2), Br2–Sn2–Sn1 91.678(13), P–Sn2–Sn1 76.60(2), C2–Sn1–C1 118.84(13), C2–Sn1–Br1 98.01(9), C1–Sn1–Br1 98.06(9), C2–Sn1–Sn2 102.73(10), C1–Sn1–Sn2 124.08(9), Br1–Sn1–Sn2 112.070(14).

NMR-Spektroskopie: Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 19 unten) zeigt ein Singulett bei 27.6 ppm, welches Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von $J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 1126$ Hz ($J_{^{117}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 1075$ Hz) besitzt. Diese spricht für eine $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}}$ -Kopplung.^[177] Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum lassen sich ein Singulett bei 122 ppm für das Zinn(IV)-Atom und ein durch die Kopplung zum Phosphor-Kern (Kernspin $I = 1/2$ ^[175]) entstehendes Dublett bei –254 ppm ($^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 1121$ Hz) für das Zinn(II)-Atom finden. Sowohl die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten liegen im ähnlichen Bereich wie die des chloridsubstituierten Stannylstannylidens **V**.^[3,197]

Abbildung 19 zeigt Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Stannylstannylidene **V** (oben) und **15** (unten) zum Vergleich der erzielten Reinheiten (**V**: 73 % *vs.* **15**: 96 %) der Verbindungen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **V** wurde hierfür von einer Lösung aus erhaltenen Kristallen aufgenommen, das von **15** von einer Lösung aus dem erhaltenen Rohprodukt. Da es sich bei **V** um Isomere (33.1 ppm, 34.1 ppm; Verhältnis in Lösung 85:15) handelt,^[3,197] wird davon ausgegangen, dass dies auch bei Verbindung **15** (27.6 ppm, 28.8 ppm, Verhältnis in Lösung 93:7) der Fall ist. Auffällig hierbei ist, dass die zu **V** analoge Bromidverbindung **15** weniger isomerisiert. Weiter sind bei 17.1 ppm beziehungsweise bei 17.7 ppm die Signale der unbekanntenen Nebenprodukte zu sehen. Hier wird deutlich, dass **15** in einer wesentlich höheren Reinheit erhalten werden kann. Es wurde

versucht, die Synthese von **V** durch Wahl anderer Lösemittel und Reaktionstemperaturen zu optimieren, was jedoch nicht gelungen ist. Eine weitere Möglichkeit ist, dass das verwendete Zinndichlorid verunreinigt war.

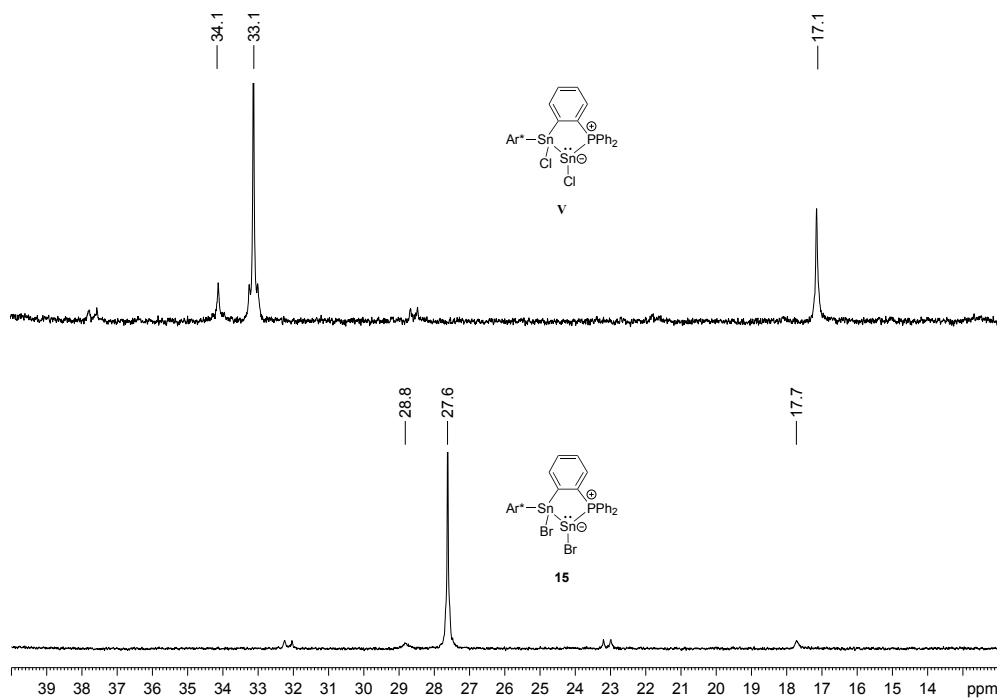
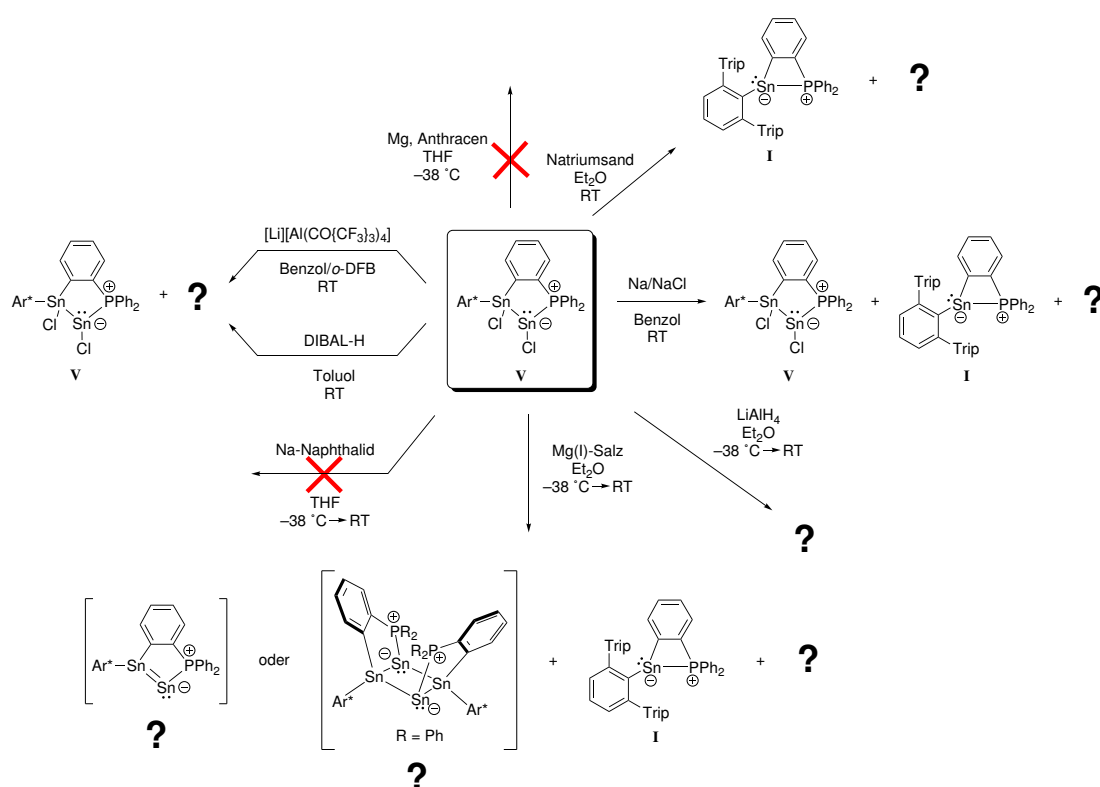


Abbildung 19: Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Stannylstannylidene **V** (oben) und **15** (unten) zum Vergleich der Reinheit. Für Verbindung **V** handelt es sich um ein NMR-Spektrum der Lösung erhaltener Kristalle, für **15** um ein NMR-Spektrum einer Lösung des Rohproduktes. Die Signale bei 17.1 ppm bzw. 17.7 ppm zeigen ein unbekanntes Nebenprodukt.

5.2.3.1 Reaktivitätsuntersuchungen der Stannylstannylidene **V** und **15**

Um ein zum Digermavinyliden von KREBS^[149] analoges Distannavinyliden darzustellen, wurde zunächst versucht, die Stannylstannylidene **V** und **15** mit verschiedenen Reduktionsmitteln zu reduzieren. Alle durchgeführten Reaktionen sind in den Schemata 45 und 46 dargestellt. Der Reaktionsverlauf wurde hauptsächlich mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie bewertet. Die Tabellen 12 und 13 fassen die durchgeführten Reaktionen sowie die NMR-spektroskopischen Ergebnisse zusammen. Aufgrund der unselektiv verlaufenden Reaktionen werden nicht alle Umsetzungen im Detail besprochen.

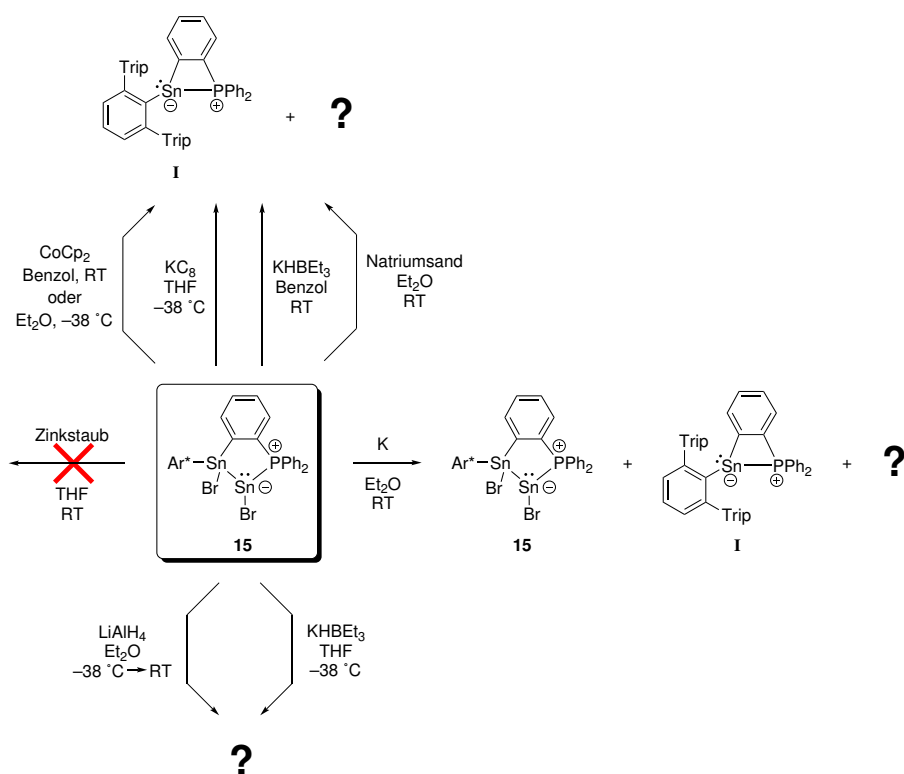


Schema 45: Umsetzungen des Stannylstannylidens **V** mit Reagenzien zur Reduktion, Halogenidsubstitution durch Hydride sowie zur Halogenidabstraktion.

Die vielversprechendste Reaktion erfolgte durch die Umsetzung des Stannylstannylidens **V** mit dem Magnesium(I)-Salz. Die Reaktionslösung färbte sich dunkelbraun. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum kann neben der hauptsächlich ablaufenden Rückbildung des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** ein weiteres, breites, intensives Signal bei 41.7 ppm beobachtet werden. Auch die ³¹P{¹H}-NMR-Signale des Dimers **14** (53.5 ppm) und das des Digermavinylidens (59.2 ppm)^[149] sind im Vergleich zu deren Edukten weiter ins Tieffeld verschoben. Möglich wäre demnach die Bildung eines zu **14** analogen Dimers

oder die Bildung des gewünschten Distannvinylidens, was jedoch aufgrund fehlender Kristalle bisher nicht geklärt werden konnte.

Da die Umsetzungen der Stannylstannylidene **V** und **15** mit Reduktionsmitteln nicht erfolgreich waren und keine selektiven Reaktionen beobachtet werden konnten, sollte versucht werden, die Chloride beziehungsweise Bromide der Verbindungen **V** und **15** gegen Hydride zu substituieren, um in einem weiteren Schritt entweder direkt oder indirekt Wasserstoff abspalten zu können und somit ein Distannvinyliden zu erhalten.



Schema 46: Umsetzungen des Stannylstannylidens **15** mit Reagenzien zur Reduktion und Halogenidsubstitution durch Hydride.

Von den Umsetzungen mit verschiedenen Hydrierungsmitteln stellt die Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid die selektivste dar. Es ist eine Braunfärbung der Suspension zu beobachten. Nach anschließender Filtration wird eine gelb-orange Lösung erhalten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt lediglich zwei Singulets, jeweils mit zwei Paar Zinn-Satelliten. Auch im ^1H -NMR-Spektrum sind vier Dubletts zu finden. Über ein entstandenes Produkt kann nur spekuliert werden, die NMR-Spektren deuten jedoch auf die Bildung von zwei Diastereomeren hin, bei denen die Wasserstoff-Atome einmal *cis* und einmal *trans* zueinander stehen. Weiter konnte beobachtet werden, dass sich der bei Dunkelheit und -38°C gelagerte Kristallisationsansatz nach vier Wochen rot färbt. Weitere Unter-

suchungen wurden bis dato jedoch nicht unternommen und es konnten keine Kristalle für eine weitergehende Charakterisierung erhalten werden. Möglich wäre eine Wasserstoffabspaltung, welche entweder zu dem gewünschten Distannavinyliden oder zu einer dimerisierten Spezies führt. Ein Beispiel hierfür konnte im Arbeitskreis WESEMANN bereits für das analoge, hydrierte Germylstannyliden gefunden werden.^[298] Auch in der Literatur lassen sich beispielsweise durch Wärme induzierte, reduktive Eliminierungen von Wasserstoff an Hauptgruppenelementen finden.^[299,300]

Tabelle 12: Durchgeführte Umsetzungen des Stannylstannylidens **V** mit Reduktionsmitteln sowie Versuche zur Halogenidsubstitution und -abstraktion, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignals ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
Natriumsand	Et_2O , RT	Rückbildung I + unbekannte Produkte
Na/NaCl	Benzol, RT	V + Rückbildung I + unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 28.9 (s), -0.3 (s), -0.8 (s) + weitere
Mg(I)-Salz	kalter Et_2O , langsam RT	Rückbildung I + unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 41.7 (s) + weitere
Mg-Anthracenid	THF, $-38\text{ }^\circ\text{C}$	keine Reaktion
Na-Naphthalid	THF, $-38\text{ }^\circ\text{C}$ – RT	keine Reaktion
LiAlH_4	Et_2O , $-38\text{ }^\circ\text{C}$ – RT	mehrere unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 36.9 (br.), 34.9 (d + Sat.), 5.0 (s + Sat.), -11.0 (d); ^1H -NMR [ppm]: 6.32 – 6.24 (m), 6.22 – 6.17 (m), 5.24 – 5.19 (m), 5.85 (br.), 5.70 (d), 5.08 – 5.02 (m)
DIBAL-H	Toluol, RT	V + mehrere unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 37.9 (br.), 28.0 (d), 24.5 (d), 13.4 (s); ^1H -NMR [ppm]: 5.68 – 5.62 (m), 5.54 – 5.43 (m)
$[\text{Li}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$	Benzol/ <i>o</i> -DFB, RT	V + unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 40.4 (br) + weitere

Tabelle 13: Durchgeführte Umsetzungen des Stannylstannylidens **15** mit Reduktionsmitteln sowie Versuche zur Halogenidsubstitution, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignals ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

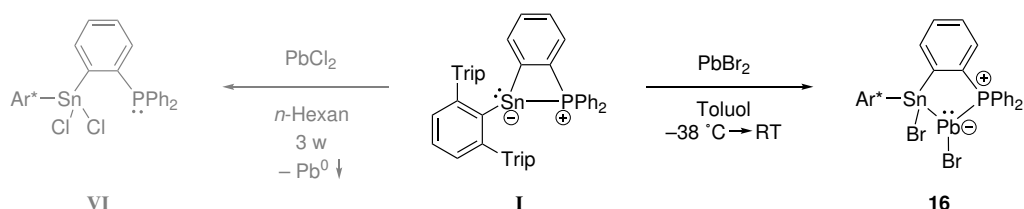
Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
Natriumsand	Et_2O , RT	Rückbildung I + unbekannte Produkte
K	Et_2O , RT	15 + Rückbildung I + unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -8.7 (d) + weitere
Zinkstaub	THF, RT	keine Reaktion
CoCp_2	Benzol, RT Et_2O , -38°C	Rückbildung I + unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -0.5 (s), -1.3 (s) + weitere
KC_8	THF, -38°C	Rückbildung I + unbekannte Produkte
KHBet_3	Benzol, RT	Rückbildung I ; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 33.4 (d), -3.1 (s + Sat.), -12.4 (d); ^1H -NMR [ppm]: $6.16 - 6.11$ (m), 5.66 (d)
	THF, -38°C	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 29.0 (s + Sat.), 15.6 (s), 13.4 (s + Sat.), -2.4 (s + Sat.); ^1H -NMR [ppm]: 8.57 (d), 7.74 (d), 7.61 (d)
LiAlH_4	Et_2O , $-38^\circ\text{C} - \text{RT}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 32.9 (s + Sat.), 31.1 (s + Sat.); ^1H -NMR [ppm]: 5.64 (d), 5.62 (d) 5.54 (d), 5.52 (d), 3.75 (d)

5.2.4 Oxidative Addition von PbBr_2 an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I**

Im Rahmen seiner Dissertation, ist es KREBS nicht gelungen, Bleidichlorid PbCl_2 erfolgreich oxidativ an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar zu addieren. Hierbei erfolgte eine Reduktion des Blei(II)-Atoms zu elementarem Blei und eine Oxidation des Zinn-Atoms von +II auf +IV (**VI**, Schema 47, links). Um die Reihe der oxidativen Additionen von Gruppe 14-Elementen an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** zu schließen, sollten im Rahmen dieser Arbeit nochmals neue Reaktionsbedingungen untersucht werden.

Hierfür wurde Bleidibromid (PbBr_2) verwendet und dieses zusammen mit **I** eingewogen, auf -38°C gekühlt, anschließend mit ebenfalls auf -38°C gekühltem Toluol ver-

setzt, zunächst bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt (Schema 47, rechts). Nach der Aufarbeitung kann **16** in 88%iger Ausbeute als schwerlöslicher, gelb-grüner Feststoff erhalten werden. Bei Lagerung über Nacht in Lösung bei Raumtemperatur ist eine Zersetzung zu elementarem Blei und einem unbekanntem Produkt zu beobachten. Gekühlt ist Verbindung **16** stabil.



Schema 47: Rechts: Darstellung des Produktes der oxidativen Addition $\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PbBr}$ (**16**) durch Umsetzen des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit Bleidibromid (PbBr_2). Links: Früherer Versuch zur oxidativen Addition von Bleidichlorid (PbCl_2) an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** durch KREBS und das dabei entstandene Oxidationsprodukt **VI**.^[3, 197]

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, gelbe Einkristalle von **16** konnten bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Toluollösung durch Eindiffundieren von *n*-Hexan erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 20 zu sehen.

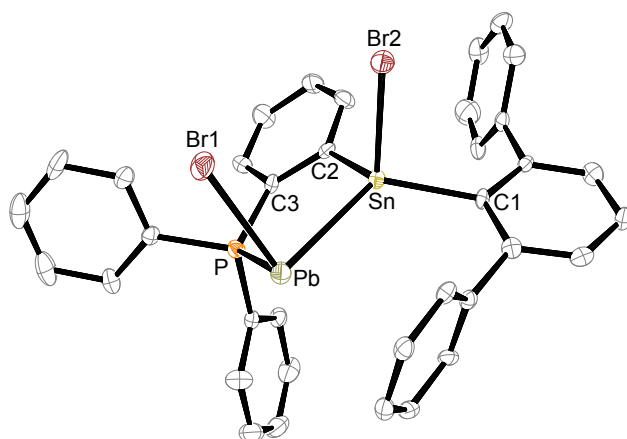


Abbildung 20: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PbBr}$ (**16**) in orthorhombischer Raumgruppe $Pna2_1$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen und ein kokristallisiertes Molekül Toluol sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Pb–Sn 2.9332(6), Pb–Br1 2.6989(11), Pb–P 2.802(2), Pb–Sn 2.9332(6), Sn–C1 2.177(8), Sn–Br2 2.5316(11), Br1–Pb–P 92.33(6), Br1–Pb–Sn 91.57(3), P–Pb–Sn 75.02(5), C2–Sn–C1 119.1(3), C2–Sn–Br2 97.6(2), C1–Sn–Br2 98.2(2), C2–Sn–Pb 104.3(2), C1–Sn–Pb 122.2(2), Br2–Sn–Pb 112.58(3).

Die Molekülstruktur des Stannylplumbylidens **16** lässt sich analog zu den Stannylstannylienen **15** und **V**^[3,197] betrachten. Während das Zinn-Atom verzerrt tetraedrisch koordiniert ist, ist das Blei-Atom durch das freie Elektronenpaar trigonal-pyramidal umgeben, was durch die spitzeren Winkel deutlich wird.^[8] Die Sn–Pb-Bindungslänge (2.9332 Å) liegt im Bereich bekannter Zinn-Blei-Einfachbindungen.^[301–303]

NMR-Spektroskopie: Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 48.0 ppm, welches Blei-Satelliten mit einer ¹J_{207Pb-31P}-Kopplungskonstante von 1282 Hz besitzt. Die Verschiebung der ³¹P{¹H}-NMR-Resonanz ist vergleichbar mit den analogen Zinnverbindungen **15** und **V**^[3,197] und die ¹J_{207Pb-31P}-Kopplungskonstante liegt im Bereich für bereits literaturbekannte ¹J_{207Pb-31P}-Kopplungskonstanten.^[304,305] Die ¹¹⁹Sn-NMR-Resonanz ist bei 888 ppm als Singulett, flankiert von Blei-Satelliten, zu finden (¹J_{207Pb-119Sn} = 17653 Hz). ¹J_{207Pb-119Sn}-Kopplungskonstanten in dieser Größe können auch in der Literatur gefunden werden.^[301,303] Die deutliche Tieffeldverschiebung der ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebung im Vergleich zum Stannylstannylieden **15** (122 ppm) lässt sich mit dem sogenannten SO-HALA-Effekt (aus dem Englischen: spin-orbit heavy-atom-effect on the light atom) erklären. Dieser beschreibt den Einfluss des Schweratoms (hier Blei) und dessen Spin-Bahn-Kopplungen auf den Zinn-Kern, welcher dadurch stark entschirmt wird, was sich in den deutlichen Tieffeldverschiebungen zeigt.^[306–308] Das Signal im ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum ist durch die Kopplung zum NMR-aktiven Phosphor-Kern (Kernspin $I = 1/2$ ^[175]) als Dublett (¹J_{207Pb-31P} = 1323 Hz) bei 1709 ppm zu sehen. Auch hier können vergleichbare ²⁰⁷Pb-NMR-Verschiebungen in der Literatur gefunden werden.^[129]

Einordnung in die Literatur: Generell lassen sich in der CCDC-Datenbank nach bestem Wissen und Gewissen der Autorin bis dato (Stand: 10.05.2023) nur acht strukturell charakterisierte Strukturen mit einer Zinn-Blei-Einfachbindung finden. Weiter konnte AUER im Rahmen seiner Dissertation zwei Strukturen (TbbSn{C₆H₄}PPh₂]₂PbX; X = H, Br; Tbb = 4-*tert*-Butyl-2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl) mit ähnlichem Strukturmotiv isolieren.^[309]

5.2.4.1 Reaktivitätsuntersuchungen des Stannylplumbylids **16**

Das Stannylplumbylid **16** wurde weiter auf seine Reaktivität untersucht. Die durchgeführten Reaktionen sind zusammen mit den jeweiligen Reaktionsbedingungen und den Beobachtungen in Tabelle 14 aufgelistet. Im Weiteren wird nur auf einzelne Reaktionen genauer eingegangen.

Tabelle 14: Durchgeführte Umsetzungen des Stannylplumbylids **16** mit Reduktionsmitteln sowie Versuche zur Halogenidsubstitution, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignales ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
Mg-Anthracenid	THF/Benzol, RT	braun, Rückbildung I + unbekannte Produkte; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 34.6 (s), 1.6 (s), - 5.4 (s) + weitere
Mg(I)-Salz	Et_2O , $-38\text{ }^\circ\text{C}$	braun, kein NMR gemessen
DIBAL-H	Toluol, $-38\text{ }^\circ\text{C}$	blassorange, Bleispiegel bei RT; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -1.6 (s) + weitere
	Et_2O , $-38\text{ }^\circ\text{C}$	neongrün, aufgrund der Empfindlichkeit kein NMR-Spektrum gemessen
KHB Et_3	Toluol, $-38\text{ }^\circ\text{C}$	grüne Lösung nach Filtration; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -1.4 (s + Sat.), -6.6 (s) + weitere; ^1H -NMR [ppm]: 8.75 (d), 8.61 (d), 5.44 (d)

Neben den Versuchen zur Reduktion wurde probiert, die Halogenide an **16** mittels Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H) gegen Hydride zu substituieren. Zunächst wurde die Reaktion bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol durchgeführt. Es kann eine Farbänderung hin zu einem Blassorange beobachtet werden, sowie laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein unselektiver Reaktionsverlauf. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt keine signifikanten Signale, welche für Zinn(IV)-^[204-207] oder Blei(II)-hydride^[309-312] sprechen würden. Bei Raumtemperatur kann im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei 4.55 ppm beobachtet werden, was auf das Entstehen elementaren Wasserstoffs hindeutet.^[234] Zusammen mit der Beobachtung des Bildens eines Bleispiegels, spricht dies für eine Zersetzung des Produktes, weshalb die Reaktion nochmals bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether durchgeführt wurde. Hierbei kann eine leuchtend grüne Färbung beobachtet werden. Aufgrund der Empfindlichkeit wurden

bisher keine weiteren NMR-spektroskopischen Untersuchungen unternommen. Kristalle konnten bis dato nicht erhalten werden. Die schnelle Zersetzung bei Raumtemperatur könnte für die Bildung eines niedervalenten Bleihydrides sprechen, da die wenigen bisher bekannten, niedervalenten Bleihydride sowohl eine extreme thermische Instabilität als auch Empfindlichkeit gegenüber Licht aufweisen.^[309–312]

Ein weiterer Versuch zur Halogenidsubstitution erfolgte mit Kaliumtriethylborhydrid (KHBET_3) in Toluol bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$. Es wird eine grüne Lösung erhalten, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein signifikantes Signal mit Satelliten bei -1.4 ppm zeigt. Weiter lässt sich im ^1H -NMR-Spektrum neben zwei kleineren Dubletts ein signifikantes Dublett bei 5.44 ppm beobachten, welches für das Signal eines Zinn(IV)-hydrides sprechen könnte.^[204–207] Im Gegensatz zu dem mit DIBAL-H entstandenen Produkt weist dieses hier keine Temperatur- oder Lichtempfindlichkeit auf, weshalb die Bildung eines niedervalenten Bleihydrides eher ausgeschlossen werden kann.^[309–312] Auch hier konnten bis dato keine Kristalle für eine Strukturaufklärung erhalten werden.

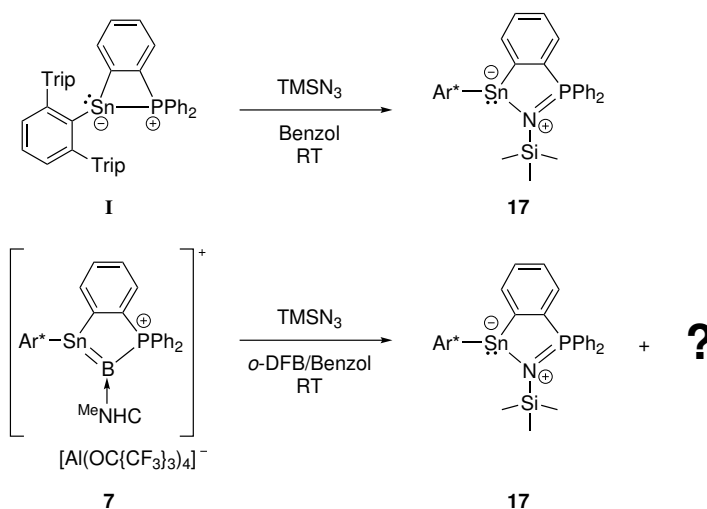
5.3 Zinn in Verbindungen mit Gruppe 15-Elementen

Die nachfolgenden Kapitel behandeln die Reaktivität des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paars **I** gegenüber Verbindungen des Stickstoffs und den schwereren Gruppe 15-Halogeniden. Weiter war es das Ziel, die zum Germaphosphen^[4,198] analogen Zinnverbindungen darzustellen und diese auf ihre Reaktivität zu überprüfen.

Ein Großteil des vorliegenden Kapitels wurde bereits in der Zeitschrift *Angewandte Chemie International Edition* (WILEY-VCH GmbH)^[1] publiziert, weshalb Inhalte sowie graphische Materialien in solcher oder in ähnlicher Form bereits dort verwendet wurden.^[1] Ebenso wurden Teile des Kapitels von CLEMENS WENZEL im Rahmen seiner Bachelorarbeit behandelt und sind dort so oder in ähnlicher Weise beschrieben.^[6]

5.3.1 Reaktion des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit Trimethylsilylazid

Wie bereits in Kapitel 5.1.5.2 (*Weitere Reaktivitätsuntersuchungen des Stannaborens 7*) erwähnt, konnte **17** als Produkt bei der Umsetzung des Stannaborens **7** mit Trimethylsilylazid ($\text{TMS}-\text{N}_3$) beobachtet werden (Schema 48, unten). Da sich die hierbei erhaltenen Kristalle nicht für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten, wurde das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** mit Trimethylsilylazid umgesetzt (Schema 48, oben). Hierbei ist eine Farbänderung der Reaktionslösung von Orange zu Gelb zu beobachten.



Schema 48: Darstellung von $\text{Ar}^*\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{NSiMe}_3$ (**17**) über eine Reaktion des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** (oben) oder des Stannaborens **7** (unten) mit Trimethylsilylazid ($\text{TMS}-\text{N}_3$). Bei zweiterer Reaktion entsteht ein weiteres Produkt (?), welches bis dato nicht identifiziert werden konnte.

Für die Synthese über das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** (Schema 48, oben) kann **17** nach der Aufarbeitung und anschließender Kristallisation in 30%iger Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden. Für den anderen Syntheseweg wurde keine Ausbeute bestimmt.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, gelbe Einkristalle von **17** konnten bei -38 °C aus einer konzentrierten Toluollösung durch Überschichten mit *n*-Pentan erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 21 gezeigt.

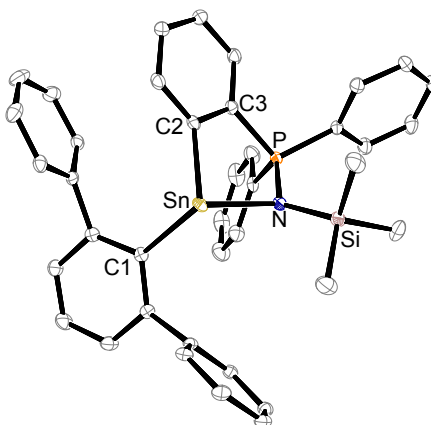


Abbildung 21: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{NSiMe}_3$ (**17**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome und *iso*-Propylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Sn–C1 2.2822(19), Sn–N 2.3410(16), N–P 1.6052(16), N–Si 1.7586(17), C2–Sn–C1 103.58(7), C2–Sn–N 80.60(6), C1–Sn–N 105.61(6), P–N–Si 125.51(10), P–N–Sn 110.90(8), Si–N–Sn 110.43(8).

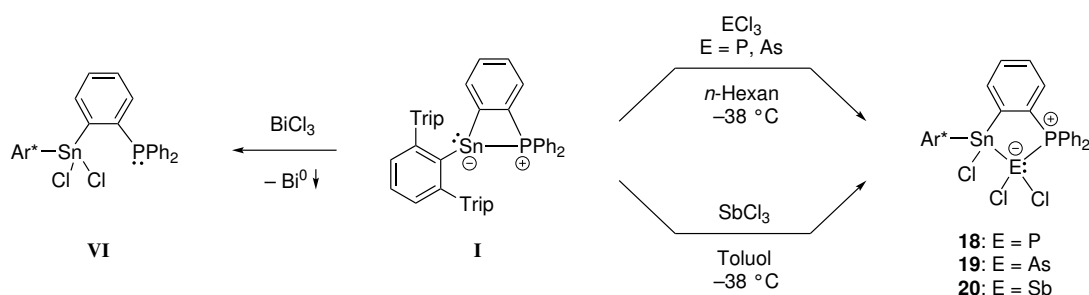
Die Molekülstruktur von **17** zeigt das Produkt einer STAUDINGER-ähnlichen Reaktion.^[271, 272] Gleiches konnte KREBS bereits im Rahmen seiner Dissertation bei der Umsetzung von **I** mit Adamantylazid beobachten.^[3, 104] Weiter konnte das zu **17** analoge Germaniumprodukt bereits isoliert werden.^[270] Die Struktur von **17** weist zu den bereits erwähnten, bekannten Strukturen ein identisches Strukturmotiv auf. Die Sn–N-Bindungslänge liegt mit 2.3410 Å im Bereich bekannter Einfachbindungslängen zwischen Zinn und Stickstoff.^[3, 104, 313, 314] Weiter lässt sich auch die N–P-Bindungslänge (1.6052 Å) mit der analogen adamantylsubstituierten Struktur von KREBS,^[3, 104] der analogen Germaniumstruktur^[270] sowie bekannten Doppelbindungen zwischen Phosphor und Stickstoff vergleichen.^[315–319] Während das Stickstoff-Atom eine nahezu trigonal-planare Umgebung zeigt (Winkelsumme 347°), ist das Zinn-Atom trigonal-pyramidal umgeben, was bereits bei der analogen Adamantylstruktur^[3, 104] festgestellt werden konnte und ein Indiz auf das, sich am Zinn-Atom befindende, freie Elektronenpaar ist.

NMR-Spektroskopie: Wie auch bei der Verbindung von KREBS, weist **17** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zum Edukt **I** (-41.5 ppm)^[3,104] ein weiter ins Tieffeld verschobenes Singulett mit Zinn-Satelliten bei 40.9 ppm auf ($^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 120\text{ Hz}$). Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ist bei 329 ppm als Dublett ($^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 119\text{ Hz}$) zu finden und liegt damit im ähnlichen Bereich wie das adamantylsubstituierte Analogon von KREBS.^[3,104] Weiter spricht dies für die trivalente Koordinationssphäre am Zinn-Atom.^[178]

5.3.2 Oxidative Addition von PCl_3 , AsCl_3 und SbCl_3 an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I**

Die Gruppe 15-Halogenide ECl_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) konnten bereits erfolgreich mit dem Germyliden-Phosphan-LEWIS-Paar umgesetzt werden.^[4,198,199] Gleiches sollte nun mit dem Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** versucht werden.

Hierfür wurde **I** bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ mit den entsprechenden Elementhalogeniden ECl_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) versetzt (Schema 49, rechts), wobei sich die zu Beginn orangen Lösungen/Suspensionen entfärbten.



Schema 49: Rechts: Darstellung der Produkte der oxidativen Addition $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{ECl}_2$ (**18**: $\text{E} = \text{P}$; **19**: $\text{E} = \text{As}$; **20**: $\text{E} = \text{Sb}$) durch Umsetzen des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit den entsprechenden Gruppe 15-Halogeniden ECl_3 . Links: Umsetzung des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit Bismuttrichlorid (BiCl_3) unter Bildung des Oxidationsproduktes **VI** und elementarem Bismuts (Bi^0).

Nach der Aufarbeitung können die Produkte **18** (Rohprodukt), **19** (quantitative Ausbeute) und **20** (85%ige Ausbeute) als farblose bis beigefarbene Feststoffe erhalten werden.

Die Reaktion zu $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PCl}_2$ (**18**) verläuft unter der Bildung von bisher unbekanntem Nebenprodukten. Eine Aufreinigung oder Kristallisation des Produktes **18** ist bis dato nicht gelungen, weshalb das Rohprodukt ohne weitere Aufreinigung für Folgesynthesen eingesetzt wurde. Als Alternative wurde versucht Phosphortribromid

(PBr₃) oxidativ zu addieren, jedoch zeigte auch diese Synthese eine Vielzahl unbekannter Nebenprodukte, weshalb die Synthese nicht weiter verfolgt wurde.

Die Reaktion zu Ar*SnCl[(C₆H₄)PPh₂]AsCl₂ (**19**) verläuft selektiv, jedoch ist bei Raumtemperatur in Lösung eine schnelle Zersetzung von **19** zum Arsen-Stannat-Komplex **21** zu erkennen, worauf später in Schema 50 genauer eingegangen wird. Aus diesem Grund wurde **19** stets bei –38 °C gehandhabt. Eine Kristallisation sowie NMR-Charakterisierung bei tiefen Temperaturen war aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit in der Kälte bis dato nicht möglich.

Wird Ar*SnCl[(C₆H₄)PPh₂]SbCl₂ (**20**) bei Raumtemperatur aufgearbeitet, indem das Lösemittel direkt unter vermindertem Druck entfernt wird, anstatt das Produkt zu fällen, entsteht eine braune, hochviskose Masse, welche durch mehrmaliges Coevaporieren mit *n*-Pentan zu einem beigen Feststoff wird. Die NMR-Spektren der hochviskosen Masse zeigen dennoch das saubere Produkt **20**, weshalb sich diese Beobachtung auf Lösemittel-effekte, hervorgerufen durch die vor dem Coevaporieren im Produkt verbleibenden Reste an Toluol, zurückführen lässt.

Weiter wurde das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** sowohl bei Raumtemperatur als auch bei –38 °C mit Bismuttrichlorid (BiCl₃) umgesetzt. Bei dem Verwenden von unpolaren Lösemitteln wie *n*-Hexan konnte keine Reaktion beobachtet werden. In polaren Lösemitteln wie Toluol war eine Farbänderung der zu Beginn orangen Lösung hin zu Rot über Lila zu beobachten, danach fällt schwarzer Feststoff aus und es bleibt eine farblose Lösung zurück. Aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass es sich bei der farblosen Lösung um das Oxidationsprodukt **VI** handelt. Der schwarze Feststoff müsste demnach elementares Bismut (Bi⁰) sein.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, farblose Einkristalle von **20** konnten durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Toluollösung bei –38 °C erhalten werden. Abbildung 22 zeigt die erhaltene Molekülstruktur von **20**, welche eine analoge Struktur zu den entsprechenden Germaniumverbindungen aus der Arbeitsgruppe WESEMANN aufweist.^[198] Die Cl1–Sn–Cl3- (168.03 °) und Cl2–Sb–Cl3-Einheiten (163.12 °) sind nahezu linear. Das Cl3-Atom ist hierbei über die Zinn-Antimon-Bindung geneigt. Zudem sind die Bindungslängen Sb–Cl2 (2.5126 Å) und Sb–Cl3 (2.7294 Å) sowie Sn–Cl1 (2.4079 Å) und Sn–Cl3 (2.8796 Å) jeweils unterschiedlich lang. Ein solches Strukturmotiv für Antimon wurde bereits von BURFORD als „seesaw“-Geometrie beschrieben.^[320] In dessen Struktur sowie in der Struktur der analogen Germaniumverbindung von RAISER^[4,198] liegen die Sb–Cl-Bindungslängen sowie Cl–Sb–Cl-Bindungswinkel in ähnlichen Bereichen.^[198,320] Weiter ist durch die Win-

kel um das Antimon-Atom das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares ersichtlich.^[320] Auch die Zinn-Chlor-Bindungen liegen im Bereich literaturbekannter Bindungslängen.^[321,322] Im Allgemeinen lassen die langen Sn–Cl- und Sb–Cl-Bindungslängen auf einen ionischen Charakter schließen.^[198] Die Sn–Sb-Bindungslänge liegt mit 2.7683 Å im bekannten Bereich, ist jedoch die kürzeste, die nach bestem Wissen und Gewissen der Autorin, gefunden werden konnte.^[323,324]

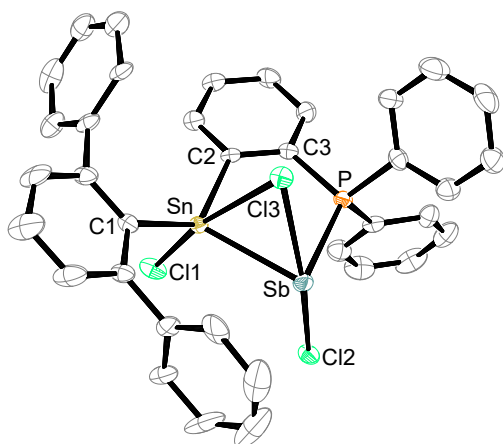
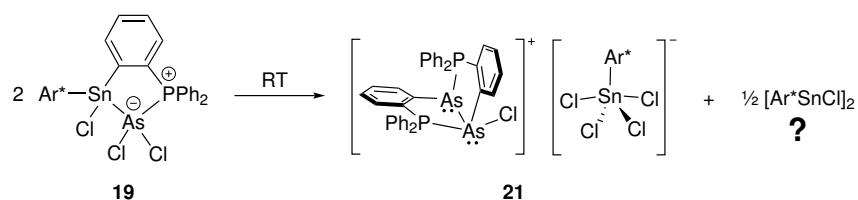


Abbildung 22: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{SbCl}_2$ (**20**) in monokliner Raumgruppe $C2/c$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome und *iso*-Propylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Zusätzlich wurde stark fehlgeordnetes Lösemittel mittels PLATON/SQUEEZE^[208,209] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Cl1–Sn 2.4079(12), P–Sb 2.5828(12), C1–Sn 2.159(4), Sb–Cl2 2.5126(12), Sb–Cl3 2.7294(12), Sb–Sn 2.7683(5), Sn–Cl3 2.8796(12), Cl2–Sb–P 94.36(4), Cl2–Sb–Cl3 163.12(4), P–Sb–Cl3 74.13(4), Cl2–Sb–Sn 103.55(3), P–Sb–Sn 81.75(3), Cl3–Sb–Sn 63.17(3), C2–Sn–C1 128.75(17), C2–Sn–Cl1 93.44(12), C1–Sn–Cl1 103.20(12), C2–Sn–Sb 101.00(12), C1–Sn–Sb 116.25(13), Cl1–Sn–Sb 111.64(4), C2–Sn–Cl3 83.94(12), C1–Sn–Cl3 87.41(12), Cl1–Sn–Cl3 168.03(4), Sb–Sn–Cl3 57.76(3).

NMR-Spektroskopie: Die NMR-spektroskopischen Daten von **20** zeigen keine Auffälligkeiten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 43.8 ppm (Satelliten, $J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 28.6$ Hz), welches im gleichen Bereich wie die analoge Germaniumverbindung liegt.^[198] Das ^{119}Sn -NMR-Signal ist als Singulett bei –101 ppm zu finden.

Für $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PCl}_2$ (**18**) können im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei 59.9 ppm (SnPP , $^1J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}} = 482$ Hz) und –75.7 ppm (Satelliten, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 750$ Hz, SnPP , $^1J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}} = 483$ Hz) gefunden werden, wobei zusätzlich ein zweites Paar Dubletts auf ein Isomergemisch hindeutet. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung für $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{AsCl}_2$ (**19**) ist als Singulett bei 58.0 ppm (Satelliten, $J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 39.3$ Hz) zu finden. Auch hier liegen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen jeweils im ähnlichen Bereich zur analogen Germaniumverbindung.^[198]

Wie bereits erwähnt, reagiert **19** in Lösung bei Raumtemperatur zu einem Arsen-Stannat-Komplex (**21**) weiter (Schema 50).



Schema 50: Weiterreaktion von **19** zu $[\text{Ar}^*\text{SnCl}_4][(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{AsAsCl}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ (**21**) und dem Stannyliden $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$.^[62]

Wird das Produkt der oxidativen Addition **19** bei Raumtemperatur gelagert, ist schon nach wenigen Minuten sowohl im ^1H -NMR- als auch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die selektive Bildung eines neuen Produktes zu erkennen. Aus der röntgendiffraktometrischen Analyse erhaltener, farbloser Kristalle geht die Struktur von **21** hervor. Neben den farblosen Kristallen bildet sich ein braun-oranger Feststoff, der nicht näher NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Dieser lässt jedoch, in Anbetracht der Stöchiometrie, darauf schließen, dass sich neben **21** ein halbes Äquivalent des Stannylidens $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2$ bildet.^[62] Dies scheint auch plausibel, da die Arsen-Atome formal oxidiert und das Zinn-Atom reduziert wird. Der farblose Feststoff von **21** bildet sich sehr schnell, fällt bereits nach kurzer Zeit aus und konnte weder mit unpolaren noch mit polaren Lösemitteln wie Tetrahydrofuran oder *o*-Difluorbenzol wieder in Lösung gebracht werden.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, farblose Einkristalle von **21** konnten bei Raumtemperatur aus einer Toluollösung erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 23 zu sehen und zeigt das Produkt einer Weiterreaktion von **19** zum Arsen-Stannat-Komplex **21**, bei der zwei Moleküle des oxidativen Additionsproduktes **19** miteinander reagieren. Hierbei kommt es zur Abspaltung eines Stannat-Fragmentes und der Ausbildung von As–As- und As–C-Bindungen. Die As1–As2- (2.4323 Å), As1–C3- (1.9685 Å) und As2–C1-Bindungen (1.9681 Å) liegen im Bereich für entsprechende literaturbekannte Einfachbindungen.^[300,325–328] Die As1–P2- (2.4687 Å) und As2–P1- Bindungen (2.3770 Å) sind unterschiedlich lang, was möglicherweise mit der unterschiedlichen Koordinationszahl sowie den unterschiedlichen Koordinationspartnern der Arsen-Atome zusammen hängt. Dennoch liegen beide Bindungslängen in dem dafür bekannten Bereich.^[300,329–332] Die aus As1–As2–C1–C2–P2 und As1–As2–C3–C3–P1 aufgespannten Ebenen stehen in einem Winkel von nahezu 90° zueinander. Begründet könnte dies mit den noch an den Arsen-Atomen vorhandenen freien Elektronenpaaren werden. Das Zinn-Atom ist durch die fünf Koordinationspartner trigonal-bipyramidal umgeben.

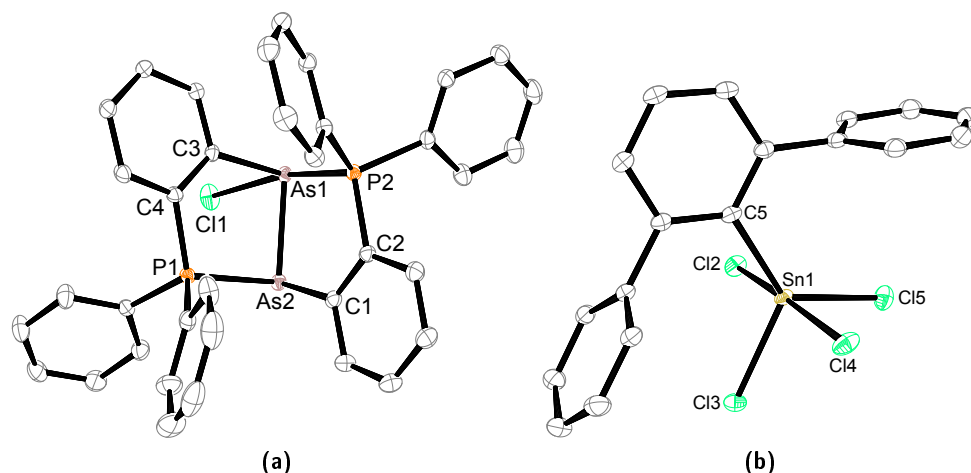


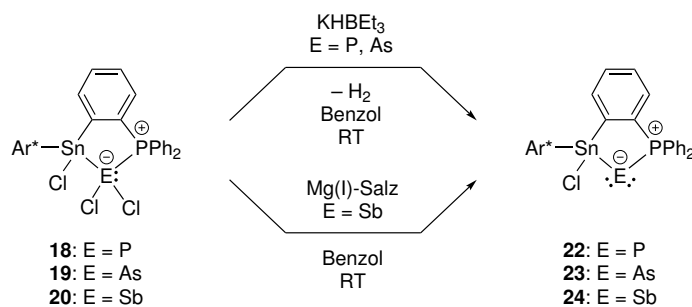
Abbildung 23: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Arsen-Stannat-Komplexes $[\text{Ar}^*\text{SnCl}_4][(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{AsAsCl}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)]$ (**21**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen und drei kokristallisierte Moleküle Toluol sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: As2–C1 1.9681(15), As2–P1 2.3770(4), As2–As1 2.4323(2), As1–C3 1.9685(14), As1–P2 2.4687(4), Sn–C5 2.1545(14), Sn–Cl2 2.3549(4), Sn–Cl4 2.3667(4), Sn–Cl3 2.4452(4), Sn1–Cl5 2.4884(4), As1–Cl1 2.715, C5–Sn–Cl2 122.01(4), C5–Sn–Cl4 130.02(4), Cl2–Sn–Cl4 107.785(15), C5–Sn–Cl3 96.18(4), Cl2–Sn–Cl3 88.637(14), Cl4–Sn–Cl3 88.555(14), C5–Sn–Cl5 90.36(4), Cl2–Sn–Cl5 88.039(14), Cl4–Sn–Cl5 87.087(14), Cl3–Sn–Cl5 173.449(13), C1–As2–P1 94.72(4), C1–As2–As1 100.43(4), P1–As2–As1 90.383(11), C3–As1–As2 98.18(4), C3–As1–P2 92.83(4), As2–As1–P2 88.484(10), P2–As1–Cl1 168.63, As2–As1–Cl1 80.86, C3–As1–Cl1 84.84. Daten die das Cl1-Atom enthalten wurden mithilfe des Programms ORTEP-3 (Ver.2013.1)^[333] ermittelt.

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der extremen Schwerlöslichkeit konnten keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden.

5.3.3 Reduktion der oxidativen Additionsprodukte **18**, **19** und **20**

Mit dem Ziel der Darstellung der zum Germaphosphen analogen Pnictastannene wurde, in Anlehnung an die Arbeit von RAISER, versucht die Produkte der oxidativen Additionen **18**, **19** und **20** zu reduzieren.^[4,198]

Für **18** und **19** ist dies durch das Umsetzen mit Kaliumtriethylborhydrid (KHBET₃) gelungen. Die Reaktion zeigt neben der Farbänderung der Reaktionslösung von Farblos zu Gelb eine starke Gasbildung. Diese spricht dafür, dass zwei Chloride durch Hydride substituiert werden, wobei diese direkt als elementarer Wasserstoff wieder abgespalten und das Stannylphosphiniden **22** beziehungsweise das Stannylarsiniden **23** gebildet werden. **20** konnte durch das Umsetzen mit dem Magnesium(I)-Salz erfolgreich zum Stannylstibiniden **24** reduziert werden. Die Reaktionslösung zeigt hierbei eine Farbänderung hin zu Orange. Schema 51 fasst die Reduktionen zusammen.

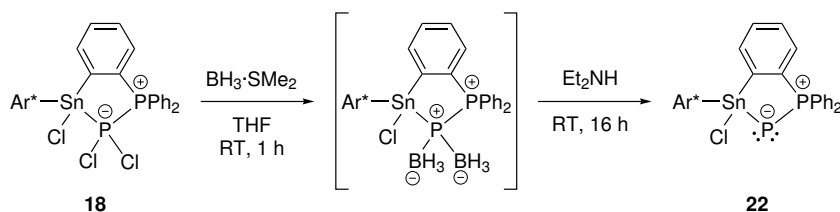


Schema 51: Darstellung der Stannylpnictinidene $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{E}$ (**22**: E = P; **23**: E = As; **24**: E = Sb) durch Umsetzen der oxidativen Additionsprodukte **18** und **19** mit Kaliumtriethylborhydrid (KHBET₃) sowie **20** mit dem Magnesium(I)-Salz ($[(^{\text{Mes}}\text{NacNac})\text{Mg}]_2 = [(\text{HC}\{\text{MeCNMes}\}_2)\text{Mg}]_2$,^[201-203] Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl).

Nach der Aufarbeitung und anschließender Kristallisation kann das Stannylphosphiniden **22** in 58%iger Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden. Für die weiteren Synthesen wurde jedoch meist auf eine Kristallisation verzichtet und das Rohprodukt weiter verwendet. Das Stannylarsiniden **23** wird ebenfalls als gelber Feststoff erhalten. Da sich die Kristallisation bis dato hier als sehr schwierig erwiesen hatte, wurde auch hier das Rohprodukt direkt weiter umgesetzt. Das Stannylstibiniden **24** wird nach Aufarbeitung und anschließender Kristallisation in einer 46%igen Ausbeute als orange-roter Feststoff erhalten. Eine Kristallisation ist hier unerlässlich, da bisher kein anderer Weg gefunden wurde, um die bei der Reaktion entstehenden Magnesiumsalze zu entfernen.

Eine Umsetzung von $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PCl}_2$ (**18**) mit Natriumsand, analog zu RAISER,^[198] war nicht erfolgreich und führte neben einer unvollständigen Reaktion zur Rückbildung des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I**. Ebenso wurden bei Umsetzun-

gen von **18** mit Natrium auf Natriumchlorid (Na/NaCl), *in situ* hergestelltem Magnesiumanthracenid oder Lithiumtriethylborhydrid (LiHBEt₃) die Rückbildung von **I** sowie undefinierte Reaktionen beobachtet. Die Reaktion von **18** mit Kaliumhydrid (KH) zeigt auch die Bildung des gewünschten Stannylphosphinids **22**, jedoch neben sehr vielen weiteren Nebenprodukten. Eine weitere erfolgreiche Methode zur Darstellung des Stannylphosphinids **22** konnte jedoch, analog zu einer Synthese aus der Gruppe um KILIAN, durch das Umsetzen von Ar^{*}SnCl[(C₆H₄)PPh₂]PCl₂ (**18**) mit dem Boran-Dimethylsulfid-Addukt (BH₃·SMe₂) und anschließender Abspaltung dessen mittels Diethylamin (Et₂NH) erlangt werden (Schema 52).^[334]



Schema 52: Alternative Syntheseroute zur Darstellung von Ar^{*}SnCl[(C₆H₄)PPh₂]P (**22**) durch Umsetzen von **18** mit dem Boran-Dimethylsulfid-Addukt (BH₃·SMe₂) und anschließender Abspaltung des Borans mittels Diethylamin (Et₂NH) als LEWIS-Säure-Base-Addukt.

Nach der Aufarbeitung kann ein gelber Feststoff isoliert werden. Über diese Syntheseroute konnten jedoch keine Einkristalle des Stannylphosphinids erhalten werden. Die ³¹P{¹H}-NMR-Daten stimmen jedoch mit dem Stannylphosphiniden **22** aus Schema 51 überein. Im weiteren Verlauf wurde die in Schema 51 gezeigte Syntheseroute zur Darstellung von **22** verwendet.

Umsetzungen von Ar^{*}SnCl[(C₆H₄)PPh₂]SbCl₂ (**20**) mit Natrium, Kalium, Kaliumgraphit (KC₈) und Kaliumtriethylborhydrid (KBHEt₃) führen auch zur Bildung des Stannylstibinids **24**, jedoch verlaufen die Reaktionen unvollständig und teils unter Bildung weiterer, unbekannter Nebenprodukte, weshalb die in Schema 51 gezeigte Syntheseroute bevorzugt wurde. Die Reaktion mit Lithiumtriethylborhydrid (LiHBEt₃) verläuft unvollständig und führt zur Rückbildung von **I** und einem unbekanntem Produkt.

Kristallstrukturanalyse: Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Stannylphosphinids **22** konnten bei −38 °C aus einer verdünnten *n*-Pentanlösung und für das Stannylstibiniden **24** bei −38 °C aus einer konzentrierten, mit wenigen Tropfen Benzol versetzten, *n*-Pentanlösung erhalten werden. Die Kristalle des Stannylarsinids **23** konnten ebenfalls bei −38 °C aus einem *n*-Pentan-Benzol-Gemisch erhalten werden, eigneten sich aber nur bedingt für die Röntgenstrukturanalyse. Die Molekülstrukturen von **22** und **24** sowie der Konnektivitätsbeweis für **23** sind in Abbildung 24 zu sehen.

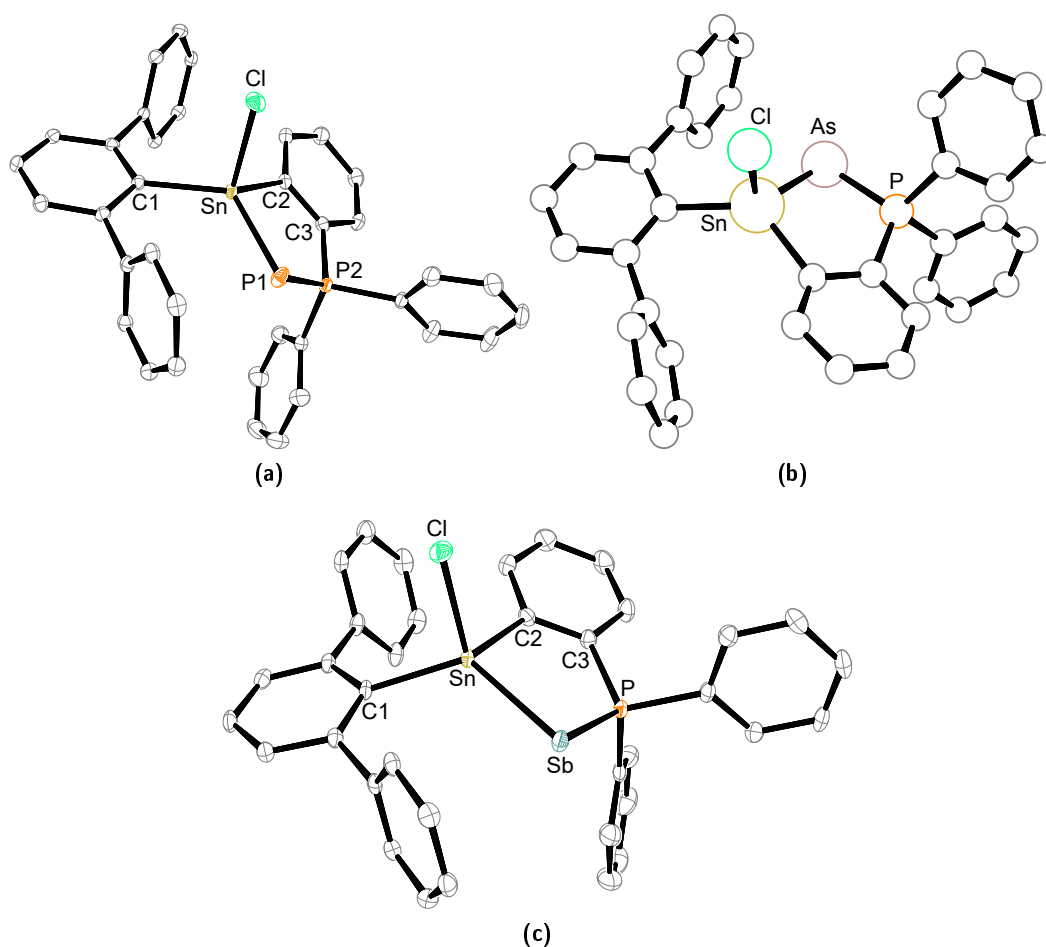


Abbildung 24: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{E}$ (**22**: $\text{E} = \text{P}$ (a); **24**: $\text{E} = \text{Sb}$ (c)) jeweils in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen und ein kokristallisiertes Molekül *n*-Pentan (im Falle von **24**) beziehungsweise zwei kokristallisierte Moleküle *n*-Pentan (im Falle von **22**) sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Weiter kristallisiert **22** in der Elementarzelle mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen, von denen nur eines abgebildet ist. Die Angabe von Bindungslängen sowie -winkeln erfolgt nur für ein Molekül. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **22** (a): Sn–C1 2.1621(16), Sn–Cl 2.3914(4), Sn–P1 2.4356(5), P1–P2 2.0979(6), C2–Sn–C1 124.85(6), C2–Sn–Cl 100.52(4), C1–Sn–Cl 98.75(4), C2–Sn–P 98.86(5), C1–Sn–P1 121.53(4), Cl–Sn–P1 110.159(17), P2–P1–Sn 89.69(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **24** (c): Sb–P 2.4894(6), Sb–Sn 2.7141(2), Sn–C1 2.176(2), Sn–Cl 2.4120(7), P–Sb–Sn 81.982(16), C2–Sn–C1 125.42(9), C2–Sn–Cl 96.68(7), C1–Sn–Cl 96.28(7), C2–Sn–Sb 100.34(7), C1–Sn–Sb 120.52(6), Cl–Sn–Sb 115.592(17). PLUTO-Darstellung des Konnektivitätsbeweises von $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{As}$ (**23**, b) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Alle *iso*-Propylgruppen und vier kokristallisierte Moleküle Benzol sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Da die Messparameter zu schlecht waren, wurden keine Wasserstoff-Atome angerechnet. Des Weiteren wird aus diesem Grund auf eine Darstellung mit Ellipsoiden sowie auf die Angabe und Diskussion von Strukturparametern verzichtet.

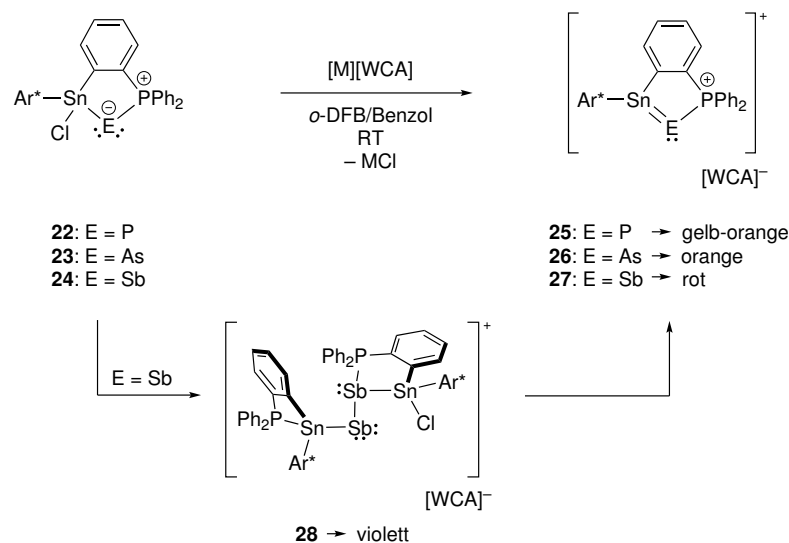
Die Molekülstrukturen der Stannylpnictinidene **22**, **23** und **24** weisen zu den jeweiligen Germaniumverbindungen analoge Strukturen auf.^[4,198] Die Sb–Sn-Bindung ist im Vergleich zum Edukt **20** (2.7683 Å) kürzer und liegt damit noch weiter unterhalb der bis dato bekannten Zinn-Antimon-Bindungslängen.^[323,324] Das gleiche Phänomen konnte bei den entsprechenden Germaniumverbindungen beobachtet werden.^[198] Die Sn–P1-Bindungslänge des Stannylphosphinidens **22** liegt mit 2.4356 Å im Bereich literaturbekannter Stannylphosphinidene.^[154,335–337] Weiter ist die P1–P2-Bindung mit 2.0979 Å für eine Einfachbindung zwischen diesen beiden Elementen kurz, liegt aber im vergleichbaren Bereich bekannter Phosphiniden-Phosphan-Addukte und könnte auf einen partialen Doppelbindungscharakter hindeuten.^[198,334,338,339] Die P–Sb-Bindung im Stannylstibiniden **24** mit 2.4894 Å liegt im Bereich der analogen Germaniumstruktur und eines phosphanstabilisierten Stibinidens.^[198,340] Aufgrund der schlechten Messparameter für das Stannylarsiniden **23** wird auf eine Diskussion der Strukturparameter verzichtet.

NMR-Spektroskopie: Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der PPh_2 -Einheiten von **22**, **23** und **24** zeigen im Vergleich zu den Edukten **18**, **19** und **20** nur marginale Änderungen in ihren chemischen Verschiebungen. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung des Phosphiniden-Phosphor-Atoms in **22** zeigt im Vergleich zum Edukt **18** (–75.7 ppm) eine deutliche Hochfeldverschiebung hin zu –271.0 ppm. Gleiches konnte für die analoge Germaniumverbindung beobachtet werden und deutet darauf hin, dass auch hier die beiden freien Elektronenpaare am Phosphor-Atom lokalisiert sind.^[198] Quantenchemische Rechnungen wurden hierzu jedoch nicht durchgeführt. Auch bei anderen literaturbekannten, phosphanstabilisierten Phosphinidenen beziehungsweise Stannylphosphinidenen sind solche Hochfeldverschiebungen zu finden.^[337,338,341] Die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen (**22**: 138 ppm; **23**: 116 ppm; **24**: 53 ppm) sind im Vergleich zu den jeweiligen Edukten (**18**: –215 ppm; **20**: –101 ppm) weiter ins Tieffeld verschoben.

Einordnung in die Literatur: Während bereits mehrere Beispiele für Stannylphosphinidene^[154,335–337] strukturell charakterisiert werden konnten, sind nur zwei Stannylarsinidene bekannt.^[155,342] Das Stannylarsiniden **23** reiht sich somit als dritte bekannte Verbindung ein. Eine entsprechende strukturell charakterisierte Zinn-Antimon-Verbindung konnte nach bestem Wissen und Gewissen der Autorin nicht gefunden werden. Somit stellt **24** das erste strukturell charakterisierte Stannylstibiniden dar. Des Weiteren sind in der Literatur bis dato nur zwei phosphanstabilisierte Stibinidene bekannt.^[198,340]

5.3.4 Chloridabstraktion an den Stannylpnictinidenen **22**, **23** und **24**

Um die gewünschten Verbindungen darstellen zu können, welche eine Doppelbindung zwischen Zinn und dem entsprechenden Gruppe 15-Element aufweisen, wurde mittels dem Natriumsalz des schwach koordinierenden Anions Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat ($[\text{Na}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$) das Chloridion an den Stannylpnictinidenen **22**, **23** und **24** abstrahiert. Hierfür wurden die Stannylpnictinidene jeweils zusammen mit $[\text{Na}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ eingewogen und mit *o*-Difluorbenzol und Benzol versetzt (Schema 53).



Schema 53: Darstellung der Pnictastannene $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{E}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**25**: E = P; **26**: E = As; **27**: E = Sb) durch Chloridabstraktion an den Stannylpnictinidenen **22**, **23** und **24** mittels Alkalimetallsalzen schwach koordinierender Anionen (WCAs, $[\text{Na}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$, $[\text{Li}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$). Die Reaktion von **24** zu **27** verläuft hierbei über die isolierbare Zwischenstufe **28**.

Bereits direkt nach der Zugabe des Lösemittels sind Farbänderungen zu intensivem Gelborange (**25**) beziehungsweise intensivem Orange (**26**) zu beobachten und die Reaktionen sind nach ungefähr 15 Minuten abgeschlossen. Die Reaktion des Stannylstibinidens **24** mit $[\text{Na}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ hingegen verläuft zunächst über ein violetteres Intermediat **28**, bis sich schließlich nach mehreren Stunden das dunkelrote Stibastannen **27** bildet. Nach der Aufarbeitung und anschließender Kristallisation wird das Phosphastannen **25** in 56%iger Ausbeute als gelb-oranger Feststoff erhalten. Die Reinheit von **26** und **27** ist bereits nach der Aufarbeitung genügend, sodass das Arsastannen **26** in 85%iger Ausbeute als oranger Feststoff und das Stibastannen **27** in 91%iger Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden können.

Kristallstrukturanalyse: Kristalle der Pnictastannene **25** (gelb), **26** (orange) und **27** (rot), die sich für die Röntgenstrukturanalyse eigneten, konnten bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Überschichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung mit *n*-Pentan erhalten werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 25 zu sehen.

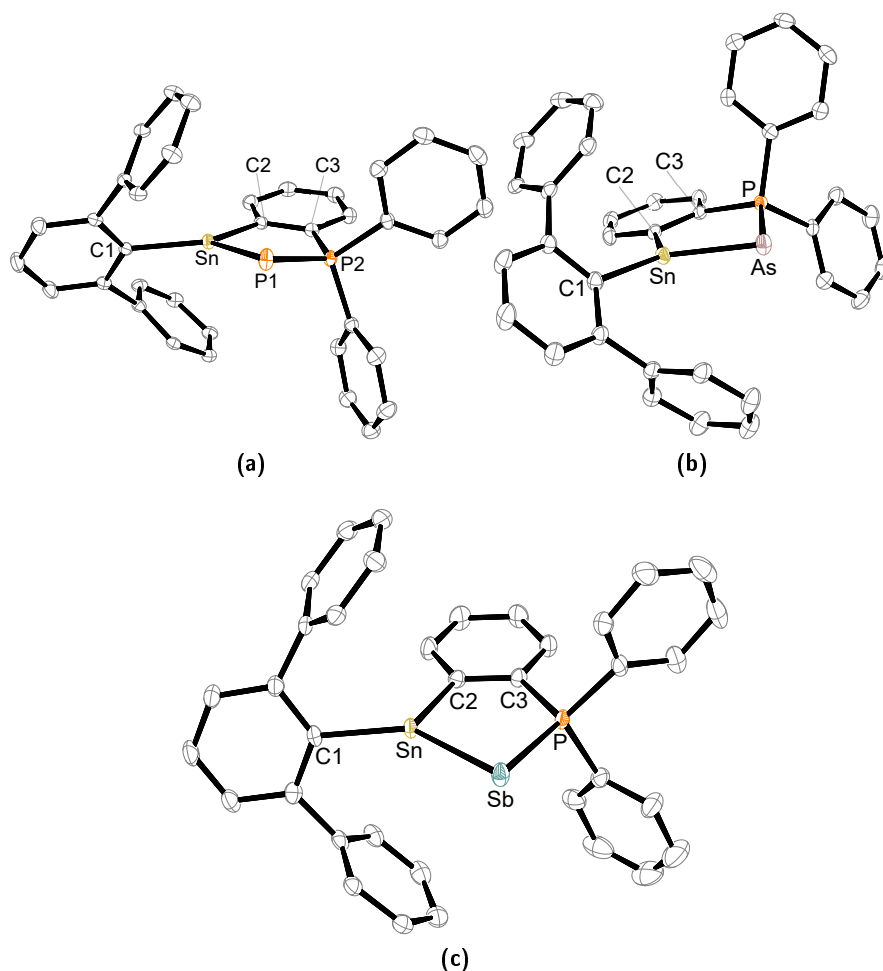


Abbildung 25: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen der Pnictastannene $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{E}][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**25**: E = P (**a**); **26**: E = As (**b**); **27**: E = Sb (**c**)) jeweils in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen, das schwach koordinierende Anion $[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$, ein kokristallisiertes Molekül *n*-Pentan (im Falle von **25**) und ein kokristallisiertes Molekül *o*-Difluorbenzol (im Falle von **26**) sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **25** (**a**): Sn–C1 2.1172(15), Sn–P 2.3641(4), P2–P1 2.1396(6), C1–Sn–C2 132.64(6), C1–Sn–P1 125.13(4), C2–Sn–P1 102.20(4), P2–P1–Sn 88.706(19). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **26** (**b**): P–As 2.2766(6), C1–Sn 2.116(2), Sn–As 2.4523(3), C1–Sn–C2 125.22(8), C1–Sn–As 131.78(6), C2–Sn–As 102.98(6), P–As–Sn 85.864(16). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **27** (**c**): Sn–C1 2.122(3), Sn–Sb 2.6363(3), Sb–P 2.5062(8), C1–Sn–C2 119.40(11), C1–Sn–Sb 136.04(8), C2–Sn–Sb 104.46(7), P–Sb–Sn 81.159(17).

Die Pnictastannene **25**, **26** und **27** zeigen trigonal-planar koordinierte Zinn-Zentren. Das Phosphastannan **25** besitzt eine Sn–P-Bindung mit einer Länge von 2.3641 Å und ist damit nur marginal länger als die der bisher einzig strukturell charakterisierten Zinn-Phosphor-Doppelbindung aus der Gruppe um INOUE (2.3450 Å).^[154] Die P1–P2-Bindung ist im Vergleich zum Edukt **22** marginal länger, liegt aber immernoch im Bereich bekannter Phosphiniden-Phosphan-Addukte.^[198,334,338,339]

Die Sn–As-Bindung in **26** liegt mit einer Länge von 2.4523 Å zwischen den Bindungslängen zweier Arsastannene aus der Gruppe um HINZ und GOICOECHEA (2.425 Å und 2.535 Å).^[155] Die hier gefundene As–P-Bindungslänge (2.2766 Å) lässt sich mit denen in literaturbekannten Arsiniden-Phosphan-Addukten vergleichen.^[156,300,329,343–346]

Die Sn–Sb-Bindung im Stibastannan **27** stellt mit 2.6363 Å die bis dato kürzeste Bindung und zugleich einzig bekannte Doppelbindung zwischen diesen beiden Elementen dar. Bisher bekannte Verbindungen mit Zinn-Antimon-Bindungen beschränken sich, mit einer Ausnahme sowie den bereits in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen, auf Clusterverbindungen (Literatur: Sn–Sb 2.784 – 2.967 Å).^[323,324,347–354] Die Sb–P-Bindung liegt mit 2.5062 Å im Bereich bekannter Einfachbindungen zwischen Antimon und Phosphor.^[198,355–357]

DFT-Rechnungen: Für die DFT-Rechnungen wurde jeweils eine Optimierung der Strukturen auf Basis der erhaltenen Molekülstrukturen von **25**, **26** und **27** mittels des Programmes ORCA5.0.3^[222–224] mit BP86,^[225,226] GRIMMES Dispersionskorrektur und BECKE-JOHNSON-Dämpfung (D3BJ) mit passender RI-Annäherung durchgeführt.^[227] Für die Atome Sn, P, As und Sb wurde der in ORCA5.0.3 implementierte def2-TZVP- und für alle anderen Elemente der def2-SVP-Basissatz verwendet.^[228–231] Bei allen Berechnungen wurden sowohl für die Optimierung als auch für die SCF-Konvergenz enge oder sehr enge Konvergenzkriterien verwendet. Lokale Minima auf der PES (Potential Energy Surface) wurden durch das Nichtvorhandensein imaginärer Frequenzen auf dieser Stufe der Theorie bestätigt. Mittels NBO7^[232] wurden die elektronischen Strukturen analysiert und mithilfe von ChemCraft^[233] graphisch dargestellt.

Die DFT-Rechnungen unterstützen die Annahme einer Doppelbindung zwischen Zinn und dem jeweiligen Element der Gruppe 15. Die in Abbildung 26 gezeigten HOMOs visualisieren die vorliegenden π -Bindungen. Weiter geht aus den Rechnungen hervor, dass sowohl die σ - als auch die π -Bindungen polarisiert sind. Während bei den π -Bindungen nur eine leichte Abnahme der Polarisierung von Sn–P zu Sn–Sb zu verzeichnen ist, ist dies bei den σ -Bindungen stärker ausgeprägt, sodass die σ -Bindung zwischen Zinn und Antimon nahezu unpolar ist. Tabelle 15 fasst die wichtigsten Daten der DFT-Rechnungen zusammen.

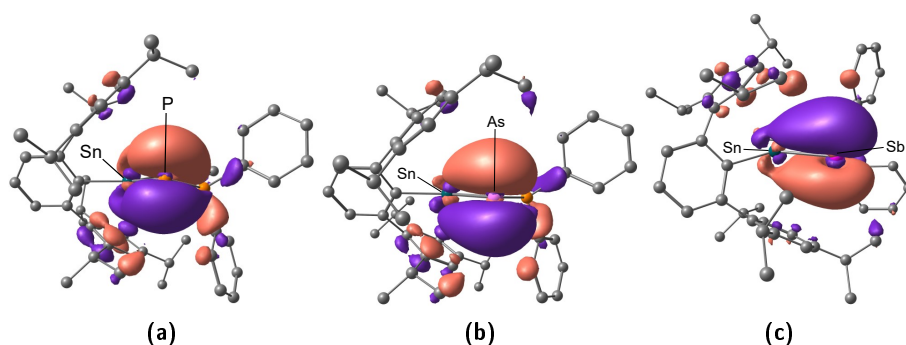


Abbildung 26: Auf DFT-Rechnungen basierende HOMOs der Pnictastannene **25** (a), **26** (b) und **27** (c) zur Visualisierung der π -Bindung zwischen Zinn und dem jeweiligen Gruppe 15-Element.

Tabelle 15: Ausgewählte Ergebnisse der DFT-Rechnungen der Pnictastannen-Kationen **25**, **26** und **27**. σ - und π -Bindungsbesetzung sowie der Beitrag des Zinn-Atoms und des Gruppe 15-Elementes zu diesen Bindungen jeweils in %.

	25	26	27
σ -Bindungsbesetzung/Sn-E [%]	1.7821/ 35.9, 59.8	1.0810/38.1, 56.7	1.7954/45.5, 50.0
π -Bindungsbesetzung/Sn-E [%]	1.7939/ 13.9, 76.0	1.8078/ 15.6, 74.9	1.8314/ 19.9, 71.8

NMR-Spektroskopie: Die Pnictastannene zeigen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren für die PPh_2 -Einheiten Resonanzen in ähnlichen Bereichen zu den jeweiligen Edukten. Für das Phosphastannan **25** ist die Resonanz des zinngebundenen Phosphor-Atoms bei -131.7 ppm zu finden, welches somit im Vergleich zum Edukt **22** (-271.0 ppm) tieffeldverschoben ist. Dies bietet ein Indiz dafür, dass nicht mehr beide Elektronenpaare am Phosphor-Atom lokalisiert sind und dass sich eine Doppelbindung gebildet hat. Die Verschiebung ist ähnlich zu der der bereits bekannten Verbindung mit Zinn-Phosphor-Doppelbindung (-93.1 ppm).^[154] Um sich die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der P1-Atome in den Molekülen **18**, **22** und **25** nochmals besser vor Augen führen zu können und zu vergleichen, sind diese in Abbildung 27 dargestellt.

Die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen (**25**: 669 ppm; **26**: 703 ppm; **27**: 776 ppm) sind im Vergleich zu den jeweiligen Edukten (**22**: 138 ppm; **23**: 116 ppm; **24**: 53 ppm) ins Tieffeld verschoben, was einen Hinweis auf ein niedriger koordiniertes Zinn-Atom und somit eine Doppelbindung gibt.^[178] Weiter ist die ^{119}Sn -NMR-Resonanz von **25** im Gegensatz zum bereits bekannten Phosphastannan (152 ppm)^[154] weiter tieffeldverschoben, die von **26** liegt zwischen denen der bekannten Arsastannene (254 ppm und 1510 ppm).^[155]

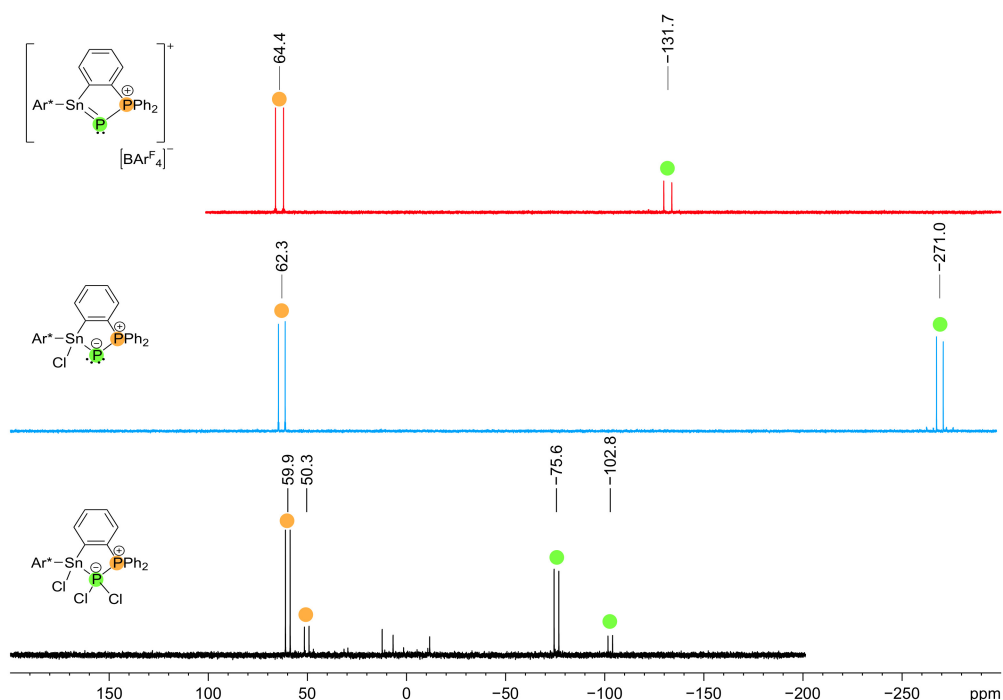


Abbildung 27: Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **18** (schwarz), **22** (blau) und **25** (rot).

Einordnung in die Literatur: Nach bestem Wissen und Gewissen der Autorin konnten bis dato nur sehr wenige Pnictastannene strukturell charakterisiert werden. So stellt **25**, neben dem Phosphastannan aus der Gruppe um INOUE,^[154] die zweite, **26** neben den beiden Arsastannanen aus der Gruppe um HINZ und GOICOECHEA,^[155] die dritte und das Stibastannan **27** sogar die erste, isolierbare und strukturell charakterisierbare Verbindung mit einer Zinn-Phosphor-, beziehungsweise -Arsen und -Antimon-Doppelbindung dar.

Das bereits erwähnte Intermediat **28** (Schema 53) kann isoliert werden, indem das Lösemittel der Reaktionslösung nach einer Stunde entfernt und das resultierende violette Öl mit *n*-Pentan extrahiert wird. Der rote Rückstand ist das bereits gebildete Stibastannan **27**. Das Intermediat **28** ist ausschließlich bei der Extraktion in *n*-Pentan löslich, wurde es einmal getrocknet, lässt es sich nur noch in polaren Lösemitteln, beziehungsweise Lösemitteln, welche mit *o*-Difluorbenzol versetzt wurden, in Lösung bringen. Da die Kristallisation von **27** lange nicht gelungen war, wurde die Reaktion ebenfalls mit $[\text{Li}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ durchgeführt. Auch hier konnte das Intermediat beobachtet und auch kristallisiert werden. Wird nur ein halbes Äquivalent des Salzes eines der beiden schwach koordinierenden Anionen verwendet, ist kein vollständiger Umsatz des Stannylstibinidens **24** zum Intermediat **28** zu beobachten. Nachdem **28** extrahiert wurde, lässt sich keine Weiterreaktion mehr zu **27** beobachten, was sich damit erklären lässt, dass das

überschüssige Salz des schwach koordinierenden Anions in unpolaren Lösemitteln nicht löslich ist und somit nicht mit extrahiert wird.

Kristallstrukturanalyse: Violette Kristalle von **28**, die sich bedingt für die Röntgenstrukturanalyse eignen, konnten bei Raumtemperatur durch Übersichten einer konzentrierten Toluollösung mit *n*-Pentan erhalten werden. Der erhaltene Konnektivitätsbeweis ist in Abbildung 28 zu sehen.

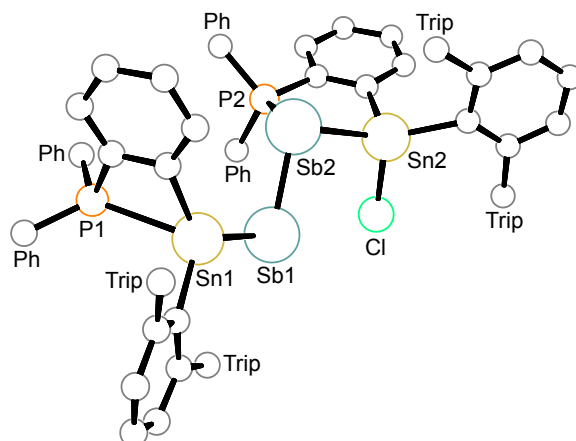


Abbildung 28: PLUTO-Darstellung des Konnektivitätsbeweises des Intermediats **28** in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Alle Tri-*iso*-propylphenylgruppen (Trip), Phenylgruppen (Ph), das schwach koordinierende Anion $[\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^-$ und kokristallisiertes Lösemittel sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Da die Messparameter zu schlecht waren, wurden keine Wasserstoff-Atome angerechnet. Des Weiteren wird aus diesem Grund auf eine Darstellung mit Ellipsoiden sowie auf die Angabe und Diskussion von Strukturparametern verzichtet.

Da die Messparameter zu schlecht waren, werden keine Bindungslängen und -winkel diskutiert. Durch den erhaltenen Konnektivitätsbeweis von **28** lässt sich die Hypothese aufstellen, dass die Chloridabstraktion am Stannylstibiniden **24** wesentlich langsamer verläuft als am Stannylphosphiniden **22** und -arsiniden **23**, beziehungsweise hier die Reaktion des entstehenden Stibastannens mit noch vorhandenem Stannylstibiniden schneller ist als diese. Das viergliedrige Strukturmotiv des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** wird zurückgebildet, indem die Antimon-Phosphor-Bindung gebrochen und eine neue Antimon-Antimon-Bindung gebildet wird.

NMR-Spektroskopie: Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Sätze an Signalen, was durch das Vorliegen von Isomeren erklärt werden kann. Für das Hauptisomer ist jeweils ein Dublett bei -5.3 ppm ($J_{31\text{P}-31\text{P}} = 25.0$ Hz + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 94.2$ Hz) welches dem P2-Atom zugeordnet wird und bei -24.1 ppm ($J_{31\text{P}-31\text{P}} = 24.1$ Hz + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 139.3$ Hz, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 711$ Hz), welches sich durch die große Zinn-Phosphor-Kopplungskonstante und der ähnlichen Verschiebung zu **I** (-41.0 ppm),^[3, 104] dem P1-Atom zuordnen lässt, zu finden. Die $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen des Haupti-

somers sind bei 238 ppm ($J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 753 \text{ Hz}$) und -109 bis -112 ppm zu finden. Erstere wird aufgrund der Kopplungskonstante, die bereits in Form von Satelliten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefunden werden konnte, dem Sn1-Atom zugeordnet. Des Weiteren liegt die Verschiebung in Richtung der des Stannyliiden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** (554 ppm),^[3, 104] während die $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung des Sn2-Atoms in Richtung der $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung von **20** (-101 ppm) geht, was durch die jeweils ähnlichen Umgebungen der Zinn-Atome begründet sein könnte.

Abbildung 29 zeigt einen Farbvergleich der gebildeten Pnictastannene **25**, **26** und **27** (links, a) sowie einen Vergleich des Stibastannens **27** zu dem zuvor gebildeten Intermediat **28** (rechts, b), jeweils in einem Gemisch der Lösemittel Benzol und *o*-Difluorbenzol.

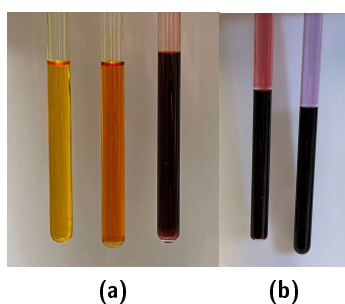
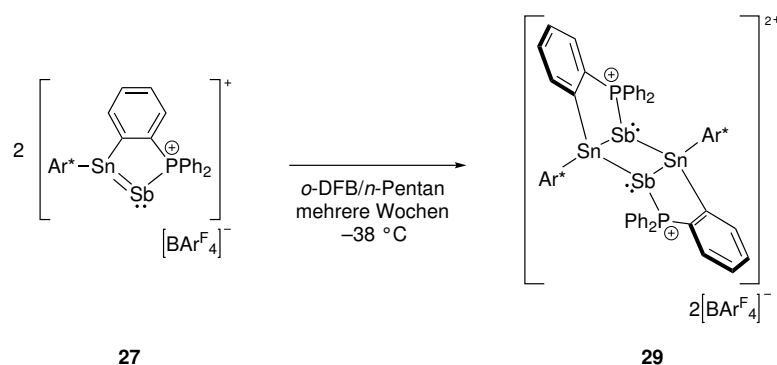


Abbildung 29: Farbvergleich der Pnictastannene **25**, **26** und **27** (a) sowie **27** und das zuvor gebildete Intermediat **28** (b) in Lösung (Benzol/*o*-Difluorbenzol), jeweils von links nach rechts.

Dimerisierung von 27: Bei Kristallisationsversuchen des Stibastannens **27** konnten nach einigen Wochen bei -38 °C wenige, orange-gelbe Kristalle erhalten werden, die aus dem Dimer von **27** bestehen (Schema 54).



Schema 54: Dimerisierung des Stibastannens **27** zum Dimer **29** bei Lagerung von **27** über mehrere Wochen zur Kristallisation bei -38 °C.

Da nur wenige Kristalle erhalten wurden, wurde keine Ausbeute bestimmt. Eine andere Methode zur quantitativen Darstellung des Dimers **29**, beispielsweise durch Belichten einer Probe des Stibastannens **27** mittels Quecksilberdampfampe des Typs TQ150, konnte bis dato nicht erreicht werden.

Auch die Pnictastannene **25** und **26** wurden mittels Quecksilberdampfampe belichtet. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kann eine Vielzahl neuer Signale beobachtet werden. Eine Identifizierung der entstandenen Produkte war bis dato jedoch nicht möglich.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **29** konnten durch Lagerung einer mit *n*-Pentan überschichteten, konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung von **27** über mehrere Wochen bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Molekülstruktur von **29** ist in Abbildung 30 zu sehen.

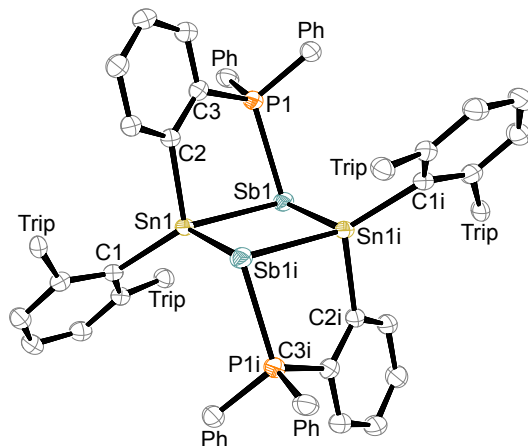


Abbildung 30: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Dimers $[(\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb})_2][\text{BAR}_4\text{F}]_2$ (**29**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, Tri-*iso*-propylphenylgruppen (Trip), Phenylgruppen (Ph) und die zwei schwach koordinierenden Anionen $[\text{BAR}_4\text{F}]^-$ sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Zusätzlich wurde stark fehlgeordnetes Lösemittel mittels PLATON/SQUEEZE^[208,209] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Sn1–C1 2.196(3), Sn1–Sb1 2.8319(3), Sn1–Sb1i 2.8990(3), Sb1–P1 2.5486(8), C2–Sn1–C1 118.38(11), C2–Sn1–Sb1 95.13(8), C1–Sn1–Sb1 123.33(8), C2–Sn1–Sb1i 89.80(9), C1–Sn1–Sb1i 124.26(8), Sb1–Sn1–Sb1i 97.851(8), P1–Sb1–Sn1 83.948(19), P1–Sb1–Sn1i 103.41(2), Sn1–Sb1–Sn1i 82.152(8).

Das Dimer **29** weist für Sn1–Sb1 (2.8319 Å) und Sn1–Sb1i (2.8990 Å) Bindungslängen im Bereich entsprechender literaturbekannter Einfachbindungen auf.^[323,324,347–354] Die aufgespannten Ebenen Sn1–C2–C3–P1–Sb1 und Sn1–Sb1–Sn1i–Sb1i stehen in einem Winkel von 82° zueinander. Im Gegensatz zum Dimer **14** entsteht eine treppenförmige Struktur, wie es aufgrund der Sterik durch die Liganden zu erwarten ist. Weiter sind die Winkel um die Antimon-Atome kleiner als die idealen Tetraederwinkel (109.5°).^[8] Sowohl der Befund der treppenförmigen Struktur als auch die kleinen Winkel um die Antimon-Atome geben einen Hinweis auf das jeweils am Antimon-Atom verbleibende freie Elektronenpaar.

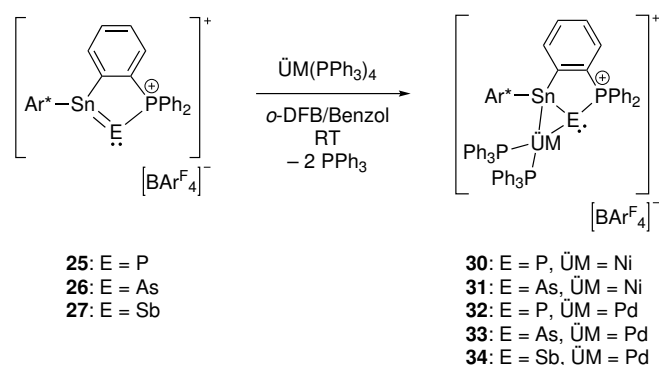
NMR-Spektroskopie: Da nur einzelne Kristalle erhalten wurden, konnten keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden.

5.3.5 Reaktivitätsuntersuchungen der Pnictastannene **25**, **26** und **27**

Die nächsten Kapitel beschreiben Reaktivitätsuntersuchungen des Phospha- (**25**), Arsa- (**26**) und Stibastannens (**27**) gegenüber verschiedenen Reaktionspartnern. Neben der allgemeinen Reaktivitätsuntersuchung sollten diese durch ihr Reaktionsverhalten weitere Beweise für das Vorliegen von Doppelbindungen liefern.

5.3.5.1 Reaktivität gegenüber Übergangsmetallkomplexen

Es ist bereits bekannt, dass beispielsweise C=C-^[10] oder Si=Si-Doppelbindungen^[164–166] eine Reaktivität gegenüber Übergangsmetallkomplexen zeigen, wobei entweder ein Metallacyclopropanring oder ein Olefin-Addukt gebildet wird, was von den jeweilig vorhandenen Resten abhängig ist (Kapitel 2.4.5 *Das DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modell*).^[167–172] So wurden die Pnictastannene **25**, **26** und **27** mit den Komplexen Tetrakis(triphenylphosphan)nickel(0) (Ni(PPh₃)₄) und -palladium(0) (Pd(PPh₃)₄) in einem Gemisch aus Benzol und *o*-Difluorbenzol umgesetzt (Schema 55).



Schema 55: Umsetzung der Pnictastannene **25**, **26** und **27** mit den Komplexen Tetrakis(triphenylphosphan)nickel(0) (Ni(PPh₃)₄) und -palladium(0) (Pd(PPh₃)₄) zu den entsprechenden Koordinationsverbindungen **30**, **31**, **32**, **33** und **34**.

Die Umsetzungen von **25** und **26** mit Tetrakis(triphenylphosphan)nickel(0) (Ni(PPh₃)₄) zeigen rot-braune Reaktionslösungen. **30** kann nach der Aufarbeitung und anschließender Kristallisation mit einer 63%igen Ausbeute als dunkelrotes Pulver erhalten werden. Weiter weist **30** eine Solvatochromie auf (Benzol: rot-braun; Tetrahydrofuran: smaragdgrün).

Für **31** wurde keine Ausbeute bestimmt, da auch nach einer Kristallisation noch unbekannte Nebenprodukte enthalten sind. Aus selbigem Grund erfolgte auch keine vollständige NMR-Charakterisierung.

Auch **27** wurde mit Tetrakis(triphenylphosphan)nickel(0) ($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$) umgesetzt, wobei sich die Reaktionslösung dunkelbraun färbt. Die Reaktion verläuft unselektiv zu unbekanntem Produkten, weshalb diese nicht weiter verfolgt wurde.

Die Reaktionen von **25** und **26** mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) verlaufen unter einer Farbänderung der Reaktionslösungen zu Gelb, die von **27** zu Rotbraun. Nach der Aufarbeitung und anschließender Kristallisation werden **32** und **33** in 87%iger beziehungsweise 64%iger Ausbeute als gelbe Kristalle erhalten. **34** wird nach der Aufarbeitung als rot-braunes Pulver in 95%iger Ausbeute gewonnen.

Um die Reihe zu vervollständigen, wurden die Pnictastannene auch mit dem analogen Tetrakis(triphenylphosphan)platin(0)-Komplex ($\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$) umgesetzt. Hierbei ist jeweils eine gelb-orangefarbene Reaktionslösung zu beobachten. Ob auch hier die zu den in Schema 55 gezeigten, analogen Platin-Koordinationsverbindungen gebildet werden, ist bis dato unklar, da bisher ausschließlich jeweils $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ kristallisiert werden konnte. Aufgrund der schlechten Messparameter ist unklar, was als weiterer Ligand an das Platin-Atom koordiniert oder was im Gegenzug reduziert wurde.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **30**, **31** (Abbildung 31), **32**, **33** und **34** (Abbildung 32) konnten bei -38°C aus einer konzentrierten Lösung in *o*-Difluorbenzol durch Übersichten mit *n*-Pentan erhalten werden.

Die Molekülstrukturen in den Abbildungen 31 und 32 zeigen Koordinationsverbindungen, welche unter Dissoziation zweier Triphenylphosphanmoleküle und der Koordination der Doppelbindung an das Übergangsmetall-Fragment ($\text{ÜM}(\text{PPh}_3)_2$; $\text{ÜM} = \text{Ni}, \text{Pd}$) gebildet werden. Werden die durch $\text{P3}-\text{P4}-\text{ÜM}$ ($\text{ÜM} = \text{Ni}, \text{Pd}$) und $\text{Sn}-\text{C2}-\text{C3}-\text{P1}-\text{E}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) aufgespannten Ebenen betrachtet, stehen diese in einem Winkel von ungefähr 100° zueinander. Das Übergangsmetall ($\text{ÜM} = \text{Ni}, \text{Pd}$) zeigt jeweils eine quadratisch planare Geometrie (Summe der Winkel 360°), wie sie auch in literaturbekannten Beispielen verschiedener Komplexe ungesättigter Verbindungen mit $\text{ÜM}(\text{R}_3\text{P})_2$ -Fragmenten ($\text{ÜM} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) zu finden ist.^[358–365] Die Zinn-Gruppe 15-Element-Bindungen (**30**: 2.4805 Å; **31**: 2.5632 Å; **32**: 2.4880 Å; **33**: 2.5687 Å; **34**: 2.7244 Å) sind jeweils etwas länger als im jeweiligen Pnictastannen (**25**: 2.3641 Å; **26**: 2.4523 Å; **27**: 2.6363 Å). Zur weiteren Aufklärung der Bindungssituation wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser sind später aufgeführt.

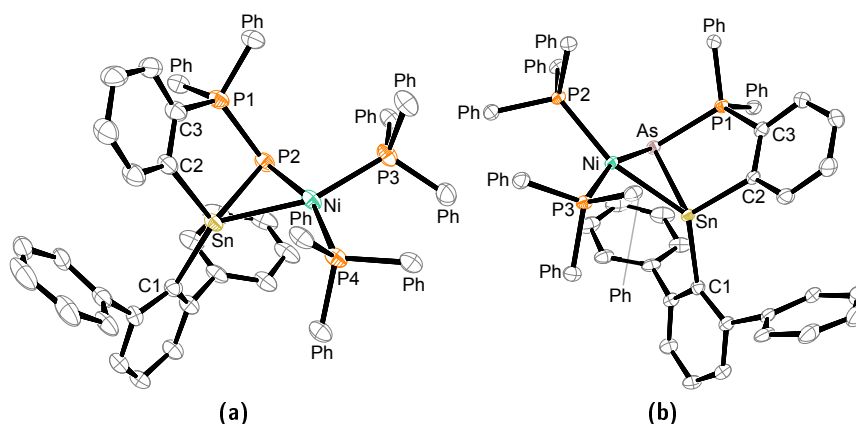


Abbildung 31: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen der Gruppe10-Komplexe $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{ENi}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**30**: E = P (**a**); **31**: E = As (**b**)) jeweils in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen, das schwach koordinierende Anion ($[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$), zwei kokristallisierte Moleküle *o*-Difluorbenzol (im Falle von **30**) und zweieinhalb kokristallisierte Moleküle *o*-Difluorbenzol (im Falle von **31**) sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Zusätzlich wurde für **30** weiteres, stark fehlgeordnetes Lösemittel mittels PLATON/SQUEEZE^[208,209] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **30** (**a**): Sn–C1 2.190(4), Sn–P2 2.4805(10), Sn–Ni 2.5824(6), Ni–P4 2.2591(12), Ni–P3 2.2730(11), Ni–P2 2.3297(12), P2–P1 2.1558(15), C2–Sn–C1 118.31(14), C2–Sn–P2 98.34(11), C1–Sn–P2 124.26(11), C2–Sn–Ni 105.59(10), C1–Sn–Ni 134.58(10), P2–Sn–Ni 54.75(3), P4–Ni–P3 102.31(4), P4–Ni–P2 161.06(4), P3–Ni–P2 96.46(4), P4–Ni–Sn 101.01(3), P3–Ni–Sn 156.51(4), P2–Ni–Sn 60.40(3), P1–P2–Ni 110.00(5), P1–P2–Sn 88.90(4), Ni–P2–Sn 64.85(3). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **31** (**b**): Sn–C1 2.184(3), Sn–As 2.5632(3), Sn–Ni 2.5899(3), As–P1 2.2857(7), As–Ni 2.4505(4), Ni–P3 2.2535(7), Ni–P2 2.2709(7), C2–Sn–C1 117.71(9), C2–Sn–As 99.09(7), C1–Sn–As 122.82(7), C2–Sn–Ni 105.73(7), C1–Sn–Ni 134.85(7), As–Sn–Ni 56.784(10), P1–As–Ni 106.47(2), P1–As–Sn 86.346(19), Ni–As–Sn 62.157(10), P3–Ni–P2 102.42(3), P3–Ni–As 161.65(2), P2–Ni–As 95.61(2), P3–Ni–Sn 101.25(2), P2–Ni–Sn 156.02(2), As–Ni–Sn 61.059(10).

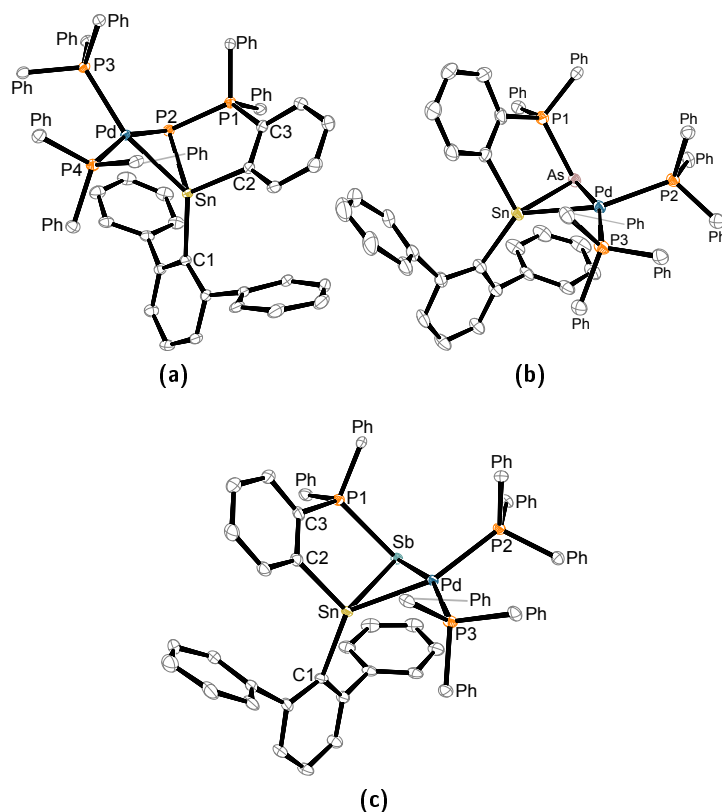


Abbildung 32: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen der Gruppe 10-Komplexe $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{EPd}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**32**: E = P (**a**); **33**: E = As (**b**); **34**: E = Sb (**c**)) jeweils in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen, das schwach koordinierende Anion $([\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-)$, kokristallisierte Moleküle *o*-Difluorbenzol (1.611 für **32**; 2.5 für **33** und **34**) und *n*-Pentan (0.389 für **32**) sind zur besseren Übersicht ausgeblendet. Für **25** wurde zusätzlich stark fehlgeordnetes Lösemittel mittels PLATON/SQUEEZE^[208, 209] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **25** (**a**): Sn–C1 2.1757(17), Sn–P2 2.4880(5), Sn–Pd 2.62933(19), Pd–P4 2.3684(5), Pd–P3 2.4011(5), Pd–P2 2.4464(5), P1–P2 2.1520(6), C2–Sn–C1 119.16(6), C2–Sn–P2 98.70(5), C1–Sn–P2 124.87(5), C2–Sn–Pd 104.52(5), C1–Sn–Pd 133.52(5), P2–Sn–Pd 57.036(11), P4–Pd–P3 100.696(16), P4–Pd–P2 160.707(16), P3–Pd–P2 98.481(16), P4–Pd–Sn 102.436(12), P3–Pd–Sn 156.650(12), P2–Pd–Sn 58.573(11), P1–P2–Pd 107.74(2), P1–P2–Sn 88.56(2), Pd–P2–Sn 64.391(12). **26** (**b**): Sn–C1 2.179(4), Sn–As 2.5687(5), Sn–Pd 2.6319(4), As–P1 2.2838(12), As–Pd 2.5471(6), Pd–P3 2.3624(12), Pd–P2 2.3886(11), C2–Sn–C1 119.45(16), C2–Sn–As 99.43(12), C1–Sn–As 122.77(11), C2–Sn–Pd 104.83(11), C1–Sn–Pd 133.02(12), As–Sn–Pd 58.635(14), P1–As–Pd 104.46(3), P1–As–Sn 86.01(3), Pd–As–Sn 61.923(14), P3–Pd–P2 101.29(4), P3–Pd–As 161.81(3), P2–Pd–As 96.65(3), P3–Pd–Sn 102.97(3), P2–Pd–Sn 155.39(3), As–Pd–Sn 59.442(14). **27** (**c**): Sn–C1 2.184(3), Sn–Pd 2.6634(3), Sn–Sb 2.7244(3), Pd–P3 2.3719(8), Pd–P2 2.3785(8), Pd–Sb 2.6942(3), Sb–P1 2.5179(8), C2–Sn–C1 118.99(11), C2–Sn–Pd 104.91(8), C1–Sn–Pd 133.16(8), C2–Sn–Sb 101.10(8), C1–Sn–Sb 121.09(8), Pd–Sn–Sb 59.995(8), P3–Pd–P2 101.54(3), P3–Pd–Sn 103.05(2), P2–Pd–Sn 154.72(2), P3–Pd–Sb 162.91(2), P2–Pd–Sb 94.97(2), Sn–Pd–Sb 61.125(8), P1–Sb–Pd 99.61(2), P1–Sb–Sn 81.504(19), Pd–Sb–Sn 58.880(8).

DFT-Rechnungen: Wie bereits erwähnt, wurden DFT-Rechnungen für die Übergangsmetallkomplexe **32**, **33** und **34** durchgeführt, wobei jeweils eine Optimierung der Struktur auf Basis der erhaltenen Molekülstrukturen mittels des Programmes ORCA5.0.3^[222–224] mit BP86,^[225,226] GRIMMES Dispersionskorrektur und BECKE-JOHNSON-Dämpfung (D3BJ) mit passender RI-Annäherung durchgeführt wurde.^[227] Für die Atome Sn, P, As, Sb, Ni und Pd wurde der in ORCA5.0.3 implementierte def2-TZVP- und für alle anderen Elemente der def2-SVP-Basissatz verwendet.^[228–231] Bei allen Berechnungen wurden sowohl für die Optimierung als auch für die SCF-Konvergenz enge oder sehr enge Konvergenzkriterien verwendet. Lokale Minima auf der PES (Potential Energy Surface) wurden durch das Nichtvorhandensein imaginärer Frequenzen auf dieser Stufe der Theorie bestätigt. Mittels NBO7^[232] wurden die elektronischen Strukturen analysiert und mithilfe von ChemCraft^[233] graphisch dargestellt.

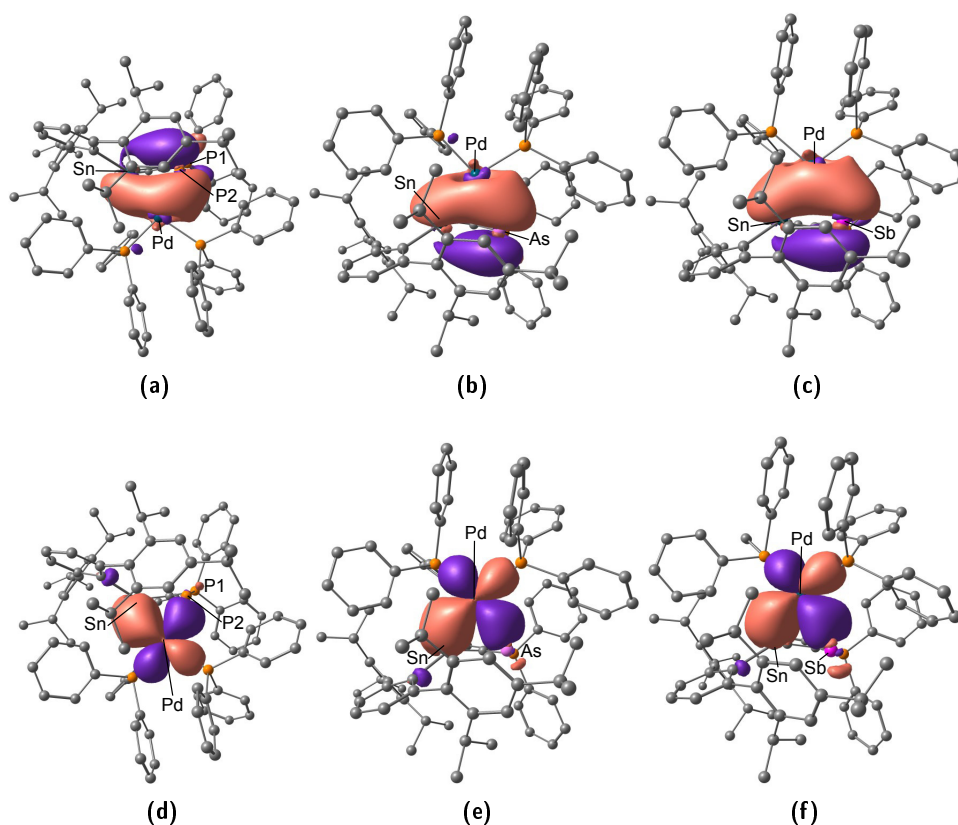


Abbildung 33: Aus den DFT-Rechnungen erhaltene NLMOs der Palladiumkoordinationsverbindungen **32** (a, d), **33** (b, e) und **34** (c, f). a – c zeigen die σ -Donor-Orbitale der Sn–E- π -Bindung zum Pd-s-Orbital. d – e zeigen die π -Akzeptor-Orbitale des Pd-d-Orbitals zum Sn–E- π^* -Orbital (E = P, As, Sb).

Durch die DFT-Rechnungen und anschließende NBO-Analyse lässt sich die Bindungssituation veranschaulichen. Diese wird durch eine σ -Bindung erklärt, welche der Donierung eines Sn-E- π -Orbitals in das leere s-Orbital des Metalls (Abbildung 33 **a** – **c**) und einer π -Rückbindung eines Metall-d-Orbitals in das antibindende π^* -Orbital der Sn–E-Bindung (Abbildung 33 **d** – **f**) ähnelt und somit mit dem DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modell (DCD-Modell)^[167–170,172] einhergeht.

Tabelle 16: Ausgewählte Ergebnisse der DFT-Rechnungen der Übergangsmetallkoordinationsverbindungen **32**, **33** und **34**. Besetzungen der σ -Donor- und π -Akzeptor-Orbitale sowie der Beitrag des Zinn-Atoms, des Gruppe 15-Elementes und des Palladium-Atoms in diese, jeweils in %).

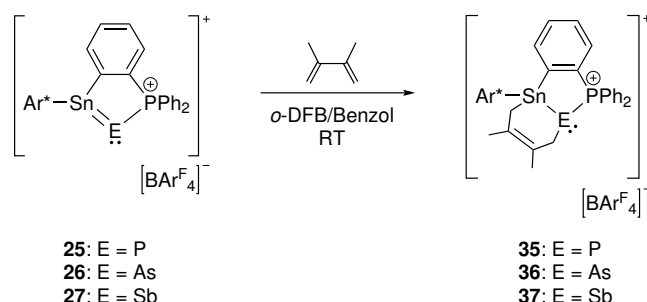
	32	33	34
σ -Donor, Orbitalbesetzung	1.6181	1.6108	1.5527
Sn, E, Pd [%]	20.7, 60.9, 7.8	23.4, 57.9, 8.4	29.3, 49.3, 11.2
π -Akzeptor, Orbitalbesetzung	1.5988	1.6056	1.6594
Sn, E, Pd [%]	11.6, 4.6, 80.0	10.9, 5.0, 80.4	8.4, 5.1, 83.0

NMR-Spektroskopie: Werden die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen (**30**: -39.1 ppm; **32**: 169 ppm; **33**: 236 ppm; **34**: 339 ppm) betrachtet, ist zu sehen, dass diese im Vergleich zu den jeweiligen Edukten (**25**: 669 ppm; **26**: 703 ppm; **27**: 776 ppm) weiter im Hochfeld zu finden sind was für eine höher besetzte Koordinationsumgebung des Zinn-Atoms spricht.^[178]

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der PPh_2 -Einheiten sind im Vergleich zu den jeweiligen Edukten jeweils etwas weiter ins Hochfeld verschoben. Ebenso sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der P2-Atome von den Verbindungen **30** (-259.5 ppm) und **32** (-251.4 ppm) im Vergleich zum Edukt (**25**: -131.7 ppm) ins Hochfeld verschoben und liegen hier wieder im Bereich des Stannylphosphinidens **22** (-271.0 ppm).

5.3.5.2 Reaktivität gegenüber 2,3-Dimethylbutadien

Doppelbindungen sind bekannt für ihre Reaktivität gegenüber ungesättigten Verbindungen.^[149, 158–160] Aus diesem Grund sollten auch die Pnictastannene **25**, **26** und **27** auf eine analoge Reaktivität überprüft werden. Hierfür wurden diese jeweils in einem Gemisch aus Benzol und *o*-Difluorbenzol gelöst und mit 2,3-Dimethylbutadien versetzt. Die Reaktion ist in Schema 56 gezeigt.



Schema 56: Umsetzung der Pnictastannene **25**, **26** und **27** mit 2,3-Dimethylbutadien zu den [2+4]-Cycloadditionsprodukten **35**, **36** und **37**.

Die Reaktion verläuft unter Entfärbung der Reaktionslösungen. Die Produkte der [2+4]-Cycloadditionen können nach der Aufarbeitung als farblose Feststoffe in 96%iger (**35**), 95%iger (**36**) und 97%iger (**37**) Ausbeute erhalten werden.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Toluollösung (**35**, **36**) beziehungsweise durch Übersichten einer solchen mit *n*-Pentan (**37**) erhalten werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 34 zu sehen und veranschaulichen die Bildung der [2+4]-Cycloadditionsprodukte und die damit verbundene Bildung eines sechsgliedrigen Ringes. Während sich die Strukturen **35** und **36** gleichen und eine stufenartige Konformation aufweisen, ist die Dimethylbuten-Einheit bei **37** nicht nach außen, sondern über den fünfgliedrigen Ring geneigt, wodurch eine U-förmige Konformation gebildet wird.

Die Bindungslängen Sn–P2 (2.5355 Å), Sn–As (2.6121 Å) und Sn–Sb (2.7986 Å) sind länger als in den entsprechenden Pnictastannenen (**25**: 2.3641 Å; **26**: 2.4523 Å; **27**: 2.6363 Å) und liegen im Bereich literaturbekannter Einfachbindungen zwischen den jeweiligen Elementen.^[322–324, 342, 366–370] Die Bindungsabstände zwischen C5 und C6 (1.344 – 1.350 Å) entsprechen jeweils Bindungslängen für C–C-Doppelbindungen, die zwischen beispielsweise C4 und C5 (1.500 – 1.511 Å) jeweils C–C-Einfachbindungen.^[158, 173]

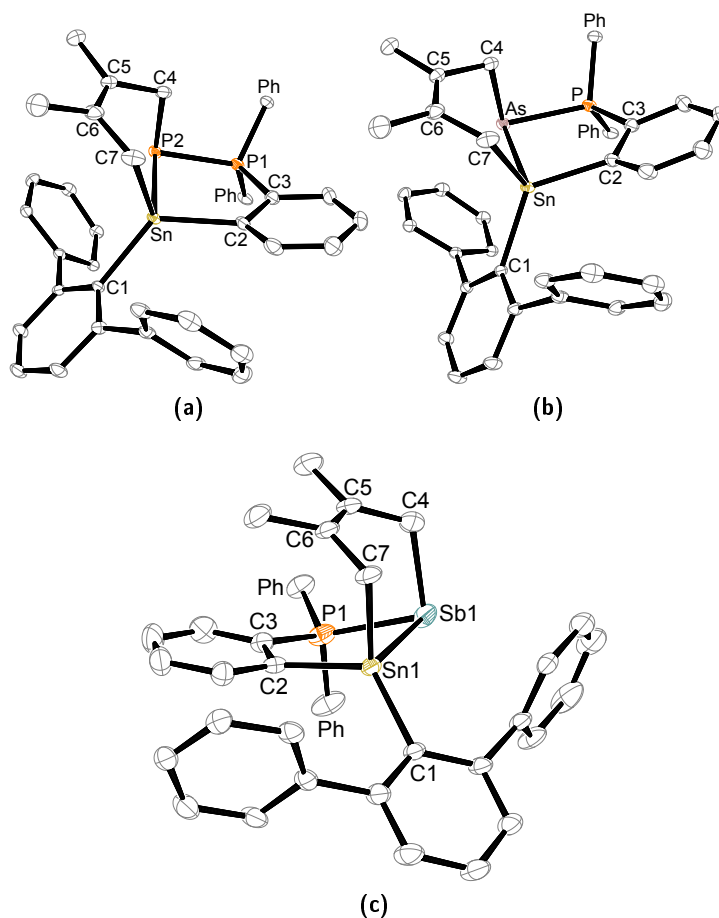
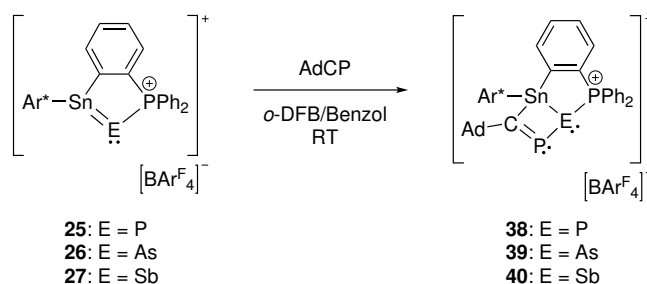


Abbildung 34: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen der [2+4]-Cycloadditionsprodukte $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{E}(\text{C}_6\text{H}_{10})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**35**: $\text{E} = \text{P}$ (**a**); **36**: $\text{E} = \text{As}$ (**b**); **37**: $\text{E} = \text{Sb}$ (**c**)) in monokliner Raumgruppe P_21/c (für **35** und **36**) und $C2/c$ (für **37**). Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen, das schwach koordinierende Anion $([\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-)$ und jeweils ein kokristallisiertes Molekül Toluol sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **35** (**a**): Sn–C7 2.161(2), Sn–C1 2.1625(19), Sn–P2 2.5355(5), P1–P2 2.1809(7), P2–C4 1.909(2), C7–C6 1.505(3), C6–C5 1.344(3), C5–C4 1.511(3), C7–Sn–C1 111.97(8), C7–Sn–C2 102.63(9), C1–Sn–C2 125.88(8), C7–Sn–P2 96.17(6), C1–Sn–P2 120.89(6), C2–Sn–P2 94.01(6), C4–P2–P1 95.89(7), C4–P2–Sn 90.64(7), P1–P2–Sn 91.55(2), C6–C7–Sn 113.06(15), C5–C4–P2 108.26(15). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **36** (**b**): Sn–C1 2.1619(15), Sn–C7 2.1651(18), Sn–As 2.6121(2), As–C4 2.0371(17), As–P 2.3039(5), C5–C6 1.350(3), C5–C4 1.503(2), C6–C7 1.498(3), C1–Sn–C7 112.85(7), C1–Sn–C2 125.71(6), C7–Sn–C2 101.51(7), C1–Sn–As 119.50(4), C7–Sn–As 96.96(5), C2–Sn–As 95.21(4), C4–As–P 93.84(5), C4–As–Sn 87.67(5), P–As–Sn 88.676(12), C5–C4–As 107.28(11), C6–C7–Sn 113.45(12). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **37** (**c**): Sn–C1 2.173(3), Sn–C7 2.181(4), Sn–Sb 2.7986(3), Sb–C4 2.243(4), Sb–P 2.5406(12), C6–C5 1.346(6), C6–C7 1.489(5), C4–C5 1.500(6), C2–Sn–C1 123.10(13), C2–Sn–C7 98.15(14), C1–Sn–C7 115.47(14), C2–Sn–Sb 97.25(9), C1–Sn–Sb 121.17(9), C7–Sn–Sb 96.20(11), C4–Sb–P 100.79(12), C4–Sb–Sn 86.60(11), P–Sb–Sn 82.41(2), C6–C7–Sn 107.5(3), C5–C4–Sb 118.0(3).

NMR-Spektroskopie: Die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen (**35**: 48 ppm; **36**: 79 ppm; **37**: 162 ppm) sind im Vergleich zu den Edukten (**25**: 669 ppm; **26**: 703 ppm; **27**: 776 ppm) ins Hochfeld verschoben und unterstützen die gefundene Vierfachkoordination des Zinn-Atoms.^[178] Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen für die PPh_2 -Einheit im Vergleich zu den Pnictastannenen jeweils eine um circa 20 ppm ins Hochfeld verschobene Resonanz. Auch die Resonanz für das P2-Atom ist weiter im Hochfeld, bei -175.9 ppm, zu finden.

5.3.5.3 Reaktivität gegenüber Adamantylphosphaethin

In einer weiteren Umsetzung wurden die Pnictastannene **25**, **26** und **27** mit Adamantylphosphaethin in einem Gemisch aus Benzol und *o*-Difluorbenzol umgesetzt (Schema 57). Es ist eine Entfärbung der gelben beziehungsweise orangen Reaktionslösung zu beobachten.



Schema 57: Umsetzung der Pnictastannene **25**, **26** und **27** mit Adamantylphosphaethin zu den [2+2]-Cycloadditionsprodukten **38**, **39** und **40**.

Nach der Aufarbeitung können die Produkte der [2+2]-Cycloaddition in 88%iger Ausbeute (**38**), 18%iger Ausbeute (**39**, nach zusätzlicher Kristallisation) und **40** in 61%iger Ausbeute als farblose (**38**, **39**) beziehungsweise hellorange (**40**) Feststoffe erhalten werden.

Für **40** konnten bis dato keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. Aufgrund der zu **38** und **39** ähnlichen Signale in den NMR-Spektren, wird jedoch von einer analogen Struktur ausgegangen.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, farblose Einkristalle konnten von **38** bei -38 °C und von **39** bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Toluollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan erhalten werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 35 gezeigt.

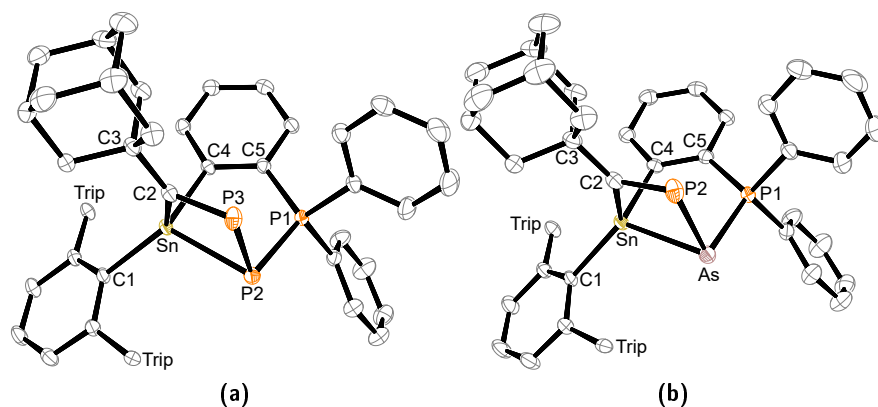


Abbildung 35: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen der [2+2]-Cycloadditionsprodukte $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{E}(\text{AdCP})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**38**: E = P (a); **39**: E = As (b)) jeweils in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen, das schwach koordinierende Anion $([\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-)$ und ein kokristallisiertes Molekül Toluol (im Falle von **38**) sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Zusätzlich wurde für **38** und **39** weiteres, stark fehlgeordnetes Lösemittel mittels PLATON/SQUEEZE^[208,209] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **38** (a): Sn–C1 2.1483(18), Sn–C2 2.1715(19), Sn–P2 2.5471(5), P2–P1 2.1713(7), P2–P3 2.2478(8), P3–C2 1.692(2), C1–Sn–C4 124.76(7), C1–Sn–C2 125.76(7), C3–Sn–C2 101.52(7), C1–Sn–P2 118.35(5), C4–Sn–P2 96.31(5), C2–Sn–P2 77.70(5), P1–P2–P3 97.04(3), P1–P2–Sn 90.47(2), P3–P2–Sn 79.66(2), C2–P3–P2 97.02(7), C37–C2–P3 122.94(14), C3–C2–Sn 131.23(14), P3–C2–Sn 105.02(10). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **39** (b): Sn–C1 2.1524(18), Sn–C2 2.177(2), Sn–As 2.6229(2), As–P1 2.2976(5), As–P2 2.3642(6), P2–C2 1.691(2), C1–Sn–C4 124.08(7), C1–Sn–C2 125.97(7), C4–Sn–C2 101.21(7), C1–Sn–As 117.64(5), C4–Sn–As 97.54(5), C2–Sn–As 78.94(6), P1–As–P2 95.21(2), P1–As–Sn 87.513(14), P2–As–Sn 76.925(15), C2–P2–As 97.03(7), C3–C2–P2 122.27(15), C3–C2–Sn 130.62(15), P2–C2–Sn 106.32(10).

Die Molekülstrukturen von **38** und **39** zeigen die Produkte einer [2+2]-Cycloaddition. Das nukleophile Phosphor- beziehungsweise Arsen-Atom des Pnictastannens reagiert hierbei mit dem elektrophilen Phosphor-Atom und das elektrophile Zinn-Atom mit dem nukleophilen Kohlenstoff-Atom des Adamantylphosphaethins. Daraus ergibt sich eine entgegengesetzte Regioselektivität zu der Reaktion des Digermavinylidens mit Adamantylphosphaethin, die vermutlich durch sterische Effekte bestimmt wird.^[149] Die Ebene des gebildeten viergliedrigen Ringes Sn–C2–P–E (E = P, P = P3; E = As, P = P2) steht in einem Winkel von ca. 83° zu der planaren Sn–C4–C5–P1–E-Ebene. Dies kann durch sterische Effekte hervorgerufen werden und gibt zusätzlich, zusammen mit den Winkeln um das P2- beziehungsweise As-Atom, welche kleiner als die idealen Tetraederwinkel (109.5°) sind,^[8] einen Hinweis auf das jeweils am P2- beziehungsweise As-Atom verbleibende freie Elektronenpaar. Die Sn–P2- (2.5471 Å) und Sn–As-Bindungslängen (2.6229 Å) sind im Vergleich zu den Edukten (**25**: 2.3641 Å; **26**: 2.4523 Å) länger und

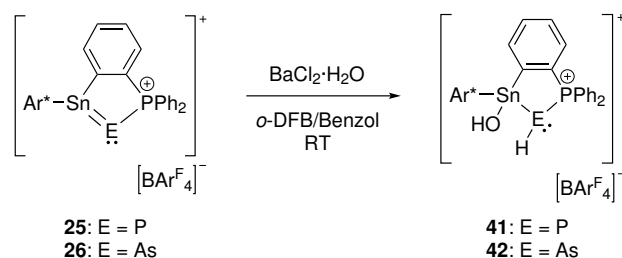
liegen im Bereich entsprechender Einfachbindungen.^[322, 342, 366–370] Während die P2–P1- (2.1713 Å) und As–P1-Bindungslängen (2.2976 Å) eher denen literaturbekannter Phosphiniden- beziehungsweise Arsiniden-Phosphan-Addukte^[156, 198, 300, 329, 334, 338, 339, 343–346] entsprechen, sind die Bindungen zwischen P2–P3 (2.2478 Å) und As–P2 (2.3642 Å) etwas länger und liegen im Bereich literaturbekannter Einfachbindungslängen zwischen den jeweiligen Elementen.^[329, 330, 334, 356, 367, 371] Die Längen der C2–P3- (1.692 Å) und C2–P2-Bindungen (1.691 Å) sind länger als entsprechende Dreifachbindungen^[372, 373] und sprechen für eine Kohlenstoff-Phosphor-Doppelbindung.^[149, 374, 375]

NMR-Spektroskopie: Die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen (**38**: 14.4 ppm; **39**: –58.6 ppm; **40**: –452 ppm) sind im Vergleich zu den Edukten (**25**: 669 ppm; **26**: 703 ppm; **27**: 776 ppm) wesentlich ins Hochfeld verschoben, was durch die höhere Koordinationszahl des Zinn-Atoms begründet ist.^[178] Verglichen mit einer literaturbekannten Umsetzung eines Distannens mit einem Phosphaalkin liegen die Verschiebungen in einem ähnlichen Bereich.^[374]

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen zeigen für die PPh₂-Einheit jeweils keinen großen Unterschied zu den entsprechenden Verschiebungen der Edukte. Die Resonanz des P2-Atoms der Verbindung **38** ist im Vergleich zum Phosphastannen **25** (–131.7 ppm) weiter im Hochfeld, als Dublett vom Dublett, bei –192.5 ppm ($J_{31\text{P}-31\text{P}} = 214\text{ Hz}$, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 404\text{ Hz}$) zu finden. Im Gegensatz hierzu sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der Phosphaalken-Einheiten bei sehr hohen Frequenzen (**38**: 357.1 ppm; **39**: 380.2 ppm; **40**: 559.0 ppm) zu finden, welche typisch für sp²-hybridisierte Phosphor-Atome sind und auch teils in der Entschirmung derer durch das freie Elektronenpaar begründet liegen.^[149, 374, 375]

5.3.5.4 Reaktivität gegenüber Wasser

Eine weitere Reaktivitätsuntersuchung der Pnictastannene erfolgte gegenüber Wasser. Hierfür wurden **25**, **26** und **27** jeweils mit Bariumchlorid-Monohydrat ($\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) abgewogen und in einem Gemisch aus *o*-Difluorbenzol und Benzol zur Reaktion gebracht (Schema 58). Die Reaktion von **27** mit Wasser verläuft unvollständig und unselektiv zu bisher unbekanntem Produkten, weshalb diese nicht in Schema 58 aufgeführt ist.



Schema 58: Umsetzung der Pnictastannene **25** und **26** mit Bariumchlorid-Monohydrat ($\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zu den Additionsprodukten **41** und **42**.

Die Reaktionslösungen entfärben sich nach kurzer Zeit und nach anschließender Aufarbeitung kann das Additionsprodukt **41** als farbloser Feststoff in 88%iger Ausbeute erhalten werden. **42** konnte bis dato weder kristallisiert noch aufgereinigt werden, weshalb keine Ausbeute angegeben wird. Aufgrund der ähnlichen, signifikanten Signale zu denen des Additionsproduktes **41** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, lässt sich jedoch auf das höhere Homologe zu **41** schließen.

Kristallstrukturanalyse: Von **41** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, farblose Kristalle bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung durch Überschichten mit *n*-Pentan erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 36 gezeigt. Die Struktur von **41** zeigt eine O–H-Bindungsaktivierung und verdeutlicht die Elektrophilie des Zinn-Atoms, welches mit dem nukleophilen Hydroxidion, sowie die Nukleophilie des Phosphor-Atoms von **25**, welches mit dem Proton reagiert. Beispiele für O–H-Bindungsaktivierungen an Hauptgruppenelementen können bereits anhand mehrerer Beispiele in der Literatur gefunden werden.^[151–153, 160, 206, 259, 261, 268, 269] Die Sn–P2-Bindung mit 2.5327 Å ist länger als im Edukt **25** (2.3641 Å) und liegt im Bereich entsprechender Einfachbindungen.^[322, 366, 367] Der Sn–O-Bindungsabstand von 2.0546 Å liegt im Bereich bekannter Zinnhydroxide.^[206, 268, 269]

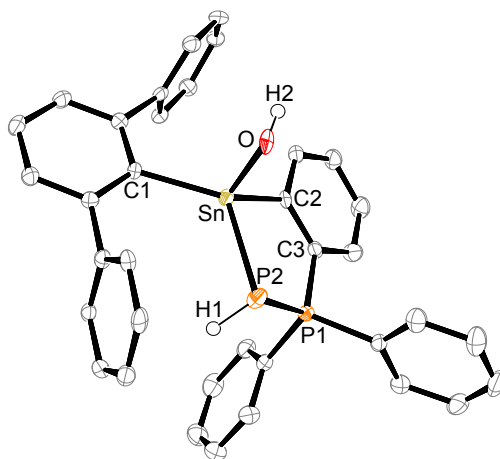
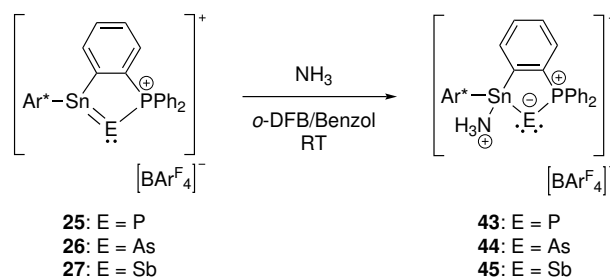


Abbildung 36: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Additionsproduktes $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{OH})\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2\text{PH}][\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$ (**41**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen und das schwach koordinierende Anion ($[\text{BAR}_4^{\text{F}}]^-$) sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Wasserstoff-Atome am Phosphor- und am Sauerstoff-Atom wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: P1–P2 2.1754(11), Sn–O 2.0546(19), Sn–C1 2.134(3), Sn–P2 2.5327(8), O–H2 0.841(19), P2–H1 1.22(3), O–Sn–C1 103.51(9), O–Sn–C2 106.41(9), C1–Sn–C2 127.51(11), O–Sn–P2 99.32(6), C1–Sn–P2 120.36(7), C2–Sn–P2 96.04(8), P1–P2–Sn 90.61(3), P1–P2–H1 94.8(15), Sn–P2–H1 102.0(14).

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **41** und **42** zeigen für die O–H- (**41**: -0.14 ppm, d + Satelliten, $^2J_{\text{Sn-H}} = 33.0$ Hz, $^3J_{31\text{P-H}} = 3.4$ Hz; **42**: 0.22 ppm, s) beziehungsweise E–H-Protonen (E = P, As; **41**: 0.31 ppm, dd + Satelliten, $^2J_{\text{Sn-H}} = 39.0$ Hz, $^1J_{31\text{P-H}} = 119$ Hz, $^2J_{31\text{P-H}} = 12.0$ Hz; **42**: 0.58 ppm, dd, $J = 14.9$ Hz, $J = 5.7$ Hz) signifikante Signale, welche sich mit Literaturwerten entsprechender ähnlicher Verbindungen vergleichen lassen.^[206, 268, 269, 376–380] Die im ^1H -NMR-Spektrum gefundenen Kopplungen des phosphorgebundenen Wasserstoff-Atoms lassen sich auch im ^{31}P -NMR-Spektrum wiederfinden. Die Resonanz des entsprechenden Phosphor-Atoms ist durch die Kopplungen zum benachbarten Phosphor-Kern, sowie zu dem direkt gebundenen als auch dem sauerstoffgebundenen Proton als Dublett vom Dublett vom Dublett bei -232 ppm ($^1J_{31\text{P-31P}} = 297$ Hz, $^1J_{31\text{P-H}} = 199$ Hz, $^3J_{31\text{P-H}} = 3.0$ Hz) zu finden. Entsprechend sind die Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht mehr zu sehen, wodurch die Resonanz als Dublett (-232 ppm, $^1J_{31\text{P-31P}} = 297$ Hz) zu finden ist. Des Weiteren liegen die $^1J_{31\text{P-H}}$ -Kopplungen im Bereich literaturbekannter Kopplungskonstanten.^[151, 152, 376–378] Die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen sind im Vergleich zu den Edukten im Hochfeld bei 27.3 ppm (**41**, $^1J_{119\text{Sn-31P}} = 567$ Hz) und 29.4 ppm (**42**) zu finden, was sich durch das vierfach koordinierte Zinn-Atom begründen lässt.^[178]

5.3.5.5 Reaktivität gegenüber Ammoniak

Um die Reaktivität der Pnictastannene **25**, **26** und **27** weiter zu untersuchen, wurden diese mit Ammoniak umgesetzt. Hierfür wurden in *o*-Difluorbenzol und Benzol gelöste Proben von **25**, **26** und **27** jeweils in ein *J. Young* NMR-Rohr abgefüllt, die Argonatmosphäre mittels „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und gegen eine Ammoniak-Atmosphäre (1 atm) ausgetauscht (Schema 59). Die Reaktionen verlaufen selektiv unter Entfärbung der Reaktionslösung. Nach der Aufarbeitung können die NH₃-Addukte als farblose Feststoffe in 85 %iger Ausbeute (**43**), als gelbes Pulver in quantitativer Ausbeute (**44**) und als beiges Pulver in 93 %iger Ausbeute (**45**) erhalten werden.



Schema 59: Umsetzung der Pnictastannene **25**, **26** und **27** mit Ammoniak zu den NH₃-Addukten **43**, **44** und **45**.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ entweder aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung durch Überschichten mit *n*-Pentan (**43**, **45**) oder einer konzentrierten Toluollösung (**44**) erhalten werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen der NH₃-Addukte sind in Abbildung 37 zu sehen und zeigen, dass der LEWIS-basische Ammoniak mit dem elektrophilen Zinn-Atom reagiert, wodurch die NH₃-Addukte **43**, **44** und **45** entstehen, welche zu den Stannylpnictinidenen **22**, **23** und **24** kationische Analoga darstellen.

Die Bindungslängen der Sn–P2- (2.4174 Å), Sn–As- (2.5158 Å) und Sn–Sb-Bindungen (2.6968 Å) sind länger als die in den Doppelbindungen aufweisenden Edukten (**25**: 2.3641 Å; **26**: 2.4523 Å; **27**: 2.6363 Å). Für entsprechende Einfachbindungen sind diese jedoch sehr kurz, was ebenso bereits bei den Stannylpnictinidenen **22**, **23** und **24** festgestellt werden konnte. Verglichen werden können die Bindungslängen mit denen in **22** beziehungsweise **24**, sowie mit denen literaturbekannter, kurzer Sn–P-^[154, 335–337, 381–383] Sn–As-^[155, 342, 384] und Sn–Sb-Einfachbindungen.^[323, 350] Auch in den NH₃-Addukten liegen die E–P-Bindungslängen (**43**: P1–P2 2.1250 Å; **44**: As–P 2.2541 Å; **45**: Sb–P 2.4931 Å) im Bereich literaturbekannter Pnictiniden-Phosphan-Addukte.^[156, 198, 300, 329, 334, 338–340, 343–346]

Für die Sn–N-Bindungslängen (**43**: 2.2539 Å; **44**: 2.2819 Å; **45**: 2.281 Å) können ebenfalls Literaturvergleiche in Produkten aus NH₃-Adduktbildungen sowie Hydroaminierungsreaktionen mittels Ammoniak (NH₃) gefunden werden.^[206]

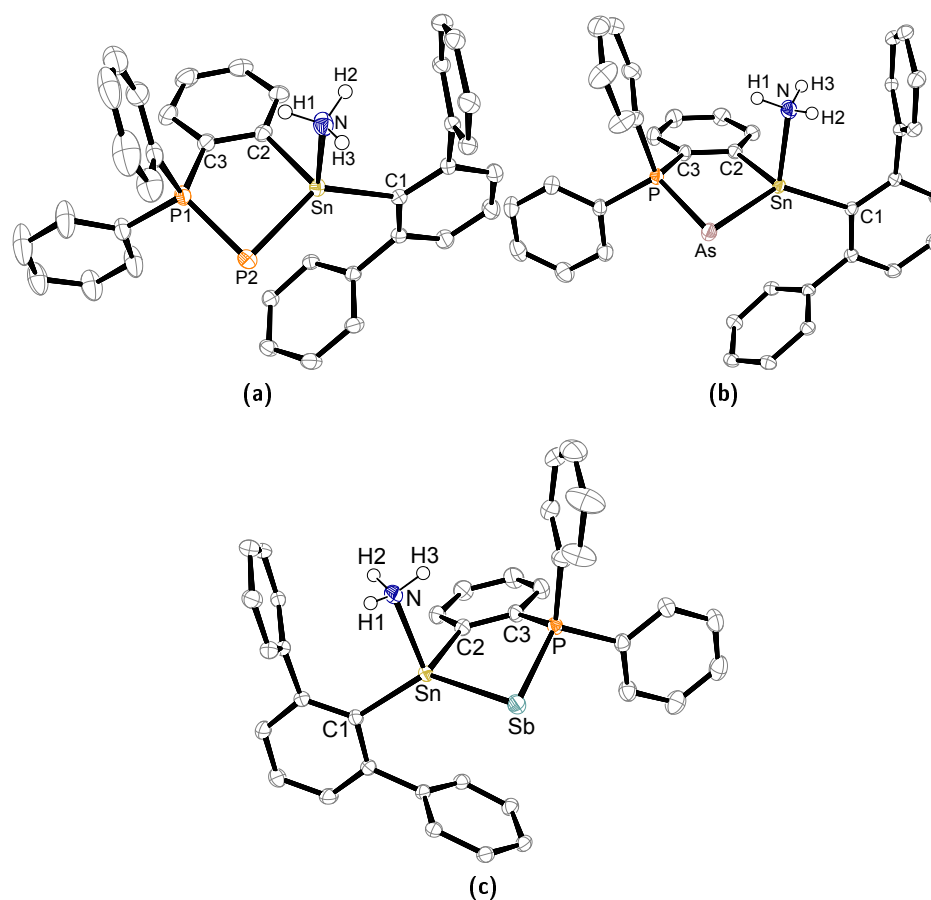


Abbildung 37: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen der Ammoniak-Addukte $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{NH}_3)(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPH}_2)\text{E}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**43**: E = P (**a**); **44**: E = As (**b**); **45**: E = Sb (**c**)) jeweils in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen, das schwach koordinierende Anion $([\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-)$ und vier kokristallisierte Moleküle *o*-Difluorbenzol (im Falle von **43**) sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Wasserstoff-Atome an den Stickstoff-Atomen wurden angerechnet, weshalb Bindungslängen und -winkel nicht angegeben werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **43** (**a**): Sn–C1 2.1421(17), Sn–N 2.2539(17), Sn–P 2.4174(5), P1–P2 2.1250(7), C2–Sn–C1 114.95(7), C2–Sn–N 92.85(7), C1–Sn–N 109.19(6), C2–Sn–P 99.99(5), C1–Sn–P 130.95(5), N–Sn–P 101.90(5), P1–P2–Sn 87.26(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **44** (**b**): Sn–C1 2.1535(17), Sn–N 2.2819(17), Sn–As 2.5158(2), As–P 2.2541(5), C2–Sn–C1 114.54(7), C2–Sn–N 92.31(7), C1–Sn–N 107.47(6), C2–Sn–As 100.48(5), C1–Sn–As 132.24(5), N–Sn–As 102.21(5), P–As–Sn 84.957(14). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **45** (**c**): Sn–C1 2.158(2), Sn–N 2.281(2), Sn–Sb 2.6968(2), Sb–P 2.4931(6), C1–Sn–C2 113.30(9), C1–Sn–N 106.65(8), C2–Sn–N 91.43(9), C1–Sn–Sb 132.30(6), C2–Sn–Sb 101.41(6), N–Sn–Sb 104.01(6), P–Sb–Sn 80.425(15).

DFT-Rechnungen: Auf Basis der erhaltenen Molekülstrukturen von **43**, **44** und **45** wurden für die DFT-Rechnungen Optimierungen der jeweiligen Struktur mittels des Programmes ORCA5.0.3^[222–224] mit BP86,^[225,226] GRIMMES Dispersionskorrektur und BECKE-JOHNSON-Dämpfung (D3BJ) mit passender RI-Annäherung durchgeführt.^[227] Für die Atome N, Sn, P, As, und Sb wurde der in ORCA5.0.3 implementierte def2-TZVP- und für alle anderen Elemente der def2-SVP-Basissatz verwendet.^[228–231] Bei allen Berechnungen wurden sowohl für die Optimierung als auch für die SCF-Konvergenz enge oder sehr enge Konvergenzkriterien verwendet. Lokale Minima auf der PES (Potential Energy Surface) wurden durch das Nichtvorhandensein imaginärer Frequenzen auf dieser Stufe der Theorie bestätigt. Mittels NBO7^[232] wurden die elektronischen Strukturen analysiert und mithilfe von ChemCraft^[233] graphisch dargestellt.

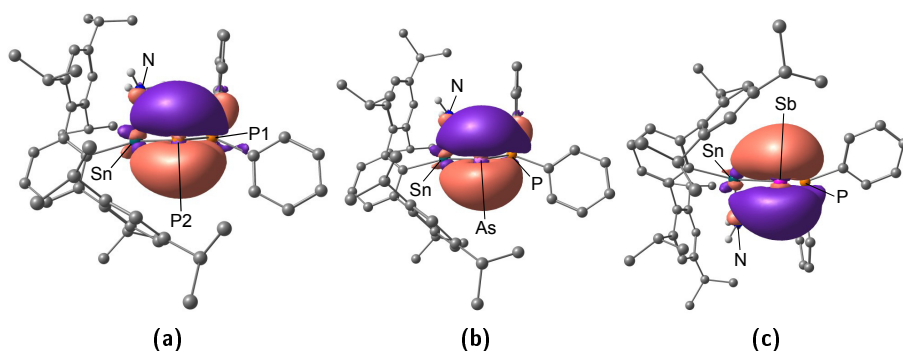


Abbildung 38: Auf DFT-Rechnungen basierende NLMOs der Ammoniak-Addukte **43** (a), **44** (b) und **45** (c) zur Visualisierung der Lokalisierung des zweiten freien Elektronenpaares in einem p-Orbital am Gruppe 15-Atom und die geringfügige Delokalisierung desselben zum benachbarten Zinn- sowie Phosphor-Atom.

Die aus den DFT-Rechnungen erhaltenen NLMOs verdeutlichen die Lokalisierung des zweiten freien Elektronenpaares in einem p-Orbital am Gruppe 15-Atom (Abbildung 38), welches eine geringfügige Delokalisierung in Richtung der benachbarten Zinn- und Phosphor-Atome zeigt. Tabelle 17 gibt die hierfür wichtigsten Daten wieder.

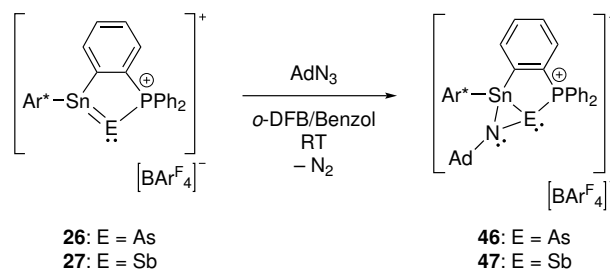
Tabelle 17: Ausgewählte Ergebnisse der DFT-Rechnungen der Ammoniak-Addukte **43**, **44** und **45**, die Besetzungszahl des freien Elektronenpaares (LP = freies Elektronenpaar, engl. lone pair) und dessen Lokalisierung an den Atomen [%] (E = P, As, Sb).

	43	44	45
Besetzung E-LP	1.6221	1.6297	1.5527
Sn, E, P [%]	6.4, 81.1, 6.2	6.8, 81.4, 5.7	7.7, 81.1, 5.0

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -NMR-Spektren zeigen für die NH_3 -Gruppe breite Resonanzen bei 0.44 ppm (**43**), 0.51 ppm (**44**) und 0.57 ppm (**45**), wie sie auch in der Literatur beschrieben werden.^[206] Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung des Phosphiniden-Phosphor-Atoms P2 in **43** ist bei -255.2 ppm zu finden und zeigt, im Vergleich zum Edukt **25** (-131.7 ppm), eine deutliche Hochfeldverschiebung, wie sie bereits für das Phosphiniden-Phosphor-Atom in **22** (-271.0 ppm) und für andere literaturbekannte Phosphinidene gefunden werden konnte.^[198,337,338,341] Die starke Hochfeldverschiebung deutet auch hier darauf hin, dass die beiden freien Elektronenpaare am Phosphor-Atom P2 lokalisiert sind.^[198] Die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen (**43**: 106 ppm; **44**: 76 ppm; **45**: 39 ppm) sind im Vergleich zu den jeweiligen Edukten (**25**: 669 ppm; **26**: 703 ppm; **27**: 776 ppm) ins Hochfeld verschoben und liegen im gleichen Bereich wie die Stannylnictinidene **22** und **23** sowie im Bereich für vierfach koordinierte Zinn-Atome.^[178]

5.3.5.6 Reaktivität gegenüber Adamantylazid

Die Pnictastannene **25**, **26** und **27** wurden jeweils mit Adamantylazid in einem Gemisch aus *o*-Difluorbenzol und Benzol umgesetzt (Schema 60). Bei allen drei Umsetzungen ist sowohl eine Entfärbung zu einem hellen Gelb als auch eine Gasentwicklung, welche auf ein Entweichen von Stickstoff schließen lässt, zu beobachten.



Schema 60: Reaktion des Arsastannens **26** und Stibastannens **27** mit Adamantylazid zu den Verbindungen **46** und **47**.

Nach der Aufarbeitung können **46** und **47** in 89%iger beziehungsweise 84%iger Ausbeute als hellgelbe Feststoffe erhalten werden.

Die Reaktion von **25** mit Adamantylazid verläuft nicht selektiv und das erhaltene Rohprodukt konnte nicht aufgereinigt werden, weshalb die Reaktion nicht in Schema 60 abgebildet ist. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei 3.7 ppm ($J_{31\text{P}-31\text{P}} = 517$ Hz) und -53.8 ppm ($J_{31\text{P}-31\text{P}} = 516$ Hz) sowie ein Multiplett bei -12.1 ppm. Die Signale des ^1H -NMR-Spektrums sind stark verbreitert. Um welche Produkte es sich handelt, ist bis dato unbekannt.

Von **47** konnten keine Kristalle erhalten werden. Aufgrund der selektiven Reaktion sowie der ähnlichen NMR-Spektren zu denen von **46** lässt sich darauf schließen, dass es sich bei **47** um das zu **46** analoge Produkt handelt.

Kristallstrukturanalyse: Von **46** konnten für die Röntgenstrukturanalyse nur bedingt geeignete, gelbe Kristalle aus einer konzentrierten Toluollösung durch Überschichten mit *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten werden. Der erhaltene Konnektivitätsbeweis für **46** ist in Abbildung 39 abgebildet.

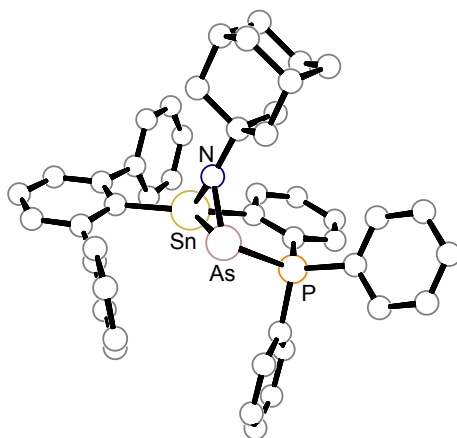


Abbildung 39: PLUTO-Darstellung des Konnektivitätsbeweises von $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As}(\text{NAd})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**46**) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Alle *iso*-Propylgruppen sowie das schwach koordinierende Anion ($[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$) sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Da die Messparameter zu schlecht waren, wurden keine Wasserstoff-Atome angerechnet. Des Weiteren wird aus diesem Grund auf eine Darstellung mit Ellipsoiden sowie auf die Angabe und Diskussion von Strukturparametern verzichtet.

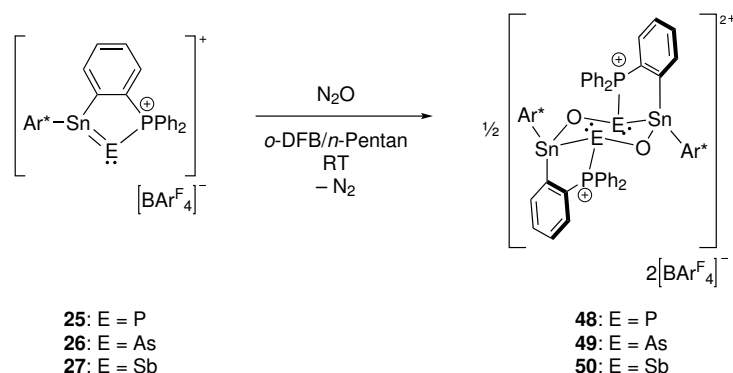
Aufgrund der schlechten Messparameter wird auf eine Diskussion von Bindungslängen und -winkeln verzichtet. Es ist zu sehen, dass sich ein dreigliedriger Ring (Sn–N–As) gebildet hat. Im Kontrast hierzu steht die Reaktion des Digermavinylidens mit Adamantylazid, bei der es unter Abspaltung von elementarem Stickstoff zu einer Clusterbildung kommt.^[149] In der Literatur können ähnliche Strukturmuster für dreigliedrige Ringe, beispielsweise bestehend aus Sn–N–C, Sn–N–Sn oder Si–N–As, gefunden werden.^[385–387]

NMR-Spektroskopie: Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen sind jeweils als Singulett mit Zinn-Satelliten bei 4.4 ppm (**46**, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 172$ Hz) und –13.0 ppm (**47**, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 195$ Hz) und damit im Vergleich zu den Edukten **26** und **27** weiter im Hochfeld zu finden. Ebenso sind die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen (**46**: –421 ppm, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 174$ Hz; **47**: –325 ppm, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 196$ Hz) im Vergleich zu den Edukten (**26**: 703 ppm; **27**: 776 ppm) ins Hochfeld verschoben, was mit der Vierfachkoordination des Zinn-Atoms einhergeht.^[178]

5.3.5.7 Reaktivität gegenüber Lachgas

Eine weitere Reaktivitätsuntersuchung der Pnictastannene **25**, **26** und **27** erfolgte gegenüber Lachgas (N_2O). In der Literatur sind bereits einige Beispiele für Umsetzungen mit Lachgas bekannt, bei welchen dieses unter Abspaltung von Stickstoff (N_2) reagiert.^[162, 239, 240, 261]

Die Pnictastannene **25**, **26** und **27** wurden jeweils in einem Gemisch aus Benzol und *o*-Difluorbenzol gelöst, in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt, die Argonatmosphäre mittels „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und gegen eine Lachgas-Atmosphäre (1 atm) ausgetauscht (Schema 61).



Schema 61: Darstellungen von $[(\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{E})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]_2$ (**48**: E = P; **49**: E = As; **50**: E = Sb) durch Umsetzen der Pnictastannene **25**, **26** und **27** mit Lachgas (N_2O).

Bereits nach kurzer Zeit werden die Reaktionslösungen zu hellgelben Suspensionen. Eine Gasentwicklung kann nicht beobachtet werden. Die aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Rohprodukte zeigen, vor allem für die Umsetzungen des Phosphastannens **25** und des Arsastannens **26**, unselektive Reaktionsverläufe. Dennoch können nach der Aufarbeitung und anschließender Kristallisation wenige, einzelne Kristalle der Produkte **48**, **49** und **50** erhalten werden. Da die Produkte nicht in sinnvollen Maßstäben isoliert werden konnten, wurden keine Ausbeuten bestimmt.

Die Kristalle weisen eine sehr schlechte Löslichkeit in mit *o*-Difluorbenzol versetztem Benzol sowie Toluol auf und konnten nur in Tetrahydrofuran, nach einiger Zeit, in Lösung gebracht werden. Weiter ist bei NMR-spektroskopischer Untersuchung der Kristalle in Tetrahydrofuran kein sauberes Produkt zu beobachten. Da die Elementaranalysen der Kristalle mit der Summenformel übereinstimmen, ist es möglich, dass die Produkte **48**, **49** und **50** in Lösung nicht stabil sind und weiterreagieren oder mit dem Lösemittel Tetrahydrofuran reagieren und die NMR-Spektren Reaktionsprodukte solcher Reaktionen zeigen. Nach ungefähr einer Woche in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur wird aus der Lösung eine gelartige, farblose Masse. Möglich ist, dass das Lösemittel Tetrahydrofuran polymerisiert ist.

NMR-Spektroskopie: NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten aus den bereits geschilderten Gründen nicht durchgeführt werden.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **48**, **49** und **50** konnten jeweils bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan erhalten werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 40 zu sehen.

Es ist zu erkennen, dass sich ein Dimer bildet, wodurch ein sechsgliedriger Ring (E–Sn–O–Ei–Sni–Oi; E = P, As, Sb) aufgebaut wird. Dieser ist nicht planar, sondern besitzt eine sesselartige Konformation („Zick-Zack“-Muster). Die Sn–O-,^[245,268,388–391] P–O-,^[392,393] As–O-^[389,391,394,395] und Sb–O-Bindungslängen^[395–397] liegen hierbei in literaturbekannten Bereichen für die entsprechenden Einfachbindungen. Weiter ist zu erkennen, dass die phenylverbrückten Einheiten sowie die Ar*-Reste jeweils gegeneinander abgewinkelt sind, was vermutlich auf den sterischen Anspruch dieser zurückzuführen ist. Die Sn–E-Bindungslängen (E = P, As, Sb; **48**: 2.5835 Å; **49**: 2.663 Å; **50**: 2.8403 Å) sind jeweils länger als in den Pnictastannenen (**25**: 2.3641 Å; **26**: 2.4523 Å; **27**: 2.6363 Å), liegen jedoch im Bereich literaturbekannter Einfachbindungen zwischen den jeweiligen Elementen.^[322–324,342,366–370]

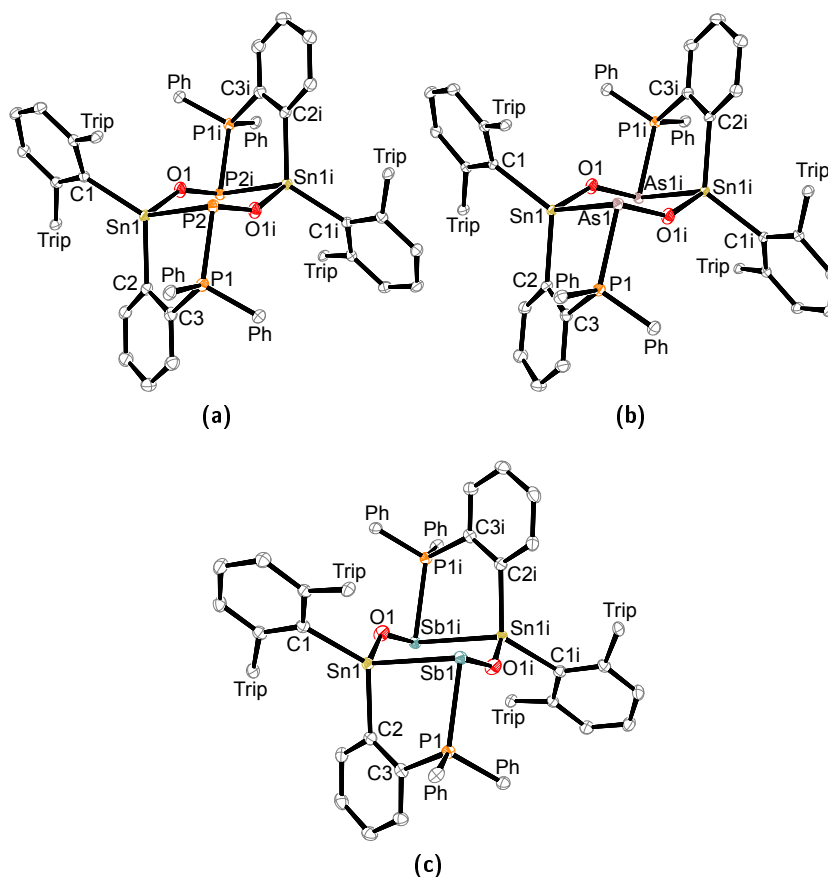
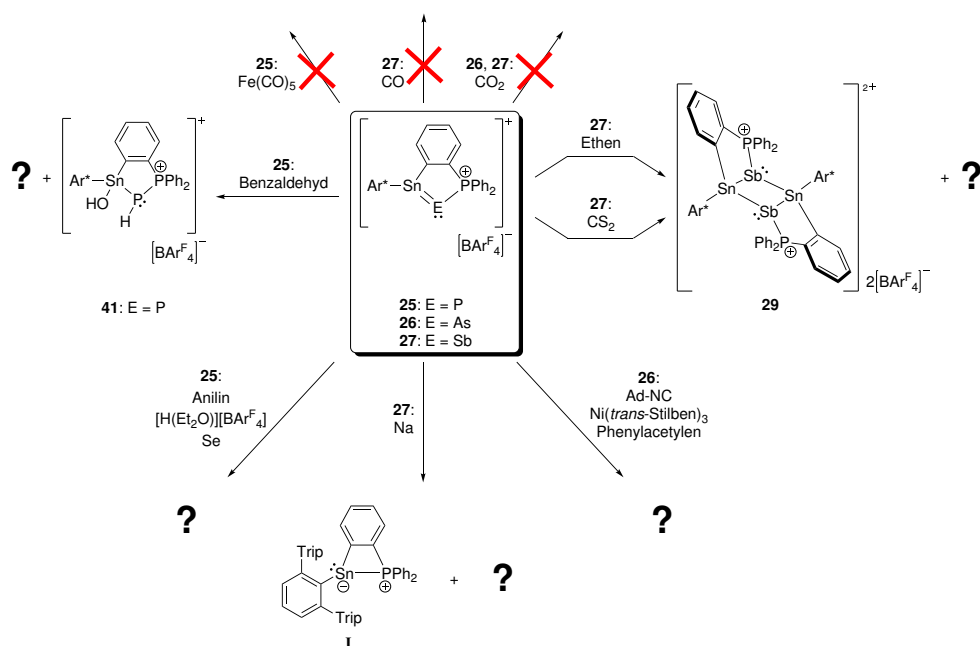


Abbildung 40: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von $[(Ar^*SnO(\{C_6H_4\}PPh_2)E)_2][BAR_4^F]_2$ (**48**: E = P (**a**); **49**: E = As (**b**); **50**: E = Sb (**c**)) jeweils in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoff-Atome, Tri-*iso*-propylphenylgruppen (Trip), Phenylgruppen (Ph), die zwei schwach koordinierenden Anionen ($[BAR_4^F]^-$) und vier kokristallisierte Moleküle *o*-Difluorbenzol (im Falle von **50**) sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Zusätzlich wurde für **50** weiteres stark fehlgeordnetes Lösemittel mittels PLATON/SQUEEZE^[208, 209] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **48** (**a**): Sn1–O1 2.0515(15), Sn1–C1 2.145(2), Sn1–P2 2.5835(5), P1–P2 2.2729(7), P2–O1i 1.6007(15), O1–Sn1–C1 98.98(7), O1–Sn1–C2 109.02(7), C1–Sn1–C2 123.37(8), O1–Sn1–P2 94.42(4), C1–Sn1–P2 129.00(6), C2–Sn1–P2 97.32(6), O1i–P2–P1 100.22(6), O1i–P2–Sn1 99.46(6), P1–P2–Sn1 86.50(2), P2–O1i–Sn1i 148.48(10). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **49** (**b**): Sn1–O1 2.017(6), Sn1–C1 2.151(8), Sn1–As1 2.663(17), As1–O1i 1.769(5), As1–P1 2.391(13), O1–Sn1–C1 98.6(5), O1–Sn1–C2 111.3(3), C1–Sn1–C2 123.4(4), O1–Sn1–As1 98.1(8), C1–Sn1–As1 125.0(3), C2–Sn1–As1 97.7(6), O1i–As1–P1 95.5(4), O1i–As1–Sn1 97.0(4), P1–As1–Sn1 85.4(7), As1–O1i–Sn1i 144.3(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **50** (**c**): Sb1–O1i 1.9495(18), Sb1–P1 2.5950(7), Sb1–Sn1 2.8403(2), Sn1–O1 1.9830(18), Sn1–C1 2.170(2), O1i–Sb1–P1 89.59(6), O1i–Sb1–Sn1 94.69(6), P1–Sb1–Sn1 81.527(15), O1–Sn1–C2 104.54(9), O1–Sn1–C1 101.60(8), C2–Sn1–C1 123.35(9), O1–Sn1–Sb1 101.18(6), C2–Sn1–Sb1 96.85(7), C1–Sn1–Sb1 125.86(7), Sb1–O1i–Sn1i 141.63(10).

5.3.5.8 Weitere Reaktionen der Pnictastannene **25**, **26** und **27**

Es wurden weitere Reaktionen mit den Pnictastannenen **25**, **26** und **27** durchgeführt, um diese auf ihre Reaktivität zu überprüfen. Die durchgeführten Reaktionen sind in Schema 62 veranschaulicht. Hierbei konnten jedoch keine Produkte isoliert werden, weshalb nur auf einzelne Reaktionen genauer eingegangen werden soll. Alle Reaktionen und deren NMR-spektroskopischen Ergebnisse sind in den Tabellen 18 und 19 zusammengefasst.



Schema 62: Weitere Umsetzungen der Pnictastannene **25**, **26** und **27** mit verschiedenen Reagenzien zur Untersuchung deren Reaktivität, jeweils in einem Benzol/*o*-Difluorbenzol-Gemisch bei Raumtemperatur.

Aus einem Reaktionsgemisch des Phosphastannens **25** mit Benzaldehyd konnte das Additionsprodukt **41** ($[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{OH})(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{PH}][\text{BARF}_4]$) kristallisiert werden, im zuvor gemessenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist dieses jedoch nicht zu sehen. Die Vermutung liegt nahe, dass das Benzaldehyd nicht ausreichend trocken war und **25** schon mit Spuren an Wasser reagiert. Welches weitere Produkt entsteht, konnte bis dato nicht festgestellt werden.

Bei den Reaktionen mit Kohlenstoffdisulfid (CS_2) und Ethen lassen sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Singulett bei 31.6 ppm beziehungsweise 31.7 ppm beobachten. Des Weiteren konnten aus Kristallisationsansätzen beider Reaktionen wenige Kristalle des Dimers **28** ($[(\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb})_2][\text{BARF}_4]_2$) erhalten werden. Ob es sich bei dem gemeinsamen Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum um dieses handelt,

ist unklar, da zum einen nur wenige, einzelne Kristalle erhalten wurden und diese zum anderen eine schlechte Löslichkeit sowohl in *o*-Difluorbenzol als auch Tetrahydrofuran aufweisen und für eine NMR-spektroskopische Untersuchung nicht in Lösung gebracht werden konnten.

Tabelle 18: Weitere Umsetzungen zur Reaktivitätsprüfung der Pnictastannene **25** und **26**, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignales ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

Pnictastannen	Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
25	Anilin	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	hellgelbe Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 64.2 (br. d, $J = 532$ Hz), 47.7 (d, $J = 295$ Hz), 44.9 (d, $J = 296$ Hz), -226.6 (d, $J = 287$ Hz), -232.3 (d, $J = 297$ Hz), -240.3 (d, $J = 297$ Hz), -262.5 (br. d, $J = 530$ Hz) + weitere; ^{31}P -NMR [ppm]: 64.4 (br. d, $J = 530$ Hz), 46.5 (m), -232.3 (dd, $J = 298$ Hz, $J = 200$ Hz), -240.3 (dd, $J = 298$ Hz, $J = 211$ Hz), -262.4 (br. d, $J = 533$ Hz)
25	$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	Entfärbung der Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 45.6 (m), -226.6 (m)
25	Benzaldehyd	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	Entfärbung der Reaktionslösung, 41 kristallisiert, Benzaldehyd möglicherweise nicht vollständig wasserfrei; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 62.7 (d, $J = 518$ Hz), -225.8 (m) + weitere
25	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT - 80 °C	keine Reaktion
25	Se	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	Entfärbung der Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 29.6 (d, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 445$ Hz), -244.6 (d, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 448$ Hz) + weitere
25 & 26	H_2	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	keine Reaktion
26	Ad-NC	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	gelbe Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 60.8 (s, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 138$ Hz), 49.5 (s), 18.2 (s, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 144$ Hz)
26	$\text{Ni}(\textit{trans}\text{-Stilben})_3$	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	dunkelbraune Reaktionslösung, viele Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum
26	Phenylacetylen	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	farblose Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 32.9 (s, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 44$ Hz)

Tabelle 19: Weitere Umsetzungen zur Reaktivitätsprüfung der Pnictastannene **26** und **27**, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignals ist.

Pnictastannen	Reagenz	Reaktions- bedingungen	Ergebnis
26 & 27	CO_2	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	keine Reaktion
27	CO	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	keine Reaktion
27	CS_2	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	orange Suspension; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 33.0 (s), 31.6 (s); einzelne Kristalle von 29
27	Ethen	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	orange Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 31.7 (s, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 44\text{ Hz}$); einzelne Kristalle von 29
27	Na	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	Rückbildung I ; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 6.9 (s)

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten für **51** bei Raumtemperatur und für **52** bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ jeweils aus einer konzentrierten *n*-Pentanlösung erhalten werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 41 zu sehen.

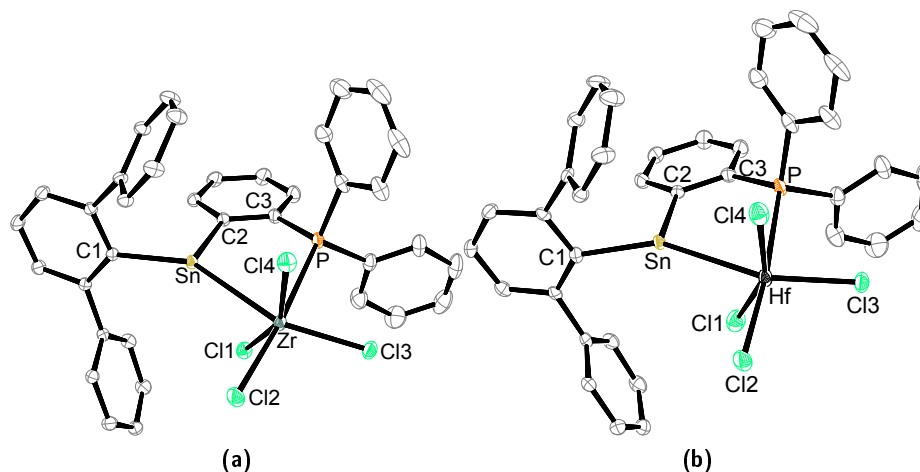


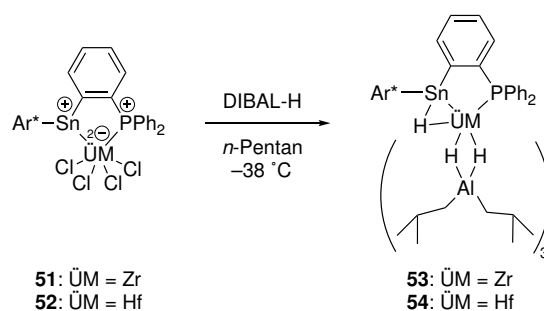
Abbildung 41: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von $\text{Ar}^*\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\ddot{\text{U}}\text{MCl}_4$ (**51**: $\ddot{\text{U}}\text{M} = \text{Zr}$ (a); **52**: $\ddot{\text{U}}\text{M} = \text{Hf}$ (b)) jeweils in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome und *iso*-Propylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Weiter weist ein Chlor-Atom in **52** ein Gemisch aus Chlor und Brom auf (90:10), was zur besseren Übersichtlichkeit ebenso ausgeblendet ist und nicht näher betrachtet wird. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^{\circ}$] für **51** (a): Sn–C1 2.1569(13), Sn–Zr 2.95607(17), Zr–Cl2 2.3708(4), Zr–Cl4 2.3765(4), Zr–Cl3 2.3798(4), Zr–Cl1 2.5480(4), Zr–P 2.8899(4), C1–Sn–C2 98.88(5), C1–Sn–Zr 150.40(4), C2–Sn–Zr 107.16(4), P–Zr–Sn 70.785(8). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^{\circ}$] für **52** (b): Sn–C1 2.158(3), Hf–Sn 2.9477(2), Hf–Cl2 2.3545(8), Hf–Cl3 2.3611(7), Hf–Cl4 2.3618(9), Hf–Cl1 2.6201(6), Hf–P 2.8633(8), C1–Sn–C2 98.30(10), C1–Sn–Hf 151.72(8), C2–Sn–Hf 106.62(8), P–Hf–Sn 71.581(16).

Im Gegensatz zu den hier bereits vorgestellten Reaktionen mit Hauptgruppenelementhalogeniden findet keine oxidative Addition statt, sondern nur eine Adduktbildung zwischen dem Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** und den Übergangsmetalltetrachloriden. Hieraus resultieren nahezu planare (Winkelsumme 356°), trigonal umgebene Zinn-Zentren, welche dafür sprechen, dass sich am Zinn-Atom kein freies Elektronenpaar mehr befindet. Die Sn–Zr- (2.95607 \AA) und Sn–Hf-Bindungslängen (2.9477 \AA) liegen in literaturbekannten Bereichen.^[398–402] Die Zr–Cl1- (2.5480 \AA) und die Hf–Cl1-Bindung (2.6201 \AA) sind jeweils etwas länger als die übrigen $\ddot{\text{U}}\text{M}$ –Cl-Bindungen. Gleichzeitig fällt auf, dass das Cl1-Atom über die Sn– $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Bindung in Richtung des Zinn-Atoms geneigt ist.

NMR-Spektroskopie: Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen für **51** und **52** jeweils ein Singulett mit Zinn-Satelliten bei 19.4 ppm ($^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 128$ Hz) beziehungsweise 20.0 ppm ($^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 216$ Hz). Die ^{119}Sn -NMR-Resonanzen sind jeweils als Dublett bei 557 ppm ($^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 131$ Hz) und 703 ppm ($^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 218$ Hz) zu finden. Die Tieffeldverschiebung unterstreicht die niedrigere Koordinationszahl des Zinn-Atoms im Vergleich zu den Produkten der oxidativen Additionen und damit vierfach koordinierter Zinn-Atome, welche hier bereits vorgestellt wurden.^[178]

5.4.1.1 Reaktivität von **51** und **52** gegenüber DIBAL-H

Die Addukte **51** und **52** wurden mit vier Äquivalenten Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H) umgesetzt, um die Chloride gegen Hydride zu substituieren, mit dem Ziel, eine andere Ausgangsverbindung zur Darstellung von niedervalenten Gruppe-4-Verbindungen zu schaffen. Die Reaktion wurde bei -38 °C durchgeführt. Dabei ist ein Farbverlauf von Gelb hin zu Dunkelgrünblau über Blauviolett zu Dunkelrot zu beobachten. Bei Lagerung in der Kälte fällt ein hellgelber Feststoff aus, bei dem es sich um die Verbindungen **53** und **54** handelt (Schema 64). Um was für ein Produkt es sich bei der roten Lösung handelt, konnte bis dato nicht bestimmt werden. Auch die Reaktion von **51** und **52** mit sieben Äquivalenten Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H) zeigt den gleichen Reaktionsverlauf und führt nicht direkt zu den hellgelben Produkten **53** und **54**.



Schema 64: Umsetzung der Addukte **51** und **52** mit sieben Äquivalenten Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H) zu den Produkten **53** und **54**.

Da nur wenige Kristalle von **53** und **54** erhalten werden konnten, konnte keine Ausbeute bestimmt werden.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **54** konnten bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus einer konzentrierten *n*-Pentanolösung erhalten werden. Für **53** können auf dieselbe Weise Kristalle erhalten werden, die sich jedoch nur bedingt für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. Die erhaltene Molekülstruktur von **54** sowie der Konnektivitätsbeweis für **53** sind in Abbildung 42 zu sehen.

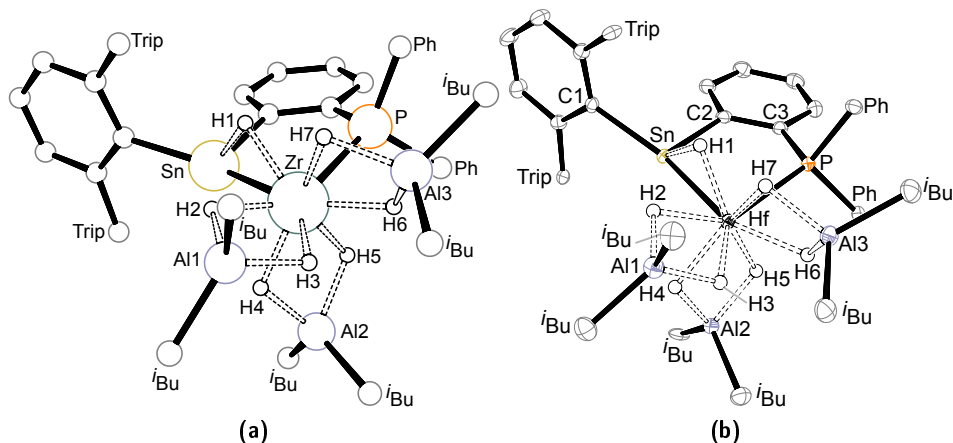


Abbildung 42: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu\text{-H})[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Hf}(\{\mu\text{-H}\}_2\text{Al}^i\text{Bu}_2)_3$ (**54**, (b)) in trikliner Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoff-Atome, Tri-*iso*-propylphenylgruppen (Trip), Phenylgruppen (Ph) und *iso*-Butylgruppen (*i*Bu) sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Sowohl die Sn–Zr/Hf, als auch die Zr/Hf–Al verbrückenden Wasserstoff-Atome wurden in der Restelektronendichte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **54** (b): Hf–P 2.8001(6), Hf–Sn 2.85138(17), Hf–Al1 2.9236(7), Hf–Al2 2.9277(8), Hf–Al3 2.9467(7), Hf–H3 1.97(3), Hf–H6 2.07(3), Hf–H1 1.86(4), Hf–H4 1.97(3), Hf–H2 1.99(3), Hf–H7 1.97(3), Hf–H5 1.97(3), Sn–C1 2.188(2), Sn–H1 1.864(18), Al2–H4 1.67(3), Al2–H5 1.68(3), Al1–H3 1.66(3), Al1–H2 1.68(3), Al3–H6 1.74(3), Al3–H7 1.67(3), P–Hf–Sn 74.918(12), C2–Sn–C1 98.70(8), C2–Sn–Hf 106.50(6), C1–Sn–Hf 148.92(6), C2–Sn–H1 98.9(11), C1–Sn–H1 119.0(11), Hf–Sn–H1 40.0(11). PLUTO-Darstellung des Konnektivitätsbeweises von $\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu\text{-H})[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Zr}(\{\mu\text{-H}\}_2\text{Al}^i\text{Bu}_2)_3$ (**53**, (a)) in monokliner Raumgruppe $P2_1/n$. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoff-Atome, Tri-*iso*-propylphenylgruppen (Trip), Phenylgruppen (Ph) und *iso*-Butylgruppen (*i*Bu) sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Da die Messparameter zu schlecht waren, wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden sowie auf die Angabe und Diskussion von Strukturparametern verzichtet.

Die Molekülstrukturen zeigen, dass die Addukte **51** und **52** mit sieben Äquivalenten Di-*iso*-butylaluminiumhydrid reagieren. Hiervon reagieren vier Äquivalente indem sie die Chloride gegen Hydride substituieren, welche jeweils verbrückt vorliegen. Die weiteren drei Äquivalente DIBAL-H binden zusätzlich mit dem Hydrid über eine Mehrelektronen-Mehrzentrenbindung an das Übergangsmetall-Element, was vermutlich zu einer Stabilisierung der Verbindung führt. Im allgemeinen sind die Gruppe 4-Elemente bekannt dafür

Verbindungen mit hohen Koordinationszahlen zu bilden.^[9] Die Sn–Hf-Bindungslänge (2.85138 Å) ist kürzer als im Edukt (**52**: 2.9477 Å), liegt aber dennoch im Bereich bekannter Verbindungen.^[403,404]

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der nur sehr geringen Menge an erhaltenen Kristallen konnte keine eingehende NMR-Charakterisierung durchgeführt werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum weniger Kristalle von **54** zeigt zunächst zwei Singulets bei 46.5 ppm und 31.6 ppm. Nach einem Tag bei Raumtemperatur ist nur noch das Singulett bei 31.6 ppm zu sehen. Dies spricht dafür, dass die Verbindungen **53** und **54** temperaturempfindlich sind. Aufgrund der schnellen Zersetzung/Weiterreaktion konnten im ¹H-NMR-Spektrum keine signifikanten Signale gefunden werden, die eindeutig den verbrückenden Wasserstoff-Atomen zugeordnet werden können.

5.4.1.2 Weitere Reaktivitätsuntersuchungen von **51** und **52**

Mit den dargestellten Addukten **51** und **52** wurden weitere Reaktivitätsuntersuchungen durchgeführt, welche in den Tabellen 20 und 21 zusammengefasst sind. Im Folgenden wird nur auf einzelne Reaktionen genauer eingegangen.

Mit dem Ziel niedervalente Zinn-Gruppe 4-Verbindungen darzustellen wurde versucht **51** und **52** zu reduzieren. Hierbei konnte in den meisten Fällen die Rückbildung des Stannyliiden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** beobachtet werden. Für die Reduktionen mit Cobaltocen (CoCp₂) konnte in beiden Fällen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein breites Signal eines unbekanntes Produktes bei 92.0 ppm beobachtet werden. Weiter zeigt **52** bei der Umsetzung mit dem Magnesium(I)-Salz eine intensive Grünfärbung der Reaktionslösung, welche bei Raumtemperatur jedoch innerhalb von zwei Minuten braun wird. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt einen unselektiven Reaktionsverlauf. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wurde bei Raumtemperatur aufgenommen, wodurch es aufgrund möglicher Temperaturempfindlichkeit (Farbänderung) zur Zersetzung eines potentiell entstandenen Produktes kommen kann. Weiter konnten nach mehreren Wochen bei –38 °C aus der grünen Reaktionslösung einzelne violette Kristalle erhalten werden, welche jedoch nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Aus diesem Grund kann nicht gesagt werden, ob sich eine Sn=Hf-Doppelbindung gebildet hat. ÜM=E-Doppelbindungen (ÜM = Ti, Zr, Hf; E = Si, Ge) sind bereits in der Literatur bekannt.^[405,406]

Tabelle 20: Durchgeführte Umsetzungen von **51** mit Reduktionsmitteln sowie Versuche zur Chloridabstraktion und -substitution, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignales ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
CoCp_2	Benzol, RT	schwarze Reaktionslösung, Rückbildung I ; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 92.0 (br. s) + weitere
Magnesiumanthracenid	THF/Benzol, RT	orange Reaktionslösung, Rückbildung I
Mg(I)-Salz	Benzol, RT Toluol, -38°C	orange-braune Reaktionslösung, Rückbildung I
Natriumsand	Benzol, RT	unvollständige Reaktion, Rückbildung I
$[\text{Na}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$	<i>o</i> -DFB/Benzol	orange Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 54.3 (s, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 88\text{ Hz}$), 28.4 (s), 28.1 (d, $J = 4.0\text{ Hz}$) + weitere
LDA	Benzol, RT	braune Reaktionslösung, Rückbildung I
MeLi	Benzol, RT	braune Reaktionslösung, nach Aufarbeitung grüner Extrakt, keine Änderung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, neue Signale im ^1H -NMR-Spektrum
NaBH_4	Benzol, RT	unvollständige Reaktion, Rückbildung I ; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 30.0 (s) + weitere
NH_3	Benzol, RT	zuerst braune, dann hellgelbe Reaktionslösung, farbloser Feststoff fällt aus; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -40.0 (br.)
KHBET_3	Benzol, RT	schwarze Reaktionslösung, Gasbildung, Rückbildung I + unbekannte Produkte

Weitere Reaktivitätsstudien galten der Chloridsubstitution durch andere Liganden wie beispielsweise Methyl- oder NH_2 -Gruppen. Hierfür wurden **51** und **52** in Anlehnung an Literaturbeispiele mit Ammoniak (NH_3),^[407] Methyllithium (MeLi),^[408] Natriumborhydrid (NaBH_4),^[409] Lithiumdi-*iso*-propylamid (LDA), und Natriumhexamethyldisilazan (NaHMDS)^[410, 411] umgesetzt. Während die Reaktion mit Lithiumdi-*iso*-propylamid im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ausschließlich die Rückbildung von **I** zeigt, ist bei den anderen Reaktionen ein unselektiver Reaktionsverlauf zu mehreren unbekanntem Produkten zu beobachten. Bei der Umsetzung mit Ammoniak ist das Ausfallen eines farblosen Feststoffes zu beobachten, bei dem es sich, wie auch in der Literatur beschrieben, um bei der Reaktion entstehendes Ammoniumchlorid (NH_4Cl) handeln könnte.^[407] Aus den Reaktionen mit Methyllithium konnten jeweils grüne Extrakte gewonnen werden, die entstandenen

Kristalle waren jedoch nicht für eine röntgendiffraktometrische Analyse geeignet.

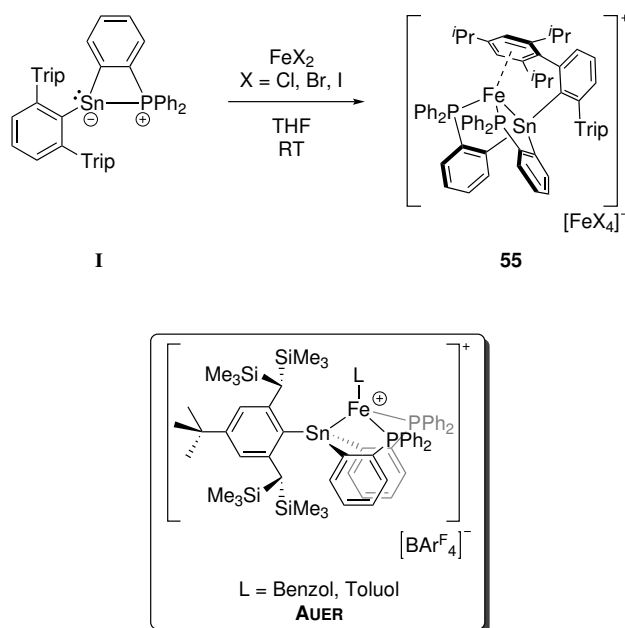
Bei der Reaktion von **51** mit Kaliumtriethylborhydrid (KHBEt₃) konnte eine Gasbildung beobachtet werden. Möglich ist, dass die Chloridionen, oder ein Teil dieser, gegen Hydride substituiert werden und es *in situ* zu einer Wasserstoffabspaltung kommt. Jedoch kann auch hier nichts Genaueres über möglich entstandene Produkte gesagt werden.

Tabelle 21: Durchgeführte Umsetzungen von **52** mit Reduktionsmitteln sowie Versuche zur Chloridabstraktion und -substitution, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. ³¹P{¹H}-NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral > 10 % des Hauptsignales ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
CoCp ₂	Benzol, RT	schwarze Reaktionslösung; ³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]: 92.0 (br.), -26.3 (s)
Mg(I)-Salz	<i>n</i> -Pentan, -38 °C Toluol, -38 °C	grüne Reaktionslösung, wird bei RT braun, unselektiver Reaktionsverlauf; ³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]: 31.4 (s), 25.0 (s), 20.7 (s), -36.3 (s) + weitere
[Na][BAr ₄ ^F]	<i>o</i> -DFB/Benzol	orange Reaktionslösung; ³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]: 54.3 (s, <i>J</i> _{119Sn-31P} = 87 Hz), 28.1 (d, <i>J</i> = 4.0 Hz), 1.0 (s) + weitere
LDA	Benzol, RT	braune Reaktionslösung, Rückbildung I
MeLi	Benzol, RT	grüne Reaktionslösung, unselektiver Reaktionsverlauf; ³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]: -4.1 (s), -8.5 (s), -29.2 (br.), -35.2 (br.) + weitere
NaBH ₄	Benzol, RT	unvollständige Reaktion, Rückbildung I ; ³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]: 29.5 (s) + weitere
NaHMDS	THF/Benzol, RT	orange Reaktionslösung; ³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]: -32.0 (s, <i>J</i> _{119Sn-31P} = 540 Hz); breite Signale im ¹ H-NMR-Spektrum
NH ₃	Benzol, RT	hellgelbe Reaktionslösung, farbloser FS fällt aus; ³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]: 32.8 (s), 32.0 (s), 5.3 (s), -40.0 (br.) + weitere

5.4.2 Reaktion des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares I mit Eisen(II)-halogeniden

Des Weiteren wurden Untersuchungen zur Reaktivität des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares I gegenüber wasserfreien Eisen(II)-halogeniden (FeCl_2 , FeBr_2 , FeI_2) durchgeführt. Hierfür wurde I mit diesen in Tetrahydrofuran umgesetzt (Schema 65, oben).



Schema 65: Oben: Umsetzung des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares I mit Eisen(II)-halogeniden zu der entsprechenden kationischen Pincerverbindung $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}][\text{FeX}_4]$ (55; X = Cl, Br, I). Unten: Bereits bekannter, analoger Pincer-Komplex von AUER aus dem Arbeitskreis WESEMANN.^[309]

Die Reaktion verläuft langsam über drei Tage. Hierbei kann jeweils eine Färbung der Reaktionslösung zu Dunkelorange-rot beobachtet werden. Aus der Reaktion mit Eisen dibromid (FeBr_2) konnten Kristalle erhalten werden, wobei aufgrund der gleichen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz (75.5 ppm) davon auszugehen ist, dass der analoge Pincer-Komplex in allen drei Fällen gebildet wird. Die erhaltene Verbindung stellt ein analoges kationisches Pincermolekül zu dem von AUER bereits erhaltenen dar. Bei diesem wurde der Tbb-Ligand (Tbb = 4-*tert*-Butyl-2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl) anstatt des Ar^* -Liganden verwendet, wodurch anstelle des Tri-*iso*-propylphenyl-Restes ein Lösemittelmolekül (Benzol oder Toluol) an das Eisen-Atom koordiniert (Schema 65, unten).^[309]

Es wird zudem eine unvollständige Reaktion beobachtet, zusätzlich entstehen weitere Nebenprodukte. Ebenso ist unklar welches weitere Produkt einer Reduktion entsteht, da ein Eisen-Atom von +II auf +III oxidiert wurde. Die Reaktion wurde aufgrund des bereits bekannten ähnlichen Strukturmotivs nicht weiter untersucht und keine Reaktion

mit zwei Äquivalenten des Eisen(II)-halogenides durchgeführt, um gegebenenfalls einen selektiveren Reaktionsverlauf zu erlangen. Des Weiteren wurde keine Ausbeute der erhaltenen Kristalle bestimmt.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse bedingt geeignete Kristalle von **55** konnten bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Diethyletherlösung durch langsames Evaporieren erhalten werden. Abbildung 43 zeigt den erhaltenen Konnektivitätsbeweis.

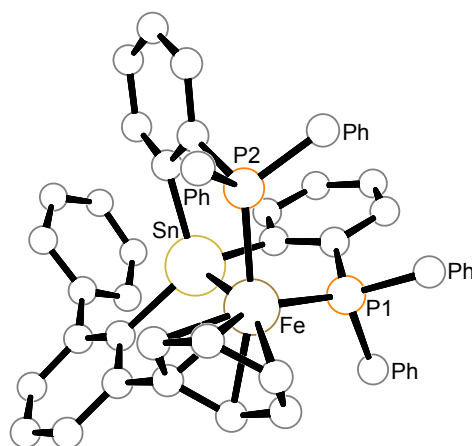


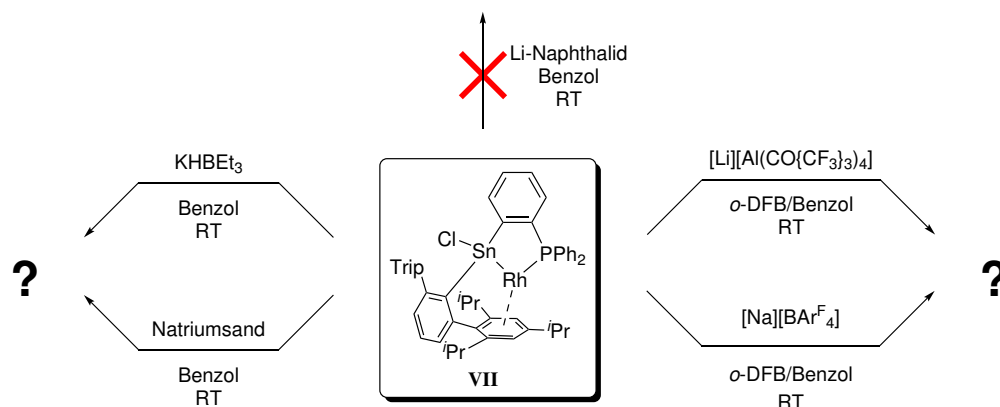
Abbildung 43: PLUTO-Darstellung des Konnektivitätsbeweises von $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)_2\text{Fe}][\text{FeBr}_4]$ (**55**) in monokliner Raumgruppe P_21/n . Alle Wasserstoff-Atome, *iso*-Propylgruppen, Phenylgruppen (Ph) und das Anion $[\text{FeBr}_4]^-$ sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Da die Messparameter zu schlecht waren, wird auf eine Darstellung mit Ellipsoiden sowie auf die Angabe und Diskussion von Strukturparametern verzichtet

Es ist zu erkennen, dass das Eisen-Atom durch die drei Atome P1, Sn und P2 koordiniert wird. Weiter ist eine η^6 -Koordination des Eisen-Atoms zu einem der Tri-*iso*-propylphenyl-Reste zu sehen. Diese Koordination konnte bereits bei bekannten Verbindungen aus Umsetzungen des Stannytiden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit anderen Übergangsmetallderivaten beobachtet werden.^[3,196] Eine η^6 -Koordination ist auch in dem kationischen Pincersystem von AUER zu den Lösemittelmolekülen Benzol beziehungsweise Toluol zu finden.^[309]

NMR-Spektroskopie: Da das Pincersystem bereits bekannt ist, wurde dieses nicht weiter untersucht und auch nicht eingehend über NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aller drei Umsetzungen (Lösungen der Rohprodukte) zeigen jedoch jeweils ein Singulett mit Zinn-Satelliten bei 75.5 ppm ($J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 322$ Hz). Dieses ist mit der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung des in Schema 65 (unten) gezeigten Pincer-Komplexes (78.6 ppm, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 343$ Hz) von AUER vergleichbar.^[309]

5.4.3 Reaktivitätsuntersuchung von VII

Im Rahmen seiner Dissertation konnte KREBS das Stannyliiden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** erfolgreich mit 1,5-Cyclooctadienrhodium(I)-chlorid zu $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Rh}$ (**VII**)^[196] umsetzen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte **VII** weiter untersucht werden. Die hierfür durchgeführten Versuche sind schematisch in Schema 66 dargestellt. Weiter sind die Reaktionen und deren NMR-spektroskopischen Auswertungen in Tabelle 22 aufgeführt.



Schema 66: Durchgeführte Umsetzungen von **VII** mit verschiedenen Reagenzien zur Reduktion, Chloridsubstitution sowie -abstraktion.

Bei allen Reaktionen ist grundsätzlich eine Braunfärbung der zu Beginn orangen Reaktionslösung zu beobachten, wobei diese bei der Umsetzung mit $[\text{Li}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ zuvor grün/türkis wurde.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Versuche zur Chloridabstraktion zeigen beide eine selektive Reaktion zu einem unbekanntem Produkt mit einer Resonanz bei 83.6 ppm (d, $J_{103\text{Rh}-31\text{P}} = 195$ Hz).

Die Reaktion von **VII** mit Natriumsand verläuft langsam und ist erst nach zwei Tagen beendet. Sie zeigt ebenso eine selektive Reaktion zu einem unbekanntem Produkt, mit einer Resonanz bei 38.8 ppm (d, $J_{103\text{Rh}-31\text{P}} = 284$ Hz) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Mit dem Reduktionsmittel Lithiumnaphthalid konnte keine Reaktion beobachtet werden.

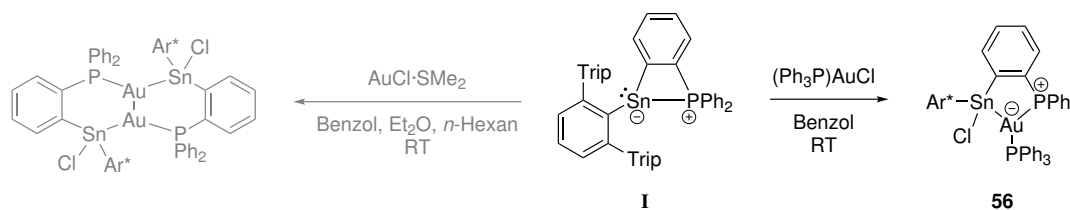
In einem letzten Versuch wurde **VII** mit Kaliumtriethylborhydrid (KHBET_3) umgesetzt, um zu versuchen, das Chlorid am Zinn-Atom gegen ein Hydrid zu substituieren. Die aufgenommenen NMR-Spektren weisen jedoch keine signifikanten neuen Signale auf.

Tabelle 22: Durchgeführte Umsetzungen von **VII** mit Reduktionsmitteln sowie Versuche zur Chloridabstraktion und Chloridsubstitution, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignales ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
$[\text{Na}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$	<i>o</i> -DFB/Benzol, RT	braune Reaktionslösung, selektive Reaktion; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 83.6 (d, $J_{103\text{Rh}-31\text{P}} = 195$ Hz)
$[\text{Li}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$	<i>o</i> -DFB, -38°C	erst grün/türkis, dann braun, selektive Reaktion; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 83.6 (d, $J_{103\text{Rh}-31\text{P}} = 195$ Hz)
Lithiumnaphthalid	Benzol, RT	keine Reaktion
Natriumsand	Benzol, RT, 2 Tage	braune Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 38.8 (d, $J_{103\text{Rh}-31\text{P}} = 284$ Hz)
KBHET_3	Benzol, RT	^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren zeigen keine signifikanten neuen Signale

5.4.4 Oxidative Addition von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I**

Weiter konnte KREBS im Rahmen seiner Dissertation das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** mit dem Goldchlorid-Dimethylsulfid-Addukt erfolgreich zu einem dinuklearen Goldkomplex umsetzen (Schema 67, links).^[3, 196] Eine weitere Reaktivität von **I** sollte gegenüber Triphenylphosphan-goldchlorid ($(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$) untersucht werden. Hierfür wurden beide Edukte zusammen eingewogen und mit Benzol versetzt (Schema 67, rechts). Die Reaktionslösung färbt sich dabei gelb.



Schema 67: Rechts: Umsetzung des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit Triphenylphosphan-goldchlorid $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ zum Produkt der oxidativen Addition **56**. Links: Von KREBS durchgeführte Reaktion von **I** mit dem Goldchlorid-Dimethylsulfid-Addukt $(\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2)$ zu einem dinuklearen Goldkomplex.^[3, 196]

Nach Aufarbeitung und anschließender Kristallisation kann **56** in 80%iger Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Eine weitere Umsetzung von **I** erfolgte mit Goldchlorid (AuCl). Hierbei ist eine Gelbfärbung der Reaktionslösung sowie das Ausfallen von elementarem Gold zu beobachten. Weiter zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben der Bildung des Oxidationsproduktes **VI** einen unselektiven Reaktionsverlauf. Die Bildung von **VI** sowie elementarem Gold konnte bereits bei der in Schema 67 (links) gezeigten Synthese, durch eine andere Reaktionsführung von KREBS, beobachtet werden.^[3]

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **56** konnten durch Übersichten einer konzentrierten Tetrahydrofuranlösung mit *n*-Pentan erhalten werden (Abbildung 44).

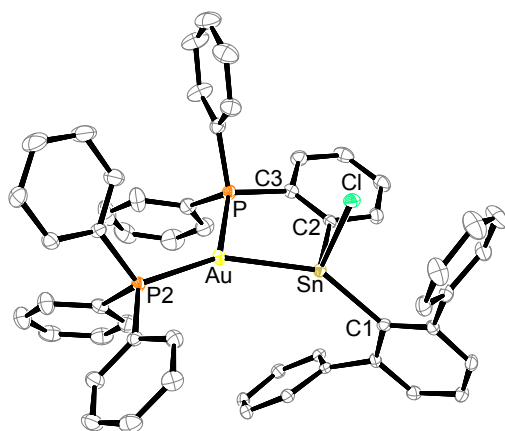


Abbildung 44: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Au}(\text{PPh}_3)$ (**56**) in monokliner Raumgruppe P_21/n . Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome und *iso*-Propylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Zusätzlich wurde stark fehlgeordnetes Lösemittel mittels PLATON/SQUEEZE^[208, 209] entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **56**: Au–P2 2.3099(9), Au–P1 2.4218(9), Au–Sn 2.6225(3), Sn–C1 2.199(3), Sn–Cl 2.4620(9), P2–Au–P1 124.50(3), P2–Au–Sn 148.79(2), P1–Au–Sn 86.53(2), C2–Sn–C1 101.14(13), C2–Sn–Cl 92.47(9), C1–Sn–Cl 106.62(10), C2–Sn–Au 98.37(9), C1–Sn–Au 147.25(9), Cl–Sn–Au 98.49(2).

Die Molekülstruktur zeigt das Produkt einer oxidativen Addition der Au–Cl-Bindung an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I**. Das Gold-Atom ist hierbei trigonal-planar (Summe der Winkel 359.8°) und das Zinn-Atom durch die Vierfachkoordination verzerrt tetraedrisch koordiniert. In der durch Au–C1–C2 aufgespannten Ebene ist das Zinn-Atom jedoch nahezu planar koordiniert (Summe der Winkel 346.8°). Die Sn–Au-Bindungslänge von 2.6225 Å liegt im hierfür bekannten Bereich.^[412–414]

NMR-Spektroskopie: Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt durch die benachbarten NMR-aktiven Phosphor-Kerne (Kernspin $I = 1/2$ ^[175]) ein Dublett vom Dublett bei 397 ppm ($^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1569$ Hz, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1199$ Hz). Die Verschiebung liegt für vier-

fach koordinierte Zinn-Atome (im Vergleich zu den bereits hier vorgestellten Verbindungen) weit im Tieffeld, lässt sich aber mit ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen literaturbekannter Sn–Au-Verbindungen vergleichen.^[413, 414]

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ein Spektrum höherer Ordnung mit einem AB-Spinsystem auf. Der relevante Ausschnitt aus diesem ist zur Veranschaulichung in Abbildung 45 (schwarz) abgebildet. Zusätzlich wurde eine Simulation mit dem in TopSpin 4.0.9^[415] implementierten Programm DAISY durchgeführt, welche ebenso in Abbildung 45 (grün) gezeigt ist.

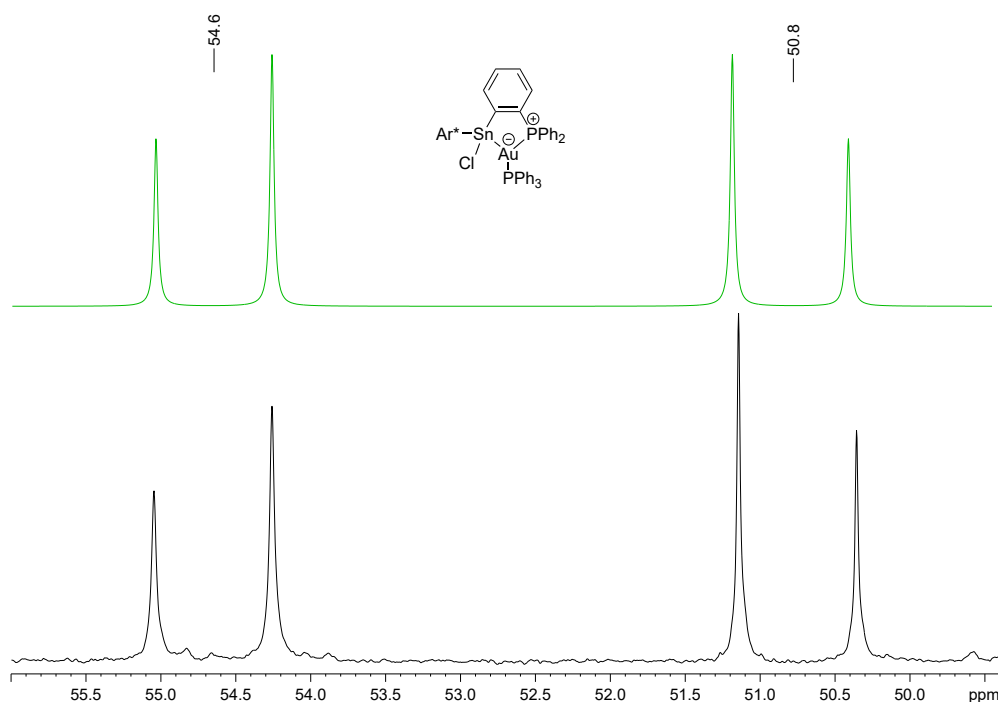


Abbildung 45: Ausschnitt aus dem aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **56** (schwarz) und die mit TopSpin 4.0.9/DAISY erstellte Simulation (grün) als AB-Spinsystem.

Weitere Umsetzung mit $[\text{Na}][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$: **56** wurde mit $[\text{Na}][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ umgesetzt, um das Chlorid-Ion am Zinn-Atom zu abstrahieren. Es ist eine Entfärbung zu einem blassen Orange der zu Beginn kräftig gelben Reaktionslösung zu beobachten. Aus einem Kristallisationsansatz einer mit *n*-Pentan überschichteten, konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung konnten bei -38°C wenige Kristalle erhalten werden, bei welchen es sich um $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ handelte. Dieses konnte bereits in der Gruppe um BRAUNSCHWEIG als Nebenprodukt isoliert werden.^[416] Welches weitere Produkt entsteht, konnte bis dato nicht bestimmt werden.

5.4.5 Weitere Umsetzungen des Stannyliden-PhosphanLEWIS-Paares I

Es wurden weitere Umsetzungen des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit verschiedenen Reagenzien durchgeführt, die bis dato jedoch nicht erfolgreich waren beziehungsweise konnten keine Kristalle für eine Strukturaufklärung mittels Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Tabelle 23 fasst die durchgeführten Reaktionen zusammen. Aus den genannten Gründen soll nicht auf jede Reaktion im Detail eingegangen werden.

Tabelle 23: Durchgeführte Umsetzungen des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit verschiedenen Reagenzien, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignales ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
$\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$	Benzol, RT	Entfärbung der Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 22.7 (br.); ^{11}B -NMR [ppm]: -34.2 (br.); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -34.2 (br.)
NH_3	Benzol, RT	gelbe Reaktionslösung, selektive Reaktion; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -8.8 ppm (s + Sat., $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 661 \text{ Hz}$, $J_{117\text{Sn}-31\text{P}} = 632 \text{ Hz}$); ^{119}Sn -NMR [ppm]: 190 ppm (d, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 678 \text{ Hz}$)
$[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$	Benzol, RT	keine Reaktion
TiCl_3	Benzol, RT	keine Reaktion
	THF, RT	keine Reaktion + Kristalle von $\text{TiCl}_3(\text{thf})_3$
Cp_2TiCl_2	Benzol, RT	orange-gelbe Reaktionslösung, schwarzer Feststoff, Oxidationsprodukt VI + unbekannte Produkte
Cp_2ZrCl_2	Benzol, RT	keine Reaktion
$\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$	Benzol, RT	braun-rote Reaktionslösung, breites ^1H -NMR-Spektrum; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 0.0 (br.), -62.3 (br. s, PMe_3)
Cp_2IrCl_2	Benzol, RT	selektive Reaktion; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 39.1 (s)
$(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$	Benzol, RT - 60 °C	rot-orange Reaktionslösung, langsame Reaktion, 20 d bei 60 °C; ^1H -NMR [ppm]: -12.86 (dt, $J_{31\text{P}-\text{H}} = 20 \text{ Hz}$, $J_{31\text{P}-\text{H}} = 110 \text{ Hz}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 66.1 (m), -38.2 (br. + Sat., $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 929 \text{ Hz}$), -57.8 (s), -62.5 (s, PMe_3)
$(\text{Et}_3\text{P})_3\text{IrCl}$	Benzol, RT	keine Reaktion
NiBr_2	Benzol, RT	keine Reaktion

RAISER konnte bereits das Boran-Dimethylsulfid-Addukt ($\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$) erfolgreich an das Germyliden-Phosphan-LEWIS-Paar addieren. Die Reaktion von **I** mit dem Boran-Dimethylsulfid-Addukt ($\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$) zeigt in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren hierzu vergleichbare Signale.^[4] Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte keine Aufspaltung des Signales gefunden werden. Weiter lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum keine signifikanten Signale finden, die auf zinn- oder borgebundene Wasserstoff-Atome hindeuten. Da bis dato keine Kristalle erhalten werden konnten, bleibt unklar, ob auch hier das Produkt einer oxidativen Addition entsteht.

WEISS konnte im Rahmen seiner Dissertation bereits das Organozinn(II)-hydrid $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ ^[417, 418] und das Organoblei(II)-hydrid $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ ^[310, 419] an das Germyliden-Phosphan-LEWIS-Paar sowie $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ an **I** oxidativ addieren.^[420] Eine analoge Reaktion mit $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2$ ^[421] konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ zeigt starke Verbreiterungen, weshalb von einer paramagnetischen Spezies ausgegangen werden kann. Ebenso ist es auch möglich, dass die verbreiterten Signale im ^1H -NMR-Spektrum durch Reste des paramagnetischen Eduktes $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ hervorgerufen werden.^[422] Weiter deutet das Signal bei -62.3 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf freies Trimethylphosphan (PMe_3) hin, was für eine Reaktion spricht.^[423] Aufgrund fehlender Kristalle kann über das entstandene Produkt jedoch keine Aussage getroffen werden.

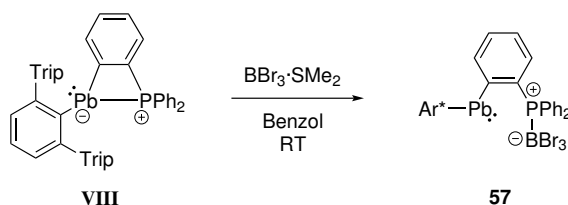
Die Reaktion mit Tetrakis(trimethylphosphan)iridiumhydrid ($(\text{Me}_3\text{P})_4\text{IrH}$) verläuft sehr langsam. Im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich im zeitlichen Verlauf der Reaktion ein Dublett vom Triplet bei -12.86 ppm beobachten, was im Bereich der Iridiumhydride liegt.^[424] Sowohl die Aufspaltung des Signales im ^1H -NMR-Spektrum als auch das Signal bei -62.5 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (freies PMe_3 ^[423]) deuten auf die Abspaltung eines PMe_3 -Fragmentes hin. Möglich ist, dass hier, analog zu den Umsetzungen mit Zirkonium- und Hafniumtetrachlorid, eine Adduktbildung unter Abspaltung eines Trimethylphosphan-Liganden stattfindet. Da jedoch keine Kristalle erhalten werden konnten, kann über die genaue Struktur nur spekuliert werden.

5.5 Reaktionen des Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paars VIII

Da das Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **VIII**^[3,103] noch nicht intensiv auf seine Reaktivität untersucht wurde, soll sich der letzte Teil dieser Arbeit damit beschäftigen.

5.5.1 Addition von $\text{Br}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ an das Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paar VIII

Analog zum Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I**, wurde das Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **VIII** mit dem Bortribromid-Dimethylsulfid-Addukt ($\text{Br}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$) in Benzol umgesetzt (Schema 68). Es entsteht eine rote Reaktionslösung, aus der **57** quantitativ als roter Feststoff erhalten werden kann. Weiter ist das Addukt **57** in Lösung bei Raumtemperatur thermisch stabil.



Schema 68: Darstellung des Adduktes $\text{Ar}^*\text{Pb}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BBr}_3$ (**57**) durch Umsetzen des Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **VIII** mit dem Bortribromid-Dimethylsulfid-Addukt ($\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$).

Ebenso wurde versucht, das Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **VIII** mit Phenylbortrichlorid (PhBCl_2) umzusetzen. Auch hier kann eine rote Reaktionslösung beobachtet werden, sowie Signale in den ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, die in einem ähnlichen Bereich zu denen des BBr_3 -Addukts **57** liegen. Während **57** im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei -14.4 ppm aufweist, ist für die Umsetzung des Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paares mit Phenylbortrichlorid nur ein breites Signal bei 5.0 ppm zu sehen. Es bilden sich jedoch Nebenprodukte, welche bis dato nicht abgetrennt werden konnten. Auch eine Kristallisation des entstandenen Produktes war bisher nicht möglich, weshalb keine genaue Bestimmung der Struktur erfolgen konnte.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, rote Einkristalle von **57** konnten bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Toluollösung durch Überschichten mit *n*-Pentan erhalten werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 46 gezeigt.

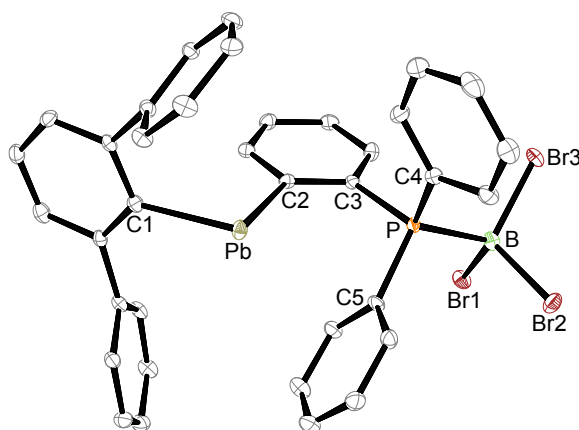


Abbildung 46: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Ar}^*\text{Pb}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BBr}_3$ (**57**) in monokliner Raumgruppe $P2_1$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoff-Atome und *iso*-Propylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Pb–C1 2.301(5), Br3–B 2.015(5), Br2–B 2.001(5), Br1–B 2.000(5), P–B 1.983(5), C1–Pb–C2 91.05(15), P–B–Br1 107.7(2), P–B–Br2 108.4(2), Br1–B–Br2 109.7(3), P–B–Br3 107.6(2), Br1–B–Br3 113.2(3), Br2–B–Br3 110.0(2), C3–P–C5 105.5(2), C3–P–C4 107.5(2), C5–P–C4 110.3(2), C3–P–B 113.3(2), C5–P–B 109.2(2), C4–P–B 110.9(2).

Im Gegensatz zu den analogen Umsetzungen des Germyliden-^[4,141,142] beziehungsweise Stannylyden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** mit dem Dimethylsulfid-Addukt des Bortribromids ($\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$),^[5] findet bei der Reaktion des Plumbylyden-Phosphan-LEWIS-Paares **VIII** mit dem Bortribromid-Dimethylsulfid-Addukt keine oxidative Addition statt, sondern die Bildung des Phosphan-Boran-Adduktes **57**. Dies kann darin begründet liegen, dass Blei, aufgrund des „*Inert-Pair-Effekts*“, bevorzugt in der Oxidationsstufe +II vorliegt.^[8,9,11,17–25] Die Bindungslänge von P–B (1.983 Å) lässt sich mit derer literaturbekannter Phosphan-Boran-Addukte vergleichen.^[255,256,425–427] Weiter sind sowohl das Phosphor- als auch das Bor-Atom tetraedrisch koordiniert, die Winkel weichen nur leicht vom idealen Tetraederwinkel (109.5°)^[8] ab. Das Blei-Atom besitzt eine gewinkelte räumliche Geometrie, welche durch das freie Elektronenpaar an diesem begründet ist.

NMR-Spektroskopie: Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt bei –14.5 ppm ($^1J_{31\text{P}-11\text{B}} = 145$ Hz) durch die Kopplung zum benachbarten, NMR-aktiven Phosphor-Kern (Kernspin $I = 1/2$ ^[175]) ein Dublett und im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entsprechend, durch die Kopplung zum NMR-aktiven Bor-Kern (Kernspin $I = 3/2$ ^[175]), ein Quartett bei –1.4 ppm ($^1J_{31\text{P}-11\text{B}} = 143$ Hz). Die ^{207}Pb -NMR-Resonanz kann bei 5954 ppm als breites Signal gefunden werden und ist vergleichbar mit literaturbekannten Plumbylydenen.^[103,428]

5.5.1.1 Reaktivitätsuntersuchungen des Phosphan-Boran-Adduktes **57**

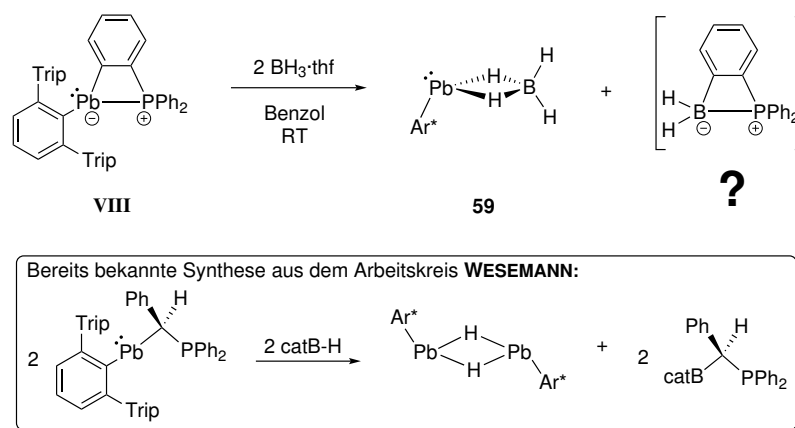
Im weiteren Verlauf wurde versucht, das Phosphan-Boran-Addukt **57** mit verschiedenen Reagenzien umzusetzen, mit dem Ziel der Darstellung einer Blei-Bor-Doppelbindung. Die Umsetzungen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 24 aufgeführt. Da hier bis dato keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden konnten, soll nicht genauer auf die Reaktionen eingegangen werden.

Tabelle 24: Durchgeführte Umsetzungen von **57** mit verschiedenen Reagenzien, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignals ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
DIBAL-H	Benzol, RT	braun-grüne Reaktionslösung, keine Reaktion im NMR beobachtbar, nach einigen Tagen bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ Metallspiegel
KC_8	Benzol, RT	Edukt 57 + geringe Rückbildung VIII
LiAlH_4	Et_2O , $-38\text{ }^\circ\text{C}$ – RT	gelbe Reaktionslösung, bei RT grün-braun, keine Reaktion im NMR beobachtbar, Bleispiegel
Mg-Anthracenid	Benzol, RT	rotbraune Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 54.9 (s), -5.3 (s), -14.0 (s) + weitere; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -3.3 (br.)
Mg(I)-Salz	Benzol, RT	braune Reaktionslösung, unvollständige Reaktion, Rückbildung VIII ; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 25.8 (s)
	Toluol, $-38\text{ }^\circ\text{C}$	braune Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 30.2 (m) 3.4 (s), -5.3 (s)
$[\text{Na}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$	Benzol, RT	braune Reaktionslösung; nach 1 d mehrere Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 36.8 (s), 5.0 (s) + weitere; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 18.7 (m), -5.6 (s)
Na-Naphthalid	THF, RT	Edukt 57 + geringe Rückbildung VIII
Na-Sand	Benzol, RT	keine Reaktion

5.5.2 Umsetzung des Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **VIII** mit $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$

Eine weitere Umsetzung des Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **VIII** erfolgte mit dem Boran-Tetrahydrofuran-Komplex $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$. Hierbei konnte eine Farbänderung der Reaktionslösung von Rot zu Orange beobachtet werden, wobei eine vollständige Reaktion erst mit zwei Äquivalenten des Boran-Komplexes zu verzeichnen ist (Schema 69, oben). Des Weiteren bildet sich bei Raumtemperatur nach mehreren Stunden ein Bleispiegel, was für die thermische Instabilität der Verbindung spricht. Durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse konnte die Bildung von **59** bestätigt werden.

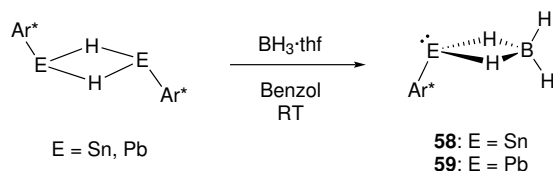


Schema 69: Oben: Darstellung von Ar^*PbBH_4 (**59**) durch Umsetzen des Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **VIII** mit zwei Äquivalenten des Boran-Tetrahydrofuran-Komplexes ($\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$). Unten: Bereits bekannte, vergleichbare Reaktion aus dem Arbeitskreis WESEMANN eines Plumbyliden mit Catecholboran (catB-H), unter Bildung des Bleihydrids $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ und eines Borylphosphinylmethan-Derivates.^[310] Beide Reaktionen verlaufen als Hydroborolyse der Pb-C -Bindung.^[310]

Welches weitere Produkt entsteht, konnte bis dato nicht herausgefunden werden. Eine hierzu literaturbekannte, analoge Reaktion ist die Reaktion eines zu **VIII** ähnlichen Plumbyliden mit Catecholboran in einer Art Pb-C -Hydroborolyse, unter der Bildung des Bleihydrids $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ und eines Borylphosphinylmethan-Derivates (Schema 69, unten).^[310] Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktion zeigt ein breites Quartett bei 28.2 ppm ($J = 89 \text{ Hz}$), was in guter Übereinstimmung zu dem in Schema 69 (oben) vermuteten Produkt ist und ein zu der bereits bekannten Reaktion äquivalentes Produkt einer Hydroborolyse darstellen würde.^[310] Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl an Signalen, weshalb hier keine eindeutigen Aussagen bezüglich des vermuteten Produktes getroffen werden können.

Es wird davon ausgegangen, dass die hier ablaufende Hydroborolyse unter der Bildung des Bleihydrids $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$, welches mit einem weiteren Äquivalent des Boran-Tetrahy-

dofuran-Komplexes zu **59** reagiert, stattfindet. In einem weiteren Versuch sollte sowohl das Bleihydrid $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ ^[310] als auch das Zinnhydrid $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ ^[417] direkt mit dem Boran-Tetrahydrofuran-Komplex ($\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$) umgesetzt werden (Schema 70). Hierbei kann ebenfalls die Bildung von **59** sowie die des analogen Zinn-Produktes **58** beobachtet werden.



Schema 70: Darstellung von Ar^*SnBH_4 (**58**) und Ar^*PbBH_4 (**59**) durch das Umsetzen der jeweiligen Hydride ($[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ bzw. $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$) mit dem Boran-Tetrahydrofuran-Komplex ($\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$).

Nach der Aufarbeitung können die Produkte in 24%iger (nach anschließender Kristallisation, **58**) beziehungsweise 71%iger (**59**) Ausbeute erhalten werden.

Weiter wurde das Bleihydrid $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ mit dem Boran-Dimethylsulfid-Addukt umgesetzt. Da das ^1H -NMR-Spektrum identisch zu dem der Umsetzung mit dem Boran-Tetrahydrofuran-Komplex ist, ist davon auszugehen, dass die Reaktionen analog verlaufen.

Kristallstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **58** und **59** konnten jeweils bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ durch Überschichten einer konzentrierten Toluollösung mit *n*-Pentan erhalten werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 47 zu sehen und zeigen, dass die Moleküle entweder in ein $[\text{Ar}^*\text{Sn}]^+/\text{[Ar}^*\text{Pb}]^+$ - und ein $[\text{BH}_4]^-$ -Fragment oder in ein $[\text{Ar}^*\text{SnH}]/\text{[Ar}^*\text{PbH}]$ - und $[\text{BH}_3]$ -Fragment aufgeteilt werden können. Letzteres würde zu typischen 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen passen, wie sie beispielsweise für $(\text{BH}_3)_2$ bekannt sind.^[8, 429, 430] Genauere Untersuchungen hierzu wurden jedoch nicht durchgeführt. Weiter besitzt das Gruppe 14-Atom jeweils eine gewinkelte räumliche Geometrie, was einen Hinweis auf das verbleibende Elektronenpaar am Zinn- beziehungsweise Blei-Atom gibt.

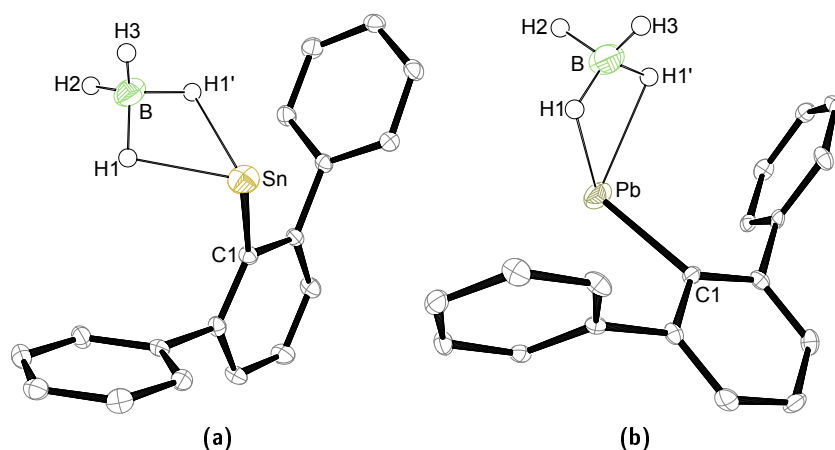


Abbildung 47: ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von Ar^*EBH_4 (**58**: $\text{E} = \text{Sn}$ (a); **59**: $\text{E} = \text{Pb}$ (b)) jeweils in orthorhombischer Raumgruppe $Pbcm$. Die Ellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoff-Atome und *iso*-Propylgruppen sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **58** (a): C1–Sn 2.197(3), B–H2 1.025(19), B–H1 1.181(18), B–H3 1.026(19), H2–B–H1 109(3), H2–B–H3 118(4), H1–B–H3 110(2), C1–Sn–H1 97.3(10). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **59** (b): C1–Pb 2.280(5), B–H3 1.11(5), B–H2 1.07(7), B–H1 1.08(2), H3–B–H2 106(3), H3–B–H1 105(3), H2–B–H1 117(6).

NMR-Spektroskopie: Da aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Zinn-Produktes **58** keine Signale hervorgehen, die den verbrückenden beziehungsweise borgebundenen Wasserstoff-Atomen zugeordnet werden konnten, wurde ein ^{11}B - ^1H -HETCOR-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 48). Es ist eine Kopplung zwischen dem ^{11}B -NMR-Signal bei -10.6 ppm zu einem breiten Signal im ^1H -NMR-Spektrum bei 2.97 ppm zu sehen. Dieser Teil des ^1H -NMR-Spektrums ist in Abbildung 48 ebenfalls vergrößert dargestellt. Des Weiteren weist das ^{11}B -NMR-Spektrum zwei weitere Signale bei -30.7 ppm und 17.4 ppm auf, wobei letzteres in ein Triplet vom Triplet aufspaltet. Da für dieses Signal im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein breites Singulett zu sehen ist, ist von einer ^{11}B - ^1H -Kopplung auszugehen. Das entsprechende Signal ist in Abbildung 48 vergrößert dargestellt. Da die Messung anhand einer Lösung erhaltener Kristalle von **58** durchgeführt wurde und das ^{11}B -NMR-Signal bei -10.6 ppm das intensivste darstellt, kann davon ausgegangen werden, dass dieses dem Produkt **58** zugeordnet werden kann. Welche weiteren Produkte zu sehen sind ist bis dato unklar. Auch die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektren der Blei-Verbindung **59** weisen analoge Signale auf. Es wurden jedoch keine 2D-NMR-Spektren aufgenommen.

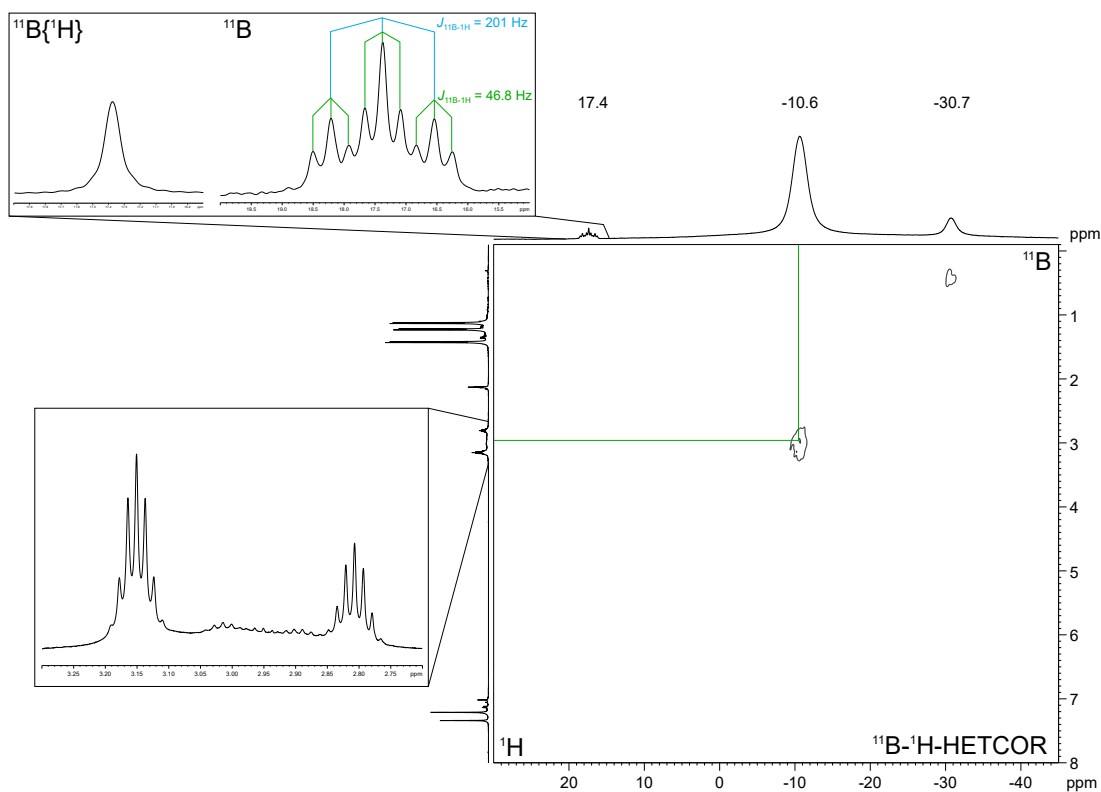


Abbildung 48: ^{11}B - ^1H -HETCOR-NMR-Spektrum der Verbindung **58** zum Veranschaulichen der Kopplung des ^{11}B -NMR-Kerns zum ^1H -NMR-Kern. Weiter ein Ausschnitt aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektrum sowie dem ^1H -NMR-Spektrum.

Für **59** ist im ^1H -NMR-Spektrum ein breites Signal (7.13 – 6.44 ppm) zu sehen, was den verbrückenden beziehungsweise borgebundenen Wasserstoffatom zugeordnet wird. Die Verbreiterung kann möglicherweise durch eine Dynamik hervorgerufen werden. Tieftemperaturexperimente wurden in diesem Fall jedoch nicht durchgeführt.

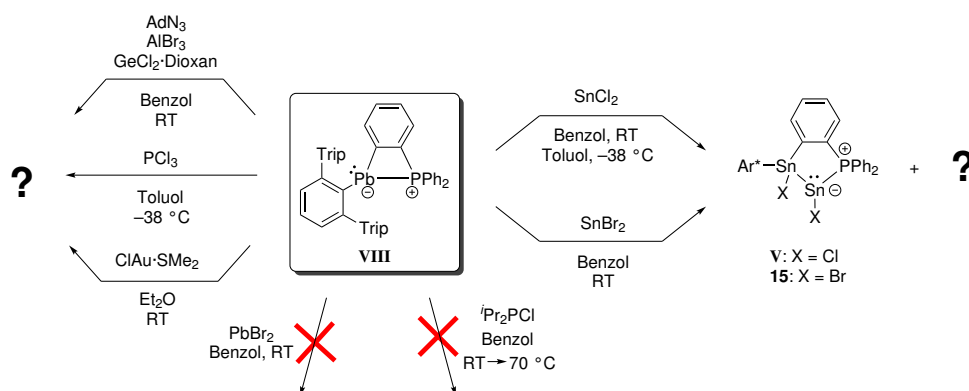
Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ist bei 771 ppm ein breites Signal zu sehen, welches mit der Tieffeldverschiebung zu dreifach koordinierten Zinn-Atomen passt.^[178]

Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum konnte kein Signal gefunden werden.

5.5.2.1 Weitere Reaktionen des Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paares VIII

Um das Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **VIII** weiter auf seine Reaktivität zu überprüfen, wurde dieses mit weiteren Reagenzien umgesetzt, wobei hier aufgrund mangelnder Einkristalle keine Produkte identifiziert werden konnten. Alle durchgeführten Umsetzungen sind in Schema 71 sowie in Tabelle 25 zusammengefasst. Im Folgenden soll nur auf einzelne Reaktionen genauer eingegangen werden.

Bei den Umsetzungen von **VIII** mit Zinndichlorid (SnCl_2) beziehungsweise Zinndibromid (SnBr_2) ist jeweils eine Farbänderung von Rot zu Gelb zu beobachten. Weiter entstehen jeweils Suspensionen, wobei bis dato nicht geklärt ist, worum es sich bei dem sowohl in unpolaren als auch polaren Lösemitteln wie *o*-Difluorbenzol oder Tetrahydrofuran, unlöslichen, farblosen Feststoff handelt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei der Umsetzung mit Zinndibromid zeigt einen selektiven Reaktionsverlauf. Sowohl durch dieses als auch durch erhaltene Kristalle konnte die Bildung des Stannylstannylidens **15** nachgewiesen werden. Bei der Umsetzung mit Zinndichlorid wird analog das Stannylstannylidens **V** gebildet, wobei die Reaktion hier unter Bildung vieler weiterer Produkte verläuft. In Anbetracht der Tatsache, dass **15** und **V** gebildet werden, könnte es sich bei dem farblosen Feststoff um Bleidichlorid beziehungsweise Bleidibromid handeln.



Schema 71: Durchgeführte Umsetzungen zur Reaktivitätsüberprüfung des Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **VIII** mit verschiedenen Reagenzien.

Für die Umsetzung mit Phosphortrichlorid können vier Dubletts beobachtet werden, von welchen je zwei, aufgrund der gleichen Kopplungskonstanten und Integrale, demselben Molekül zugeordnet werden können. Aufgrund dessen kann davon ausgegangen werden, dass zwei Produkte entstehen. Das Dublett bei -94.1 ppm weist zudem Blei-Satelliten auf, was dafür spricht, dass es sich um ein bleigebundenes Phosphor-Atom

handelt. Weiter sind die Verschiebungen sowie Kopplungskonstanten der Dubletts bei 64.3 ppm ($J_{31\text{P}-31\text{P}} = 520$ Hz) und -94.1 ppm ($J_{31\text{P}-31\text{P}} = 520$ Hz) mit dem bereits hier vorgestellten Produkt **18** einer oxidativen Addition von PCl_3 an das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** vergleichbar. Ob jedoch eine oxidative Addition stattgefunden hat und hierbei das zu **18** analoge Blei-Produkt entsteht, bleibt aufgrund nicht erhaltener Einkristalle offen.

Tabelle 25: Durchgeführte Umsetzungen des Plumbyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **VIII** mit verschiedenen Reagenzien, die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale werden nur für signifikante, unbekannte Signale angegeben, deren Integral $> 10\%$ des Hauptsignals ist, kleinere werden als „+ weitere“ bezeichnet.

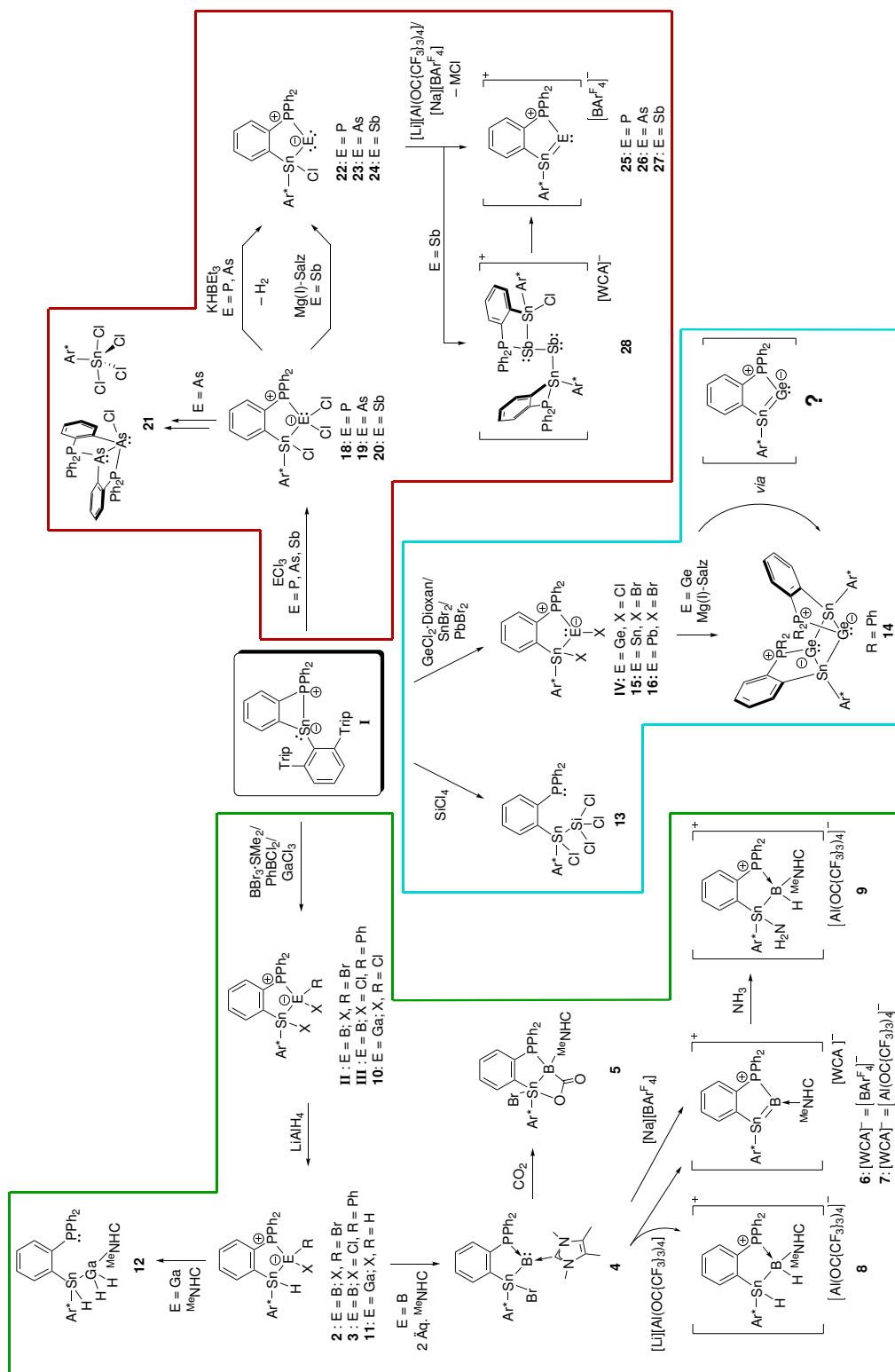
Reagenz	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
AdN_3	Benzol, RT	orange Reaktionslösung, langsame Reaktion (3 d); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 42.7 (s)
AlBr_3	Benzol, RT	orange Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 10.6 (s)
$\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$	Et_2O , RT	gelbe Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 35.7 (s)
$\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$	Benzol, RT	gelbe Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 3.8 (s) + weitere
$^i\text{Pr}_2\text{PCl}$	Benzol, RT-70 °C	auch nach 7 d bei 70 °C keine Reaktion
PbBr_2	Benzol, RT	keine Reaktion
PCl_3	Toluol, -38 °C	gelbe Reaktionslösung; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: 156.7 (d, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 335$ Hz), 64.3 (d, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 520$ Hz), -19.9 (d, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 338$ Hz), -94.1 (d + Sat., $J_{207\text{Pb}-31\text{P}} = 1842$ Hz, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 520$ Hz)
$[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$	Benzol, RT	dunkelrote Reaktionslösung, im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Zwischenstufen zu beobachten, nach 7 d bei RT: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [ppm]: -6.3 (ddd, $J = 95.2$ Hz, $J = 9.3$ Hz, $J = 7.3$ Hz), -49.8 (dd, $J = 156$ Hz, $J = 9.7$ Hz)
SnBr_2	Benzol, RT	gelbe Reaktionslösung, 15
SnCl_2	Benzol, RT Toluol, -38 °C	gelbe Reaktionslösung, V + weitere unbekannte Produkte

6 Zusammenfassung

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der weitergehenden Reaktivitätsuntersuchung des Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paares **I**^[3,104] gegenüber Hauptgruppenelementhalogeniden (Schema 72). Hierbei konnten die Produkte oxidativer Additionen an das Stannyliden erhalten werden. Aus diesen konnten im Falle der Gruppe 15-Elemente durch Reduktion die Stannylpnictinidene $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{E}$ (**22** – **24**; E = P, As, Sb) erhalten werden. Eine anschließende Chlorid-Abstraktion führte zu den Pnictastannenen $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{E}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**25** – **27**; E = P, As, Sb; Schema 72, rot). Hier konnte durch zusätzliche DFT-Rechnungen das Vorliegen von Zinn-Element-Doppelbindungen untermauert werden. Das Stibastannen **27** stellt hiermit die erste strukturell charakterisierte, literaturbekannte Verbindung mit einer Zinn-Antimon-Doppelbindung dar. **25** und **26** erweitern das Spektrum der bisher nur vereinzelt, strukturell charakterisierten Phospha- und Arsastannene.^[154,155]

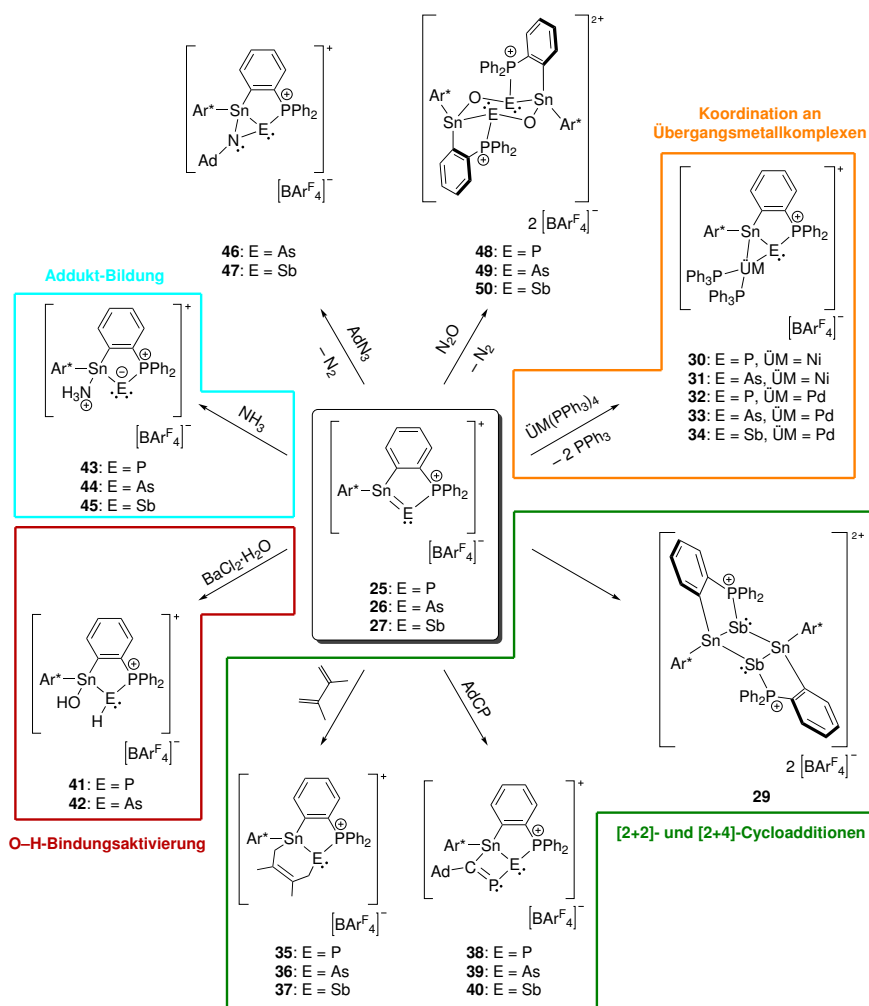
Weiter war es gelungen Bleidibromid (PbBr_2) oxidativ an **I** zu addieren und das entsprechende Produkt $\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PbBr}$ (**16**) zu erhalten, was bisher nicht geglückt war. Die Reduktion von $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GeCl}$ (**V**)^[3,197] führte zum Dimer $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Ge}]_2$ (**14**), wobei hier die Bildung des Stannagermavinylidens als Zwischenstufe vermutet wird (Schema 72, blau).

An den Verbindungen **II**, **III**^[5] und **10** konnten erfolgreich Halogenidsubstitutionen durchgeführt werden, wobei im Falle der Bor-Edukte ausschließlich das Halogenid am Zinn-Atom gegen ein Hydrid substituiert wird. Ausgehend von **2** war es gelungen, durch formale „HBr“-Eliminierung mittels ^{Me}NHC das Stannylborylen-Addukt **4** darzustellen und dieses auf seine Reaktivität gegenüber Kohlenstoffdioxid zu untersuchen. Es wird das Stannaboralacton $\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{B}(\text{MeNHC})\text{CO}_2$ (**5**) gebildet, wobei sich ein viergliedriger Ring aus Sn–B–C–O bildet. Durch Chlorid-Abstraktion am Stannylborylen-Addukt **4** konnten die Stannaborene **6** und **7** dargestellt werden, welche neben einem Stannaborenylmagnesiumbromid,^[2,5] die bisher einzigen, strukturell charakterisierten Verbindungen darstellen, die eine Doppelbindung zwischen den Elementen Zinn und Bor aufweisen. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass **7** in einer Reaktion mit Ammoniak eine N–H-Bindungsaktivierung zeigt, wodurch das Hydroaminierungsprodukt **9** gebildet wird (Schema 72, grün).



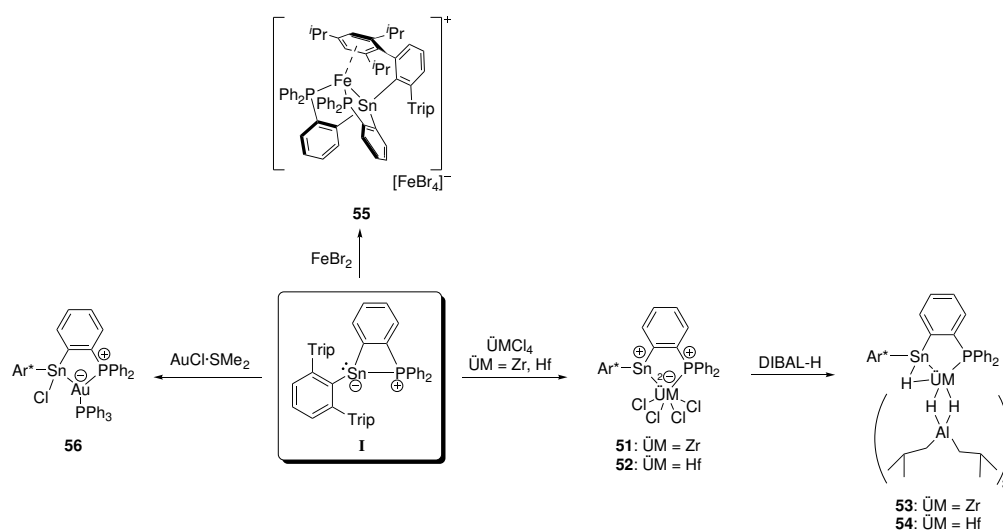
Scheme 72: Zusammenfassung der Reaktivitätsuntersuchungen des Stannyliden-Phosphor-Lewis-Paares **I** gegenüber Halogenidverbindungen der Gruppen 13, 14 und 15, unter anderem die Darstellung der Zimm-Element-Doppelbindungen **6**, **7** und **25** – **27**.^[3, 104, 197]

Weiter wurden die Pnictastannene **25**, **26** und **27** auf ihre Reaktivität überprüft (Schema 73). Hierbei konnten unter anderem [2+2]- und [2+4]-Cyclodadditionen (**29**, **35** – **40**; Schema 73, grün), die Aktivierung von O–H-Bindungen (**41**, **42**; Schema 73, rot), die Bildung von Ammoniak-Addukten (**43** – **45**; Schema 73, blau) sowie die Bildung von Koordinationsverbindungen mit Übergangsmetallkomplexen (**30** – **34**; Schema 73, orange) beobachtet und die entstandenen Verbindungen charakterisiert werden.



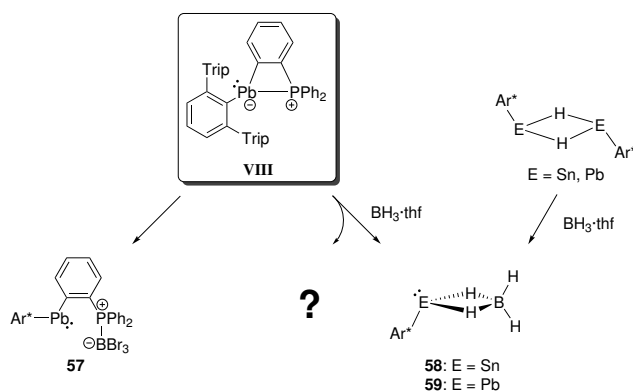
Schema 73: Zusammenfassung der erfolgreich durchgeführten Reaktivitätsuntersuchungen der Pnictastannene **25**, **26** und **27**.

Das Stannyliden-Phosphan-LEWIS-Paar **I** konnte weiter in Reaktionen mit Übergangsmetallhalogeniden untersucht werden (Schema 74). Hierbei konnte mit dem Goldchlorid-Dimethylsulfid-Addukt ebenfalls eine oxidative Addition an das Stannyliden beobachtet werden (**56**), wohingegen die Tetrachloride des Zirkoniums und Hafniums nur ein Additionsprodukt (**51**, **52**) bilden. Das Umsetzen von **I** mit Eisendibromid führte zur Bildung des Pincer-Komplexes [Ar^{*}Sn({C₆H₄}PPh₂)₂Fe][FeBr₄] (**55**).



Schema 74: Zusammenfassung der erfolgreich durchgeführten Reaktivitätsuntersuchungen des Stannylyden-Phosphan-LEWIS-Paares **I** gegenüber Übergangsmetallhalogeniden.^[3, 104]

Der letzte Teil der Arbeit beschäftigte sich mit Reaktivitätsuntersuchungen des Plumbylyden-Phosphan-LEWIS-Paares **VIII**.^[3, 103] Aus der Umsetzung mit dem Bor-tribromid-Dimethylsulfidaddukt ($\text{BBR}_3 \cdot \text{SMe}_2$) konnte das Phosphan-Boran-Addukt $\text{Ar}^*\text{Pb}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BBR}_3$ (**57**) erfolgreich isoliert werden. Für die Umsetzung mit dem Boran-Tetrahydrofurankomplex ($\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$) konnte die Bildung von Ar^*PbBH_4 (**59**) beobachtet werden. Dieses sowie das Zinn-Analogon Ar^*SnBH_4 (**58**) konnten ebenfalls durch Einsetzen der Hydride $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$ ($\text{E} = \text{Sn, Pb}$)^[310, 417] als Edukte erhalten werden.



Schema 75: Zusammenfassung der erfolgreich durchgeführten Reaktivitätsuntersuchungen des Plumbylyden-Phosphan-LEWIS-Paares **VIII**^[3, 103] sowie eine Alternativsynthese für **59** und die analoge Zinnverbindung **58** aus den Hydriden $[\text{Ar}^*\text{EH}]_2$ ($\text{E} = \text{Sn, Pb}$).^[310, 417]

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

7.1.1 Reaktionsbedingungen und Arbeitstechniken

Die Durchführung der Reaktionen erfolgte, sofern nicht anders gekennzeichnet, mittels SCHLENK-Technik oder in einem *MBraun* Handschuhkasten, jeweils unter Argon-Schutzgasatmosphäre. Das für die SCHLENK-Technik verwendete Argon 5.0 (99.999 %) wurde vor Gebrauch zusätzlich über Phosphor(V)-oxid (SICAPENT®), *Merck Millipore*) geleitet, um dieses zusätzlich zu trocknen. Für besonders feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden die verwendeten Glasgeräte zuvor für mindestens 16 Stunden bei 120 °C in einem Trockenschrank gelagert.

Für Filtrationen unter Argon-Schutzgasatmosphäre wurden entweder handelsübliche Glasfritten der Porengrößen P3 oder P4, welche vor Verwendung mindestens 16 Stunden im Trockenschrank bei 120 °C ausgeheizt wurden, oder Spritzenfilter (CHROMAFIL® Xtra PTFE, Porengröße 0.20 µm, *Macherey-Nagel*) verwendet.

Das verwendete Aluminiumoxid, das Kieselgel (Silica 60 M, 0.04 – 0.063 mm, *Macherey-Nagel*) sowie die Kieselgur (Celite® Standard Super Cel®, *CARL ROTH GmbH & Co. KG*) wurden bei 120 °C im Trockenschrank gelagert.

Für Belichtungsreaktionen wurde eine in den Werkstätten des Chemischen Zentralinstituts der Eberhard Karls Universität angefertigte Belichtungsapparatur mit einer Quecksilberdampfampe des Typs TQ150 (*Peschl Ultraviolet GmbH*) verwendet.

Gasreaktionen wurden mithilfe einer in den Werkstätten des Chemischen Zentralinstituts der Eberhard Karls Universität angefertigten Apparatur durchgeführt. Die Durchführung erfolgte in *J. Young* NMR-Rohren. Hierfür wurde die Argonatmosphäre mittels eines „freeze-pump-thaw“-Zyklus entfernt und gegen eine Atmosphäre (1 atm) des entsprechenden Gases ersetzt.

Das „Coevaprieren“ hat das Ziel schwer flüchtige Bestandteile (wie zum Beispiel Lösemittel oder bei Reaktionen entstehende Nebenprodukte) zu entfernen. Hierfür wird das Rohprodukt (oft zunächst ein Öl) mit einem leicht flüchtigen Lösemittel (hier *n*-Pentan) versetzt, welches anschließend unter vermindertem Druck evaporiert wird. Zum einen können hierdurch ölige Rohprodukte (oft kationische Moleküle) in den festen Zustand überführt oder aber schwer flüchtige Lösemittelreste aus Feststoffen entfernt werden.

7.1.2 Verwendete Lösemittel und Chemikalien

Die verwendeten Lösemittel wurden vor Verwendung getrocknet, mittels drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast und anschließend unter Argon-Schutzgasatmosphäre gelagert.

Als Trocknungsmethode diente für *n*-Pentan, *n*-Hexan, Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol ein *MBraun* Solvent Purification System (SPS), wobei Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol zusätzlich über einer NaK-Legierung destilliert wurden. Benzol und *o*-Difluorbenzol wurden zur Trocknung über aktiviertes Aluminiumoxid geleitet.

Die deuterierten Lösemittel Benzol- d_6 , Tetrahydrofuran- d_8 und Toluol- d_8 wurden ebenfalls über einer NaK-Legierung destilliert, wobei Benzol- d_6 anschließend zusätzlich über aktiviertes Aluminiumoxid geleitet wurde. Alle deuterierten Lösemittel wurden des Weiteren über Molsieb (\varnothing 4 Å) gelagert.

Die Trocknungsmethoden sind in Tabelle 26 übersichtlich zusammengefasst.

Tabelle 26: Überblick über die verwendeten Lösemittel und deren Trocknungsmethoden.

Lösemittel	Trocknungsmethode
<i>n</i> -Pentan <i>n</i> -Hexan	<i>MBraun</i> Solvent Purification System (SPS)
Benzol <i>o</i> -Difluorbenzol	Über aktiviertes Aluminiumoxid leiten
Diethylether Tetrahydrofuran Toluol	<i>MBraun</i> Solvent Purification System (SPS) und über NaK-Legierung destillieren
Benzol- d_6 Tetrahydrofuran- d_8 Toluol- d_8	Über NaK-Legierung destillieren, Lagerung über Molsieb (\varnothing 4 Å)

Kommerziell über *Sigma Aldrich*, *abcr*, *Apollo Scientific* und *TCI* erworbene Chemikalien wurden mit Ausnahme von Antimontrichlorid (sublimiert), Phosphortrichlorid (destilliert) und *N,N*-Diethylmethylamin (über Calciumhydrid und anschließend Kaliumhydrid destilliert) vor dem Gebrauch nicht weiter aufgereinigt. Erworbene Flüssigkeiten wurden vor Verwendung für sauerstoffempfindliche Reaktionen sowie für Reaktionen in einem *MBraun* Handschuhkasten mittels „freeze-pump-thaw“-Methode entgast. Des Weiteren wurden die über *Sigma Aldrich* erworbenen Lösungen von Methylithium (1.6 M in Diethylether) sowie Kaliumtriethylborhydrid (1 M in Tetrahydrofuran) unter vermindertem Druck getrocknet, wobei letzteres mehrfach coevaporiert werden musste.

Sauerstoff- und wasserempfindliche Chemikalien wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre, sowie temperaturempfindliche Chemikalien im Kühlschrank bei $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$, gelagert.

Im Folgenden sind die Verbindungen aufgelistet, welche nach der jeweils vermerkten Literaturvorschrift, oder in Anlehnung an diese, dargestellt wurden. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen jeweils mit der Literatur überein.

- $\text{Ar}^*\text{I}^{[431]}$
- $\text{Ar}^*\text{Li}(\text{OEt}_2)^{[431]}$
- $[\text{Ar}^*\text{GeCl}]_2^{[421]}$
- $[\text{Ar}^*\text{SnCl}]_2^{[62]}$
- $[\text{Ar}^*\text{PbBr}]_2^{[63]}$
- $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2^{[417, 418]}$
- $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2^{[310, 419]}$
- $[\text{Na}][\text{BAR}_4^{\text{F}}]^{[248]}$
- $\text{AlI}_3^{[432]2}$
- $\text{CoCp}_2^{[433]}$
- $\text{Mg}^*^{[434]}$
- $\text{Na}/\text{NaCl}^{[202]}$
- $\text{MeNHC}^{[210]}$
- $i\text{PrNHC}^{[210]}$
- $i\text{PrNHC}^{[213]}$
- $\text{IrH}(\text{PMe}_3)_4^{[424]}$
- $\text{ClIr}(\text{PEt}_3)_3^{[435]}$
- $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4^{[422, 436]}$
- $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]^{[437]}$
- $\text{Ni}(\textit{trans}\text{-Stilben})_3^{[438]}$
- $o\text{-}(\text{Lithiophenyl})\text{diphenylphosphan-Etherat } (\text{Ph}_2\text{PPhLi}(\text{OEt}_2))^{[3, 439]}$
- $\text{Ar}^*\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2] \text{ (I)}^{[3, 104]}$
- $\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BBr}_2 \text{ (II)}^{[5]}$
- $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BClPh} \text{ (III)}^{[5]}$
- $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GeCl} \text{ (IV)}^{[3, 197]}$
- $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{SnCl} \text{ (V)}^{[3, 197]}$
- $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Rh} \text{ (VII)}^{[3, 196]}$
- $\text{Ar}^*\text{Pb}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2] \text{ (VIII)}^{[3, 103]}$
- $[\text{Li}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^{[102, 249]}$
- $[\text{PPh}_3][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]^{[440]}$
- $[(^{\text{Mes}}\text{NacNac})\text{Mg}]_2^{[201-203]}$
- Natriumnaphthalid^[441]
- Magnesiumanthracenid^[442]
- Benzylkalium (BnK)^[443]

Die für Gasreaktionen verwendeten Gase wurden über den Anbieter *Westfalen AG* bezogen. Tabelle 27 listet diese, neben dem als Schutzgas verwendeten Argon, und die jeweiligen Reinheiten auf. Die Gase wurden vor Verwendung (außer NH_3) nicht weiter aufgereinigt. Das Ammoniak-Gas (NH_3) wurde vor dem Verwenden durch ein mittels *iso*-Propanol/Trockeneis-Bad auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltes Schlenkrohr geleitet, um im Gas eventuell enthaltenes Wasser zu entfernen.

² $\text{Al}:\text{I}_2$ 1:1.5, Toluol, bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ für drei Stunden im Ultraschallbad zur Reaktion bringen, filtrieren, AlI_3 kristallisiert als weiß-gelber Feststoff aus Filtrat.

Tabelle 27: Verwendete Gase des Anbieters *Westfalen AG* und deren Reinheiten.

Gas	Produkt	Reinheit
Ar	Argon 5.0	99.999 %
H ₂	Wasserstoff 5.0	99.999 %
N ₂	Stickstoff 5.0	99.999 %
NH ₃	Ammoniak 5.0	99.999 %
N ₂ O	Distickstoffmonoxid 5.0	99.999 %
CO ₂	Kohlendioxid 5.0	99.999 %
CO	Kohlenmonoxid 3.7	99.97 %
C ₂ H ₄	Ethen 2.5	99.5 %

7.1.3 Kristallstrukturanalyse

Die Messungen zur Ermittlung der Kristallstrukturen wurden an einem Bruker Smart APEXII Diffraktometer mit Graphit-Monochromator durch Mo-K_α-Strahlung durchgeführt. Die Datenverarbeitung erfolgte mit den Programmen *Bruker APEX2* (Ver. 2011.8-0) mit SADABS,^[444] SAINT,^[445] SHELXS^[446] und GUI ShelXle mit SHELXL^[446] oder WinGX suite Ver. 1.70.01^[447,448] mit SHELXL zur Absorptionskorrektur, Datenreduzierung, Strukturauflösung und -verfeinerung. Die Molekülstrukturen wurden mit dem Programm ORTEP-3 Ver.2013.1^[333] graphisch dargestellt. Ebenso wurden mit diesem Programm Daten ermittelt, die aus der entsprechenden .cif-Datei nicht hervorgingen. Stark fehlgeordnete, kokristallisierte Lösemittelmoleküle, welche eine Verfeinerung erschwerten, wurden mittels PLATON/SQUEEZE^[208,209] entfernt. Ein entsprechender Vermerk ist unter den jeweiligen Abbildungen der Moleküle sowie in den Kristallstrukturtabellen als + [solvent] zu finden.

7.1.4 Kernresonanz-Spektroskopie

Die Kernresonanz-Spektroskopie, oder auch als NMR-Spektroskopie (engl. Nuclear Magnetic Resonance) bezeichnet, wurde an den folgenden Geräten durchgeführt:

- *Bruker Avance AVIII-300 NanoBay* NMR-Spektrometer (5 mm BBFO-Probenkopf).
- *Bruker Avance AVII+400* NMR-Spektrometer (5 mm QNP-Probenkopf oder 5 mm H-1,X+F-19 BBFO ATM Probenkopf von *Quad Systems*).
- *Bruker Avance AVII+500* NMR-Spektrometer (5 mm BBO-ATM- oder 5 mm TBO-Probenkopf).

- *Bruker* Avance III HDX 600 Spektrometer (5 mm Prodigy BBO-Cryo-Probenkopf).
- *Bruker* Avance III HDX 700 Spektrometer (5 mm Prodigy TCI-Cryo-Probenkopf).

Die Proben wurden für die NMR-spektroskopischen Messungen in handelsübliche *J. Young* NMR-Rohre (luftempfindliche Proben) oder in Schraubdeckel-NMR-Rohre (\varnothing 5 mm) abgefüllt (jeweils zuvor mindestens 16 Stunden bei 120 °C ausgeheizt). Das verwendete, deuterierte Lösemittel (siehe Tabelle 26) sowie die bei der NMR-spektroskopischen Messung vorherrschende Temperatur sind bei den jeweiligen Auswertungen angegeben. [In Spektren kationischer Verbindungen dominiert *o*-Difluorbenzol (polar, nicht-koordinierend und chemisch inert) die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, da dieses zur Erhöhung der Löslichkeit beigemischt wurde. Eine deuterierte Variante kam aus Kostengründen nicht in Frage. Die entsprechenden Signale sind wie folgt zu finden: $\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 6.81 – 6.74 (m), 6.68 – 6.62 (m); $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ [ppm]: 151.3 (m), 149.6 (m), 124.3 (m), 116.9 (m); $\delta(^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ [ppm]: –138.9 (s).] Die Spektren wurden über die Resonanzfrequenz des Deuteriumsignals des deuterierten Lösemittels referenziert und die chemische Verschiebung δ in ppm relativ zu einem externen Standard angegeben.^[449] Für den Fall, dass die Restprotonen- und/oder ^{13}C -Signale des deuterierten Lösemittels von der Literatur stark abwichen ($\Delta\delta(^1\text{H}) > 0.05$ ppm; $\Delta\delta(^{13}\text{C}) > 0.7$ ppm), wurden die entsprechenden Spektren auf die Literaturwerte referenziert.^[234] Tabelle 28 fasst die vermessenen Kerne und deren wichtigsten Eigenschaften zusammen.

Tabelle 28: Überblick über die vermessenen NMR-aktiven Isotope, deren natürlichen Häufigkeiten und Kernspins, die entsprechenden Spektrometer-Frequenzen sowie die Angabe der Referenzsysteme und Frequenz-Verhältnisse.^[449]

Isotop	Natürliche Häufigkeit [%] ^[449]	Kernspin I ^[449]	Spektrometer-Frequenz [MHz]					Frequenz-Verhältnis Ξ [%] ^[449]	Referenzsubstanz ^[449]
			300	400	500	600	700		
^1H	99.9885	1/2	300.13	400.11	500.13	600.13	700.29	100.000000	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{11}B	80.1	3/2	96.29		160.46	192.55		32.083974	$\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$
^{13}C	1.07	1/2	75.47	100.61		150.90	176.09	25.145020	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{19}F	100	1/2	282.40			564.69		94.094011	FCCl_3
^{27}Al	100	5/2	78.20	104.26				26.056859	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
^{29}Si	4.6832	1/2	59.63					19.867187	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{31}P	100	1/2	121.49	161.97	202.46	242.94		40.480742	85 % H_3PO_4
^{119}Sn	8.59	1/2	111.92		186.50	223.79		37.290632	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$
^{207}Pb	22.1	1/2	62.79					20.920599	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$

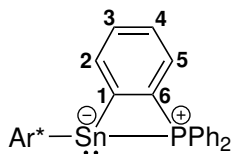
Die Angabe der Multiplizität der Signale erfolgt wie folgt:

- s = Singulett
- d = Dublett
- t = Triplett
- q = Quartett
- sept = Septett
- br. = breit (Zusatz)
- m = Multiplett bzw. unaufgelöst

Eine Zuordnung von Protonen- und Kohlenstoffsignalen erfolgte nach bestem Wissen und Gewissen der Autorin, wobei Fehler hierbei nicht ausgeschlossen werden können, mithilfe der eindimensionalen ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -UDEFT- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-135- und der zweidimensionalen ^1H - ^1H -COSY-, ^1H - ^{13}C -HSQC- und ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektren. Kopplungskonstanten zwischen zwei NMR-aktiven Kernen werden als $^n J_{\text{AX-AX}}$ angegeben [n = Kopplung, A = Massenzahl Isotop, X = koppelnde Elemente (jeweils nicht angegeben, wenn uneindeutig)], wobei auf die Angabe von ^{13}C - und ^{29}Si -Satelliten verzichtet wird. Des Weiteren wird aufgrund der Nomenklatur bei der Angabe von Wasserstoffkopplungen dessen Massezahl nicht angegeben.

Das Programm TopSpin (4.0.9)^[415] der *Bruker Corporation* diente zur Prozessierung, Auswertung und graphischen Darstellung der NMR-Spektren.

Für die Zuordnung von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen der verbrückenden Phenyleinheit wurde die in Schema 76 gezeigte Nummerierung verwendet, welche nicht systematisch nach IUPAC erfolgt.



Schema 76: Verwendete Nummerierung zur Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale zu den Kohlenstoff-Atomen der verbrückenden Phenyleinheit.

7.1.5 IR-Spektroskopie

Für die IR-Spektroskopie wurden KBr-Presslinge der entsprechenden Proben verwendet, welche unter inerten Bedingungen in einem *MBraun* Handschuhkasten präpariert wurden. Das hierfür verwendete Kaliumbromid wurde zuvor über mehrere Tage bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Trockenschrank ausgeheizt. Das Pressen des Presslings, sowie die anschließende Messung erfolgten unter zügigem Arbeiten an Luft. Für die Messung wurde ein Vertex 70 Spektrometer der Firma *Bruker* verwendet.

7.1.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen von Herrn WOLFGANG BOCK und Herrn MOHAMMAD GHANI an den Geräten vario MICRO CUBE oder UNICUBE® der Firma *elementar*® durchgeführt.

7.1.7 DFT-Rechnungen

Die Durchführung und Anfertigung der DFT-Rechnungen erfolgte durch Prof. Dr. LARS WESEMANN und Prof. Dr. CHRISTIAN P. SINDLINGER der Institute für Anorganische Chemie der Universität Tübingen beziehungsweise der Universität Stuttgart.

Auf Basis der erhaltenen Molekülstrukturen von **4**, **6/7**, **25**, **26**, **27**, **32**, **33**, **34**, **43**, **44** und **45** wurde für die DFT-Rechnungen stets eine Optimierung der jeweiligen Struktur mittels des Programmes Orca5.0.3^[222–224] mit BP86,^[225,226] GRIMMES Dispersionskorrektur und BECKE-JOHNSON-Dämpfung (D3BJ) mit passender RI-Annäherung durchgeführt.^[227] Für die Atome B, das Carben-Kohlenstoffatom C4, N, P, As, Sn, Sb, Ni und Pd wurde der in ORCA5.0.3 implementierte def2-TZVP- und für alle anderen Elemente der def2-SVP-Basissatz verwendet.^[228–231] Bei allen Berechnungen wurden sowohl für die Optimierung als auch für die SCF-Konvergenz enge oder sehr enge Konvergenzkriterien verwendet. Lokale Minima auf der PES (Potential Energy Surface) wurden durch das Nichtvorhandensein imaginärer Frequenzen auf dieser Stufe der Theorie bestätigt. Mittels NBO7^[232] wurden die elektronischen Strukturen analysiert und mithilfe von ChemCraft^[233] graphisch dargestellt.

7.1.8 Sonstiges

Das Programm ChemDraw^[450] (v18.1, v20.0 und v22.0.0) der Firma *PerkinElmer*® Inc. diente zur graphischen Darstellung der Reaktionsgleichungen und Moleküle. Hierfür wurde der Dokumenten-Stil „ACS Document 1996“ verwendet.

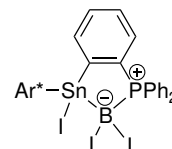
Mithilfe von Inkscape^[451] wurden die Atome in Molekülstrukturen und Bildern der DFT-Rechnungen beschriftet. Des Weiteren diente es zur graphischen Aufwertung der aus TopSpin erhaltenen Ausschnitte aus NMR-Spektren.

Moleküle, welche bereits in früheren Arbeiten dargestellt und isoliert werden konnten, werden mit römischen Ziffern nummeriert. Alle diese in dieser Arbeit dargestellten Moleküle, auch wenn keine saubere Isolierung oder vollständige Charakterisierung erfolgen konnte, erhalten arabische Ziffern.

7.2 Synthesen

7.2.1 $\text{Ar}^*\text{SnI}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BI}_2$ (**1**)

I (250 mg, 290 μmol , 1.0 Äq.) und Bortriiodid (114 mg, 290 μmol , 1.0 Äq.) werden zusammen eingewogen und in Benzol (6.00 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, wobei sich die Lösung hellgelb verfärbt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der hellgelbe Feststoff mit *n*-Hexan (3×1.00 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es werden



294 mg (235 μmol , 81 %) von **1** als farbloser Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können nach einer Woche bei Raumtemperatur durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Toluollösung erhalten werden. Aufgrund mangelnder Spektrenqualität und extremen Verbreiterungen konnte keine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung durchgeführt werden.

$^1\text{H-NMR}$ [Benzol- d_6 , 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.92 – 7.84 (m, 2H, ArH), 7.71 – 7.32 (m, 2H, ArH), 7.50 – 7.29 (m, 4H, ArH), 7.12 – 6.92 (m, 8H, ArH), 6.89 – 6.78 (m, 3H, ArH), 6.75 – 6.68 (m, 1H, ArH), 5.78 (m, 1H, ArH), 3.73 (br., 1H, CH(CH $_3$) $_2$), 3.59 (br., 1H, CH(CH $_3$) $_2$), 3.50 – 3.28 (br., 2H, CH(CH $_3$) $_2$), 2.92 (br., 2H, CH(CH $_3$) $_2$), 1.91 (br., 3H, CH(CH $_3$) $_2$), 1.75 (br., 3H, CH(CH $_3$) $_2$), 1.63 (br., 3H, CH(CH $_3$) $_2$), 1.35 (br. d, 12H, CH(CH $_3$) $_2$), $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz), 1.24 – 1.16 (m, 6H, CH(CH $_3$) $_2$), 1.13 – 1.06 (m, 3H, CH(CH $_3$) $_2$), 1.03 – 0.90 (m, 6H, CH(CH $_3$) $_2$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –44.9 (br. s + Satelliten, $^1J_{^{11}\text{B}-^{119}\text{Sn}} = 880$ Hz).

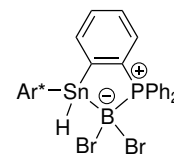
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 4.4 (m).

^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –224 bis –261 (m).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{SnI}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BI}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ ($\text{C}_{61}\text{H}_{72}\text{BI}_3\text{PSn}$) [%]: C 54.46, H 5.32. Gefunden: C 54.54, H 5.28.

7.2.2 Ar*SnH[(C₆H₄)PPh₂]BBr₂ (**2**)

II (300 mg, 269 μmol, 1.0 Äq.) und Lithiumaluminiumhydrid (10.2 mg, 269 μmol, 1.0 Äq.) werden zusammengegeben und auf –38 °C gekühlt. Es wird kalter Diethylether (10.0 mL) dazugegeben und für eine Stunde gerührt, während langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff mit Benzol (6.00 mL) extrahiert.



Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und **2** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 249 mg (241 μmol, 89 %) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse können farblose Kristalle bei Raumtemperatur durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Toluollösung erhalten werden.

¹H-NMR [Benzol-d₆, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.76 – 7.68 (m, 2H, C₆H₅), 7.56 – 7.48 (m, 2H, C₆H₅), 7.36 – 7.31 (m, 2H, *m*-C₆H₂), 7.26 – 7.15 (m, 6H, *m*-C₆H₂ + *m*-C₆H₃ + *p*-C₆H₃ + C₆H₄), 7.05 – 6.91 (m, 4H, C₆H₄ + C₆H₅), 6.84 (m, 1H, C₆H₄), 6.81 – 6.70 (m, 3H, C₆H₅), 6.51 (s + Satelliten, ¹J_{119Sn-H} = 1622 Hz, ¹J_{117Sn-H} = 1550 Hz, 1H, SnH), 6.42 (m, 1H, C₆H₄), 3.37 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 3.12 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.90 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.48 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.34 (m, 12H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.23 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.09 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz).

¹¹B-NMR [Benzol-d₆, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –11.9 (br. s).

¹¹B{¹H}-NMR [Benzol-d₆, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –11.9 (br. s).

¹³C{¹H}-NMR [Benzol-d₆, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 154.4 (d, 1-C₆H₄, J_{31P-13C} = 25.4 Hz), 148.8 (s + Satelliten, ²J_{119Sn-13C} = 36.0, *o*-C₆H₃), 148.4 (s, *p*-C₆H₂), 147.4 (s, *o*-C₆H₂), 146.6 (s, *o*-C₆H₂), 143.2 (d, *i*-C₆H₃, J_{31P-13C} = 12.2 Hz), 140.2 (s + Satelliten, ³J_{119Sn-13C} = 19.3 Hz, *i*-C₆H₂), 139.5 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 14.1 Hz), 134.7 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 7.5 Hz), 134.1 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 8.0 Hz), 133.8 (d, 6-C₆H₄, J_{31P-13C} = 76.3 Hz), 132.2 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 7.3 Hz), 131.6 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 2.3 Hz), 131.1 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 2.2 Hz), 130.4 (s, *m*/*p*-C₆H₃), 130.3 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 2.7 Hz), 128.3 – 128.0 (m, C₆H₄ + C₆H₅), 127.7 – 127.5 (m, C₆H₄ + C₆H₅, überlagert durch Lösemittelsignal), 127.2 (s, *m*/*p*-C₆H₃), 126.7 (d, *i*-C₆H₅, ¹J_{31P-13C} = 64.5 Hz), 123.4 (d, *i*-C₆H₅, ¹J_{31P-13C} = 61.5 Hz), 122.1 (s, *m*-C₆H₂), 121.2 (s, *m*-C₆H₂), 34.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 6.2 (br. s).

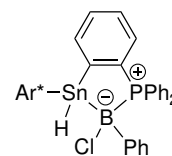
^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -238 (br. m).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BBr}_2$ ($\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{BBr}_2\text{PSn}$) [%]:
C 62.76, H 6.24. Gefunden: C 62.77, H 6.37.

IR (KBr, cm^{-1}): 1818 ($\nu_{\text{Sn-H}}$).

7.2.3 $\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BClPh}$ (**3**)

III (200 mg, 196 μmol , 1.0 Äq.) und Lithiumaluminiumhydrid (11.1 mg, 293 μmol , 1.0 Äq.) werden zusammengegeben und auf -38°C gekühlt. Es wird kalter Diethylether (15.0 mL) dazugegeben und für drei Stunden gerührt, während langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff mit Benzol (10.0 mL) extrahiert.



Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und **3** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 184 mg (187 μmol , 95 %) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Toluollösung bei -38°C erhalten werden.

^1H -NMR [Benzol- d_6 , 300.13 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 7.86 – 7.75 (m, 2H, C_6H_5), 7.29 – 7.22 (m, 2H, C_6H_5), 7.14 – 6.84 (m, 17H, *m*- C_6H_2 + *m*- C_6H_3 + *p*- C_6H_3 + C_6H_4 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 6.71 (m, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$), 6.56 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$), 6.31 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$), 6.13 (s + Satelliten, $^1J_{^{119}\text{Sn-H}} = 1473$ Hz, $^1J_{^{117}\text{Sn-H}} = 1047$ Hz, 1H, SnH), 3.49 (sept, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 3.05 (sept, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 2.92 (sept, 2H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.34 (d, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.33 (d, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.19 (m, 18H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.11 (d, 3H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz).

^{11}B -NMR [Benzol- d_6 , 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -1.3 (br. s).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -1.3 (br. s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 75.47 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 155.1 (d, 1- C_6H_4 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 29.1$ Hz), 149.1 (s, *o*- C_6H_3), 147.9 (s, *p*- C_6H_2), 147.2 (s, *o*- C_6H_2), 146.6 (s, *o*- C_6H_2), 143.7 (d, *i*- C_6H_3 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 13.9$ Hz), 140.6 (s, *i*- C_6H_2), 139.3 (d, ArC ,

$J_{31\text{P}-13\text{C}} = 14.5 \text{ Hz}$), 135.4 (d, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5\text{P}$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 6.1 \text{ Hz}$), 134.7 (d, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5\text{P}$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 7.7 \text{ Hz}$), 134.3 (d, 6- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 74.8 \text{ Hz}$), 133.7 (d, $o\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_5\text{B}$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 7.5 \text{ Hz}$), 132.9 (d, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 7.6 \text{ Hz}$), 131.8 (d, Ar $\underline{\text{C}}$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.7 \text{ Hz}$), 130.7 (d, $p\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_5\text{B}$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.3 \text{ Hz}$), 130.4 (d, Ar $\underline{\text{C}}$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.8 \text{ Hz}$), 130.3 (s, $m\text{-}/p\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$), 128.2 (d, Ar $\underline{\text{C}}$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 9.9 \text{ Hz}$), 127.6 (d, $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_5\text{B}$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 9.8 \text{ Hz}$), 126.9 (d, Ar $\underline{\text{C}}$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.8 \text{ Hz}$), 126.9 (s, $m\text{-}/p\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$), 126.4 (d, Ar $\underline{\text{C}}$, $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 3.7 \text{ Hz}$), 125.8 (d, $i\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_5\text{B}$, $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 48.7 \text{ Hz}$), 125.4 (d, $i\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_5\text{P}$, $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 58.8 \text{ Hz}$), 121.6 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$), 120.6 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$), 34.2 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 30.7 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 30.6 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 26.0 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 25.6 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 24.3 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 23.9 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 23.7 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 22.8 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 13.4 (s + Satelliten, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 404 \text{ Hz}$).

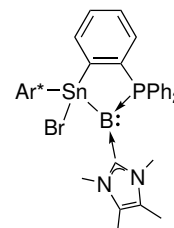
^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -216 (br. m).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{H}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BClPh} \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$ ($\text{C}_{65}\text{H}_{81}\text{BClPSn}$) [%]: C 73.77, H 7.71. Gefunden: C 73.78, H 7.14.

IR (KBr, cm^{-1}): 1809 ($\nu_{\text{Sn-H}}$).

7.2.4 $\text{Ar}^*\text{SnBr}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{B}(\text{MeNHC})$ (4)

Es werden **2** (124 mg, 120 μmol , 1.0 Äq.) und MeNHC (29.7 mg, 239 μmol , 2.0 Äq.) zusammen eingewogen und auf -38°C gekühlt. Dann wird auf -38°C gekühltes n -Pentan (12.0 mL) dazugegeben und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden gerührt, während langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Die dunkelrote Suspension wird filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird in Benzol (1.00 mL) gelöst und mit n -Pentan (10.0 mL) versetzt, um Imidazoliumbromid sowie weitere Verunreinigungen auszufällen. Die Suspension wird filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird in n -Pentan (5.00 mL) gelöst und für zwei Tage bei Raumtemperatur gelagert, um kristallines Material zu erhalten. Die Lösung wird mittels Spritze entfernt, das kristalline Material mit n -Pentan ($8 \times 4.00 \text{ mL}$) extrahiert und durch eine Fritte filtriert, um restliche Verunreinigungen zu beseitigen. Das Lösemittel wird entfernt und 36.8 mg (34.2 μmol , 21 %) von **4** als dunkelrotes Pulver erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können nach zwei Tagen aus einer konzentrierten n -Pentanlösung bei Raumtemperatur erhalten werden.



$^1\text{H-NMR}$ [Benzol- d_6 , 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 8.21 (br., 2H, C_6H_5), 7.21 – 7.12 (überlagert durch Lösemittelsignal, 6H, $m\text{-C}_6\text{H}_2 + m\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_5$), 7.12 – 6.98 (m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{ArH}$), 6.97 – 6.84 (br., 4H, $m\text{-C}_6\text{H}_2 + \text{ArH}$), 6.82 – 6.74 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{ArH}$), 6.73 – 6.60 (br., 2H, ArH), 6.58 – 6.47 (m, 1H, C_6H_4), 3.51 (br., 4H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.90 (s, 6H, NCH_3), 2.73 (br. m, 2H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.77 (br., 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (s, 6H, CCH_3), 1.23 (d, 24H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2 + p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.11 (br., 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 , 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –26.9 (br. d + Satelliten, $^1J_{^{11}\text{B-Sn}} = 954$ Hz, $^1J_{^{11}\text{B-P}} = 107$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 , 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) NCN nicht detektiert, 156.7 (d, $1\text{-C}_6\text{H}_4$, $J_{^{13}\text{C-P}} = 26.3$ Hz), 152.9 (d, $i\text{-C}_6\text{H}_3$, $J_{^{13}\text{C-P}} = 13.8$ Hz), 147.8 (br., $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 147.3 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_2$), 147.1 (br., $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 146.0 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_3$), 141.2 (s, $i\text{-C}_6\text{H}_2$), 138.2 – 137.6 (m, $6\text{-C}_6\text{H}_4/i\text{-C}_6\text{H}_5$), 137.9 (d, $6\text{-C}_6\text{H}_4/i\text{-C}_6\text{H}_5$, $J_{^{13}\text{C-P}} = 85.4$ Hz), 136.2 (d, C_6H_4 , $J_{^{13}\text{C-P}} = 14.6$ Hz), 132.9 (br., C_6H_5), 131.5 (s, $m\text{-}p\text{-B}(\text{C}_6\text{H}_3)$), 130.5 (br., ArC), 129.8 (d, ArC , $J_{^{13}\text{C-P}} = 8.3$ Hz), 129.4 (br., ArC), 127.9 (s, überlagert durch Lösemittelsignal, $m\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_3$), 127.6 (br., überlagert durch Lösemittelsignal, ArC), 126.1 – 125.8 (m, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{ArC}$), 121.5 (s, CCH_3), 120.5 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 35.2 (s, NCH_3), 33.7 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.8 (br., $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.0 (s, $o\text{-}p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 (br., $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 (s, $o\text{-}p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.8 (br., $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 8.5 (s, CCH_3).

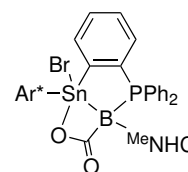
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 , 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 16.2 – 10.9 (br.).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 26.0 (dq, $^1J_{^{119}\text{Sn-Sn}} = 977$ Hz, $^1J_{^{119}\text{Sn-P}} = 578$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{SnBr}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{B}(\text{MeNHC})$ ($\text{C}_{61}\text{H}_{75}\text{BBrN}_2\text{PSn}$) [%]: C 68.05, H 7.02, N 2.60. Gefunden: C 68.51, H 7.64, N 2.56.

7.2.5 $\text{Ar}^*\text{SnBr}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{B}(\text{MeNHC})\text{CO}_2$ (5)

Es wird **4** (17.5 mg, 16.3 μmol , 1.0 Äq.) eingewogen, in Benzol- d_6 gelöst und in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus wird die Argonatmosphäre entfernt und durch Kohlenstoffdioxid (1 atm) ersetzt. Die rote Lösung entfärbt sich sofort zu einem Hellgelb-orange. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Öl mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert.



Aus einer konzentrierten Tetrahydrofuranlösung können durch langsames Evaporieren bei Raumtemperatur nach sechs Tagen 9.50 mg (8.47 μmol , 52 %) farblose Kristalle von **5** erhalten werden, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen.

$^1\text{H-NMR}$ [Tetrahydrofuran- d_8 , 600.13 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 7.91 – 7.84 (m, 2H, C_6H_5), 7.56 – 7.45 (m, 2H, C_6H_5), 7.43 – 7.39 (m, 2H, C_6H_5), 7.33 – 7.30 (m, 1H, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 7.18 – 7.14 (m, 1H, $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 7.10 – 7.06 (m, 2H, C_6H_5), 7.03 – 6.93 (m, 6H, $m\text{-C}_6\text{H}_2 + m\text{-C}_6\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_4$), 6.72 – 6.65 (m, 1H, C_6H_4), 6.63 – 6.60 (m, 1H, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 6.41 – 6.35 (m, 2H, C_6H_5), 5.75 (m, 1H, C_6H_4), 4.07 (s, 3H, NCH_3), 3.49 – 3.44 (m, 1H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.29 (sept, 1H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 3.20 (sept, 1H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 3.16 (sept, 1H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 3.06 (sept, 1H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.80 (sept, 1H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.15 (s, 3H, CCH_3), 1.88 (s, 3H, CCH_3), 1.86 (s, 3H, NCH_3), 1.48 (d, 3H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.44 (d, 3H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.42 (d, 3H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.29 – 1.24 (m, 9H, $o\text{-}/p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (d, 3H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.01 (d, 3H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 0.94 (d, 3H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 0.89 (d, 3H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 0.79 (überlagert durch Lösemittelsignal, 3H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.69 (d, 3H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Tetrahydrofuran- d_8 , 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –14.1 (br. s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Tetrahydrofuran- d_8 , 150.90 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 186.6 (br, CO_2), 166.3 (d, $1\text{-C}_6\text{H}_4$, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 29.6$ Hz), 151.1 (br., NCN), 149.2 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 148.9 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 148.9 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 147.9 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_2$), 147.9 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 147.1 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_2$), 145.5 (s, $i\text{-}/o\text{-C}_6\text{H}_3$), 144.0 (s, $i\text{-}/o\text{-C}_6\text{H}_3$), 141.6 (s, $i\text{-C}_6\text{H}_2$), 141.6 (s, $i\text{-C}_6\text{H}_2$), 135.8 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 16.3$ Hz), 134.1 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 9.1$ Hz), 133.3 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 9.0$ Hz), 131.9 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_3$), 131.6 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 10.0$ Hz), 131.5 (br., C_6H_5), 131.1 (br., C_6H_5), 131.0 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_3$), 130.5 (br., C_6H_4), 128.6 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 10.1$ Hz), 127.9 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 10.1$ Hz), 127.3 (d, $6\text{-C}_6\text{H}_4/i\text{-C}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 80.0$ Hz), 127.2 (s, CCH_3), 126.6 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 9.9$ Hz), 125.6 (s, CCH_3), 124.6 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 124.5 (d, $i\text{-C}_6\text{H}_5$, $^1J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 64.2$ Hz), 122.1 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 121.3 (d, $6\text{-C}_6\text{H}_4/i\text{-C}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 123$ Hz), 120.7 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 119.7 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 35.0 (s, NCH_3), 34.3 (s, NCH_3), 34.3 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.5 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.3 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.1 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.9 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.8 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.6 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.4 (s, $o\text{-}/p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.8 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.6 (s, CCH_3), 8.3 (s, CCH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Tetrahydrofuran- d_8 , 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 23.7 (br.).

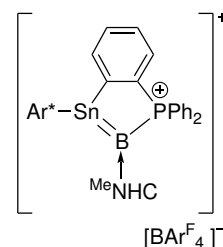
$^{119}\text{Sn-NMR}$ [Tetrahydrofuran- d_8 , 223.79 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -290 (q, $^1J_{119\text{Sn-11B}} = 660$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{SnBr}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{B}(\text{MeNHC})\text{CO}_2 \cdot 4(\text{C}_5\text{H}_8\text{O})$ ($\text{C}_{82}\text{H}_{114}\text{BBrN}_2\text{O}_7\text{PSn}$) [%]: C 66.54, H 7.76, N 1.89. Gefunden: C 67.65, H 7.26, N 2.23.

IR (KBr, cm^{-1}): 1768 ($\nu_{\text{C-O}}$).

7.2.6 $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{B}(\text{MeNHC})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**6**)

Es werden **4** (22.0 mg, 20.4 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{Na}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (17.6 mg, 19.8 μmol , 0.97 Äq.) zusammen eingewogen und in *o*-Difluorbenzol (0.20 mL) und Benzol (1.00 mL) gelöst. Die dunkelrote Lösung färbt sich nach wenigen Minuten intensiv orange-rot. Es wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das rote Öl wird mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert und der resultierende Feststoff mit *n*-Pentan (3 \times 1.00 mL) gewaschen. **6** wird als oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 25.0 mg (13.4 μmol , 68 %) erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können nach einigen Wochen bei -38 °C durch Überschichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung mit *n*-Pentan erhalten werden.



$^1\text{H-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 700.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 8.30 (m, 8H, *o*- $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$), 7.60 (br. s, 4H, *p*- $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$), 7.55 – 7.51 (m, 1H, C_6H_4), 7.39 – 7.33 (m, 3H, *m*- C_6H_3 + *p*- C_6H_3), 7.17 – 7.15 (m, 1H, C_6H_4), 7.13 – 7.09 (m, 6H, C_6H_5), 7.02 – 6.99 (m, 8H, *m*- C_6H_2 + C_6H_4 + C_6H_5), 6.84 – 6.79 (überlagert durch Lösemittelsignal, 2H, C_6H_4 + C_6H_5), 2.82 – 2.76 (m, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ + *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.68 (s, 6H, NCH_3), 1.53 (s, 6H, CCH_3), 1.15 (d, 12H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.04 (d, 12H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.76 (d, 12H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz).

$^{11}\text{B-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -0.8 (d + Satelliten, $^1J_{119\text{Sn-11B}} = 1047$ Hz, SnBP , $^1J_{31\text{P-11B}} = 155$ Hz), -6.0 (s, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 176.09 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 161.9 (q, *i*- $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$, $^1J_{13\text{C-11B}} = 49.7$ Hz), 153.3 – 152.3 (m, NCN), 151.7 (d, 1- C_6H_4 , $J_{31\text{P-13C}} = 26.5$ Hz), 150.0 (d, *i*- C_6H_3 , $J_{31\text{P-13C}} = 17.0$ Hz), 149.1 (s, *p*- C_6H_2), 147.4 (s, *o*- C_6H_3), 146.8 (s, *o*- C_6H_2), 138.2 (s, *i*- C_6H_2), 134.6 (d, 6- C_6H_4 , $J_{31\text{P-13C}} = 88.4$ Hz), 134.5 (br. s, *o*- $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$), 131.8 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P-13C}} = 2.3$ Hz), 131.1 (d, C_6H_5 ,

$J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.2 \text{ Hz}$), 130.8 – 130.4 (m, $\underline{\text{C}_6\text{H}_4} + \text{Ar}\underline{\text{C}}$), 129.4 – 128.5 (s, $m-/p\text{-}\underline{\text{C}_6\text{H}_3} + m\text{-B}(\underline{\text{C}_6\text{H}_3}(\text{CF}_3)_2)_4 + \text{Ar}\underline{\text{C}}$), 127.5 – 127.3 (m, $\underline{\text{C}_6\text{H}_4} + \text{Ar}\underline{\text{C}}$), 126.1 (br. s, $\underline{\text{CCH}_3}$), 124.4 (br. s, $\underline{\text{CCH}_3}$), 124.3 (q, $\text{B}(\underline{\text{C}_6\text{H}_3}(\underline{\text{CF}_3})_2)_4$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.4 \text{ Hz}$), 120.4 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}_6\text{H}_2}$), 117.1 (m, $p\text{-B}(\underline{\text{C}_6\text{H}_3}(\text{CF}_3)_2)_4$), 34.0 (s, $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 33.0 (s, $\text{N}\underline{\text{CH}_3}$), 30.1 (s, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 25.2 (s, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 23.2 (s, $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 22.1 (s, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 6.9 (s, $\underline{\text{CCH}_3}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –62.5 (s).

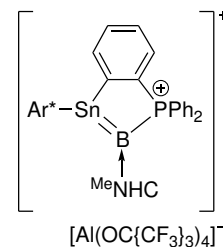
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 22.6 (q, $^1J_{31\text{P}-11\text{B}} = 155 \text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 301 (dq, $^1J_{119\text{Sn}-11\text{B}} = 1068 \text{ Hz}$, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 349 \text{ Hz}$).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{B}(\text{MeNHC})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{93}\text{H}_{87}\text{B}_2\text{F}_{24}\text{N}_2\text{PSn}$) [%]: C 60.06, H 4.71, N 1.51. Gefunden: C 59.42, H 4.90, N 1.44.

7.2.7 $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{B}(\text{MeNHC})][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ (7)

Es werden 4 (36.7 mg, 34.1 μmol , 1.0 Äq.) und $[\text{Li}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ (31.5 mg, 32.4 μmol , 0.95 Äq.) zusammen eingewogen und in o -Difluorbenzol (0.25 mL) und Benzol (1.50 mL) gelöst. Die dunkelrote Lösung wird sofort leuchtend orange-rot. Es wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das orange Öl wird einmal mit n -Pentan (1.00 mL) coevaporiert und der resultierende Feststoff mit n -Pentan ($3 \times 1.00 \text{ mL}$) gewaschen. **7** wird als orange-roter Feststoff mit einer Ausbeute von 48.2 mg (24.5 μmol , 76 %) erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können nach einem Tag bei Raumtemperatur durch Übersichten einer konzentrierten o -Difluorbenzollösung mit n -Pentan erhalten werden.



$^1\text{H}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 600.13 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 7.57 – 7.52 (m, 2H, $\underline{\text{C}_6\text{H}_4}$), 7.41 – 7.36 (m, 4H, $m\text{-}\underline{\text{C}_6\text{H}_3} + p\text{-}\underline{\text{C}_6\text{H}_3} + \underline{\text{C}_6\text{H}_5}$), 7.22 – 7.17 (m, 4H, $\underline{\text{C}_6\text{H}_4} + \underline{\text{C}_6\text{H}_5}$), 7.14 – 7.11 (m, 1H, $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$), 7.10 – 7.05 (m, 5H, $\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$), 7.03 (s, 4H, $m\text{-}\underline{\text{C}_6\text{H}_2}$), 6.84 (überlagert durch Lösemittelsignal, 1H, $\underline{\text{C}_6\text{H}_4}$), 2.85 – 2.76 (m, 6H, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2 + p\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 2.73 (s, 6H, $\text{N}\underline{\text{CH}_3}$), 1.66 (s, 6H, $\underline{\text{CCH}_3}$), 1.17 (d, 12H, $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}_3})_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$), 1.04 (d, 12H, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}_3})_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$), 0.78 (d, 12H, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}_3})_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$).

$^{11}\text{B-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -0.8 (d + Satelliten, $^1J_{119\text{Sn-}11\text{B}} = 1046$ Hz, $^1J_{31\text{P-}11\text{B}} = 153$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 150.90 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 153.9 – 152.7 (m, NCN), 152.2 (d, $1\text{-C}_6\text{H}_4$, $J_{31\text{P-}13\text{C}} = 26.2$ Hz), 150.5 (d, $i\text{-C}_6\text{H}_3$, $J_{31\text{P-}13\text{C}} = 20.4$ Hz), 149.5 (überlagert durch Lösemittelsignal, $p\text{-C}_6\text{H}_2$), 147.8 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_3$), 147.2 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 138.7 (s, $i\text{-C}_6\text{H}_2$), 136.0 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P-}13\text{C}} = 15.5$ Hz), 135.1 (d, $6\text{-C}_6\text{H}_4$, $J_{31\text{P-}13\text{C}} = 89.0$ Hz), 132.3 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P-}13\text{C}} = 2.2$ Hz), 131.6 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P-}13\text{C}} = 2.2$ Hz), 131.1 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P-}13\text{C}} = 10.3$ Hz), 131.1 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P-}13\text{C}} = 11.1$ Hz), 129.4 – 129.1 (m, $m\text{-}/p\text{-C}_6\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_5$), 127.9 (s, $m\text{-}/p\text{-C}_6\text{H}_3$), 127.8 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P-}13\text{C}} = 18.9$ Hz), 126.7 (br. s, CCH_3), 122.8 (br. s, CCH_3), 121.8 (q, $\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4$, $^1J_{19\text{F-}13\text{C}} = 298$ Hz), 120.8 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 79.6 (br, $\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4$), 34.4 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.4 (s, NCH_3), 30.5 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.6 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.5 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.4 (s, CCH_3).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -75.1 (s).

$^{27}\text{Al-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 78.20 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 35.2 (s).

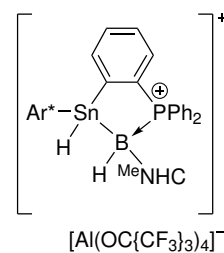
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 22.6 (q, $^1J_{31\text{P-}11\text{B}} = 150$ Hz).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 300 (dq, $^1J_{119\text{Sn-}11\text{B}} = 1046$ Hz, $^2J_{119\text{Sn-}31\text{P}} = 321$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{B}(\text{MeNHC})][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ ($\text{C}_{77}\text{H}_{75}\text{AlBF}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{PSn}$) [%]: C 47.09, H 3.85, N 1.43. Gefunden: C 46.94, H 4.09, N 1.46.

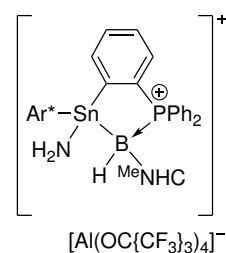
7.2.8 $[\text{Ar}^*\text{SnH}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{BH}(\text{MeNHC})][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ (**8**)

Die Durchführung der Synthese von **8** erfolgt analog zur Synthese von **7**, da **8** als Nebenprodukt entsteht. Kristalle, die sich bedingt für die Röntgenstrukturanalyse eignen, können bei der Kristallisation von **7** bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung durch Überschichten mit *n*-Pentan, als Nebenprodukt, erhalten werden. Da nur wenige Kristalle des farblosen Produktes erhalten wurden, wurde weder eine Ausbeute bestimmt, noch eine NMR-Charakterisierung durchgeführt.



7.2.9 [Ar*Sn(NH₂)(C₆H₄)PPh₂)BH(MeNHC)][Al(OC{CF₃})₃]₄] (9)

Es wird **7** (12.0 mg, 6.11 μmol, 1.00 Äq.) in *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) und Benzol-d₆ (0.30 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus wird die Argonatmosphäre entfernt und durch Ammoniak (1 atm) ersetzt. Die orange Lösung entfärbt sich über zwei Stunden hinweg. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das farblose Öl wird einmal mit *n*-Pentan coevaporiert. **9** wird als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können bei Raumtemperatur durch Überschichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung mit *n*-Pentan erhalten werden.



¹H-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 600.13 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 7.87 – 7.79 (m, 1H, C₆H₄), 7.36 – 7.31 (m, 1H, C₆H₄), 7.27 – 7.17 (m, 10H, *m*-C₆H₂ + C₆H₅), 7.14 – 7.12 (m, 2H, *m*-C₆H₂), 7.11 – 7.07 (m, 3H, *m*- und *p*-C₆H₃), 7.04 – 6.96 (m, 2H, *m*-C₆H₄), 6.40 – 6.35 (m, 2H, C₆H₅), 3.02 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.98 (s, 3H, NCH₃), 2.88 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.80 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.50 (s, 3H, NCH₃), 1.64 (s, 3H, CCH₃), 1.45 (s, 3H, CCH₃), 1.30 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.26 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.10 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.04 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 0.98 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 0.65 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), –1.07 (s + Satelliten, ²J_{119Sn-H} = 33 Hz, 2H, NH₂).

¹H{¹¹B}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 500.13 MHz, 299.4 K]: δ (ppm) 1.34 (br. d, 1H, BH, ²J_{31P-H} = 27 Hz).

¹H{¹¹B}{³¹P}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 500.13 MHz, 299.4 K]: δ (ppm) 1.34 (br. s, 1H, BH).

¹¹B{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 192.55 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –31.8 (br. s).

¹³C{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 150.90 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) NCN nicht gefunden, 158.0 (d, 1-C₆H₄, J_{31P-13C} = 33.9 Hz), 149.0 (s, *p*-C₆H₂), 148.5 (s, *i*-C₆H₃), 147.2 (s, *o*-C₆H₂), 146.8 (s, *o*-C₆H₂), 142.1 (d, *o*-C₆H₃, J_{31P-13C} = 11.7 Hz), 138.8 (s, *i*-C₆H₂), 136.5 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 17.1 Hz), 133.4 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 9.4 Hz), 132.6 – 132.0 (m, *m*-/*p*-C₆H₃ + C₆H₄ + C₆H₅), 130.6 (s, *m*-/*p*-C₆H₃), 129.8 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 9.0 Hz), 129.2 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 10.6 Hz), 128.9 (d, C₆H₅,

$J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.3 \text{ Hz}$, 128.3 – 127.9 (m, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 127.2 (br. s, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 126.9 (br. s, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 121.8 (q, $\text{Al}(\text{OC}\{\underline{\text{C}}\text{F}_3\}_3)_4$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 293 \text{ Hz}$), 121.3 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$), 121.0 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$), 79.5 (br., $\text{Al}(\text{OC}\{\underline{\text{C}}\text{F}_3\}_3)_4$), 34.4 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 33.7 (s, $\underline{\text{N}}\text{CH}_3$), 33.5 (s, $\underline{\text{N}}\text{CH}_3$), 30.9 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 30.6 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 25.2 (s, $o\text{-}\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 25.2 (s, $o\text{-}\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 23.7 (s, $p\text{-}\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 22.7 (s, $o\text{-}\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 22.1 (s, $o\text{-}\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 7.7 (s, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$) 7.3 (s, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 564.69 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –75.0 (s).

$^{27}\text{Al}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 104.26 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 35.2 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 242.94 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 25.7 (br. s).

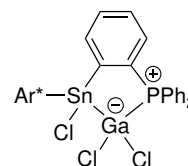
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 202.46 MHz, 299.3 K]: δ (ppm) 25.7 (s + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 111 \text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 223.79 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –7.3 bis –20.3 (m).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{NH}_2)(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{BH}(\text{MeNHC})]$ $[\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ ($\text{C}_{77}\text{H}_{79}\text{AlBF}_{36}\text{N}_3\text{O}_4\text{PSn}$) [%]: C 46.66, H 4.02, N 2.12. Gefunden: C 47.31, H 3.52, N 1.97.

7.2.10 $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GaCl}_2$ (**10**)

I (200 mg, 232 μmol , 1.0 \AA q.) wird in Benzol (3.00 mL) gelöst und zu einer Lösung aus Galliumtrichlorid (40.9 mg, 232 μmol , 1.0 \AA q.) in Benzol (2.00 mL) gegeben. Die zu Beginn orange Reaktionslösung entfärbt sich und es wird 1.5 Stunden weiter bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende Öl mit *n*-Pentan ($3 \times 1.00 \text{ mL}$) coevaporiert. Der Feststoff wird mit kaltem *n*-Pentan ($3 \times 2.00 \text{ mL}$) gewaschen und **10** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 172 mg (166 μmol , 72 %) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse können nach sechs Tagen farblose Kristalle durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Toluollösung erhalten werden.



^1H -NMR [Benzol- d_6 , 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.45 – 7.35 (m, 4H, C_6H_5), 7.27 (br. s, 4H, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 7.17 – 7.15 (m, 1H, $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 7.10 – 6.75 (m, 12H, $m\text{-C}_6\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5$), 3.19 (sept, 2H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 3.05 (sept, 2H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 2.94 (sept, 2H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.38 (d, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.35 (d, 6H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.34 (d, 6H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.19 (d, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.10 (m, 12H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 157.3 (d, $1\text{-C}_6\text{H}_4$, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 21.2$ Hz), 149.4 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_2$), 148.4 (s + Satelliten, $^2J_{^{119}\text{Sn-}^{13}\text{C}} = 49.9$ Hz, $o\text{-C}_6\text{H}_3$), 146.7 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 146.7 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 144.9 (d, $i\text{-C}_6\text{H}_3$, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 22.1$ Hz), 138.4 (d, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 11.3$ Hz), 138.2 (s, $i\text{-C}_6\text{H}_2$), 135.3 (d, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 3.3$ Hz), 134.6 (d, $6\text{-C}_6\text{H}_4$, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 50.0$ Hz), 134.3 – 134.0 (m, C_6H_5), 131.3 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 2.8$ Hz), 131.1 (d, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 2.4$ Hz), 130.9 – 130.7 (m, $m\text{-}/p\text{-C}_6\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$), 129.3 (d, $\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 7.1$ Hz), 128.8 – 128.5 (m, $m\text{-C}_6\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5$), 125.9 (d, $i\text{-C}_6\text{H}_5$, $^1J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 41.4$ Hz), 125.1 (d, $i\text{-C}_6\text{H}_5$, $^1J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 43.8$ Hz), 122.2 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 122.0 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 34.5 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.6 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$).

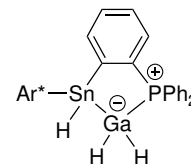
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –18.0 (s + Satelliten, $^2J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1243$ Hz, $^2J_{^{117}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1188$ Hz).

^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –92.9 (br. m).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GaCl}_2$ ($\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{Cl}_3\text{GaPSn}$) [%]: C 62.49, H 6.12. Gefunden: C 62.34, H 5.83.

7.2.11 $\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GaH}_2$ (11)

Es wird **10** (175 mg, 169 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) in Diethylether (6.00 mL) suspendiert und auf -38°C gekühlt. Es wird eine ebenso kalte Lösung aus Lithiumaluminiumhydrid (19.2 mg, 506 μmol , 3.0 $\text{\AA}q.$) in Diethylether (2.00 mL) hinzugegeben, weiter bei -38°C gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwei Stunden wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, der Feststoff mit Benzol (6.00 mL) aufgenommen und die Suspension filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und **11** als hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 152 mg (163 μmol , 96 %) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte Toluollösung bei Raumtemperatur erhalten werden.



^1H -NMR [Benzol- d_6 , 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.76 – 7.67 (m, 1H, C_6H_4), 7.36 – 7.18 (m, 7H, $m\text{-C}_6\text{H}_2 + m\text{-}/p\text{-C}_6\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_5$), 7.15 – 7.09 (m, 4H, überlagert durch Lösemittelsignal, $m\text{-C}_6\text{H}_2 + m\text{-}/p\text{-C}_6\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_4$), 7.06 – 6.94 (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5$), 6.92 – 6.85 (m, 1H, C_6H_4), 6.79 – 6.72 (m, 1H, C_6H_5), 6.68 – 6.61 (m, 2H, C_6H_5), 5.24 (d, 1H, SnH , $^3J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz), 5.03 – 4.85 (m, 1H, GaH_2), 3.93 – 3.75 (m, 1H, GaH_2), 3.24 (sept, 2H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 3.04 (sept, 2H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 2.90 (sept, 2H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.38 (d, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.33 (d, 6H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.32 (d, 6H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.20 (d, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.15 (d, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 0.92 (d, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 156.4 (d, $1\text{-C}_6\text{H}_4$, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 41.5$ Hz), 149.8 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_3$), 148.0 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_2$), 146.4 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 146.3 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 145.5 (d, $i\text{-C}_6\text{H}_3$, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 15.5$ Hz), 140.9 (s, $i\text{-C}_6\text{H}_2$), 139.7 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 16.6$ Hz), 136.7 (d, $6\text{-C}_6\text{H}_4$, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 49.8$ Hz), 133.7 (d, ArC , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 3.7$ Hz), 133.2 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 12.1$ Hz), 133.0 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 12.4$ Hz), 132.0 (d, $i\text{-C}_6\text{H}_5$, $^1J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 31.3$ Hz), 130.2 (s, $m\text{-}/p\text{-C}_6\text{H}_3$), 129.5 – 129.1 (m, ArC), 129.0 (s, $m\text{-}/p\text{-C}_6\text{H}_3$), 128.9 (d, ArC , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 8.6$ Hz), 128.7 – 128.1 (m, ArC), 127.5 (d, überlagert durch Lösemittelsignal, C_6H_4 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 6.8$ Hz), 127.2 (s, $m\text{-}/p\text{-C}_6\text{H}_3$), 121.2 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 120.8 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 34.6 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.9 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.8 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.9 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.8 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.2 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.5 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 161.97 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 15.4 (s + Satelliten, $^2J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 416$ Hz, $^2J_{^{117}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 397$ Hz).

^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –224 bis –247 (m).

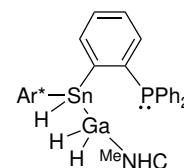
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –236 (d, $^2J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 405$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GaH}_2$ ($\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{GaPSn}$) [%]:
Berechnet: C 69.40, H 7.12. Gefunden: C 69.92, H 7.30.

IR (KBr, cm^{-1}): 1849 ($\nu_{\text{Sn-H}}$), 1790 ($\nu_{\text{Ga-H}}$).

7.2.12 $\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GaH}_2(\text{MeNHC})$ (**12**)

Es werden **11** (60.0 mg, 64.2 μmol , 1.0 Äq.) und MeNHC (7.97 mg, 64.2 μmol , 1.0 Äq.) zusammen eingewogen und in Benzol (1.00 mL) gelöst. Es wird 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wird mit *n*-Pentan (3×1.00 mL) coevaporiert und ein hellgelber Feststoff erhalten. Bei -38 °C können aus einer konzentrierten Toluollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan 25.0 mg (23.6 μmol , 37 %) von **12** als farblose Kristalle, welche sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen, erhalten werden.



$^1\text{H-NMR}$ [Benzol- d_6 , 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.50 – 7.41 (m, 1H, C_6H_4), 7.40 – 7.34 (m, 3H, ArH), 7.29 – 7.20 (m, 5H, *m*- C_6H_2 + ArH), 7.14 – 7.11 (m, 1H, C_6H_4), 7.10 – 6.93 (m, 7H, C_6H_4 + C_6H_5), 6.93 – 6.85 (m, 2H, *m*-/*p*- C_6H_3 + C_6H_4), 6.83 – 6.76 (m, 3H, *m*-/*p*- C_6H_3 + C_6H_5), 5.53 (dd, 1H, SnH , $^3J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.00$ Hz), 4.45 – 3.66 (m, 2H, GaH_2), 3.61 (sept, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 3.16 (sept, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 2.99 (sept, 2H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.94 (s, 6H, NCH_3), 1.41 (d, 18H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ + *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.32 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.26 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.07 (br. d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.97 (s, 6H, CCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 , 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 172.2 (d, NCN , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 6.0$ Hz), 157.9 (d, 1- C_6H_4 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 66.7$ Hz), 150.2 – 149.8 (m, ArC), 146.9 (s, *p*- C_6H_2), 146.6 (s, *o*- C_6H_2), 146.5 (s, *o*- C_6H_2), 144.5 (s, ArC), 141.7 (s, *i*- C_6H_2), 140.9 (d, ArC , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 15.5$ Hz), 139.2 (d, ArC , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 15.5$ Hz), 139.0 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 19.9$ Hz), 133.3 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 17.5$ Hz), 133.1 (br. s, ArC), 132.2 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 16.2$ Hz), 128.6 (d, ArC , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 77.4$ Hz), 127.9 – 127.7 (m, C_6H_4 + ArC), 127.5 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 4.6$ Hz), 127.0 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 126.6 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 126.2 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 125.3 (s, CCH_3), 124.4 (s, CCH_3), 121.2 (s, *m*- C_6H_2), 120.5 (s, *m*- C_6H_2), 34.6 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.8 (s, NCH_3), 30.8 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.8 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.3 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.8 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 (s, *o*-/*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.2 (s, *o*-/*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (s, *o*-/*p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.1 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.5 (s, CCH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 , 161.97 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) -4.2 (s + Satelliten, $^3J_{^{119}\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 220$ Hz).

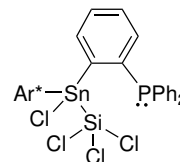
$^{119}\text{Sn-NMR}$ [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -252 bis -280 (m).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -266 (br. s).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{SnH}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{GaH}_2(\text{MeNHC}) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ ($\text{C}_{68}\text{H}_{86}\text{GaN}_2\text{PSn}$) [%]: C 70.97, H 7.53, N 2.43. Gefunden: C 71.16, H 7.53, N 2.53.

7.2.13 $\text{Ar}^*\text{SnClSiCl}_3[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]$ (**13**)

Es wird **I** (84.0 mg, 97.5 μmol , 1.0 Äq.) in Benzol (2.00 mL) gelöst und mit Siliciumtetrachlorid (11.2 μL , 97.5 μmol , 1.0 Äq.) versetzt. Nachdem die anfänglich orange Reaktionslösung hellgelb geworden ist, wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und **13** als hellgelbes Rohprodukt erhalten. Einzelne, nur bedingt für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, farblose Kristalle, können bei -38°C durch Diffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte Toluollösung erhalten werden. Da eine Aufreinigung des Rohproduktes bis dato nicht möglich war und nur wenige Kristalle erhalten werden konnten, erfolgte keine vollständige NMR-Charakterisierung.

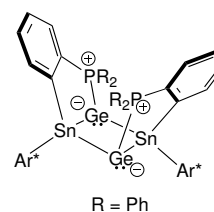


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 13.4 (s + Satelliten, $J = 52.7\text{ Hz}$, $J = 10.5\text{ Hz}$).

^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -172 (br. s).

7.2.14 $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Ge}]_2$ (**14**)

Es werden **IV** (100 mg, 99.5 μmol , 1.0 Äq.) und $[(^{\text{Mes}}\text{NacNac})\text{Mg}]_2$ (71.2 mg, 99.5 μmol , 1.0 Äq.) zusammen eingewogen und auf -38°C gekühlt. Anschließend wird Tetrahydrofuran (3.00 mL) dazugegeben und über Nacht bei -38°C gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und im Anschluss mit *n*-Pentan (2.00 mL) coevaporiert. Der resultierende braune Feststoff wird mit *n*-Pentan (5.00 mL) extrahiert und die rote Lösung unter vermindertem Druck getrocknet. Der Feststoff wird in *n*-Hexan gelöst und im Kühlschrank zur Kristallisation gelagert. Es werden 36.5 mg (19.5 μmol , 39 %) rote Kristalle von **14** erhalten, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen.



^1H -NMR [Tetrahydrofuran- d_8 , 600.13 MHz, 235.1 K]: δ (ppm) 7.80 – 7.67 (m, 4H, ArH), 7.66 – 7.56 (m, 4H, ArH), 7.31 – 7.27 (m, 1H, ArH), 7.23 – 7.16 (m, 4H, ArH), 7.12 – 7.09 (m, 1H, ArH), 7.01 – 6.90 (m, 7H, ArH), 6.88 (br. s, 1H, ArH), 6.87 – 6.83 (m, 1H, ArH), 6.82 – 6.74 (m, 5H, ArH), 6.74 – 6.67 (m, 5H, ArH), 6.67 – 6.61 (m, 3H, ArH), 6.38 – 6.34 (m, 1H, ArH), 6.32 – 6.27 (m, 1H, ArH), 6.26 – 6.21 (m, 1H, ArH), 6.15 – 6.06 (m, 1H, ArH), 5.90 – 5.84 (m, 1H, ArH), 5.72 – 5.65 (m, 1H, ArH), 3.61

(überlagert durch Lösemittelsignal, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.49 (br., 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.47 – 3.40 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.40 – 3.35 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.32 – 3.15 (m, 3H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 3.01 – 2.87 (m, 3H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 2.65 – 2.56 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 2.37 – 2.29 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 1.79 (d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$), 1.62 (d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$), 1.53 (d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$), 1.39 (d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$), 1.35 – 1.31 (m, 9H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.28 – 1.24 (m, 9H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.22 (d, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$), 1.19 (d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$), 1.16 (d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$), 1.06 (d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$), 0.96 (d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$), 0.87 (br. d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 5.0 \text{ Hz}$), 0.81 – 0.77 (m, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 0.70 (d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$), 0.43 (d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$), 0.35 (br. d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$), –0.30 (d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$), –0.42 (d, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$).

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Tetrahydrofuran- d_8 , 150.92 MHz, 235.0 K]: δ (ppm) 159.9 – 158.8 (m, ArC), 153.6 (s, ArC), 149.6 (s, ArC), 149.5 (s, ArC), 148.3 (br. s, ArC), 148.0 (s, ArC), 147.9 (s, ArC), 147.8 (s, ArC), 147.6 (s, ArC), 147.6 (s, ArC), 147.4 (s, ArC), 147.1 (s, ArC), 146.8 (s, ArC), 146.4 (s, ArC), 146.3 (s, ArC), 146.1 (s, ArC), 146.0 (s, ArC), 145.4 (s, ArC), 143.3 (s, ArC), 143.1 (s, ArC), 142.9 (s, ArC), 141.7 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 20.0 \text{ Hz}$), 140.7 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 21.2 \text{ Hz}$), 139.3 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 45.3 \text{ Hz}$), 138.3 – 137.6 (m, ArC), 136.2 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 38.0 \text{ Hz}$), 136.0 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 47.2 \text{ Hz}$), 135.1 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 40.0 \text{ Hz}$), 135.0 (s, ArC), 134.4 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 11.3 \text{ Hz}$), 133.8 – 132.5 (m, ArC), 131.1 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 97.4 \text{ Hz}$), 130.0 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 40.0 \text{ Hz}$), 129.4 (br., ArC), 129.1 – 128.4 (m, ArC), 128.1 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 9.45 \text{ Hz}$), 127.9 (s, ArC), 127.5 – 127.0 (m, ArC), 124.9 (br., ArC), 124.8 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 27.5 \text{ Hz}$), 123.6 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 6.6 \text{ Hz}$), 122.6 (br., ArC), 122.4 (br., ArC), 121.7 (br., ArC), 121.2 (s, ArC), 121.0 (br., ArC), 120.8 (s, ArC), 35.6 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 35.0 (br., $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 34.8 (br., $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 34.1 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 32.6 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 32.1 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 31.8 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 31.1 (br., $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 30.9 (br., $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 30.6 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 27.7 (s, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 27.3 (br., $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 27.1 (s, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 27.0 – 26.5 (m, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 26.2 – 25.8 (m, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 24.1 (br., $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 23.7 (br., $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 23.6 (br., $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 23.5 (s, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 23.4 (s, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 23.3 (s, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 23.0 (br., $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 22.2 (s, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 21.5 (s, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 21.4 (s, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 20.8 (s, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$).

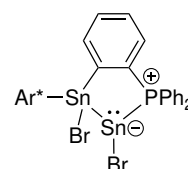
${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Tetrahydrofuran- d_8 , 242.94 MHz, 235.0 K]: δ (ppm) 53.6 (br. s), 52.3 (s + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 289 \text{ Hz}$, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 92 \text{ Hz}$).

${}^{119}\text{Sn}$ -NMR [Tetrahydrofuran- d_8 , 223.79 MHz, 235.0 K]: δ (ppm) –168 (br. s), –204 (dd, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 294 \text{ Hz}$, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 92 \text{ Hz}$).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Ge}]_2$
 $(\text{C}_{108}\text{H}_{126}\text{Ge}_2\text{Sn}_2\text{P}_2)$ [%]: C 69.41, H 6.80. Gefunden: C 69.76, H 6.90.

7.2.15 $\text{Ar}^*\text{SnBr}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{SnBr}$ (**15**)

Es wird **I** (150 mg, 174 μmol , 1.0 Äq.) zusammen mit Zinndibromid (48.5 mg, 174 μmol , 1.0 Äq.) eingewogen, auf -38°C gekühlt und mit, ebenfalls auf -38°C gekühltem, Toluol (4.00 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für vier Stunden gerührt, während langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und **15** als gelber Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können bei Raumtemperatur durch langsames Evaporieren einer konzentrierten Toluollösung erhalten werden.



$^1\text{H-NMR}$ [Tetrahydrofuran- d_8 , 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.62 – 7.55 (m, 1H, ArH), 7.54 – 7.42 (m, 5H, ArH), 7.41 – 7.35 (m, 2H, ArH), 7.34 – 7.27 (m, 3H, ArH), 7.27 – 7.20 (m, 7H, ArH), 7.07 – 6.98 (m, 2H, ArH), 6.38 (m, 1H, ArH), 3.04 (sept, 2H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.94 (br. sept, 2H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.81 (sept, 2H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.45 – 1.39 (m, 12H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.35 – 1.23 (m, 3H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 – 1.03 (m, 9H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.99 – 0.83 (m, 12H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Tetrahydrofuran- d_8 , 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 164.4 – 163.5 (m, $1\text{-C}_6\text{H}_4$), 151.1 – 151.0 (m, $i\text{-C}_6\text{H}_3$), 148.5 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_2$), 147.6 (br. s, ArC), 147.5 (br. s, ArC), 147.1 (s, ArC), 146.2 (s, ArC), 139.8 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 19.9$ Hz), 139.6 (s, ArC), 134.5 – 133.3 (m, ArC), 133.0 (d, ArC, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 9.4$ Hz), 131.5 (br., ArC), 130.4 (d, ArC, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 13.3$ Hz), 129.2 (d, ArC, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 7.8$ Hz), 128.7 (s, ArC), 128.4 (d, ArC, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 4.6$ Hz), 128.2 (d, ArC, $J_{31\text{P-}^{13}\text{C}} = 9.4$ Hz), 127.9 (s, ArC), 127.8 – 127.4 (m, ArC), 127.3 (br. s, ArC), 125.1 (s, ArC), 122.1 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 121.5 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 120.1 – 120.0 (m, ArC), 34.3 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.4 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.3 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 (s, $o\text{-}/p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.9 (br., $o\text{-}/p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$).

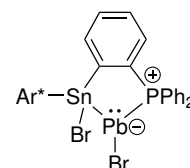
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Tetrahydrofuran- d_8 , 161.97 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 27.8 (s + Satelliten, $^1J_{119\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1167$ Hz, $^1J_{117\text{Sn-}^{31}\text{P}} = 1117$ Hz).

^{119}Sn -NMR [Tetrahydrofuran- d_8 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 122 (s + Satelliten, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}} = 8799$ Hz, $\underline{\text{SnSnP}}$), -254 (d, $\text{Sn}\underline{\text{SnP}}$, $J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 1130$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{SnBr}\cdot 2(\text{C}_7\text{H}_8)$ ($\text{C}_{68}\text{H}_{79}\text{PBr}_2\text{Sn}_2$) [%]: C 61.66, H 6.01. Gefunden: C 61.46, H 5.94.

7.2.16 $\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PbBr}$ (**16**)

I (30.0 mg, $34.8\mu\text{mol}$, 1.0 Äq) wird in Toluol (0.80 mL) gelöst, auf -38°C gekühlt und auf ebenfalls -38°C kaltes Bleidibromid (12.8 mg, $34.8\mu\text{mol}$, 1.0 Äq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Lösemittel wird entfernt und 37.8 mg ($30.8\mu\text{mol}$, 88 %) von **16** als grün-gelber Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können bei Raumtemperatur durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte Toluollösung erhalten werden.



^1H -NMR [Tetrahydrofuran- d_8 , 600.13 MHz, 235.0 K]: δ (ppm) 7.60 – 7.55 (m, 1H, ArH), 7.54 – 7.50 (m, 2H, ArH), 7.49 (br. s, 1H, ArH), 7.43 – 7.39 (m, 3H, ArH), 7.32 – 7.26 (m, 4H, ArH), 7.18 – 7.14 (m, 6H, ArH), 7.07 – 7.02 (m, 1H, ArH), 6.98 – 6.92 (m, 1H, ArH), 6.72 (br., 1H, ArH), 6.42 (br., 1H, ArH), 3.26 (br., 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.21 (br., 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.02 (br., 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.52 (br., 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.22 (br., 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.59 – 1.52 (br., 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40 – 1.35 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (br., 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (br., 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.83 (br., 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.53 (br., 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.28 (br., 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.02 (br., 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Tetrahydrofuran- d_8 , 150.90 MHz, 235.1 K]: δ (ppm) 184.0 (d, $1\text{-C}_6\text{H}_4$, $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 47.0$ Hz), 163.3 (s, ArC), 149.9 (s, ArC), 149.6 (s, ArC), 149.1 (s, ArC), 148.9 (s, ArC), 148.7 (s, ArC), 147.5 (s, ArC), 147.3 (s, ArC), 146.9 (s, ArC), 142.9 – 142.5 (m, ArC), 140.9 (s, $i\text{-C}_6\text{H}_2/o\text{-C}_6\text{H}_3$), 139.7 (s, $i\text{-C}_6\text{H}_2/o\text{-C}_6\text{H}_3$), 134.6 (d, $6\text{-C}_6\text{H}_4/i\text{-C}_6\text{H}_5$, $^1J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 30.7$ Hz), 134.6 (br. d, ArC , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 11.8$ Hz), 134.0 – 133.6 (m, ArC), 133.3 (d, $6\text{-C}_6\text{H}_4/i\text{-C}_6\text{H}_5$, $^1J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 24.4$ Hz), 132.9 (s, ArC), 132.1 (br. s, ArC), 131.1 (s, ArC), 130.2 (br., ArC), 129.9 (br. d, ArC , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 3.3$ Hz), 129.6 (br., ArC), 129.4 (br. d, $6\text{-C}_6\text{H}_4/i\text{-C}_6\text{H}_5$, $^1J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 24.0$ Hz), 128.9 (d, ArC , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 9.5$ Hz), 128.3 (br., ArC), 122.9 (br., $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 122.6 (br., $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 121.7 (br. s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 121.6 (br. s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 35.1 (br., $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.9 (br., $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.5 (br., $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.7 – 30.3 (br. m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.9 (br. s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.9 (br. s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 (br. s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.4 (br. s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.6 – 23.6 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.8 (br., $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Tetrahydrofuran- d_8 , 242.94 MHz, 235.1 K]: δ (ppm) 48.0 (s + Satelliten, $^1J_{207\text{Pb}-31\text{P}} = 1284$ Hz).

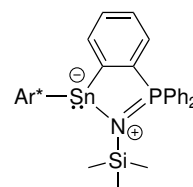
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Tetrahydrofuran- d_8 , 223.79 MHz, 234.9 K]: δ (ppm) 888 (s + Satelliten, $^1J_{207\text{Pb}-119\text{Sn}} = 17645$ Hz).

^{207}Pb -NMR [Tetrahydrofuran- d_6 , 125.55 MHz, 235.0 K]: δ (ppm) 1709 (d, $^1J_{207\text{Pb}-31\text{P}} = 1342$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{SnBr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PbBr} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ ($\text{C}_{61}\text{H}_{71}\text{PBr}_2\text{SnPb}$) [%]: C 55.47, H 5.42. Gefunden: C 55.11, H 5.80.

7.2.17 $\text{Ar}^*\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{NSiMe}_3$ (**17**)

I (40.0 mg, 46.4 μmol , 1.0 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) wird in Benzol (1.00 mL) gelöst und mit Trimethylsilylazid (6.16 μL , 46.4 μmol , 1.0 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) versetzt. Die Reaktionslösung wird für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das resultierende gelbe Öl wird mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert und ein gelber Feststoff erhalten. Bei -38°C können aus einer konzentrierten Toluollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan 13.4 mg (14.1 μmol , 30 %) gelbe Kristalle von **17** erhalten werden, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen.



^1H -NMR [Benzol- d_6 , 600.13 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 7.63 – 7.56 (m, 4H, *m*- C_6H_5), 7.13 – 7.08 (s, 4H, *m*- C_6H_2), 7.06 – 7.00 (m, 3H, *m*- C_6H_3 + *p*- C_6H_3), 7.00 – 6.94 (m, 3H, C_6H_4 + C_6H_5), 6.92 (m, 1H, C_6H_4), 6.88 – 6.79 (m, 5H, C_6H_4 + C_6H_5), 6.64 (m, 1H, C_6H_4), 3.69 – 2.98 (br., 4H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.91 (sept, 2H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.58 – 0.88 (br., 12H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.35 (d, 12H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.15 (br. d, 12H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), -0.41 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 150.90 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 181.8 (d, 1- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 32.1$ Hz), 173.5 (s, *i*- C_6H_3), 147.9 (s, *p*- C_6H_2), 147.7 (s, *o*- C_6H_3), 147.4 (s, *o*- C_6H_2), 142.3 (s, *i*- C_6H_2), 139.7 (d, 6- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 118$ Hz), 136.4 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 18.4$ Hz), 134.3 (br. s, C_6H_5), 132.2 (br. s, C_6H_5), 132.0 (s, *m*- C_6H_3), 130.5 (d, *i*- C_6H_5 , $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 90.9$ Hz), 129.7 – 129.5 (m, C_6H_4), 128.9 (d, *i*- C_6H_5 , $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 115$ Hz), 128.1 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 11.8$ Hz), 125.0 (s, *p*- C_6H_3), 124.3 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 12.7$ Hz), 121.8 (s, *m*- C_6H_2), 34.9 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.3 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.3 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.6 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 (br. s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.4 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 59.63 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 6.0 (m).

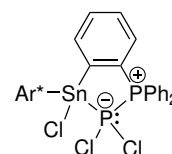
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 40.9 (s + Satelliten, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 120$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 223.79 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 329 (d, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 119$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{NSiMe}_3$ ($\text{C}_{57}\text{H}_{72}\text{NPSiSn}$) [%]: C 72.14, H 7.65, N 1.48. Gefunden: C 72.83, H 7.57, N 1.49.

7.2.18 $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PCl}_2$ (**18**)

I (342 mg, 397 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) wird in *n*-Hexan (6.00 mL) gelöst und auf -38°C gekühlt. Dann wird eine Phosphor(III)-chloridlösung (1.15 M in *n*-Hexan, 345 μL , 397 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) hinzugegeben und die Suspension für zwei Stunden bei -38°C gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt von **18** als hellgelbes Pulver erhalten. Bis dato konnten keine Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Des Weiteren ist keine Aufreinigung des Rohproduktes gelungen, weshalb keine eingehende NMR-Charakterisierung möglich war. Das Diastereomerenverhältnis bei Raumtemperatur in Lösung entspricht etwa 80/20.

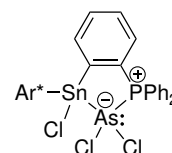


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 202.46 MHz, 299.3 K]: δ (ppm) 59.9 (d, SnPP , $^1J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}} = 482$ Hz), 50.3 (d, SnPP' , $^1J_{^{31}\text{P}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 473$ Hz), -75.7 (d + Satelliten, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 750$ Hz, SnPP , $^1J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}} = 483$ Hz), -102.8 (d, SnPP' , $^1J_{^{31}\text{P}-^{31}\text{P}} = 473$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 186.5 MHz, 299.3 K]: δ (ppm) -215 (d, $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 773$ Hz).

7.2.19 $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{AsCl}_2$ (**19**)

I (200 mg, 232 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) wird in *n*-Hexan (10.0 mL) gelöst und auf -38°C gekühlt. Dann wird Arsen(III)-chlorid (19.5 μL , 232 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) hinzugegeben und die Suspension für zwei Stunden bei -38°C gerührt. Das Lösemittel wird bei -38°C unter vermindertem Druck entfernt und **19** als farbloses Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit bei tiefen Temperaturen und einer Folgereaktion bei Raumtemperatur konnten bis dato keine



Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Aufgrund der geschilderten Probleme war eine eingehende NMR-spektroskopische Charakterisierung und genaue Zuordnung der Signale nicht möglich.

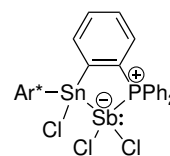
$^1\text{H-NMR}$ [Benzol- d_6 , 300.13 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 7.76 – 7.65 (m, 2H, ArH), 7.57 – 7.48 (m, 4H, ArH), 7.26 – 7.16 (m, 3H, ArH), 7.11 – 6.81 (m, 7H, ArH), 6.80 – 6.66 (m, 4H, ArH), 5.90 (m, 1H, C₆H₄), 3.66 (sept, 1H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 3.53 (sept, 1H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 3.42 (sept, 1H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 3.36 (sept, 1H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 3.02 (sept, 1H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.95 (sept, 1H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.86 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 1.81 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.70 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 1.45 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.43 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.37 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 1.23 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.16 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 1.14 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 1.03 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.02 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 58.0 (s + Satelliten, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 39.3$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für Ar*SnCl[(C₆H₄)PPh₂]AsCl₂ (C₅₄H₆₃Cl₃PAsSn) [%]: C 62.18, H 6.09. Gefunden: C 61.86, H 6.80.

7.2.20 Ar*SnCl[(C₆H₄)PPh₂]SbCl₂ (**20**)

I (350 mg, 406 μmol , 1.0 Äq.) und Antimon(III)-chlorid (92.6 mg, 406 μmol , 1.0 Äq.) werden zusammen eingewogen und auf -38°C gekühlt. Es wird kaltes Toluol (1.00 mL) dazugegeben und für eine Stunde bei -38°C gerührt. Die hellgelbe Reaktionslösung wird mit kaltem *n*-Pentan (15.0 mL) versetzt und das Produkt ausgefällt. Der Feststoff wird über Nacht bei -38°C absetzen gelassen, anschließend die überstehende Lösung abgenommen und der resultierende Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. **20** wird als beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 378 mg (347 μmol , 85 %) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse können farblose Kristalle durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Toluollösung bei -38°C erhalten werden.



$^1\text{H-NMR}$ [Benzol- d_6 , 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.71 – 7.62 (m, 2H, C₆H₅), 7.60 (m, 1H, *m*-C₆H₂), 7.51 (m, 1H, *m*-C₆H₂), 7.48 (m, 1H, *m*-C₆H₃), 7.43 (m, 1H, *m*-C₆H₂), 7.25 – 7.21 (m, 1H, *m*-C₆H₃), 7.19 – 7.15 (m, 2H, *m*-C₆H₂ + *p*-C₆H₃), 7.12 – 7.07

(m, 2H, C₆H₅), 7.05 – 6.98 (m, 2H, C₆H₄ + C₆H₅), 6.93 – 6.81 (m, 3H, C₆H₅), 6.77 – 6.72 (m, 3H, C₆H₄ + C₆H₅), 6.66 (m, 1H, C₆H₄), 5.93 (m, 1H, C₆H₄), 3.75 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 3.49 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 3.44 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 3.11 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 2.99 (sept, 1H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.92 (sept, 1H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.88 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.5 Hz), 1.76 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.60 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 1.45 (d, 3H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.43 (d, 3H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.35 (d, 3H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.34 (d, 3H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.25 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.11 (m, 6H, *o*-CH(CH₃)₂), 0.99 (m, 6H, *o*-CH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR [Benzol-d₆, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 164.6 (d, 1-C₆H₄, J_{31P-13C} = 31.6 Hz), 149.6 (s, *p*-C₆H₂), 149.3 (s, *o*-C₆H₂), 149.1 (s, *o*-C₆H₂), 148.9 (s, *o*-C₆H₂), 148.8 (s, *o*-C₆H₂), 148.4 (s, *o*-C₆H₃), 146.1 (d, *i*-C₆H₃, ³J_{31P-13C} = 21.4 Hz), 140.2 (s, *i*-C₆H₂), 138.5 (s, *i*-C₆H₂), 137.3 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 17.9 Hz), 134.3 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 5.6 Hz), 134.1 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 9.5 Hz), 134.0 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 9.1 Hz), 131.8 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 2.7 Hz), 131.7 (s, *p*-C₆H₃), 131.6 (s, *m*-C₆H₃), 131.4 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 3.2 Hz), 131.2 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 2.8 Hz), 128.7 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 11.9 Hz), 128.3 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 8.4 Hz), 128.1 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 11.7 Hz), 126.8 (d, 6-C₆H₄, ¹J_{31P-13C} = 63.2 Hz), 126.6 (d, *i*-C₆H₅, ¹J_{31P-13C} = 50.4 Hz), 124.2 (d, *i*-C₆H₅, ¹J_{31P-13C} = 57.5 Hz), 123.0 (s, *m*-C₆H₂), 122.6 (s, *m*-C₆H₂), 122.0 (s, *m*-C₆H₂), 121.9 (s, *m*-C₆H₂), 34.7 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 34.4 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 31.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 31.0 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 27.0 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.1 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.0 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.9 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.0 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂).

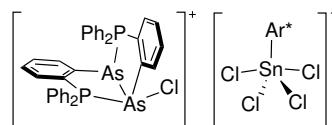
³¹P{¹H}-NMR [Benzol-d₆, 161.97 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 43.8 (s + Satelliten, ²J_{119Sn-31P} = 28.6 Hz).

¹¹⁹Sn-NMR [Benzol-d₆, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –101 (s).

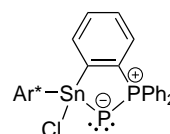
Elementaranalyse berechnet für Ar*SnCl[(C₆H₄)PPh₂]SbCl₂
(C₅₄H₆₃Cl₃PSbSn) [%]: C 59.51, H 5.83. Gefunden: C 59.94, H 6.12.

7.2.21 [Ar*SnCl₄][({C₆H₄}PPh₂)AsAsCl({C₆H₄}PPh₂)] (21)

Wird **19** bei Raumtemperatur in Benzol oder Toluol gelagert, bilden sich bereits nach wenigen Tagen farblose Kristalle von **21**. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt. Aufgrund der extremen Unlöslichkeit von **21** konnte keine NMR-Charakterisierung durchgeführt werden.

7.2.22 Ar*SnCl[(C₆H₄)PPh₂]P (22)

Es werden **18** (266 mg, 266 μmol, 1.0 Äq.) und Kaliumtriethylborhydrid (73.5 mg, 532 μmol, 2.0 Äq.) in Benzol (2.50 mL) gelöst, für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der resultierende gelbe Feststoff wird mit *n*-Pentan (6.00 mL) extrahiert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird in *n*-Pentan (3.00 mL) gelöst und zur Kristallisation bei -38 °C gelagert. **22** wird nach fünf Tagen in Form von gelben Kristallen, welche sich zur Kristallstrukturanalyse eignen, mit einer Ausbeute von 143 mg (154 μmol, 58 %) erhalten.



¹H-NMR [Benzol-d₆, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.58 – 7.47 (m, 4H, C₆H₅), 7.36 (m, 2H, *m*-C₆H₂), 7.28 – 7.15 (m, 6H, *m*-C₆H₂ + *m*-C₆H₃ + *p*-C₆H₃ + C₆H₄), 7.05 – 6.92 (m, 4H, C₆H₄ + C₆H₅), 6.83 – 6.77 (m, 1H, C₆H₅), 6.77 – 6.67 (m, 3H, C₆H₄ + C₆H₅), 6.00 (m, 1H, C₆H₄), 3.35 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 3.14 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.92 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.47 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.34 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.34 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.23 (br. d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.18 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.04 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz).

¹³C{¹H}-NMR [Benzol-d₆, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 153.3 (dd, 1-C₆H₄, J_{31P-13C} = 38.7 Hz, J_{31P-13C} 17.1 Hz), 149.5 (br. d, C₆H₃), 149.1 (s, *p*-C₆H₂), 148.0 (s, *o*-C₆H₂), 147.3 (s, *o*-C₆H₂), 146.7 (s, C₆H₃), 138.9 (s, *i*-C₆H₂), 136.6 (dd, 6-C₆H₄, J_{31P-13C} = 67.8 Hz, J_{31P-13C} = 4.9 Hz), 135.4 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 19.0 Hz), 134.8 (dd, *i*-C₆H₅, ¹J_{31P-13C} = 70.6 Hz, J_{31P-13C} = 9.2 Hz), 134.6 (dd, *i*-C₆H₅, ¹J_{31P-13C} = 66.2 Hz, J_{31P-13C} = 6.8 Hz), 132.3 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 10.7 Hz), 132.1 – 131.9 (m, C₆H₅), 130.8 – 130.1 (m, C₆H₃ + C₆H₄ + C₆H₅), 128.3 – 128.0 (m, C₆H₄ + C₆H₅), 127.2 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 8.0 Hz), 122.0 (s, *m*-C₆H₂), 121.7 (s, *m*-C₆H₂), 34.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.0 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.1 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂).

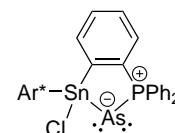
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 62.3 (d + Satelliten, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 67$ Hz, SnPPPh_2 , $^1J_{31\text{P}-31\text{P}} = 549$ Hz), -271.0 (d + Satelliten, $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1651$ Hz, $^1J_{117\text{Sn}-31\text{P}} = 1577$ Hz, SnPPPh_2 , $^1J_{31\text{P}-31\text{P}} = 549$ Hz).

^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 138 (d, $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1658$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{P} \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$ ($\text{C}_{59}\text{H}_{75}\text{ClP}_2\text{Sn}$) [%]: C 70.84, H 7.56. Gefunden: C 70.95, H 7.40.

7.2.23 $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{As}$ (**23**)

Es werden **19** (150 mg, 144 μmol , 1.0 Äq.) und Kaliumtriethylborhydrid (39.7 mg, 288 μmol , 2.0 Äq.) zusammen eingewogen, in Benzol (3.00 mL) gelöst und die gelbe Reaktionslösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende gelbe Feststoff mit *n*-Pentan (6.00 mL) extrahiert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und **23** ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet. Für die Kristallstrukturanalyse bedingt geeignete Kristalle können nach fünf Wochen aus einer konzentrierten *n*-Pentanolösung, versetzt mit wenigen Tropfen Benzol, erhalten werden.



^1H -NMR [Benzol- d_6 , 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.55 – 7.48 (m, 4H, C_6H_5), 7.39 – 7.36 (m, 2H, *m*- C_6H_2), 7.24 – 7.15 (m, 6H, *m*- C_6H_2 + *m*- C_6H_3 + *p*- C_6H_3 + C_6H_4), 7.01 – 6.92 (m, 4H, C_6H_4 + C_6H_5), 6.81 – 6.66 (m, 4H, C_6H_4 + C_6H_5), 6.06 (m, 1H, C_6H_4), 3.40 (sept, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 3.16 (sept, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 2.93 (sept, 2H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.52 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.35 (d, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.34 (d, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.24 (br. d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.04 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 156.0 (d, 1- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 41.2$ Hz), 150.1 (br. d, *i*- C_6H_3), 149.1 (s, *p*- C_6H_2), 147.9 (s, *o*- C_6H_2), 147.4 (s, *o*- C_6H_2), 146.6 (s, C_6H_3), 139.0 (s, *i*- C_6H_2), 136.0 (d, 6- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 62.1$ Hz), 135.9 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 19.9$ Hz), 134.3 (d, *i*- C_6H_5 , $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 18.0$ Hz), 133.7 (d, *i*- C_6H_5 , $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 13.1$ Hz), 132.6 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.9$ Hz), 132.3 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.2$ Hz), 130.8 – 130.3 (m, ArC), 130.2 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 7.3$ Hz), 128.3 – 128.1 (m, ArC), 127.0 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 7.3$ Hz), 122.1 (s, *m*- C_6H_2), 121.7 (s, *m*- C_6H_2), 34.5 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.8 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

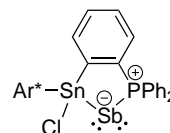
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 161.97 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 60.6 (s + Satelliten, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 110.8$ Hz).

^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 116 (d, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 111$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{As}$ ($\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{ClAsPSn}$) [%]: C 66.72, H 6.53. Gefunden: C 67.37, H 7.09.

7.2.24 $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Sb}$ (**24**)

Es werden **20** (214 mg, 196 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) und $[(^{\text{Mes}}\text{NacNac})\text{Mg}]_2$ (141 mg, 196 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) zusammen eingewogen, in Benzol (5.00 mL) gelöst und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Suspension wird filtriert und das Lösemittel der orangebraunen Lösung unter vermindertem Druck entfernt. Es wird mit *n*-Pentan (2×1.50 mL) coevaporiert, der resultierende Feststoff mit *n*-Pentan (6.00 mL) extrahiert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird in *n*-Pentan (12.0 mL) und Benzol (0.80 mL) gelöst und zur Kristallisation bei -38 °C gelagert. **24** wird nach drei Tagen in Form von orangen Kristallen, welche sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen, mit einer Ausbeute von 85.3 mg (83.4 μmol , 46 %) erhalten.



^1H -NMR [Benzol- d_6 , 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.54 – 7.47 (m, 2H, C_6H_5), 7.45 – 7.37 (m, 2H, C_6H_5), 7.36 (m, 2H, *m*- C_6H_2), 7.25 – 7.14 (m, 6H, *m*- C_6H_2 + *m*-/*p*- C_6H_3 + C_6H_4 + C_6H_5), 6.95 – 6.85 (m, 4H, *m*-/*p*- C_6H_3 + C_6H_4 + C_6H_5), 6.80 – 6.68 (m, 3H, C_6H_5), 6.63 (m, 1H, C_6H_4), 6.21 (m, 1H, C_6H_4), 3.44 (br. sept, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 3.17 (br. sept, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 2.92 (sept, 2H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.55 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.36 (d, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.35 (d, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.23 (br. d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.02 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 160.2 (d, 1- C_6H_4 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 41.4$ Hz), 151.3 (br. d, *i*- C_6H_3 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 2.8$ Hz), 149.0 (s, *p*- C_6H_2), 147.9 (s, *o*- C_6H_2), 147.5 (s, *o*- C_6H_2), 146.4 (s, *o*- C_6H_3), 139.1 (s, *i*- C_6H_2), 136.7 (d, C_6H_4 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 19.1$ Hz), 136.0 (d, 6- C_6H_4 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 53.9$ Hz), 134.1 (d, *i*- C_6H_5 , $^1J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 49.2$ Hz), 133.8 (d, *i*- C_6H_5 , $^1J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 52.0$ Hz), 133.0 (d, C_6H_5 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 11.2$ Hz), 132.9 (d, C_6H_5 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 10.3$ Hz), 130.6 – 130.3 (m, C_6H_3 + C_6H_5), 129.8 (d, C_6H_5 ,

$J_{31\text{P}-13\text{C}} = 5.2 \text{ Hz}$), 128.3 (m, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 127.8 (überlagert durch Lösemittelsignal, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$), 126.6 (d, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 6.6 \text{ Hz}$), 122.3 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$), 121.7 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$), 34.5 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 30.7 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 25.4 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 24.2 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 24.1 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 24.0 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 23.1 (s, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$).

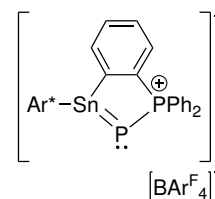
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 , 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 33.3 (s + Satelliten, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 57 \text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 53 (s).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Sb} \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$ ($\text{C}_{59}\text{H}_{75}\text{ClPSbSn}$) [%]: C 64.95, H 6.93. Gefunden: C 64.75, H 6.70.

7.2.25 $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{P}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (25)

Es werden **22** (95.1 mg, 102 μmol , 1.0 Äq.) und Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat (89.9 mg, 101 μmol , 0.99 Äq.) in Benzol (3.00 mL) und *o*-Difluorbenzol (1.50 mL) gelöst und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der resultierende orange-gelbe Feststoff wird mit *n*-Pentan ($3 \times 2.00 \text{ mL}$) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. **25** wird mit einer Ausbeute von 169 mg (96.1 μmol , 95 %) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können nach vier Tagen aus einer konzentrierten Toluollösung, sowie durch Übersichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung mit *n*-Pentan jeweils bei $-38 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.



$^1\text{H}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 8.31 (m, 8H, $o\text{-B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$), 7.59 (br. s, 4H, $p\text{-B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$), 7.49 – 7.42 (m, 3H, $m\text{-}/p\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3 + \underline{\text{C}}_6\text{H}_4 + \text{ArH}$), 7.24 – 7.16 (m, 4H, $m\text{-}/p\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_3 + \underline{\text{C}}_6\text{H}_4/\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 7.10 – 7.05 (m, 8H, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4/\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 6.94 (br. s, 4H, $m\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$), 6.88 – 6.83 (m, 2H, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4/\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 2.84 (sept, 4H, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$), 2.48 (sept, 2H, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$), 1.07 (d, 12H, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$), 0.99 (d, 12H, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$), 0.84 (d, 12H, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$).

$^{11}\text{B}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -6.0 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 162.4 (q, *i*-B(C $_6$ H $_3$ (CF $_3$) $_2$) $_4$, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.8$ Hz), 155.4 (br. s, 1-C $_6$ H $_4$), 152.1 (s, *p*-C $_6$ H $_2$), 149.7 (d, *i*-C $_6$ H $_3$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 15.3$ Hz), 146.9 (s, *o*-C $_6$ H $_2$), 145.8 (s, *o*-C $_6$ H $_3$), 137.6 (s, *i*-C $_6$ H $_2$), 137.4 (dd, 6-C $_6$ H $_4$ /*i*-C $_6$ H $_5$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 71.0$ Hz, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 6.5$ Hz), 135.0 (br. s, *o*-B(C $_6$ H $_3$ (CF $_3$) $_2$) $_4$), 134.3 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 18.6$ Hz), 133.2 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.7$ Hz), 132.6 – 132.5 (m, ArC), 132.2 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.3$ Hz), 132.0 – 131.6 (m, ArC), 130.4 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 9.1$ Hz), 130.1 – 128.9 (m, *m*-B(C $_6$ H $_3$ (CF $_3$) $_2$) $_4$ + ArC), 127.2 – 126.4 (m, 6-C $_6$ H $_4$ /*i*-C $_6$ H $_5$), 125.4 – 125.1 (m, ArC), 124.8 (q, B(C $_6$ H $_3$ (CF $_3$) $_2$) $_4$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.6$ Hz), 122.9 (s, *m*-C $_6$ H $_2$), 117.5 (m, *p*-B(C $_6$ H $_3$ (CF $_3$) $_2$) $_4$), 34.2 (s, *p*-CH(CH $_3$) $_2$), 30.7 (s, *o*-CH(CH $_3$) $_2$), 25.6 (s, *o*-CH(CH $_3$) $_2$), 23.2 (s, *p*-CH(CH $_3$) $_2$), 22.1 (s, *o*-CH(CH $_3$) $_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –62.5 (s).

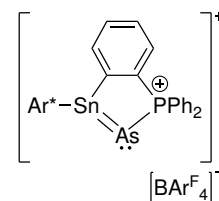
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 64.4 (d + Satelliten, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 121$ Hz, SnPPPh $_2$, $^1J_{31\text{P}-31\text{P}} = 493$ Hz), –131.7 (br. d, SnPPPh $_2$, $^1J_{31\text{P}-31\text{P}} = 596$ Hz).

^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 669 (d, $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1955$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für [Ar*Sn({C $_6$ H $_4$)PPh $_2$)P][BAr $_4^{\text{F}}$] (C $_{86}$ H $_{75}$ BF $_{24}$ P $_2$ Sn) [%]: C 58.82, H 4.31. Gefunden: C 59.52, H 3.60.

7.2.26 [Ar*Sn({C $_6$ H $_4$)PPh $_2$)As][BAr $_4^{\text{F}}$] (26)

Es werden **23** (19.0 mg, 19.5 μmol , 1.0 \AA q.) und Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat (16.1 mg, 18.2 μmol , 0.93 \AA q.) in Benzol (0.50 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der resultierende orange Feststoff wird mit *n*-Pentan (3 \times 1.00 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. **26** wird mit einer Ausbeute von 27.8 mg (15.4 μmol , 85 %) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Überschichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung mit *n*-Pentan bei –38 °C erhalten werden.



$^1\text{H-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 8.30 (m, 8H, *o*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 7.59 (br. s, 4H, *p*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 7.47 (m, 2H, *m*- C_6H_3), 7.26 – 7.15 (m, 5H, C_6H_4 + C_6H_5), 7.13 – 7.03 (m, 9H, *p*- C_6H_3 + C_6H_4 + C_6H_5), 6.93 (s, 4H, *m*- C_6H_2), 6.86 – 6.82 (m, 1H, C_6H_4), 2.85 (sept, 4H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 2.50 (sept, 2H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.05 (d, 12H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 0.99 (d, 12H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.87 (d, 12H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz).

$^{11}\text{B-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –6.0 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 162.4 (q, *i*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.8$ Hz), 156.0 (br. d, *i*- C_6H_3 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 4.3$ Hz), 153.9 (d, 1- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 40.4$ Hz), 152.1 (s, *p*- C_6H_2), 147.0 (s, *o*- C_6H_2), 145.8 (s, *o*- C_6H_3), 137.2 (s, *i*- C_6H_2), 136.5 (d, 6- C_6H_4 /*i*- C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 66.5$ Hz), 135.0 (br. s, *o*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 134.5 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 19.2$ Hz), 133.2 (d, C_6H_4 / C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.7$ Hz), 132.8 (br. d, C_6H_4 / C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.3$ Hz), 132.1 (d, C_6H_4 / C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 9.6$ Hz), 131.9 (d, C_6H_4 / C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 11.0$ Hz), 131.7 (s, *p*- C_6H_3), 130.1 (d, C_6H_4 / C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 8.3$ Hz), 130.0 – 128.8 (m, *m*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$ + *m*- C_6H_3 + ArC), 126.5 (d, 6- C_6H_4 /*i*- C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 65.9$ Hz), 124.8 (q, B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.6$ Hz), 122.6 (s, *m*- C_6H_2), 117.5 (m, *p*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 34.2 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.7 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.6 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.3 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.2 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –62.5 (s).

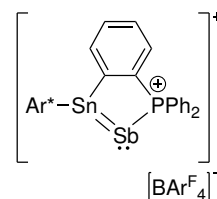
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 63.5 (s + Satelliten, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 164$ Hz).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 703 (d, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 173$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$
($\text{C}_{86}\text{H}_{75}\text{BF}_{24}\text{PAsSn}$) [%]: C 57.39, H 4.20. Gefunden: C 57.79, H 4.57.

7.2.27 [Ar*Sn({C₆H₄)PPh₂)Sb][BAR₄^F] (27)

Es wird **24** (58.0 mg, 56.9 μmol, 1.0 Äq.) in Benzol (1.50 mL) gelöst und zu einer Lösung aus Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat (47.9 mg, 54.1 μmol, 0.95 Äq.) in *o*-Difluorbenzol (0.40 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wird für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, die Suspension filtriert und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der resultierende rote Feststoff wird mit *n*-Pentan (4×1.50 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es werden 91.0 mg (49.3 μmol, 91 %) des Produktes **27** als roter Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können nach vier Tagen durch Überschichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung mit *n*-Pentan bei –38 °C erhalten werden.



¹H-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 700.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 8.32 (br. s, 8H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.60 (br. s, 4H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.53 – 7.49 (m, 2H, *m*-C₆H₃), 7.37 (m, 1H, C₆H₄), 7.24 – 7.20 (m, 1H, C₆H₄), 7.18 – 7.14 (m, 4H, überlagert durch Lösemittelsignal, *p*-C₆H₃ + C₆H₅), 7.13 – 7.10 (m, 1H, C₆H₄), 7.09 – 7.02 (m, 8H, C₆H₄ + C₆H₅), 6.94 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 2.86 (sept, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.57 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.01 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.01 (d, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), ³J_{HH} = 6.7 Hz), 0.96 (d, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), ³J_{HH} = 6.9 Hz).

¹¹B-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –6.0 (s).

¹³C{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 176.09 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 162.4 (q, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{13C-11B} = 49.7 Hz), 161.2 (d, 1-C₆H₄, J_{31P-13C} = 42.3 Hz), 157.3 (br. d, *i*-C₆H₃, J_{31P-13C} = 5.1 Hz), 152.1 (s, *p*-C₆H₂), 150.4 (d, *i*-C₆H₅, ¹J_{31P-13C} = 70.3 Hz), 147.2 (s, *o*-C₆H₂), 145.9 (s, *o*-C₆H₃), 136.5 (d, 6-C₆H₄, J_{31P-13C} = 59.7 Hz), 136.4 (s, *i*-C₆H₂), 135.1 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 19.3 Hz), 135.0 (br. s, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 133.3 (br. d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 1.9 Hz), 133.1 (br. d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 3.0 Hz), 132.2 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 11.1 Hz), 131.8 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 7.0 Hz), 131.3 (s, *m*-C₆H₃), 130.6 (s, *m*-C₆H₃), 129.8 – 129.1 (m, *m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 129.6 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 7.2 Hz), 129.5 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 12.6 Hz), 127.9 (s, *p*-C₆H₃), 126.7 (d, *i*-C₆H₅, ¹J_{31P-13C} = 56.9 Hz), 124.8 (q, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{19F-13C} = 272.4 Hz), 122.2 (s, *m*-C₆H₂), 117.5 (m, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 34.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 30.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 22.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂).

¹⁹F{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –62.5 (s).

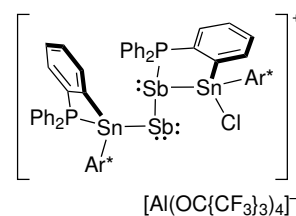
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 42.5 (s + Satelliten, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 124$ Hz).

^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 776 (m).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{86}\text{H}_{75}\text{BF}_{24}\text{PSbSn}$) [%]: C 55.93, H 4.09. Gefunden: C 55.68, H 4.21.

7.2.28 $[(\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb})_2\text{Cl}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ (**28**)

Es werden $[\text{Li}][\text{Al}(\text{OC}\{\text{CF}_3\}_3)_4]$ (18.7 mg, 19.2 μmol , 0.98 $\text{\AA}q.$) und **24** (20.0 mg, 19.6 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) zusammen eingewogen, in *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) und Benzol (0.30 mL) gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende, violette Öl mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Es wird mit *n*-Pentan



(3×1.00 mL) extrahiert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Bei Raumtemperatur können aus einer konzentrierten Toluollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan 11.4 mg (3.84 μmol , 39 %) violette Kristalle von **28** erhalten werden, die sich nur bedingt für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Das Diastereomerenverhältnis bei Raumtemperatur in Lösung entspricht etwa 85:15.

^1H -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 600.13 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 7.50 – 7.47 (m, 2H, ArH), 7.43 – 7.39 (m, 1H, ArH), 7.37 – 7.31 (m, 2H, ArH), 7.32 – 7.26 (m, 2H, ArH), 7.25 – 7.20 (m, 5H, ArH), 7.18 – 7.16 (m, 4H, ArH), 7.13 – 7.03 (m, 12H, ArH), 7.02 – 6.93 (m, 8H, ArH), 6.50 – 6.47 (m, 2H, ArH), 6.13 (m, 2H, ArH), 5.74 (m, 2H, ArH), 3.36 (sept, 1H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 3.19 (sept, 1H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 3.05 (sept, 1H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 2.95 (sept, 1H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.85 (sept, 4H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 2.55 (sept, 1H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.50 – 2.42 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 2.24 (sept, 1H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.54 – 1.50 (m, 9H, CH(CH₃)₂), 1.42 – 1.36 (m, 12H, CH(CH₃)₂), 1.31 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.26 – 1.18 (m, 15H, CH(CH₃)₂), 1.16 – 1.11 (m, 12H, CH(CH₃)₂), 1.08 – 1.05 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 0.96 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 0.95 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.92 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 0.90 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 0.88 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), -0.29 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), -0.56 (d, 3H, CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 150.90 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 165.3 – 164.2 (m, ArC), 155.9 – 155.6 (m, ArC), 150.4 (s, ArC), 149.2 (s, ArC), 149.0 (s, ArC), 148.8 (s, ArC), 148.5 (s, ArC), 147.5 – 147.0 (m, ArC), 146.4 – 145.5 (m, ArC), 141.1 – 140.2 (m, ArC), 138.3 – 137.9 (m, ArC), 137.5 (s, ArC), 136.9 – 135.6 (m, ArC), 135.3 (s, ArC), 134.9 – 134.3 (m, ArC), 134.0 – 133.5 (m, ArC), 133.3 – 132.9 (m, ArC), 132.8 – 131.8 (m, ArC), 131.6 – 130.1 (m, ArC), 130.0 – 128.1 (m, ArC), 126.5 – 126.1 (m, ArC), 125.5 – 125.1 (m, ArC), 123.0 – 120.6 (m, ArC + Al(OC{CF₃})₃)₄), 119.6 – 118.7 (m, ArC), 79.6 (br., Al(OC{CF₃})₃)₄), 35.2 – 33.9 (m, CH(CH₃)₂), 32.2 (s, CH(CH₃)₂), 31.7 – 30.1 (m, CH(CH₃)₂), 26.8 – 25.7 (m, CH(CH₃)₂), 25.5 – 24.4 (m, CH(CH₃)₂), 24.3 – 23.2 (m, CH(CH₃)₂), 23.0 – 22.1 (m, CH(CH₃)₂).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –75.0 (s).

^{29}Al -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 78.2 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 35.2 (s).

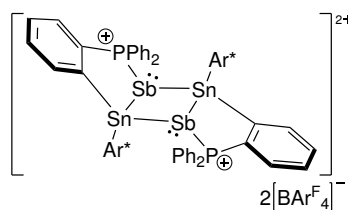
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 242.94 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –5.3 (d + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 94.2$ Hz, SnSbPPh₂, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 25.0$ Hz), –5.7 (d, SnSbPPh₂', $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 22.3$ Hz), –23.6 (d, SnPPh₂', $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 22.2$ Hz), –24.1 (d + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 711$ Hz, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 139.3$ Hz, SnPPh₂, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 24.1$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 223.79 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 238 (d, SnPPh₂, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 753$ Hz), 234 (d, SnPPh₂', $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 753$ Hz), –109 bis –112 (m, SnSbPPh₂).

Elementaranalyse berechnet für [(Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)Sb)₂Cl][Al(OC{CF₃})₃]₄ (C₁₂₄H₁₂₆AlF₃₆O₄P₂Sb₂Sn₂Cl) [%]: C 50.15, H 4.28. Gefunden: C 49.39, H 4.44.

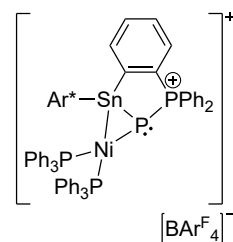
7.2.29 [(Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)Sb)₂][BAr₄^F]₂ (29)

Es wird **27** in wenig *o*-Difluorbenzol gelöst, mit *n*-Pentan überschichtet und über mehrere Wochen zur Kristallisation bei –38 °C gelagert. Das Dimer **29** wird als wenige, einzelne orange-gelbe Kristalle erhalten. Aufgrund der sehr geringen Menge wurde weder die Ausbeute bestimmt noch eine NMR-Charakterisierung durchgeführt.



7.2.30 [Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)PNi(PPh₃)₂][BAr₄^F] (30)

Es werden **25** (40.0 mg, 22.8 μmol, 1.0 Äq.) und Tetraakis(triphenylphosphan)nickel(0) (25.2 mg, 22.8 μmol, 1.0 Äq.) zusammengegeben, in Benzol (0.60 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.30 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende rotbraune Öl einmal mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Der rotbraune Feststoff wird mit *n*-Pentan (2×1.00 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Nach acht Tagen bei –38 °C können aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan 33.6 mg (14.4 μmol, 63 %) rote Kristalle von **30** erhalten werden, welche sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen.



¹H-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 600.13 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 8.32 (m, 8H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.59 (br. s, 4H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.36 – 7.30 (m, 3H, ArH), 7.28 – 7.26 (m, 3H, *m*-C₆H₂, ArH), 7.24 – 7.18 (m, 5H, *m*-/*p*-C₆H₃, ArH), 7.09 – 7.01 (m, 8H, *m*-C₆H₂, ArH), 6.95 – 6.79 (m, 20H, C₆H₄, ArH), 6.76 – 6.56 (m, 11H, überlagert durch Lösemittelsignal, *m*-C₆H₂ + *m*-/*p*-C₆H₃ + C₆H₄ + C₆H₅), 5.35 (m, 1H, C₆H₄), 3.46 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.94 (sept, 1H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.81 (sept, 1H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.63 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.59 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.45 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.37 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.34 (d, 3H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.29 – 1.24 (m, 12H, *o*-CH(CH₃)₂ + *p*-CH(CH₃)₂), 0.96 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 0.66 (m, 6H, *o*-CH(CH₃)₂), 0.30 (m, 6H, *o*-CH(CH₃)₂), –0.14 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz).

¹¹B-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –6.0 (s).

¹³C{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 242.94 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 162.4 (q, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{13C-11B} = 49.8 Hz), 154.4 – 153.9 (m, 1-C₆H₄), 150.4 (d, *i*-C₆H₃, J_{31P-13C} = 61.1 Hz), 149.7 (s, überlagert durch Lösemittelsignal, *p*-C₆H₂), 149.0 (s, *p*-C₆H₂), 148.2 (s, *o*-C₆H₂), 147.8 (s, *o*-C₆H₂), 147.0 (m, *o*-C₆H₃), 146.5 (s, *o*-C₆H₂), 146.0 (s, *o*-C₆H₂), 142.2 (s, *o*-C₆H₃), 139.4 (s, *i*-C₆H₂), 138.6 (s, *i*-C₆H₂), 138.5 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 19.9 Hz), 135.0 (br. s, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 133.6 (d, ArC, J_{31P-13C} = 10.8 Hz), 133.2 (d, ArC, J_{31P-13C} = 12.2 Hz), 132.4 – 132.2 (m, ArC), 132.2 – 131.9 (m, ArC), 131.8 – 131.5 (m, ArC), 131.4 – 131.0 (m, ArC), 130.8 – 130.5 (m, ArC), 130.3 – 130.0 (m, ArC), 129.9 – 129.1 (m, *m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 128.9 – 128.6 (m, ArC), 128.1 – 127.8 (m, ArC), 126.7 – 126.0 (m, 6-C₆H₄/*i*-C₆H₅), 126.5 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} =

8.7 Hz), 124.8 (q, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{19F-13C} = 272.4 Hz), 121.9 (s, *m*-C₆H₂), 121.7 (s, *m*-C₆H₂), 121.7 (s, *m*-C₆H₂), 121.2 (s, *m*-C₆H₂), 117.5 (m, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 34.0 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 34.0 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 31.0 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.0 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 27.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.0 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.8 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.6 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.4 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 21.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 20.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂).

¹⁹F{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –62.5 (s).

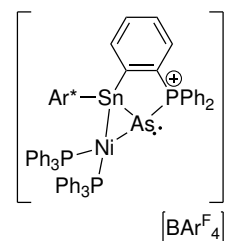
³¹P{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 161.97 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 53.5 (dd, SnPPh₂, ¹J_{31P-31P} = 550 Hz, ³J_{31P-31P} = 14.2 Hz), 30.8 (br. s, PPh₃Ni), 27.1 (br. s, PPh₃Ni), –259.5 (d, SnPPh₂, ¹J_{31P-31P} = 550 Hz).

¹¹⁹Sn-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –39.1 (m).

Elementaranalyse berechnet für [Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)PNi(PPh₃)₂][BAr₄^F] (C₁₃₉H₁₂₅BF₂₈NiP₄Sn) [%]: C 63.25, H 4.77. Gefunden: C 63.29, H 4.98.

7.2.31 [Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)AsNi(PPh₃)₂][BAr₄^F] (31)

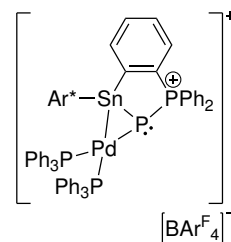
Es werden **26** (22.0 mg, 12.2 μmol, 1.0 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphan)nickel(0) (13.5 mg, 12.2 μmol, 1.0 Äq.) zusammengegeben, in Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende braun-rote Öl einmal mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Der braun-rote Feststoff wird mit *n*-Pentan (3×1.00 mL) gewaschen und der Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können nach einem Tag bei –38 °C aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan erhalten werden. **31** wird in Form von roten Kristallen erhalten. Aufgrund unbekannter Nebenprodukte wurde keine Ausbeute bestimmt und keine ausführliche NMR-Charakterisierung durchgeführt.



³¹P{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 49.9 (dd, SnAsPPh₂, ³J_{31P-31P} = 17.2 Hz, ³J_{31P-31P} = 3.7 Hz), 31.2 (dd, PPh₃Ni, ³J_{31P-31P} = 16.9 Hz, ²J_{31P-31P} = 11.7 Hz), 28.8 (dd, PPh₃Ni, ²J_{31P-31P} = 11.2 Hz, ³J_{31P-31P} = 4.9 Hz).

7.2.32 [Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)PPd(PPh₃)₂][BAr₄^F] (32)

Es werden **25** (40.0 mg, 22.8 μmol, 1.0 Äq.) und Tetraakis(triphenylphosphan)palladium(0) (26.3 mg, 22.8 μmol, 1.0 Äq.) zusammengegeben, in Benzol (1.00 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.40 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende gelbe Öl einmal mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Der gelbe Feststoff wird mit *n*-Pentan (2×1.00 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Nach vier Tagen bei −38 °C können aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan 47.2 mg (19.8 μmol, 87 %) gelbe Kristalle von **32** erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



¹H-NMR [Tetrahydrofuran-d₈, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.80 (br. m, 8H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.69 – 7.63 (m, 1H, ArH), 7.57 (m, 4H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.55 – 7.51 (m, 2H, ArH), 7.46 – 7.34 (m, 6H, *m*-/*p*-C₆H₃ + ArH), 7.30 – 7.17 (m, 9H, ArH), 7.16 – 6.75 (m, 30H, *m*-C₆H₂ + *m*-/*p*-C₆H₃ + C₆H₄ + C₆H₅), 6.31 (br. m, 2H, ArH), 5.43 (m, 1H, C₆H₄), 3.32 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 2.98 (sept, 1H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.95 (sept, 1H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.71 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.62 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 2.55 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.35 (d, 3H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.31 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.26 (d, 3H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.14 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 1.09 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 0.97 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 0.61 (m, 6H, *o*-CH(CH₃)₂), 0.37 (m, 6H, *o*-CH(CH₃)₂), −0.19 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz).

¹¹B-NMR [Tetrahydrofuran-d₈, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) −6.5 (s).

¹³C{¹H}-NMR [Tetrahydrofuran-d₈, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 162.7 (q, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{13C-11B} = 49.9 Hz), 155.1 – 154.3 (m, 1-C₆H₄), 150.3 (s, *p*-C₆H₂), 149.7 (s, *p*-C₆H₂), 149.1 – 148.9 (m, *o*-C₆H₂ + *i*-/*o*-C₆H₃), 148.6 – 148.4 (m, *o*-C₆H₂ + *i*-/*o*-C₆H₃), 147.5 (s, *o*-C₆H₂), 146.9 (s, *o*-C₆H₂), 146.3 – 146.1 (m, *i*-/*o*-C₆H₃), 140.0 (s, *i*-C₆H₂), 138.9 (s, *i*-C₆H₂), 138.5 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 19.5 Hz), 135.4 (m, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 137.0 – 135.2 (m, ArC), 135.1 (d, C₆H₄/C₆H₅, J_{31P-13C} = 10.6 Hz), 134.9 – 133.6 (br. m, ArC), 133.6 – 132.8 (m, *m*-/*p*-C₆H₃ + ArC), 132.5 – 131.8 (m, ArC), 131.3 – 130.2 (m, 6-C₆H₄/*i*-C₆H₅), 130.1 – 129.6 (m, *i*-C₆H₅ + C₆H₄/C₆H₅), 129.5 – 127.9 (m, *m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄ + ArC), 127.7 (d, C₆H₄/C₆H₅, J_{31P-13C} = 8.9 Hz), 125.4 (q, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{19F-13C} = 272.2 Hz), 122.9 (s, *m*-C₆H₂), 122.6 (s,

$m\text{-C}_6\text{H}_2$), 122.5 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 121.8 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 118.0 (m, $p\text{-B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$), 34.9 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.6 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.0 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.8 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.3 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.9 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.9 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.3 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 – 24.3 (m, überlagert durch Lösemittelsignal, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2 + p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.7 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.7 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Tetrahydrofuran- d_8 , 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –63.4 (s).

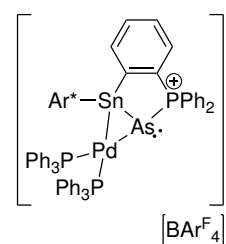
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Tetrahydrofuran- d_8 , 202.46 MHz, 233.5 K]: δ (ppm) 55.3 (ddd + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 57\text{ Hz}$, SnPPh_2 , $^1J_{31\text{P}-31\text{P}} = 525\text{ Hz}$, $^3J_{31\text{P}-31\text{P}} = 13.4\text{ Hz}$, $^3J_{31\text{P}-31\text{P}} = 3.1\text{ Hz}$), 35.8 (dt + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 124\text{ Hz}$, PPh_3Pd , $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 32.0\text{ Hz}$, $^3J_{31\text{P}-31\text{P}} = 13.4\text{ Hz}$), 17.3 (ddd + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1292\text{ Hz}$, PPh_3Pd , $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 32.0\text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 23.0\text{ Hz}$, $^3J_{31\text{P}-31\text{P}} = 3.1\text{ Hz}$), –251.4 (ddd + Satelliten, $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1343\text{ Hz}$, SnPPh_2 , $^1J_{31\text{P}-31\text{P}} = 525\text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 32.0\text{ Hz}$, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 23.0\text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\text{-NMR}$ [Tetrahydrofuran- d_8 , 186.50 MHz, 233.5 K]: δ (ppm) 169 (dddd, $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1372\text{ Hz}$, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1315\text{ Hz}$, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 124\text{ Hz}$, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 57\text{ Hz}$).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{PPd}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{122}\text{H}_{105}\text{BF}_{24}\text{P}_4\text{PdSn}$) [%]: C 61.39, H 4.43. Gefunden: C 61.23, H 5.14.

7.2.33 $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{AsPd}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**33**)

Es werden **26** (37.0 mg, 20.6 μmol , 1.0 Äq.) und Tetraakis(triphenylphosphan)palladium(0) (23.8 mg, 20.6 μmol , 1.0 Äq.) zusammengegeben, in Benzol (0.60 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.20 mL) gelöst und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende gelbe Öl einmal mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Der gelbe Feststoff wird mit *n*-Pentan ($4 \times 1.00\text{ mL}$) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Nach zehn Tagen bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ können aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan 32.0 mg (13.2 μmol , 64 %) gelbe Kristalle von **33** erhalten werden, welche sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen.



$^1\text{H}\text{-NMR}$ [Tetrahydrofuran- d_8 , 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.86 (br. m, 8H, $o\text{-B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$), 7.77 – 7.69 (m, 2H, ArH), 7.64 (br. m, 4H, $p\text{-B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$),

7.62 – 7.58 (m, 2H, ArH), 7.50 – 6.79 (m, 54H, *m*-C₆H₂ + C₆H₄ + ArH, Lösemittel *o*-Difluorbenzol), 7.23 (m, 1H, *m*-C₆H₂), 7.13 (m, 1H, *m*-C₆H₂), 6.99 (m, 1H, *m*-C₆H₂), 6.80 (m, 1H, *m*-C₆H₂), 6.26 (br. m, 2H, ArH), 5.52 (m, 1H, C₆H₄), 3.37 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.99 (m, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 2.78 (m, 2H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.63 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.37 (m, 6H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.34 (d, 3H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.30 (d, 3H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.25 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.21 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.04 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 0.67 (m, 6H, *o*-CH(CH₃)₂), 0.48 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 0.43 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), –0.13 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz).

¹¹B-NMR [Tetrahydrofuran-d₈, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –6.5 (s).

¹³C{¹H}-NMR [Tetrahydrofuran-d₈, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 163.5 (q, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{13C-11B} = 49.9 Hz), 159.1 (d, 1-C₆H₄, J_{31P-13C} = 47.3 Hz), 151.0 (s, *p*-C₆H₂), 150.6 (s, *p*-C₆H₂), 149.7 (s, *o*-C₆H₂), 149.5 (s, ArC), 149.0 (s, *o*-C₆H₂), 148.2 (s, *o*-C₆H₂), 147.7 (s, *o*-C₆H₂), 141.1 (s, *i*-C₆H₂), 140.2 – 139.7 (m, *i*-C₆H₂ + C₆H₄), 136.3 (m, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 136.2 – 134.9 (m, ArC), 134.4 – 132.5 (m, C₆H₄ + ArC), 132.4 – 128.0 (m, *m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄ + C₆H₄ + ArC), 126.4 (m, ArC), 126.1 (q, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{19F-13C} = 272.2 Hz), 123.7 (s, *m*-C₆H₂), 123.6 (s, *m*-C₆H₂), 123.2 (s, *m*-C₆H₂), 122.5 (s, *m*-C₆H₂), 121.6 (s, ArC), 118.8 (m, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 35.7 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 35.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 32.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 32.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 32.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 31.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 28.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.5 – 25.0 (m, überlagert durch Lösemittelsignal, *o*-CH(CH₃)₂ + *p*-CH(CH₃)₂), 24.9 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 24.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂).

¹⁹F{¹H}-NMR [Tetrahydrofuran-d₈, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –63.4 (s).

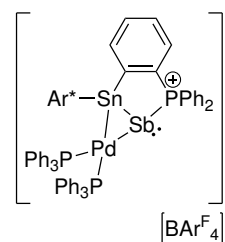
³¹P{¹H}-NMR [Tetrahydrofuran-d₈, 161.97 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 51.6 (dd, PPh₂As, ³J_{31P-31P} = 17.6 Hz, ³J_{31P-31P} = 3.5 Hz), 33.8 (dd, PPh₃Pd, ²J_{31P-31P} = 31.6 Hz, ³J_{31P-31P} = 17.3 Hz), 18.6 (dd, PPh₃Pd, ²J_{31P-31P} = 31.1 Hz, ³J_{31P-31P} = 3.5 Hz).

¹¹⁹Sn-NMR [Tetrahydrofuran-d₈, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 236 (dt, ²J_{119Sn-31P} = 1384 Hz, ³J_{119Sn-31P} = 114 Hz).

Elementaranalyse berechnet für [Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)AsPd(PPh₃)₂][BAR₄^F] · 2.5 (C₆H₄F₂) (C₁₃₇H₁₁₅AsBF₂₉P₃PdSn) [%]: C 60.58, H 4.27. Gefunden: C 60.93, H 4.24.

7.2.34 [Ar*Sn({C₆H₄)PPh₂)SbPd(PPh₃)₂][BAR₄^F] (34)

Es werden **27** (30.0 mg, 16.2 μmol, 1.0 Äq.) und Tetraakis(triphenylphosphan)palladium(0) (18.8 mg, 16.2 μmol, 1.0 Äq.) zusammengegeben, in Benzol (0.80 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.20 mL) gelöst und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende rot-braune Öl dreimal mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Der rot-braune Feststoff wird mit *n*-Pentan (4×1.00 mL) gewaschen, unter vermindertem Druck getrocknet und **34** als rot-braunes Pulver mit einer Ausbeute von 38.1 mg (15.4 μmol, 95 %) erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können bei −38 °C aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung durch Überschichten mit *n*-Pentan erhalten werden.



¹H-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 600.13 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 8.32 (br. m, 8H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.78 (br. s, 1H, ArH), 7.60 (br. s, 4H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.37 – 7.26 (m, 7H, *m*-/*p*-C₆H₃ + ArH), 7.23 – 7.19 (m, 3H, *m*-/*p*-C₆H₃ + ArH), 7.16 – 7.13 (m, 2H, ArH), 7.13 – 7.06 (m, 10H, *m*-C₆H₂ + ArH), 6.99 – 6.95 (m, 4H, *m*-C₆H₂ + ArH), 6.95 – 6.56 (m, 15H, überlagert durch Lösemittelsignal, *m*-C₆H₂ + C₆H₄ + ArH), 6.48 – 6.45 (m, 3H, ArH), 6.31 (br. s, 5H, ArH), 5.61 (m, 1H, C₆H₄), 3.32 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.87 – 2.78 (m, 3H, *o*-CH(CH₃)₂ + *p*-CH(CH₃)₂), 2.73 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.57 (sept, 1H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.30 – 1.23 (m, 15H, *o*-CH(CH₃)₂ + *p*-CH(CH₃)₂), 1.13 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 1.00 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 0.76 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 0.68 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 0.52 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 0.37 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), −0.21 (d, 3H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz).

¹¹B-NMR Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) −6.0 (s).

¹³C{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 150.90 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 163.1 – 162.7 (br. m, 1-C₆H₄), 162.4 (q, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{13C-11B} = 49.7 Hz), 151.7 (d, *i*-C₆H₃, J_{31P-13C} = 13.6 Hz), 150.4 (d, ArC, J_{31P-13C} = 61.3 Hz), 149.4 (s, *p*-C₆H₂), 148.2 (s, ArC), 148.0 (s, *o*-C₆H₂), 147.7 (s, ArC), 147.5 (s, *o*-C₆H₂), 146.4 (s, *o*-C₆H₂), 146.2 (s, *o*-C₆H₂), 140.0 (s, C₆H₄), 139.8 (s, *i*-C₆H₂), 138.7 (s, *i*-C₆H₂), 137.6 (d, ArC, J_{31P-13C} = 12.9 Hz), 137.0 (br. s, ArC), 135.7 (br. s, ArC), 135.0 (m, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 134.1 (d, ArC, J_{31P-13C} = 6.9 Hz), 133.7 (d, ArC, J_{31P-13C} = 30.1 Hz), 132.7 (s, *m*-/*p*-C₆H₃), 132.6 (s, *m*-/*p*-C₆H₃), 132.2 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 30.1 Hz), 131.7 – 131.5 (m, ArC), 131.5 – 131.1 (m, C₆H₄, ArC), 130.7 – 130.3 (m, *m*-/*p*-C₆H₃ + ArC),

130.0 – 129.1 (m, *m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 129.1 – 128.8 (m, ArC), 128.5 – 127.5 (m, ArC), 126.2 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 55.7$ Hz), 125.8 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 4.5$ Hz), 124.6 (q, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.7$ Hz), 123.0 (s, *m*-C₆H₂), 121.9 (s, *m*-C₆H₂), 121.7 (s, *m*-C₆H₂), 120.8 (s, *m*-C₆H₂), 117.5 (m, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 34.1 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 34.0 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 31.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.0 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 27.6 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 25.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.6 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.0 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 21.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 21.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂).

¹⁹F{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –62.5 (s).

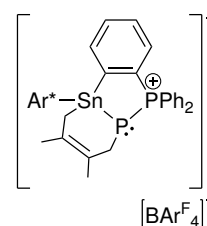
³¹P{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 161.97 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 31.0 (dd, PPh₂Sb, $^3J_{31\text{P}-31\text{P}} = 27.7$ Hz, $^3J_{31\text{P}-31\text{P}} = 18.7$ Hz), 22.9 (dd, PPh₃Pd, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 18.7$ Hz, $^3J_{31\text{P}-31\text{P}} = 6.0$ Hz), 18.1 (dd, PPh₃Pd, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 27.7$ Hz, $^3J_{31\text{P}-31\text{P}} = 6.7$ Hz).

¹¹⁹Sn-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 339 (dd, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1410$ Hz, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 178$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für [Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)SbPd(PPh₃)₂][BAr₄^F] (C₁₂₂H₁₀₅BF₂₄P₃PdSbSn) [%]: C 59.14, H: 4.27. Gefunden: C 59.21, H 4.23.

7.2.35 [Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)P(C₆H₁₀)][BAr₄^F] (35)

Es wird **25** (34.8 mg, 19.8 μmol, 1.0 Äq.) in Benzol (0.40 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und 2,3-Dimethylbutadien (2.23 μL, 19.8 μmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Die resultierende farblose Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Öl wird einmal mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert und 34.8 mg (18.9 μmol, 96 %) von **35** als farbloses Pulver erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können nach vier Tagen bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Toluollösung erhalten werden.



¹H-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 8.31 (m, 8H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.59 (br. s, 4H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.33 – 7.25 (m, 4H, *m*-C₆H₂ + ArH), 7.19 – 7.15 (m, 4H, *m*-/*p*-C₆H₃ + ArH), 7.13 – 7.01 (m, 8H, C₆H₄ + ArH), 6.98 – 6.95 (m, 4H, *m*-C₆H₂ + ArH), 5.75 (m, 1H, C₆H₄), 2.87 (m, 4H, *o*-CH(CH₃)₂)

+ *p*-CH(CH₃)₂, 2.50 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.7 Hz), 2.34 (dd + Satelliten, ³*J*_{Sn-H} = 46.2 Hz, 1H, PCH₂, ²*J*_{31P-H} = 11.7 Hz, ³*J*_{31P-H} = 3.4 Hz), 2.09 (m + Satelliten, ³*J*_{Sn-H} = 62.5 Hz, 1H, PCH₂), 1.65 – 1.36 (m, 2H, SnCH₂), 1.29 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz), 1.28 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz), 1.25 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.7 Hz), 1.06 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz), 1.02 (s, 3H, CH₃), 0.89 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.7 Hz), 0.51 (s, 3H, CH₃), 0.45 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³*J*_{HH} = 6.7 Hz).

¹¹B-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –6.0 (s).

¹³C{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 162.4 (q, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹*J*_{13C-11B} = 49.8 Hz), 150.3 (s, *p*-C₆H₂), 147.9 (dd, 1-C₆H₄, *J*_{31P-13C} = 36.3 Hz, *J*_{31P-13C} = 6.6 Hz), 147.5 (s, *o*-C₆H₃), 147.3 (s, *o*-C₆H₂), 146.9 (s, *o*-C₆H₂), 140.8 (d, *i*-C₆H₃, *J*_{31P-13C} = 8.5 Hz), 138.5 (s, *i*-C₆H₂), 137.7 (d, C₆H₄, *J*_{31P-13C} = 19.8 Hz), 135.0 (br. s, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 134.1 (d, ArC, *J*_{31P-13C} = 3.1 Hz), 133.6 (br. s, ArC), 133.2 (d, ArC, *J*_{31P-13C} = 9.7 Hz), 132.7 – 132.1 (m, ArC), 131.8 – 131.0 (m, ArC), 130.5 (m, CCH₃), 130.0 – 128.7 (m, *m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄ + C₆H₄ + ArC), 126.0 (dd, 6-C₆H₄/*i*-C₆H₅, *J*_{31P-13C} = 75.4 Hz, *J*_{31P-13C} = 19.1 Hz), 124.8 (q, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹*J*_{19F-13C} = 272.8 Hz), 122.1 (s, *m*-C₆H₂), 121.6 (s, *m*-C₆H₂), 117.5 (m, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 34.4 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 26.1 (dd, PCH₂, *J*_{31P-13C} = 43.2 Hz, *J*_{31P-13C} = 4.6 Hz), 25.8 (s, SnCH₂), 25.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.7 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.6 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 22.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.4 (s, CH₃), 21.0 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 20.6 (s, CH₃).

¹⁹F{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –62.5 (s).

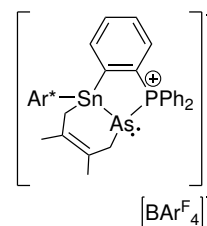
³¹P{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 45.7 (d + Satelliten, *J* = 10.5 Hz, SnPPPh₂, ¹*J*_{31P-31P} = 385 Hz), –175.9 (d + Satelliten, ¹*J*_{119Sn-31P} = 616 Hz, SnPPPh₂, ¹*J*_{31P-31P} = 384 Hz).

¹¹⁹Sn-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 47.5 (d, ¹*J*_{119Sn-31P} = 632 Hz).

Elementaranalyse berechnet für [Ar*Sn({C₆H₄}PPPh₂)P(C₆H₁₀)](BAr₄^F) · C₇H₈ (C₉₉H₉₃BF₂₄P₂Sn) [%]: C 61.60, H 4.86. Gefunden: C 61.20, H 4.09.

7.2.36 [Ar*Sn({C₆H₄)PPh₂)As(C₆H₁₀)] [BAr₄^F] (36)

Es wird **26** (28.7 mg, 15.9 μmol, 1.0 Äq.) in *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) und Benzol (0.50 mL) gelöst und mit 2,3-Dimethylbutadien (1.72 μL, 15.9 μmol, 1.0 Äq.) versetzt. Die zu Beginn orange Reaktionslösung wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel der dann hellgelben Lösung unter vermindertem Druck entfernt. Das hellgelbe Öl wird einmal mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert und der resultierende farblose Feststoff mit *n*-Pentan (2×0.50 mL) gewaschen. **36** wird als farbloses Pulver mit einer Ausbeute von 28.5 mg (15.1 μmol, 95 %) erhalten. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle können bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Toluollösung erhalten werden.



¹H-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 8.31 (m, 8H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.59 (br. s, 4H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.27 – 7.24 (m, 2H, *m*-C₆H₂), 7.21 – 7.16 (m, 2H, ArH), 7.14 – 6.88 (m, 16H, *m*-C₆H₂ + *m*-/*p*-C₆H₃ + C₆H₄ + C₆H₅), 5.69 (m, 1H, C₆H₄), 2.91 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.78 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.58 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.50 – 2.31 (m + Satelliten, J_{Sn-H} = 56.2 Hz, 1H, CH₂), 2.30 – 2.13 (m + Satelliten, J_{Sn-H} = 50.4 Hz, 1H, CH₂), 1.90 – 1.65 (m + Satelliten, J_{Sn-H} = 78.2 Hz, 1H, CH₂), 1.60 – 1.39 (m + Satelliten, J_{Sn-H} = 72.4 Hz, 1H, CH₂), 1.32 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.32 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.08 (s, 3H, CH₃), 1.05 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.00 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 0.91 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 0.64 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 0.62 (s, 3H, CH₃).

¹¹B-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –6.0 (s).

¹³C{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 162.4 (q, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{13C-11B} = 49.9 Hz), 150.5 (d, 1-C₆H₄, J_{31P-13C} = 38.5 Hz), 150.2 (s, *p*-C₆H₂), 147.3 (s, *i*-C₆H₃), 147.1 (s, *o*-C₆H₂), 147.0 (*o*-C₆H₂), 142.4 (s, *o*-C₆H₃), 138.8 (s, *i*-C₆H₂), 138.3 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 20.1 Hz), 135.0 (br. s, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 133.9 (d, ArC, J_{31P-13C} = 2.9 Hz), 133.6 (d, ArC, J_{31P-13C} = 2.3 Hz), 133.2 (d, ArC, J_{31P-13C} = 8.7 Hz), 132.9 (d, ArC, J_{31P-13C} = 9.9 Hz), 132.4 (d, ArC, J_{31P-13C} = 2.5 Hz), 131.7 (d, ArC, J_{31P-13C} = 9.7 Hz), 131.4 (s, *m*-/*p*-C₆H₃), 130.6 (s, CCH₃), 130.0 – 128.9 (m, *m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄ + ArC), 129.1 (d, ArC, J_{31P-13C} = 9.0 Hz), 128.7 (s, *m*-/*p*-C₆H₃), 128.4 (d, 6-C₆H₄, J_{31P-13C} = 74.0 Hz), 125.4 (d, *i*-C₆H₅, ¹J_{31P-13C} = 66.6 Hz), 124.8 (q, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{19F-13C} = 272.7 Hz), 122.4 (s, *m*-C₆H₂), 121.6 (s, *m*-C₆H₂), 121.3 – 121.1 (m, CCH₃), 117.5 (m, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 34.4 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 29.3 (d, CH₂, J_{31P-13C} =

5.8 Hz), 25.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.2 (br. s, CH₂), 23.6 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 22.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 21.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 20.8 (s, CH₃), 20.7 (s, CH₃).

¹⁹F{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) −62.5 (s).

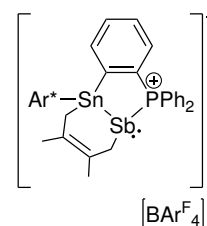
³¹P{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 45.5 (s + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 35.2$ Hz).

¹¹⁹Sn-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 78.6 (s).

Elementaranalyse berechnet für [Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)Sb(C₆H₁₀)][BAr₄^F] (C₉₂H₈₆AsBF₂₄PSn) [%]: C 58.74, H 4.50. Gefunden: C 58.44, H 4.74.

7.2.37 [Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)Sb(C₆H₁₀)][BAr₄^F] (**37**)

Es wird **27** (30.0 mg, 16.2 μmol, 1.0 Äq.) in *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) und Benzol (0.50 mL) gelöst und mit 2,3-Dimethylbutadien (1.83 μL, 16.2 μmol, 1.0 Äq.) versetzt. Die zu Beginn rote Reaktionslösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel der dann hellgelben Lösung unter vermindertem Druck entfernt. Das resultierende hellgelbe Öl wird einmal mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert und der resultierende beige Feststoff mit *n*-Pentan (2×0.50 mL) gewaschen. **37** wird als beigefarbenes Pulver mit einer Ausbeute von 30.3 mg (15.7 μmol, 97 %) erhalten. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle können bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Toluollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan erhalten werden.



¹H-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 8.31 (m, 8H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.59 (br. s, 4H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.21 – 7.18 (m, 2H, *m*-C₆H₂), 7.13 – 7.06 (m, 10H, *m*-C₆H₂ + *m*/*p*-C₆H₃ + ArH), 7.04 – 6.92 (m, 8H, C₆H₄ + ArH), 5.81 (m, 1H, C₆H₄), 2.97 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³ $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.78 – 2.63 (m, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.62 – 2.53 (m, 1H, CH₂), 2.17 – 2.09 (m + Satelliten, $J_{\text{Sn-H}} = 65.7$ Hz, 1H, CH₂), 1.89 – 1.71 (m, 1H, CH₂), 1.57 – 1.47 (m, 1H, CH₂), 1.34 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³ $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.34 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³ $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.15 (s, 3H, CH₃), 0.96 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³ $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.92 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³ $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 0.91 (s, 3H, CH₃), 0.84 – 0.75 (m, 6H, *o*-CH(CH₃)₂).

¹¹B-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) −6.0 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 162.4 (q, *i*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.8$ Hz), 154.7 (d, 1- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 40.0$ Hz), 150.3 (d, *i*- C_6H_3 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 17.3$ Hz), 150.1 (s, *p*- C_6H_2), 147.3 (s, *o*- C_6H_2), 147.3 (s, *o*- C_6H_2), 147.1 (s, *o*- C_6H_2), 145.3 (s, *o*- C_6H_3), 139.3 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 19.3$ Hz), 139.2 (s, *i*- C_6H_2), 135.0 (br. s, *o*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 133.7 – 133.4 (m, ArC), 133.0 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.7$ Hz), 132.6 – 132.3 (m, ArC), 131.4 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 130.2 (s, CCH_3), 130.0 – 128.9 (m, *m*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$ + ArC), 128.5 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 128.1 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 126.9 (d, 6- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 61.2$ Hz), 125.7 – 125.1 (m, ArC), 124.8 (q, B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.5$ Hz), 122.6 (s, *m*- C_6H_2), 121.8 (s, *m*- C_6H_2), 121.1 (d, CCH_3 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 5.9$ Hz), 117.5 (m, *p*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 34.4 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.7 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.6 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 (s, CH_2), 25.0 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 (s, CH_2), 23.7 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.6 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.2 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.7 (s, CH_3), 20.1 (s, CH_3).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –62.5 (s).

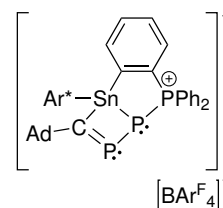
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 29.9 (s).

^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 162 (s).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_{10})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$
 $\text{C}_{92}\text{H}_{85}\text{BF}_{24}\text{PSnSb}$ [%]: C 57.29, H 4.44. Gefunden: C 57.63, H 4.73.

7.2.38 $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{P}(\text{AdCP})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**38**)

Es werden **25** (40.0 mg, 22.8 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) und Adamantylphosphaethin (4.06 mg, 22.8 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) zusammen eingewogen, in Benzol (1.00 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.30 mL) gelöst und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das farblose Öl mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Es wird mit *n*-Pentan gewaschen (3×1.00 mL) und der resultierende, farblose Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. Es werden 39.0 mg (20.2 μmol , 88 %) von **38** als farbloses Pulver erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können nach acht Tagen bei -38 °C aus einer konzentrierten Toluollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan erhalten werden.



^1H -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 700.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 8.32 (m, 8H, *o*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 7.58 (br. s, 4H, *p*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 7.35 – 7.29 (m, 4H, *m*- C_6H_2 + C_6H_5), 7.22 – 7.19 (m, 1H, C_6H_5), 7.17 – 7.13 (m, überlagert durch Lösemittelsignal, *m*-/*p*- C_6H_3 + C_6H_4 + C_6H_5), 7.10 – 7.00 (m, 4H, C_6H_4 + C_6H_5), 7.00 – 6.93 (m, überlagert durch Lösemittelsignal, *m*- C_6H_2 + *m*-/*p*- C_6H_3 + C_6H_5), 6.90 – 6.86 (m, 1H, C_6H_4), 5.73 (m, 1H, C_6H_4), 2.89 (sept, 2H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.79 – 2.36 (br. m, 4H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.77 (br. s, 3H, Ad- CH), 1.59 – 1.54 (m, 3H, Ad- CH_2), 1.50 – 1.42 (m, 6H, Ad- CH_2), 1.30 (d, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.29 (d, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.26 – 1.23 (m, 3H, Ad- CH_2), 1.10 – 0.91 (br. m, 12H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.88 – 0.56 (br. m, 12H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

^{11}B -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –5.9 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 176.09 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 267.3 (d, Ad $\underline{\text{C}}$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 88.6$ Hz), 162.4 (q, *i*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.8$ Hz), 155.1 (d, 1- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 25.5$ Hz), 150.9 (s, *p*- C_6H_2), 150.5 (d, Ar $\underline{\text{C}}$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 71.5$ Hz), 148.3 (br. s, *o*- C_6H_2), 147.0 (br. s, *o*- C_6H_2), 146.5 (s, Ar $\underline{\text{C}}$), 144.4 (s, Ar $\underline{\text{C}}$), 136.5 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 17.5$ Hz), 136.2 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 8.3$ Hz), 135.0 (br. s, *o*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 134.1 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.6$ Hz), 133.9 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.9$ Hz), 132.9 – 131.8 (m, Ar $\underline{\text{C}}$), 130.5 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 9.8$ Hz), 130.1 – 128.6 (m, *m*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$ + C_6H_5), 128.1 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 8.8$ Hz), 127.9 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 127.1 (d, 6- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 27.2$ Hz), 125.2 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 124.8 (br. s, Ar $\underline{\text{C}}$), 124.6 (q, B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 271.8$ Hz), 122.5 (dd, *i*- C_6H_5 , $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 71.9$ Hz, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 14.1$ Hz), 122.5 (s, *m*- C_6H_2), 121.8 (s, *m*- C_6H_2), 121.3 (d, *i*- C_6H_5 , $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 70.2$ Hz), 117.6 (br. s, *p*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 50.2 (s, Ad- $\underline{\text{C}}$), 43.3 (d, Ad- CH_2 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.1$ Hz), 35.3 (s, Ad- CH_2), 34.4 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.7 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.5 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.2 (s, Ad- CH), 25.3 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –62.4 (s).

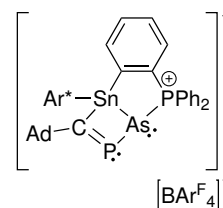
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 357.1 (dd, Ad $\underline{\text{C}}$, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 214$ Hz, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 16.4$ Hz), 35.4 (dd, Sn $\underline{\text{P}}\text{PPh}_2$, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 404$ Hz, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 16.2$ Hz), –192.5 (dd, Sn $\underline{\text{P}}\text{PPh}_2$, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 404$ Hz, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 214$ Hz).

^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 14.4 (d, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 305$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{P}(\text{AdCP})][\text{BAr}^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{97}\text{H}_{90}\text{BF}_{24}\text{P}_3\text{Sn}$) [%]: C 60.24, H 4.69. Gefunden: C 60.55, H 4.01.

7.2.39 [Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)As(AdCP)][BAR₄^F] (39)

Es werden **26** (40.0 mg, 22.2 μmol, 1.0 Äq.) und Adamantylphosphaethin (3.96 mg, 22.2 μmol, 1.0 Äq.) zusammen eingewogen, in Benzol (1.00 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.30 mL) gelöst und für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das farblose Öl mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Es wird mit *n*-Pentan gewaschen (3 × 1.00 mL) und der resultierende, farblose Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. Aus einer konzentrierten Toluollösung werden durch Überschichten mit *n*-Pentan bei Raumtemperatur 8.00 mg (4.01 μmol, 18 %) von **39** als farblose Kristalle erhalten, welche sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen.



¹H-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 600.13 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 8.33 (m, 8H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.60 (br. s, 4H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.34 (br. s, 2H, *m*-C₆H₂), 7.28 – 7.23 (m, 2H, C₆H₅), 7.22 – 7.16 (m, 4H, *m*-/*p*-C₆H₃ + ArH), 7.14 – 7.08 (m, 4H, C₆H₄ + ArH), 7.06 – 6.96 (m, überlagert durch Lösemittelsignal, 8H, *m*-C₆H₂ + C₆H₄ + ArH), 5.78 (m, 1H, C₆H₄), 2.90 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 2.72 (br. m, 2H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.62 (br., 2H, *o*-CH(CH₃)₂), 1.79 (br. s, 3H, Ad-CH), 1.59 – 1.42 (m, 9H, Ad-CH₂), 1.30 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.29 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.27 – 1.08 (m, 15H, Ad-CH₂ + *o*-CH(CH₃)₂), 1.07 (br. d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.5 Hz), 0.85 – 0.82 (m, 6H, *o*-CH(CH₃)₂).

¹¹B{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 128.37 MHz, 300.2 K]: δ (ppm) –5.9 (s).

¹³C{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 176.09 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 269.9 (dd, AdCP, ¹J_{31P-13C} = 90.0 Hz, ³J_{31P-13C} = 12.7 Hz), 162.4 (q, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{13C-11B} = 49.8 Hz), 154.1 (d, 1-C₆H₄, J_{31P-13C} = 28.3 Hz), 150.9 – 150.2 (m, *p*-C₆H₂), 148.2 (s, *o*-C₆H₂), 147.0 (br. s, *i*-/*o*-C₆H₃), 146.7 (s, *o*-C₆H₂), 142.5 (s, *i*-/*o*-C₆H₃), 137.9 (s, *i*-C₆H₂), 136.8 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 17.9 Hz), 136.1 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 8.0 Hz), 135.0 (br. s, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 133.9 (d, ArC, J_{31P-13C} = 3.1 Hz), 133.6 (d, ArC, J_{31P-13C} = 3.7 Hz), 132.7 – 132.3 (m, ArC), 132.2 (s, *m*-/*p*-C₆H₃), 130.3 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 10.2 Hz), 129.9 – 129.1 (m, *m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄ + ArC), 128.2 – 128.0 (m, ArC), 127.9 (s, ArC), 124.7 (q, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{19F-13C} = 272.5 Hz), 123.3 (d, 6-C₆H₄/*i*-C₆H₅, J_{31P-13C} = 62.8 Hz), 122.5 (s, *m*-C₆H₂), 122.3 (d, 6-C₆H₄/*i*-C₆H₅, J_{31P-13C} = 63.5 Hz), 121.9 (s, *m*-C₆H₂), 117.6 (br. s, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 51.7 (s, Ad-C), 43.3 (d, Ad-CH₂, J_{31P-13C} = 11.2 Hz), 35.4 (s, Ad-CH₂), 34.4 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.5 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 28.2 (s, Ad-CH), 25.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.6 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.5 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 22.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂).

^{19}F -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 564.69 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -62.5 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 161.97 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 380.2 (d, AdCP, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 14.4$ Hz), 33.7 (d, SnAsPPh₂, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 13.6$ Hz).

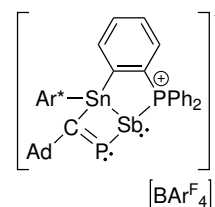
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 223.79 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -58.6 (dd, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 73.2$ Hz, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 54.9$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für [Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)As(AdCP)][BAr₄^F] · C₇H₈ (C₁₀₄H₉₈BF₂₄P₂SnAs) [%]: C 60.34, H 4.77. Gefunden: C 60.71, H 4.82.

7.2.40 [Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)Sb(AdCP)][BAr₄^F] (40)

Es werden **27** (15.0 mg, 8.12 μmol , 1.0 Äq.) und Adamantylphosphaethin (1.45 mg, 8.12 μmol , 1.0 Äq.) zusammen eingewogen, in Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das hellorange Öl mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Es wird mit *n*-Pentan gewaschen (2 × 1.00 mL) und der resultierende, orange Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

Es werden 10.0 mg (4.94 μmol , 61 %) von **40** als hellorange Pulver erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten bis dato nicht erhalten werden.



^1H -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 8.31 (m, 8H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.59 (br. s, 4H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.34 – 7.21 (m, 7H, *m*-/*p*-C₆H₃ + ArH), 7.20 – 7.17 (m, 3H, *m*-/*p*-C₆H₂ + ArH), 7.13 – 7.02 (m, 5H, C₆H₄ + ArH), 7.00 – 6.86 (m, überlagert durch Lösemittelsignal, 6H, *m*-C₆H₂ + ArH), 2.93 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 2.74 – 2.61 (m, 4H, *o*-CH(CH₃)₂ + *p*-CH(CH₃)₂), 1.67 (br., 3H, Ad-CH), 1.41 – 1.35 (m, 3H, Ad-CH₂), 1.30 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.21 – 1.16 (m, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 1.14 – 1.08 (m, 9H, Ad-CH₂ + *o*-CH(CH₃)₂), 1.02 – 0.93 (m, 9H, Ad-CH₂ + *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 0.91 – 0.84 (m, 3H, Ad-CH₂), 0.69 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -5.9 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) AdCP nicht gefunden, 162.4 (q, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.7$ Hz), 151.0 (d, 1-C₆H₄, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 32.4$ Hz), 150.6 (s, *i*-/*m*-C₆H₃), 150.0 (s, *p*-C₆H₂), 148.4 (s, *i*-/*m*-C₆H₃), 147.7

(s, *o*-C₆H₂), 146.8 (s, *o*-C₆H₂), 138.3 (s, *i*-C₆H₂), 137.9 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 18.5$ Hz), 137.7 (br., ArC), 136.7 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 6.0$ Hz), 135.0 (br. s, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 134.0 – 133.8 (m, ArC), 133.5 – 133.2 (m, ArC), 132.9 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 9.9$ Hz), 132.4 – 132.1 (m, ArC), 131.3 – 130.9 (m, ArC), 130.5 – 128.7 (m, *m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄ + ArC), 124.8 (q, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.0$ Hz), 122.0 (s, *m*-C₆H₂), 121.4 (s, *m*-C₆H₂), 117.5 (br. s, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 52.0 (s, Ad-C), 41.4 (d, Ad-CH₂, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 12.2$ Hz), 34.9 (s, Ad-CH₂), 34.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 30.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 27.9 (s, Ad-CH), 25.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.3 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.8 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 22.9 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 22.1 (s, *o*-CH(CH₃)₂).

¹⁹F-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –62.5 (s).

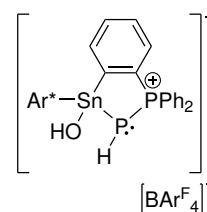
³¹P{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 161.97 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 559.0 (d + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 677$ Hz, AdCP, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 26.6$ Hz), 23.0 (d, SnSbPPh₂, $J_{31\text{P}-31\text{P}} = 26.4$ Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 223.79 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –452 (d, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 669$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für [Ar*Sn({C₆H₄}PPh₂)Sb(AdCP)][BAr₄^F] (C₉₇H₉₀BF₂₄P₂SbSn) [%]: C 57.53, H 4.48. Gefunden: C 57.37, H 4.65.

7.2.41 [Ar*Sn(OH)({C₆H₄}PPh₂)PH][BAr₄^F] (41)

Es wird **25** (39.5 mg, 22.5 μmol, 1.0 Äq.) in Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und auf Bariumdichlorid-Monohydrat (BaCl₂ · H₂O, 7.63 mg, 33.7 μmol, 1.5 Äq.) gegeben. Es wird für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Suspension anschließend filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das farblose Öl mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Es werden 35.1 mg (19.8 μmol, 88 %) von **41** als farbloses Pulver erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können nach fünf Tagen bei –38 °C aus einer konzentrierten Lösung in *o*-Difluorbenzol durch Überschichten mit *n*-Pentan erhalten werden. Das Diastereomerenverhältnis bei Raumtemperatur in Lösung entspricht etwa 85:15.



[BAr₄^F][–]

¹H-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 8.30 (m, 8H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.58 (br. s, 4H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.35 – 7.18 (m, 6H, *m*-/*p*-C₆H₃

+ ArH), 7.11 – 7.05 (m, 8H, $m\text{-C}_6\text{H}_2$ + C_6H_4 + ArH), 7.03 – 7.00 (m, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 6.98 – 6.88 (m, 5H, ArH), 5.83 (m, $\text{C}_6\text{H}_4'$), 2.87 (sept, $o\text{-}/p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 2.81 (sept, 2H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 2.73 (sept, $o\text{-}/p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 2.69 – 2.60 (sept, 4H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ + $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (d, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.28 (d, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.19 (d, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.07 (d, 6H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.01 (d, 6H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.00 (d, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 0.98 (d, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 0.95 (d, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.91 (d, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.88 (d, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 0.76 (d, 6H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 0.71 (d, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 0.31 (dd + Satelliten, $^2J_{\text{SnH}} = 39.0$ Hz, PH , $^1J_{31\text{P-H}} = 119$ Hz, $^2J_{31\text{P-H}} = 12.0$ Hz), -0.14 (d + Satelliten, $^2J_{\text{Sn-H}} = 33.0$ Hz, SnOH , $^3J_{31\text{P-H}} = 3.4$ Hz).

$^{11}\text{B-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -6.0 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 162.4 (q, $i\text{-B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$, $^1J_{13\text{C-11B}} = 49.8$ Hz), 151.1 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_2$), 151.0 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_2'$), 150.6 – 149.8 (m, $1\text{-C}_6\text{H}_4$), 148.0 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2'$), 147.8 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 147.8 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 147.5 (s, ArC), 147.2 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2'$), 146.9 (s, ArC), 140.1 (m, $o\text{-C}_6\text{H}_3$), 137.5 (s, ArC), 136.5 (s, $i\text{-C}_6\text{H}_2$), 137.4 – 136.3 (m, ArC), 135.0 (br. s, $o\text{-B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$), 134.5 (d, ArC, $J_{31\text{P-13C}} = 2.7$ Hz), 134.2 (br. d, ArC, $J_{31\text{P-13C}} = 2.3$ Hz), 133.7 (d, ArC, $J_{31\text{P-13C}} = 12.0$ Hz), 133.5 (d, ArC, $J_{31\text{P-13C}} = 3.0$ Hz), 132.2 – 131.8 (m, ArC), 131.6 (d, ArC, $J_{31\text{P-13C}} = 11.9$ Hz), 131.0 (d, ArC, $J_{31\text{P-13C}} = 10.1$ Hz), 130.9 – 130.5 (m, ArC), 130.3 (s, $m\text{-}/p\text{-C}_6\text{H}_3$), 130.1 – 128.7 (m, $m\text{-B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$ + ArC), 124.8 (q, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$, $^1J_{19\text{F-13C}} = 272.7$ Hz), 122.3 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 121.6 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 117.5 (m, $p\text{-B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$), 34.4 (s, $o\text{-}/p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$), 34.2 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.9 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.7 (s, $o\text{-}/p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$), 25.2 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 (s, $o\text{-}/p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$), 24.4 (s, $o\text{-}/p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$), 23.6 (s, $o\text{-}/p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$), 23.4 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.9 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.6 (s, $o\text{-}/p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$), 22.4 (s, $o\text{-}/p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2'$), 22.0 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -62.5 (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 47.7 (br. d, SnPPPh_2 , $^1J_{31\text{P-31P}} = 292$ Hz), 46.4 (d, SnPPPh_2' , $^1J_{31\text{P-31P}} = 305$ Hz), -229 (dd, SnPPPh_2' , $^1J_{31\text{P-31P}} = 308$ Hz, $^1J_{31\text{P-H}} = 169$ Hz), -232 (ddd, SnPPPh_2 , $^1J_{31\text{P-31P}} = 297$ Hz, $^1J_{31\text{P-H}} = 199$ Hz, $^3J_{31\text{P-H}} = 3.0$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 47.7 (d

+ Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 16.6 \text{ Hz}$, SnPPh_2 , $^1J_{31\text{P}-31\text{P}} = 297 \text{ Hz}$, 46.4 (d, SnPPh_2' , $^1J_{31\text{P}-31\text{P}} = 308 \text{ Hz}$), -229 (d, SnPPh_2' , $^1J_{31\text{P}-31\text{P}} = 308 \text{ Hz}$), -232 (d + Satelliten, $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 553 \text{ Hz}$, SnPPh_2 , $^1J_{31\text{P}-31\text{P}} = 297 \text{ Hz}$).

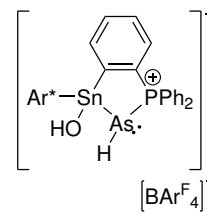
$^{119}\text{Sn-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 27.3 (d, $^1J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 567 \text{ Hz}$).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{OH})(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{PH}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{86}\text{H}_{77}\text{BF}_{24}\text{OP}_2\text{Sn}$) [%]: C 58.23, H 4.38. Gefunden: C 58.80, H 4.38.

IR (KBr, cm^{-1}): 3581 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2305 ($\nu_{\text{P-H}}$).

7.2.42 $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{OH})(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{AsH}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**42**)

Es werden **26** (40.0 mg, 22.2 μmol , 1.0 Äq.) und Bariumdichlorid-Monohydrat ($\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 6.03 mg, 26.7 μmol , 1.5 Äq.) zusammen eingewogen, in Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) suspendiert und für 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird filtriert, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende hellgelbe Öl mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Nach Waschen mit *n*-Pentan ($3 \times 1.00 \text{ mL}$) wird **42** als hellgelbes Rohprodukt erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten bis dato nicht erhalten werden. Aufgrund der erfolglosen Aufreinigung wurde keine vollständige NMR-Charakterisierung durchgeführt. Es werden nur die signifikanten Signale angegeben. Das Diastereomerenverhältnis bei Raumtemperatur in Lösung entspricht etwa 82:18.



$[\text{BAr}_4^{\text{F}}]^-$

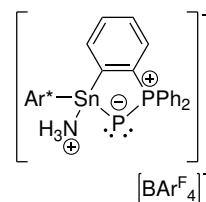
$^1\text{H-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 0.58 (dd, AsH , $J = 14.9 \text{ Hz}$, $J = 5.7 \text{ Hz}$), 0.22 (s, SnOH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 161.97 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 47.9 (s + Satelliten, $J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 41.2 \text{ Hz}$, SnAsPPh_2), 47.3 (s, $\text{SnAsPPh}_2'$).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 29.4 (br. s).

7.2.43 [Ar*Sn(NH₃)(C₆H₄)PPh₂][BAr₄^F] (43)

Es wird **25** (18.0 mg, 10.3 μmol, 1.0 Äq.) in Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus wird die Argonatmosphäre entfernt und durch Ammoniak (1 atm) ersetzt. Die orange Lösung entfärbt sich sofort. Nach fünf Tagen bei −38 °C können aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung durch Überschichten mit *n*-Pentan 15.6 mg (8.80 μmol, 85 %) von **43** als farblose Kristalle erhalten werden, welche sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen.



¹H-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 700.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 8.30 (m, 8H, *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.59 (br. s, 4H, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 7.29 – 7.18 (m, 10H, ArH), 7.12 – 6.95 (m, 11H, überlagert durch Lösemittelsignal, *m*-/*p*-C₆H₃ + ArH), 2.82 – 2.69 (m, 6H, *o*-CH(CH₃)₂ + *p*-CH(CH₃)₂), 1.17 – 1.10 (m, *p*-CH(CH₃)₂), 1.03 – 0.97 (m, *o*-CH(CH₃)₂), 0.44 (br. s, NH₃, koordin. + frei).

¹¹B-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) −6.0 (s).

¹³C{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 176.09 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 162.4 (q, *i*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{13C-11B} = 49.7 Hz), 150.9 (s, ArC), 150.5 (d, ArC, J_{31P-13C} = 71.3 Hz), 147.5 (s, ArC), 147.3 (s, ArC), 137.9 – 137.3 (m, 6-C₆H₄/*i*-C₆H₅), 135.2 – 134.8 (m, ArC + *o*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 135.0 (m, ArC), 132.0 (d, ArC, J_{31P-13C} = 9.9 Hz), 131.7 – 131.4 (br., ArC), 131.0 (br. s, ArC), 130.2 – 129.8 (br., ArC), 129.8 – 129.1 (m, *m*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 128.7 (br. d, ArC, J_{31P-13C} = 10.9 Hz), 127.9 – 127.8 (m, ArC), 125.2 (s, *m*-/*p*-C₆H₂), 124.8 (br. ArC), 124.8 (q, B(C₆H₃(CF₃)₂)₄, ¹J_{19F-13C} = 272.4 Hz), 121.8 (s, *m*-C₆H₂), 117.5 (m, *p*-B(C₆H₃(CF₃)₂)₄), 34.3 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 23.4 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 22.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂).

¹⁹F{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) −62.5 (s).

³¹P{¹H}-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 63.0 (d + Satelliten, ²J_{119Sn-31P} = 106 Hz, SnPPh₂, ¹J_{31P-31P} = 544 Hz), −255.2 (d, SnPPh₂, ¹J_{31P-31P} = 537 Hz).

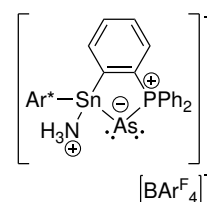
¹¹⁹Sn-NMR [Benzol-d₆/*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 106 (dd, ¹J_{119Sn-31P} = 1809 Hz, ²J_{119Sn-31P} = 109 Hz).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{NH}_3)(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{P}][\text{BAr}_4^{\text{F}}] \cdot 4 (\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)$
 $(\text{C}_{110}\text{H}_{94}\text{BF}_{32}\text{NP}_2\text{Sn})$ [%]: C 59.26, H 4.25, N 0.63. Gefunden: C 59.21, H 4.80, N 0.72.

IR (KBr, cm^{-1}): 3232 ($\nu_{\text{N-H}}$).

7.2.44 $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{NH}_3)(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (44)

Es wird **26** (24.0 mg, 13.3 μmol , 1.0 \AA q.) in Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus wird die Argonatmosphäre entfernt und durch Ammoniak (1 atm) ersetzt. Die orange Lösung verfärbt sich sofort zu einem Hellgelb. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Öl mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. **44** wird in quantitativer Ausbeute als gelbes Pulver erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können bei -38°C aus einer konzentrierten Toluollösung erhalten werden.



$^1\text{H-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 8.29 (m, 8H, *o*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 7.59 (br. s, 4H, *p*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 7.39 – 7.35 (m, 1H, C_6H_4), 7.27 – 7.18 (m, 9H, *m*-/*p*- C_6H_3 + C_6H_4 + C_6H_5), 7.11 – 7.06 (m, 3H, ArH), 7.04 (s, 4H, *m*- C_6H_2), 7.02 – 6.97 (m, 5H, ArH), 2.72 (sept, 6H, *o*-CH(CH_3) $_2$ + *p*-CH(CH_3) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.11 (d, *p*-CH(CH_3) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.00 (d, *o*-CH(CH_3) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.94 (d, *o*-CH(CH_3) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 0.51 (br. s, NH_3 , koordin. + frei).

$^{11}\text{B-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -6.0 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 162.3 (q, *i*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.7$ Hz), 151.0 (s, *p*- C_6H_2), 150.8 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 30.8$ Hz), 147.6 (s, *i*- C_6H_3), 147.4 (s, *o*- C_6H_2), 141.0 (s, *o*- C_6H_3), 137.2 (d, 6- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 64.5$ Hz), 136.2 (s, *i*- C_6H_2), 135.2 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 20.2$ Hz), 135.0 (br. s, *o*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 132.2 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.2$ Hz), 132.3 – 132.0 (m, ArC), 131.7 (br., ArC), 131.0 (d, *i*- C_6H_5 , $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 61.0$ Hz), 131.0 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 130.1 – 128.9 (m, *m*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$ + C_6H_4 + ArC), 128.8 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 11.7$ Hz), 124.9 (q, B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.3$ Hz), 121.8 (s, *m*- C_6H_2), 117.5 (m, *p*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 34.3 (s, *p*-CH(CH_3) $_2$), 30.8 (s, *o*-CH(CH_3) $_2$), 25.2 (s, *o*-CH(CH_3) $_2$), 23.4 (s, *p*-CH(CH_3) $_2$), 22.6 (s, *o*-CH(CH_3) $_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -62.5 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 161.97 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 61.5 (s + Satelliten, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 155$ Hz).

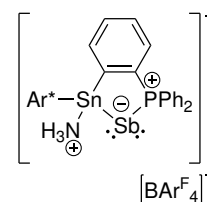
^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 76.0 (d, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 152$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{NH}_3)(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{86}\text{H}_{78}\text{BF}_{24}\text{NPAsSn}$) [%]: C 56.85, H 4.33, N 0.77. Gefunden: C 56.93, H 4.42, N 0.66.

IR (KBr, cm^{-1}): 3233 ($\nu_{\text{N-H}}$).

7.2.45 $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{NH}_3)(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (45)

Es wird **27** (30.0 mg, 16.2 μmol , 1.0 Äq.) in Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus wird die Argonatmosphäre entfernt und durch Ammoniak (1 atm) ersetzt. Die rote Lösung entfärbt sich sofort zu einem Hellgelb. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Öl mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Der resultierende Feststoff wird mit *n*-Pentan (2×1.00 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es werden 28.0 mg (15.0 μmol , 93 %) von **45** als beigefarbener Feststoff erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können nach zwei Tagen bei -38°C aus einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan erhalten werden.



^1H -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 700.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 8.30 (m, 8H, *o*- $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$), 7.59 (br. s, 4H, *p*- $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$), 7.57 – 7.49 (m, 1H, C_6H_4), 7.32 – 7.28 (m, 2H, *m*-/*p*- $\text{C}_6\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_5$), 7.25 – 7.18 (m, 7H, *m*-/*p*- $\text{C}_6\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5$), 7.09 – 7.06 (m, 3H, *m*-/*p*- $\text{C}_6\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_5$), 7.02 (s, 4H, *m*- C_6H_2), 7.02 – 6.98 (m, 3H, C_6H_5), 6.92 – 6.88 (m, 1H, C_6H_4), 2.77 – 2.71 (m, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{p-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.00 (d, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 0.88 (d, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 0.57 (br. s, NH_3 , koord. + frei).

^{11}B -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -6.0 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 176.09 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 162.3 (q, *i*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.7$ Hz), 154.9 (d, 1- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 43.9$ Hz), 151.2 (überlagert durch Lösemittelsignal, *p*- C_6H_2), 150.4 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 71.3$ Hz), 147.6 (s, *o*- C_6H_2), 141.1 (br. d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 5.1$ Hz), 137.6 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 12.1$ Hz), 137.1 (d, 6- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 57.1$ Hz), 135.9 (s, *i*- C_6H_2), 135.7 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 19.9$ Hz), 135.0 (br. s, *o*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 133.7 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 19.7$ Hz), 132.7 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 11.2$ Hz), 132.2 (br. d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.2$ Hz), 132.1 – 131.9 (m, ArC), 131.2 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 130.9 (d, *i*- C_6H_5 , $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 52.6$ Hz), 129.9 – 129.1 (m, *m*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$ + C_6H_4 + ArC), 128.9 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 11.8$ Hz), 128.5 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 128.3 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 6.6$ Hz), 127.9 (s, ArC), 125.2 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 124.8 (br. ArC), 124.8 (q, B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.4$ Hz), 121.8 (s, *m*- C_6H_2), 117.5 (m, *p*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 34.4 (s, *p*-CH(CH_3) $_2$), 30.8 (s, *o*-CH(CH_3) $_2$), 25.3 (s, *p*-CH(CH_3) $_2$), 23.4 (s, *o*-CH(CH_3) $_2$), 22.8 (s, *o*-CH(CH_3) $_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –62.5 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 36.6 (s + Satelliten, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 109$ Hz).

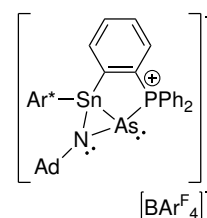
^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 39.0 (d, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 109$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\text{NH}_3)(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{86}\text{H}_{78}\text{BF}_{24}\text{PSbSn}$) [%]: C 55.42, H 4.22, N 0.75. Gefunden: C 56.05, H 4.17, N 0.65.

IR (KBr, cm^{-1}): 3232 ($\nu_{\text{N-H}}$).

7.2.46 $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As}(\text{NAd})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (46)

Es werden **26** (25.0 mg, 13.9 μmol , 1.0 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) und Adamantylazid (2.46 mg, 13.9 μmol , 1.0 $\ddot{\text{A}}\text{q.}$) in Benzol (0.40 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und die zunächst orange Reaktionslösung für zweieinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel der nun gelben Reaktionslösung wird unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende hellgelbe Öl mit *n*-Pentan (2×1.00 mL) coevaporiert. Der hellgelbe Feststoff wird mit *n*-Pentan (2×1.00 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Es



werden 23.8 mg (12.3 μmol , 89 %) von **46** als hellgelbes Pulver erhalten. Kristalle, die sich jedoch nur bedingt für die Röntgenstrukturanalyse eignen, können nach fünf Tagen bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Toluollösung durch Übersichten mit *n*-Pentan erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 700.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 8.31 (m, 8H, *o*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$)₄), 7.58 (br. s, 4H, *p*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$)₄), 7.36 – 7.32 (m, 3H, C_6H_5), 7.21 – 7.18 (m, 3H, *m*- C_6H_2 + C_6H_5), 7.13 – 7.10 (m, 3H, *m*-/*p*- C_6H_3 + C_6H_5), 7.10 – 7.06 (m, 4H, *m*- C_6H_2 + *m*-/*p*- C_6H_3 + C_6H_5), 7.05 – 7.02 (m, 3H, C_6H_4 + C_6H_5), 6.96 – 6.89 (m, 3H, C_6H_4 + C_6H_5), 6.74 – 6.71 (m, 2H, überlagert durch Lösemittelsignal, C_6H_5), 5.29 (m, C_6H_4), 2.93 (sept, 2H, *p*-CH(CH_3)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.68 – 2.58 (m, 4H, *o*-CH(CH_3)₂), 1.76 (br. s, 3H, Ad-CH), 1.43 – 1.39 (m, 3H, Ad-CH₂), 1.33 (d, 12H, *p*-CH(CH_3)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.27 – 1.24 (m, 3H, Ad-CH₂), 1.13 – 1.10 (m, 3H, Ad-CH₂), 1.09 – 1.04 (m, 9H, *o*-CH(CH_3)₂ + Ad-CH₂), 0.96 (d, *o*-CH(CH_3)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.92 (d, 6H, *o*-CH(CH_3)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.71 (br. d, 6H, *o*-CH(CH_3)₂, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz).

$^{11}\text{B-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –6.0 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 176.01 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 161.8 (q, *i*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$)₄, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.7$ Hz), 150.5 (s, *p*- C_6H_2), 150.1 (d, 1- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 17.1$ Hz), 149.9 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 71.4$ Hz), 147.5 (s, *o*- C_6H_2), 147.4 (s, ArC), 147.0 (s, *o*- C_6H_2), 138.5 (s, *o*- C_6H_3), 138.0 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 13.5$ Hz), 137.6 (s, *i*- C_6H_2), 136.0 (br., C_6H_4), 134.4 (br. s, *o*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$)₄), 132.9 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.2$ Hz), 132.8 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.7$ Hz), 132.7 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.2$ Hz), 131.2 – 131.1 (m, C_6H_4 + ArC), 130.7 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 130.2 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 9.2$ Hz), 129.7 (s, *m*-/*p*- C_6H_3), 129.3 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 11.2$ Hz), 129.2 – 128.6 (m, *m*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$)₄ + ArC), 128.3 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 52.8$ Hz), 127.3 – 127.2 (m, ArC), 125.0 (d, *i*- C_6H_5 , $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 54.5$ Hz), 124.2 (q, B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$)₄, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.2$ Hz), 121.8 (s, *m*- C_6H_2), 121.0 (s, *m*- C_6H_2), 117.0 (m, *p*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$)₄), 55.0 (s, Ad-C), 45.6 (d, Ad-CH₂, $J = 2.6$ Hz), 34.9 (s, Ad-CH₂), 33.9 (s, *p*-CH(CH_3)₂), 30.2 (s, *o*-CH(CH_3)₂), 30.1 (s, *o*-CH(CH_3)₂), 29.7 (s, Ad-CH), 24.4 (s, *o*-CH(CH_3)₂), 24.2 (s, *o*-CH(CH_3)₂), 23.1 (s, *p*-CH(CH_3)₂), 23.1 (s, *p*-CH(CH_3)₂), 22.9 (s, *o*-CH(CH_3)₂), 22.7 (s, *o*-CH(CH_3)₂).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –62.5 (s).

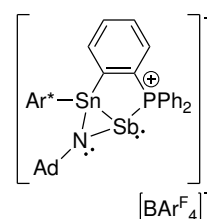
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 4.4 (s + Satelliten, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 172$ Hz).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -421 (d, $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}} = 174$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As}(\text{NAd})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{C}_{96}\text{H}_{91}\text{AsBF}_{24}\text{NPSn}$)[%]: C 59.16, H 4.65, N 0.72. Gefunden: C 60.02, H 4.86, N 0.59.

7.2.47 $[\text{Ar}^*\text{Sn}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb}(\text{NAd})][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**47**)

Es werden **27** (25.0 mg, 13.5 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) und Adamantylazid (2.40 mg, 13.5 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) in Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und die zunächst rote Reaktionslösung für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel der nun gelben Reaktionslösung wird unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende hellgelbe Öl mit *n*-Pentan (2×1.00 mL) coevaporiert. Der hellgelbe Feststoff wird mit *n*-Pentan (3×1.00 mL) gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Es werden 22.7 mg (11.4 μmol , 84 %) von **47** als hellgelbes Pulver erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten bis dato nicht erhalten werden.



$^1\text{H-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 600.13 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 8.32 (m, 8H, *o*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 7.60 (br. s, 4H, *p*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 7.33 – 7.29 (m, 2H, C_6H_5), 7.21 – 7.16 (m, 2H, C_6H_5), 7.15 – 7.05 (m, 12H, *m*- C_6H_2 + *m*-/*p*- C_6H_3 + C_6H_5), 6.97 – 6.92 (m, 1H, C_6H_4), 6.90 – 6.82 (m, 3H, *m*-/*p*- C_6H_3 + C_6H_4), 5.31 (m, C_6H_4), 2.94 (sept, 2H, *p*-CH(CH_3) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.72 – 2.60 (m, 4H, *o*-CH(CH_3) $_2$), 1.81 (d, 3H, Ad-CH), 1.48 – 1.43 (m, 3H, Ad-CH $_2$), 1.34 (d, 6H, *p*-CH(CH_3) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.33 (d, 6H, *p*-CH(CH_3) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.32 – 1.28 (m, 3H, Ad-CH $_2$), 1.09 – 1.01 (m, 12H, *o*-CH(CH_3) $_2$ + Ad-CH $_2$), 0.96 (d, *o*-CH(CH_3) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.95 (d, 6H, *o*-CH(CH_3) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.73 (br. s, 6H, *o*-CH(CH_3) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz).

$^{11}\text{B-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -6.0 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ [Benzol- d_6 /*o*-Difluorbenzol, 242.94 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 162.4 (q, *i*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$, $^1J_{^{13}\text{C}-^{11}\text{B}} = 49.8$ Hz), 154.1 (d, 1- C_6H_4 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 16.9$ Hz), 151.1 (s, *p*- C_6H_2), 150.4 (d, *i*- C_6H_3 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 61.4$ Hz), 148.2 (s, *o*- C_6H_2), 148.1 (s, *o*- C_6H_2), 139.2 (d, C_6H_4 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 12.4$ Hz), 139.0 (s, *i*- C_6H_2), 138.0 (s, *o*- C_6H_3), 136.1 (d, C_6H_4 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 2.5$ Hz), 135.0 (br. s, *o*-B($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 133.4 (d, C_6H_4 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 11.8$ Hz), 133.2 (d, C_6H_5 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 2.9$ Hz), 132.9 (d, C_6H_5 , $J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 3.0$ Hz), 131.4

(d, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 7.8 \text{ Hz}$), 131.3 – 130.9 (m, m -/ p - $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3 + \underline{\text{C}}_6\text{H}_5 + 6\text{-}\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$), 130.6 (d, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.3 \text{ Hz}$), 130.1 – 129.1 (m, m -B($\underline{\text{C}}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4 + m$ -/ p - $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3 + \underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 127.9 (s, m -/ p - $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$), 126.0 (d, i - $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 49.9 \text{ Hz}$), 124.8 (q, B($\underline{\text{C}}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$, $^1J_{19\text{F}-13\text{C}} = 272.5 \text{ Hz}$), 124.7 (d, i - $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 40.9 \text{ Hz}$), 122.3 (s, m - $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$), 121.5 (s, m - $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$), 117.5 (m, p -B($\underline{\text{C}}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) $_4$), 54.4 (s, Ad- $\underline{\text{C}}$), 48.6 (s, Ad- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 35.5 (s, Ad- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 34.3 (s, p - $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 30.8 (s, o - $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 30.7 (s, Ad- $\underline{\text{C}}\text{H}$), 30.6 (s, o - $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 24.8 (s, o - $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 24.7 (s, o - $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 23.8 (s, o - $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 23.6 (s, p - $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 23.4 (s, p - $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 23.2 (s, o - $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 22.2 (s, o - $\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$).

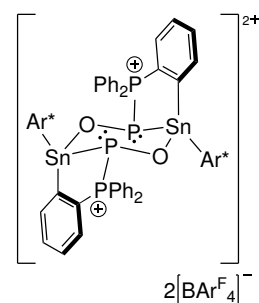
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 282.40 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –62.5 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –13.0 (s + Satelliten, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 195 \text{ Hz}$).

^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 / o -Difluorbenzol, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –325 (d, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 196 \text{ Hz}$).

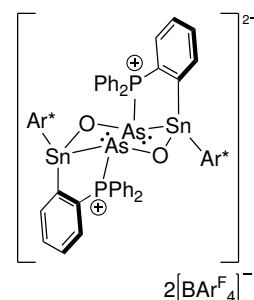
7.2.48 [(Ar*SnO({C₆H₄}PPh₂)P)₂][BAr^F₄]₂ (48)

Es wird **25** (12.8 mg, 7.29 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) in Benzol (0.30 mL) und o -Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus wird die Argonatmosphäre entfernt und durch Lachgas (1 atm) ersetzt. Die gelbe Lösung entfärbt sich sofort. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Öl mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Der resultierende Feststoff wird mit *n*-Pentan (2 \times 1.00 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Einzelne, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete, Einkristalle von **48** können bei Raumtemperatur durch Überschichten einer konzentrierten o -Difluorbenzollösung mit *n*-Pentan erhalten werden. Aufgrund der wenigen Kristalle wurde keine Ausbeute bestimmt sowie durch die hinzukommende schwere Löslichkeit keine NMR-Charakterisierung durchgeführt.



7.2.49 $[(\text{Ar}^*\text{SnO}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]_2$ (**49**)

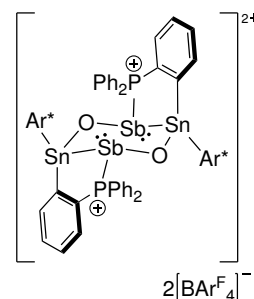
Es wird **26** (29.0 mg, 16.1 μmol , 1.0 Äq.) in Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus wird die Argonatmosphäre entfernt und durch Lachgas (1 atm) ersetzt. Die orange Lösung verfärbt sich zu einem Hellgelb. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Öl mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Der resultierende Feststoff wird mit *n*-Pentan (1 \times 1.00 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Einzelne, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete, Einkristalle von **49** können bei Raumtemperatur durch Überschichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung mit *n*-Pentan erhalten werden. Aufgrund der wenigen Kristalle wurde keine Ausbeute bestimmt sowie durch die hinzukommende schwere Löslichkeit keine NMR-Charakterisierung durchgeführt.



Elementaranalyse berechnet für $[(\text{Ar}^*\text{SnO}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{As})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]_2$ ($\text{C}_{172}\text{H}_{150}\text{B}_2\text{F}_{56}\text{P}_2\text{As}_2\text{Sn}_2$) [%]: C 56.88, H 4.16. Gefunden: C 56.33, H 4.38.

7.2.50 $[(\text{Ar}^*\text{SnO}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]_2$ (**50**)

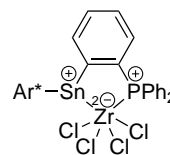
Es wird **27** (25.0 mg, 13.5 μmol , 1.0 Äq.) in Benzol (0.30 mL) und *o*-Difluorbenzol (0.10 mL) gelöst und in ein *J. Young* NMR-Rohr überführt. Über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus wird die Argonatmosphäre entfernt und durch Lachgas (1 atm) ersetzt. Die rote Lösung verfärbt sich sofort zu einem Hellorange. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Öl mit *n*-Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Der resultierende Feststoff wird mit *n*-Pentan (1 \times 1.00 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Einzelne, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete, Einkristalle von **50** können bei Raumtemperatur durch Überschichten einer konzentrierten *o*-Difluorbenzollösung mit *n*-Pentan erhalten werden. Aufgrund der wenigen Kristalle wurde keine Ausbeute bestimmt sowie durch die hinzukommende schwere Löslichkeit keine NMR-Charakterisierung durchgeführt.



Elementaranalyse berechnet für $[(\text{Ar}^*\text{SnO}(\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PPh}_2)\text{Sb})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]_2 \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)$ ($\text{C}_{196}\text{H}_{166}\text{B}_2\text{F}_{56}\text{P}_2\text{Sb}_2\text{Sn}_2$) [%]: C 56.29, H 4.00. Gefunden: C 56.15, H 4.24.

7.2.51 Ar*Sn[(C₆H₄)PPh₂]ZrCl₄ (51)

I (100 mg, 116 μmol, 1.0 Äq.) wird in Benzol (3.00 mL) gelöst und zu einer Suspension aus Zirkoniumtetrachlorid (27.0 mg, 116 μmol, 1.0 Äq.) in Benzol (3.00 mL) gegeben. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch anschließend filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff mit *n*-Pentan (3 × 1.00 mL) gewaschen. Der Feststoff wird unter vermindertem Druck getrocknet und 87.4 mg (79.8 μmol, 69 %) von **51** als gelber Feststoff erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten *n*-Pentanlösung bei Raumtemperatur erhalten werden.



¹H-NMR [Benzol-d₆, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.85 – 7.79 (m, 1H, C₆H₄), 7.47 – 7.42 (m, 2H, *m*-C₆H₃), 7.37 – 7.26 (m, 7H, *m*-C₆H₂ + *p*-C₆H₃ + C₆H₅), 7.04 – 6.98 (m, 1H, C₆H₄), 6.95 – 6.85 (m, 9H, *m*-C₆H₂ + C₆H₄ + C₆H₅), 6.83 – 6.77 (m, 1H, C₆H₄), 3.30 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 3.15 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.66 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.75 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.24 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 1.11 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.10 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.02 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz), 0.62 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz).

¹³C{¹H}-NMR [Benzol-d₆, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 168.1 (d, 1-C₆H₄, J_{31P-13C} = 44.0 Hz), 161.3 (d, *i*-C₆H₃, J_{31P-13C} = 9.8 Hz), 150.5 (s, *p*-C₆H₂), 148.2 (s, *o*-C₆H₂), 146.7 (s, *o*-C₆H₂), 146.0 (s, *o*-C₆H₃), 139.2 (d, 6-C₆H₄, J_{31P-13C} = 38.5 Hz), 137.5 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 17.3 Hz), 136.4 (br. s, C₆H₄), 134.9 (s, *i*-C₆H₂), 133.5 (d, C₆H₅, J_{31P-13C} = 10.2 Hz), 132.7 (d, *i*-C₆H₅, ¹J_{31P-13C} = 27.9 Hz), 130.4 (br. s, ArC), 130.3 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 4.7 Hz), 130.2 (s, *m*-C₆H₃), 129.7 (br. s, C₆H₅), 128.2 – 127.9 (m, ArC), 122.4 (s, *m*-C₆H₂), 121.5 (s, *m*-C₆H₂), 34.3 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 31.2 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 30.8 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 27.4 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 25.7 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 24.1 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 23.2 (s, *p*-CH(CH₃)₂), 22.9 (s, *o*-CH(CH₃)₂), 22.6 (s, *o*-CH(CH₃)₂).

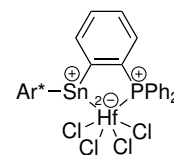
³¹P{¹H}-NMR [Benzol-d₆, 161.97 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 19.4 (s + Satelliten, ²J_{119Sn-31P} = 128 Hz).

¹¹⁹Sn-NMR [Benzol-d₆, 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 557 (d, ²J_{119Sn-31P} = 131 Hz).

Elementaranalyse berechnet für Ar*Sn[(C₆H₄)PPh₂]ZrCl₄ (C₅₄H₆₃Cl₄PSnZr) [%]: C 59.24, H 5.80. Gefunden: C 59.07, H 5.51.

7.2.52 $\text{Ar}^*\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{HfCl}_4$ (**52**)

I (150 mg, 174 μmol , 1.0 Äq.) wird in Benzol (3.00 mL) gelöst und zu einer Suspension aus Hafniumtetrachlorid (55.8 mg, 174 μmol , 1.0 Äq.) in Benzol (3.00 mL) gegeben. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch anschließend filtriert. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff mit *n*-Pentan (3×1.00 mL) gewaschen. Der Feststoff wird unter vermindertem Druck getrocknet und 153 mg (129 μmol , 74 %) von **52** als gelber Feststoff erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer konzentrierten *n*-Pentanlösung bei -38 °C erhalten werden.



$^1\text{H-NMR}$ [Benzol- d_6 , 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.87 – 7.82 (m, 1H, C_6H_4), 7.49 – 7.43 (m, 2H, *m*- C_6H_3), 7.39 – 7.30 (m, 7H, *m*- C_6H_2 + *p*- C_6H_3 + C_6H_5), 7.04 – 7.01 (m, 1H, C_6H_4), 6.94 – 6.87 (m, 9H, *m*- C_6H_2 + C_6H_4 + C_6H_5), 6.83 – 6.79 (m, 1H, C_6H_4), 3.30 (sept, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 3.14 (sept, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 2.65 (sept, 2H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.76 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.23 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.11 (d, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.10 (d, 6H, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.01 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 0.62 (d, 6H, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz).

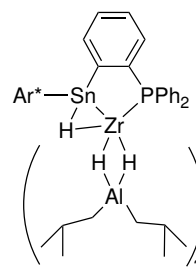
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 170.4 (d, 1- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 41.5$ Hz), 162.1 (d, *i*- C_6H_3 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.9$ Hz), 150.6 (s, *p*- C_6H_2), 148.1 (s, *o*- C_6H_2), 146.8 (s, *o*- C_6H_2), 145.9 (s, *o*- C_6H_3), 139.6 (d, 6- C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 39.7$ Hz), 137.8 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 16.7$ Hz), 136.2 (br. d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.2$ Hz), 134.7 (s, *i*- C_6H_2), 133.6 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.1$ Hz), 132.5 (d, *i*- C_6H_5 , $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 29.5$ Hz), 130.7 (br. d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.1$ Hz), 130.4 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 5.1$ Hz), 130.3 (s, *m*/*p*- C_6H_3), 129.8 (br. d, C_6H_5), 128.3 – 127.9 (m, ArC), 122.5 (s, *m*- C_6H_2), 121.5 (s, *m*- C_6H_2), 34.3 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.2 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.7 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.4 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.8 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.2 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.2 (s, *p*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.8 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.5 (s, *o*- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 161.97 MHz, 300.2 K]: δ (ppm) 20.0 (s + Satelliten, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 216$ Hz).

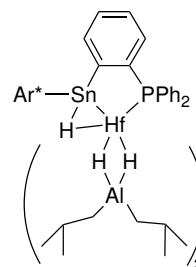
^{119}Sn -NMR [Benzol- d_6 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 703 (d, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 218$ Hz).

7.2.53 $\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu\text{-H})[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Zr}(\{\mu\text{-H}\}_2\text{Al}^i\text{Bu}_2)_3$ (53)

Es wird **51** (20.0 mg, 18.3 μmol , 1.0 Äq.) eingewogen und in *n*-Pentan suspendiert. Nachdem auf -38°C heruntergekühlt wurde, wird Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (73.1 μL , 1.0 M in *n*-Hexan, 4.0 Äq.) hinzugegeben und für zwei Tage bei -38°C gerührt. Die Reaktionslösung wird, nachdem sie sich von farblos über dunkelgrün-blau bis zu blau-violett verfärbt hat, filtriert und zur Kristallisation bei -38°C gelagert. Nach ungefähr vier Wochen können hellgelbe Kristalle von **53** erhalten werden, die sich bedingt für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Aufgrund der geringen Menge an Kristallen wurde keine Ausbeute bestimmt. Durch die hinzukommende Empfindlichkeit des Produktes wurde auch keine NMR-Charakterisierung durchgeführt. Die Synthese wurde, nachdem das entstandene Produkt **53** bekannt war, nicht nochmals mit sieben Äquivalenten Di-*iso*-butylaluminiumhydrid wiederholt.

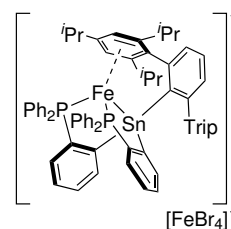

7.2.54 $\text{Ar}^*\text{Sn}(\mu\text{-H})[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{Hf}(\{\mu\text{-H}\}_2\text{Al}^i\text{Bu}_2)_3$ (54)

Es wird **52** (20.0 mg, 16.9 μmol , 1.0 Äq.) eingewogen und in *n*-Pentan suspendiert. Nachdem auf -38°C heruntergekühlt wurde, wird Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (67.7 μL , 1.0 M in *n*-Hexan, 4.0 Äq.) hinzugegeben und für zwei Tage bei -38°C gerührt. Die Reaktionslösung wird, nachdem sie sich von hellgelb über grün-blau bis zu dunkelrot verfärbt hat, filtriert und zur Kristallisation bei -38°C gelagert. Nach ungefähr fünf Wochen können hellgelbe Kristalle von **54** erhalten werden, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Aufgrund der geringen Menge an Kristallen wurde keine Ausbeute bestimmt. Durch die hinzukommende Empfindlichkeit des Produktes wurde auch keine NMR-Charakterisierung durchgeführt. Die Synthese wurde, nachdem das entstandene Produkt **54** bekannt war, nochmals mit sieben Äquivalenten Di-*iso*-butylaluminiumhydrid wiederholt. Es ist ein gleicher Reaktionsverlauf zu beobachten.

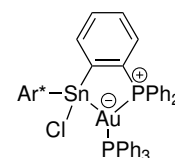


7.2.55 [Ar*Sn({C₆H₄)PPh₂)₂Fe][FeBr₄] (**55**)

I (20.0 mg, 23.2 μmol, 1.0 Äq.) wird in Tetrahydrofuran (0.40 mL) gelöst und auf Eisendibromid (FeBr₂, 5.11 mg, 23.2 μmol, 1.0 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine rot-braune Lösung entsteht. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende Öl mit *n*-Pentan coevaporiert. Das Rohprodukt wird in Diethylether gelöst und zur Kristallisation, durch langsames Evaporieren des Lösemittels, bei -38 °C gelagert. Es werden rote Kristalle von **55** erhalten, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen. Da nur einzelne Kristalle erhalten wurden, wurde keine Ausbeute bestimmt. Des Weiteren wurden aufgrund des bereits bekannten Strukturmotivs keine weiteren Analysemethoden zur vollständigen Charakterisierung durchgeführt.

7.2.56 Ar*SnCl[(C₆H₄)PPh₂]Au(PPh₃) (**56**)

I (53.0 mg, 61.5 μmol, 1.0 Äq.) und Chlorotriphenylphosphan-gold(I) (30.4 mg, 61.5 μmol, 1.0 Äq.) werden zusammen eingewogen und mit Benzol (1.00 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wird gelb und das Lösemittel wird nach einer Stunde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird in Tetrahydrofuran (0.50 mL) gelöst, mit *n*-Pentan (2.50 mL) überschichtet und zur Kristallisation bei -38 °C gelagert. Es werden 67.0 mg (49.4 μmol, 80 %) von **56** in Form von gelben Kristallen erhalten, welche sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen.



¹H-NMR [Tetrahydrofuran-d₈, 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.96 – 7.87 (m, 1H, C₆H₄), 7.46 – 7.40 (m, 8H, C₆H₅), 7.39 – 7.34 (m, 6H, *m*-/*p*-C₆H₃ + C₆H₄ + C₆H₅), 7.31 – 7.26 (m, 7H, C₆H₅), 7.22 – 7.17 (m, 6H, C₆H₄ + C₆H₅), 7.15 – 7.10 (m, 4H, *m*-/*p*-C₆H₃ + C₆H₄ + C₆H₅), 6.76 (m, 4H, *m*-C₆H₂), 3.27 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 2.94 (sept, 2H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 2.61 (sept, 2H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.12 (d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.07 (d, 6H, *p*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.05 – 0.95 (m, 18H, *o*-CH(CH₃)₂ + *p*-CH(CH₃)₂), 0.84 (br. d, 6H, *o*-CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 5.6 Hz).

¹³C{¹H}-NMR [Tetrahydrofuran-d₈, 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 172.3 (dd, 1-C₆H₄, J_{31P-13C} = 44.0 Hz, J_{31P-13C} = 16.7 Hz), 159.5 (dd, *i*-C₆H₃, J_{31P-13C} = 39.9 Hz, J_{31P-13C} = 7.7 Hz), 148.2 (s, *o*-C₆H₃), 147.3 (s, *p*-C₆H₂), 146.7 (s, *o*-C₆H₂), 146.3 (s, *o*-C₆H₂), 138.4 (d, *i*-C₆H₅, ¹J_{31P-13C} = 23.5 Hz), 138.2 (d, C₆H₄, J_{31P-13C} = 17.1 Hz), 138.2 (s, *i*-C₆H₂), 135.5 (dd, 6-C₆H₄, J_{31P-13C} = 43.9 Hz, J_{31P-13C} = 8.1 Hz), 135.2 (s,

m-/*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$), 133.9 (d, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 14.7$ Hz), 133.8 (d, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 17.2$ Hz), 133.3 (d, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 14.6$ Hz), 132.2 (d, *i*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 22.3$ Hz), 131.9 (d, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 13.9$ Hz), 130.3 (br. d, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 1.5$ Hz), 130.0 – 129.1 (m, ArC), 128.6 (d, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 8.5$ Hz), 128.5 (d, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.5$ Hz), 128.4 – 128.0 (m, ArC), 127.6 (d, ArC, $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 4.1$ Hz), 125.9 (s, *m*-/*p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$), 119.9 (s, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$), 119.7 (s, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$), 34.1 (s, *p*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 30.7 (s, *o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 30.5 (s, *o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 (s, *o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 (s, *o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 23.7 (s, *p*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (s, *p*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 23.3 (s, *o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 22.6 (s, *o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$).

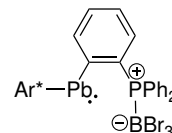
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Tetrahydrofuran- d_8 , 161.97 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 54.6 (AB-Spin-system + Satelliten, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1572$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 126$ Hz), 50.8 (AB-Spinsystem + Satelliten, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1171$ Hz, $^2J_{31\text{P}-31\text{P}} = 126$ Hz).

^{119}Sn -NMR [Tetrahydrofuran- d_8 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 397 (dd, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1569$ Hz, $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}} = 1199$ Hz).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{SnCl}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{AuPPh}_3$ ($\text{C}_{72}\text{H}_{78}\text{AuClP}_2\text{Sn}$) [%]: C 63.75, H 5.80. Gefunden: C 63.13, H 5.74.

7.2.57 $\text{Ar}^*\text{Pb}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BBr}_3$ (57)

VIII (100 mg, 105 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) wird in Benzol (1.00 mL) gelöst und zum Bortribromid-Dimethylsulfid-Addukt (32.9 mg, 105 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) gegeben. Die rote Lösung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. **57** wird als rotes Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Toluollösung durch Überschichten mit *n*-Pentan erhalten werden.



^1H -NMR [Toluol- d_8 , 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 9.77 – 9.71 (m, 1H, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$), 8.05 – 7.97 (m, 4H, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 7.90 – 7.83 (m, 1H, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$), 7.83 – 7.79 (m, 2H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$), 7.53 – 7.47 (m, 1H, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$), 7.41 – 7.36 (m, 1H, *p*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$), 7.15 (s, 4H, *m*- $\underline{\text{C}}_6\text{H}_2$), 7.06 – 6.98 (m, 3H, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$ + $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 6.90 – 6.83 (m, 4H, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$), 3.29 (sept, 4H, *o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 2.93 (sept, 2H, *p*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.40 (d, 12H, *p*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.18 (d, 12H, *o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 1.10 (br. d, 12H, *o*- $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz).

^{11}B -NMR [Toluol- d_8 , 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) –14.5 (d, $^1J_{31\text{P}-11\text{B}} = 145$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Toluol- d_8 , 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 272.9 (s, i - C_6H_3 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 41.2$ Hz), 255.9 (d, 1 - C_6H_4), 148.6 (s, p - C_6H_2), 147.6 (s, o - C_6H_2), 146.5 (s, o - C_6H_3), 143.8 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 18.9$ Hz), 138.6 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 14.1$ Hz), 137.6 (s, m - C_6H_3), 136.5 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 3.5$ Hz), 135.7 (s, i - C_6H_2), 135.3 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 7.7$ Hz), 133.0 (d, 6 - C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 76.9$ Hz), 132.3 (br. d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 2.5$ Hz), 129.2 (d, C_6H_5 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 10.2$ Hz), 126.4 (d, C_6H_4 , $J_{31\text{P}-13\text{C}} = 11.5$ Hz), 128.3 – 128.1 (m, ArC), 125.4 – 124.5 (überlagert durch Lösemittelsignal, i - C_6H_5), 125.0 (s, p - C_6H_3), 121.5 (s, m - C_6H_2), 34.8 (s, p -CH(CH $_3$) $_2$), 31.0 (s, o -CH(CH $_3$) $_2$), 26.7 (s, o -CH(CH $_3$) $_2$), 24.4 (s, p -CH(CH $_3$) $_2$), 23.9 (s, o -CH(CH $_3$) $_2$).

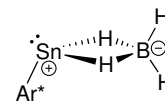
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Toluol- d_8 , 121.49 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) -1.4 (q, $^1J_{31\text{P}-11\text{B}} = 143$ Hz).

^{207}Pb -NMR [Toluol- d_8 , 62.79 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 5954 (br.).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ar}^*\text{Pb}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{BBr}_3$ ($\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{BPbPBr}_3$) [%]: C 54.01, H 5.29. Gefunden: C 53.66, H 5.39.

7.2.58 Ar^*SnBH_4 (**58**)

Es wird $[\text{Ar}^*\text{SnH}]_2$ (20.0 mg, 33.3 μmol , 1.0 Äq.) in Benzol (0.40 mL) gelöst und mit Boran-Tetrahydrofuran-Addukt (1 M in Tetrahydrofuran, 49.9 μL , 49.9 μmol , 1.5 Äq.) versetzt. Nachdem sich die zu Beginn blaue Reaktionslösung hellgelb verfärbt hat, wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit n -Pentan (1.00 mL) coevaporiert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können bei -38 °C durch Übersichten einer konzentrierten Toluollösung mit n -Pentan erhalten werden. Es werden 5.00 mg (8.13 μmol , 24 %) von **58** als blassgelbe Kristalle erhalten.



^1H -NMR [Toluol- d_8 , 300.13 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) BH_4 nicht gefunden, 7.34 (s, 3H, m - C_6H_3 + p - C_6H_3), 7.21 (s, 4H, m - C_6H_2), 3.15 (sept, 4H, o -CH(CH $_3$) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.81 (sept, 2H, p -CH(CH $_3$) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.42 (d, 12H, o -CH(CH $_3$) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.22 (d, 12H, p -CH(CH $_3$) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.13 (d, 12H, o -CH(CH $_3$) $_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz).

^{11}B -NMR [Toluol- d_8 , 160.46 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 17.4 (tt, $^1J_{11\text{B}-\text{H}} = 200$ Hz, $^1J_{11\text{B}-\text{H}} = 46.8$ Hz), -10.6 (br.), -30.6 (br.).

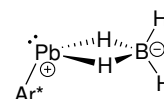
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Toluol- d_8 , 160.46 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 17.4 (s), -10.6 (br.), -30.7 (br.).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Toluol- d_8 , 75.47 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 173.4 (s, $i\text{-C}_6\text{H}_3$), 149.5 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_2$), 147.0 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 145.6 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_3$), 134.9 (s, $i\text{-C}_6\text{H}_2$), 129.8 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_3$), 127.6 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 121.5 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 34.4 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.7 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.2 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.5 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$).

^{119}Sn -NMR [Toluol- d_8 , 111.92 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 771 (br.).

7.2.59 Ar^*PbBH_4 (**59**)

Es wird $[\text{Ar}^*\text{PbH}]_2$ (20.0 mg, 29.0 μmol , 1.0 $\text{\AA}q.$) in Benzol (0.40 mL) gelöst und mit Boran-Tetrahydrofuran-Addukt (1 M in Tetrahydrofuran, 43.5 μL , 43.5 μmol , 1.5 $\text{\AA}q.$) versetzt. Nach zwei Stunden wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt mit n -Pentan (3×1.00 mL) coevaporiert und mit n -Pentan (2×1.00 mL) gewaschen. Es werden 14.4 mg (20.5 μmol , 71 %) von **59** erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können bei -38°C durch Übersichten einer konzentrierten Toluollösung mit n -Pentan erhalten werden. Ein ^{207}Pb -NMR-Signal konnte im entsprechenden NMR-Spektrum nicht gefunden werden.



^1H -NMR [Benzol- d_6 , 400.11 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 7.99 (s, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.36 (t, 1H, $p\text{-C}_6\text{H}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.20 (s, 4H, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 7.13 – 6.44 (br., 4H, BH_4), 3.17 (sept, 4H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.77 (sept, 2H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.37 (d, 12H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.19 (d, 12H, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.07 (d, 12H, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz).

^{11}B -NMR [Benzol- d_6 , 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 18.4 (m), -2.8 (br.), -20.9 (br.), -30.1 (br.).

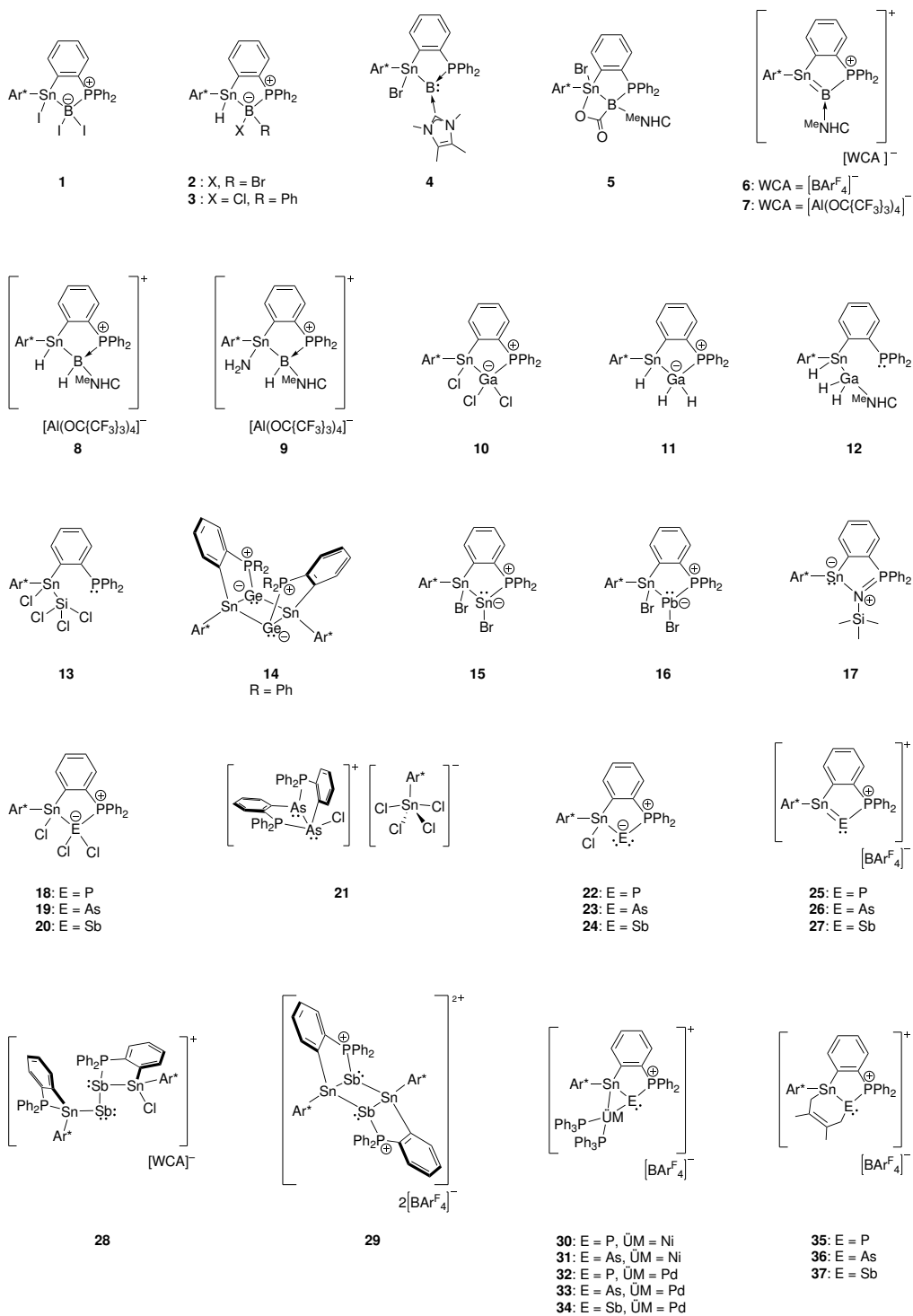
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 96.29 MHz, 298.0 K]: δ (ppm) 19.5-17.2 (m), -2.2 (br.), -20.6 (br.), -30.2 (br.).

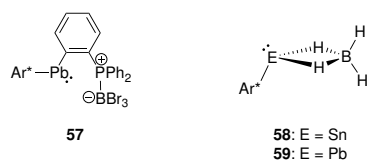
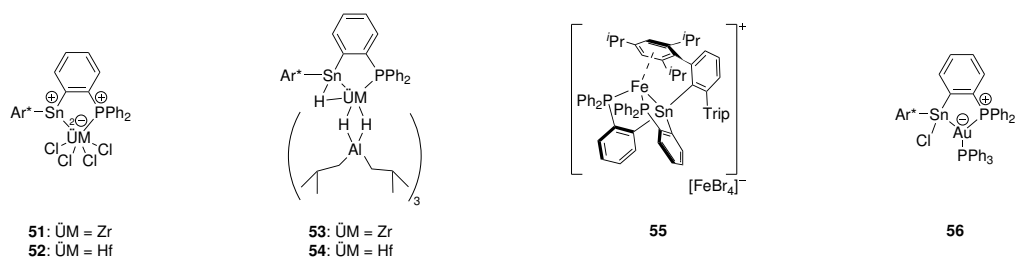
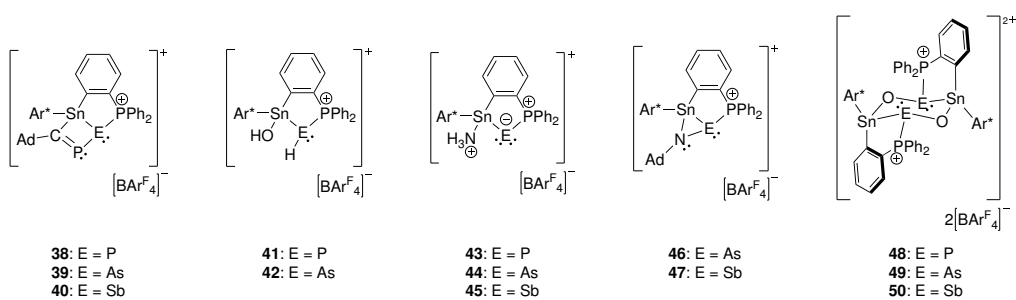
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR [Benzol- d_6 , 100.61 MHz, 299.2 K]: δ (ppm) 271.6 (s, $i\text{-C}_6\text{H}_3$), 149.4 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_2$), 147.1 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_2$), 146.8 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_3$), 137.5 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_3$), 135.1 (s, $i\text{-C}_6\text{H}_2$), 125.8 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 121.5 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_2$), 34.4 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.6 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.2 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 (s, $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.8 (s, $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$).

8 Anhang

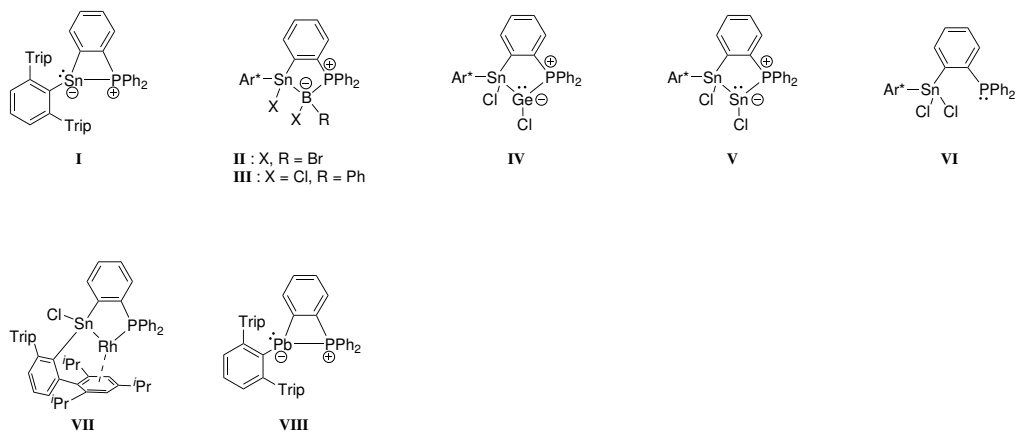
8.1 Verzeichnisse

8.1.1 Moleküle





Bereits bekannte Verbindungen, die in der Arbeit verwendet wurden oder entstanden sind^[8, 5, 103, 104, 133, 196, 197]



8.1.2 Abkürzungen

Ad	Adamantyl
[Al(OC{CF₃})₃)₄]⁻	Tetrakis(nonafluor- <i>tert</i> -butoxyaluminat)
Ar	Aryl
Ar'	2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl
Ar*	2,6-Bis-(2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl)phenyl
Äq	Äquivalent(e)
[BAr₄^F]⁻	Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat
BJ	BECKE-JOHNSON
Bn(K)	Benzyl(kalium)
br.	breit (NMR-Multiplizität)
Bu	Butyl
cat	Catechol
CGMT	CHARTER-GODDARD-MALRIEU-TRINQUIER
COD	Cyclooctadien (1,5-Cyclooctadien)
COSY	Correlation Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett (NMR-Multiplizität)
D	Donor
DCD	DEWAR-CHATT-DUNCANSON
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAL-H	Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
E	Element
EN	Elektronegativität
Et	Ethyl
Et₂O	Diethylether
ex.	Überschuss (engl. excess)
FLP	Frustriertes LEWIS Paar
HALA	Heavy Atom (on the) Light Atom
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>i</i>	<i>ipso</i>
^{<i>i</i>}Pr	<i>iso</i> -Propyl
^{<i>i</i>}PrNHC	1,3-Di- <i>iso</i> -propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
IPrNHC	1,3-Bis-(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazol-2-yliden
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
L	Ligand oder Lösemittelmolekül

LDA	Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamid
LP	Freies Elektronenpaar (engl. lone pair)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multipllett (NMR-Multiplizität)
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	(Alkali-)metall
Me	Methyl
MeLi	Methylolithium
MeNHC	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)
Mg(I)-Salz	Magnesium(I)-Salz = $[(^{\text{Mes}}\text{NacNac})\text{Mg}]_2 = [(\text{HC}\{\text{MeCNMe}\}_2)\text{Mg}]_2$
NaHMDS	Natriumhexamethyldisilazan (Natriumbis(trimethylsilyl)-amid)
NBO	Natürliche Bindungsorbitale
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NLMO	Natural Localized Molecular Orbitals
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Nu⁻	Nukleophil
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>o</i>-DFB	<i>ortho</i> -Difluorbenzol; 1,2-Difluorbenzol
<i>p</i>	<i>para</i>
PES	Potential Energy Surface
Ph	Phenyl
q	Quartett (NMR-Multiplizität)
R	Organischer Rest
RⁿNacNac	$\text{HC}[\text{C}(\text{CH}_3)\text{NR}]_2 = \beta$ -Diketiminat; 1,3-Diketiminat
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR-Multiplizität)
S	Singulett-Zustand
sept	Septett (NMR-Multiplizität)
SPS	Solvent Purification System
t	Triplett (NMR-Multiplizität)
T	Triplett-Zustand
Tbb	4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)phenyl
^tBu	<i>tert</i> -Butyl
^tBuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Trip	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl
UDEFT	Uniform Driven Equilibrium Fourier Transform
ÜM	Übergangsmetall
WCA	Schwach koordinierendes Anion (engl. weakly coordinating anion)

8.1.3 Variablen, Konstanten, Symbole

c	Zentrum/Zentren
d	Bindungslänge
D	Bindungsenergie
e	Elektron(en)
E	Energie
h	PLANCKsches Wirkungsquantum ($= 6.626 \cdot 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$) ^[452]
I	Kernspin
J	Kopplungskonstante
M	Molarität
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
δ^+/δ^-	Partiellladung
Δ	Differenz oder Temperaturerhöhung
μ	Magnetisches Moment
ν	Frequenz
θ	Winkel
Σ	Summe
*	Radioaktivität oder Rieke Metall

8.1.4 Präfixe

p	Piko (10^{-12})
μ	Mikro (10^{-6})
m	Milli (10^{-3})
M	Mega (10^6)

8.1.5 Einheiten

atm	Atmosphärendruck ≈ 1 bar
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) ^[8]
d	Tag(e) (engl. day(s))
g	Gramm
h	Stunde(n) (engl. hour(s))
Hz	Hertz ($= \frac{1}{\text{s}}$)
K	Temperatur in Kelvin
L	Liter
m	Meter
mol	Mol ($1 \text{ mol} = 6.022136 \cdot 10^{23}$) ^[8]
ppm	parts per million
s	Sekunde(n)
w	Woche (engl. week)
°	Grad
°C	Temperatur in Grad Celcius

8.2 Kristallographie

Die Strukturparameter und kristallographischen Daten der erhaltenen Kristallstrukturen sind in den folgenden Tabellen aufgelistet. Die Daten erhaltener Konnektivitäten sind hierbei nicht berücksichtigt. Zusätzlich kristallisierte Lösemittelmoleküle, welche aufgrund starker Fehlordnung mittels PLATON/SQUEEZE^[208, 209] entfernt wurden, sind als [+ solvent] gekennzeichnet.

Verbindung	1	2	3	4
Empirische Formel	C ₅₄ H ₆₃ BI ₃ PSn · (C ₇ H ₈)	C ₅₄ H ₆₄ BBr ₂ PSn	2 (C ₆₀ H ₆₉ BCl ₂ PSn) · (C ₇ H ₈) [+ solvent]	C ₆₁ H ₇₅ BBrN ₂ PSn
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1345.37	1033.34	2064.32	1076.62
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ 1/ <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ 1/ <i>n</i>
Z	4	4	1	4
a [Å]	18.5470(5)	12.8287(3)	13.2019(3)	17.8271(4)
b [Å]	11.6108(3)	19.3292(4)	16.4430(4)	15.0638(4)
c [Å]	26.6105(8)	20.7399(5)	16.8984(4)	20.8394(5)
α [°]	90	79.5430(10)	63.6040(10)	90
β [°]	94.4650(10)	89.4700(10)	71.4670(10)	96.0860(10)
γ [°]	90	81.3120(10)	73.7360(10)	90
V [Å ³]	5713.1(3)	4998.5(2)	3073.58(13)	5564.8(2)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.564	1.373	1.115	1.285
μ [mm ⁻¹]	2.133	2.176	0.519	1.245
F(000)	2664	2112	1082	2240
Kristallgröße [mm]	0.210×0.190×0.160	0.432×0.193×0.102	0.230×0.200×0.180	0.199×0.119×0.104
Thetabereich [°]	2.782 – 27.897	2.216 – 28.281	2.632 – 27.888	2.386 – 33.287
Indexbereich	-24 ≤ h ≤ 24 -15 ≤ k ≤ 15 -30 ≤ l ≤ 35	-17 ≤ h ≤ 17 -25 ≤ k ≤ 25 -27 ≤ l ≤ 27	-17 ≤ h ≤ 17 -21 ≤ k ≤ 21 -22 ≤ l ≤ 21	-27 ≤ h ≤ 27 -23 ≤ k ≤ 23 -32 ≤ l ≤ 32
Gesammelte Reflexe	82582	96763	81316	130814
Unabhängige Reflexe	13610	24388	14582	21225
R _{int}	0.0304	0.0537	0.0543	0.0869
Vollständigkeit	99.8	99.0	99.7	99.7
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.6257, 0.7456	0.6268, 0.7463	0.7080, 0.7456	0.6956, 0.7466
Parameter/Restraints	617/0	1111/2	657/122	620/0
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0192, 0.0432	0.0296, 0.0628	0.0408, 0.1008	0.0395, 0.0680
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0222, 0.0446	0.0458, 0.0685	0.0616, 0.1105	0.0761, 0.0775
GooF bezogen auf F ²	1056	1004	0.982	1.008
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	0.875, -0.586	0.794, -0.772	0.653, -0.896	0.601, -0.548
CCDC		2252878	2252877	2252884

8 Anhang

Verbindung	5	6	7	9
Empirische Formel	C ₆₂ H ₇₅ BBrN ₂ O ₂ PSn · 5 (C ₄ H ₈ O)	C ₆₁ H ₇₅ BN ₂ PSn, C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ · (C ₆ H ₄ F ₂) [+ solvent]	C ₆₁ H ₇₅ BN ₂ PSn, C ₁₆ AlF ₃₆ O ₄ [+ solvent]	C ₆₁ H ₇₅ BN ₃ PSn, C ₁₆ AlF ₃₆ O ₄
M [$\frac{g}{mol}$]	1480.13	1974.01	1963.86	1980.89
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	155(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ 1/ <i>c</i>	<i>P</i> ₂ 1	<i>P</i> ₂ 1/ <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	4	2	4	2
a [Å]	15.0993(3)	14.7189(3)	19.5822(5)	12.6200(2)
b [Å]	32.8211(7)	16.2329(4)	20.4689(6)	15.8047(3)
c [Å]	15.4350(4)	23.0053(5)	22.7786(6)	23.6409(4)
α [°]	90	90	90	75.0720(10)
β [°]	93.5150(10)	95.1090(10)	103.273(2)	75.4590(10)
γ [°]	90	90	90	78.3250(10)
V [Å ³]	7634.8(3)	5474.8(2)	8886.4(4)	4362.18(13)
D _{berechnet} [$\frac{g}{cm^3}$]	1.288	1.197	1.468	1.511
μ [mm ⁻¹]	0.933	0.333	0.437	0.455
F(000)	3124	2016	3960	2000
Kristallgröße [mm]	0.350×0.260×0.250	0.220×0.210×0.100	0.301×0.193×0.158	0.250×0.240×0.220
Thetabereich [°]	1.835 – 27.865	2.895 – 25.350	1.851 – 29.130	1.453 – 28.068
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19 -43 ≤ k ≤ 43 -20 ≤ l ≤ 20	-17 ≤ h ≤ 17 -19 ≤ k ≤ 19 -27 ≤ l ≤ 27	-26 ≤ h ≤ 26 -27 ≤ k ≤ 28 -31 ≤ l ≤ 30	-16 ≤ h ≤ 16 -20 ≤ k ≤ 20 -31 ≤ l ≤ 31
Gesammelte Reflexe	204628	57669	224160	195394
Unabhängige Reflexe	18092	19632	23851	21050
R _{int}	0.0411	0.0726	0.0692	0.0334
Vollständigkeit	99.7	99.6	99.6	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.6655, 0.7456	0.6886, 0.7455	0.7064, 0.7463	0.7241, 0.7456
Parameter/Restraints	907/12	1197/1	1138/0	1536/6229
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0523, 0.1133	0.0531, 0.1229	0.0397, 0.1051	0.0426, 0.1092
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0612, 0.1168	0.0733, 0.1329	0.0573, 0.1161	0.0490, 0.1146
Goof bezogen auf F ²	1.245	1.032	1.021	1.026
$\Delta\rho_{max,min}$ [e·Å ⁻³]	1.519, -1.519	0.522, -0.423	0.809, -0.683	0.955, -0.935
CCDC		2252880	2252883	2252881

Verbindung	10	11	12	14
Empirische Formel	C ₅₄ H ₆₃ Cl ₃ GaPSn	C ₅₄ H ₆₆ GaPSn · 0.5 (C ₆ H ₁₄)	C ₆₁ H ₇₈ GaN ₂ PSn · (C ₇ H ₈) [+ solvent]	C ₁₀₈ H ₁₂₆ Ge ₂ P ₂ Sn ₂ [+ solvent]
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1037.77	977.55	1150.79	1868.67
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	orthorhomisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ 1/ <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>
Z	4	8	4	12
a [Å]	12.4346(2)	15.1222(5)	15.4298(2)	20.1129(6)
b [Å]	19.9985(3)	17.2662(5)	16.4968(2)	52.1376(18)
c [Å]	21.0223(3)	39.5625(13)	27.6919(4)	32.9115(11)
α [°]	90	90	89.5330(10)	90
β [°]	107.0530(10)	90	82.6520(10)	97.148(2)
γ [°]	90	90	69.3360(10)	90
V [Å ³]	4997.84(13)	10329.9(6)	6535.93(16)	34244.0(19)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.379	1.257	1.169	1.087
μ [mm ⁻¹]	1.266	1.070	0.856	1.020
F(000)	2136	4088	2416	11616
Kristallgröße [mm]	0.210×0.190×0.170	0.230×0.220×0.170	0.202×0.143×0.130	0.202×0.143×0.130
Thetabereich [°]	2.662 – 26.389	2.906 – 28.401	1.668 – 27.486	0.999 – 27.894
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15 -24 ≤ k ≤ 24 -25 ≤ l ≤ 26	-20 ≤ h ≤ 20 -23 ≤ k ≤ 21 -52 ≤ l ≤ 52	-20 ≤ h ≤ 20 -21 ≤ k ≤ 20 -35 ≤ l ≤ 34	-26 ≤ h ≤ 26 -68 ≤ k ≤ 68 -43 ≤ l ≤ 43
Gesammelte Reflexe	38286	89268	105883	371717
Unabhängige Reflexe	10161	12946	29385	40738
R _{int}	0.0606	0.0396	0.0601	0.0917
Vollständigkeit	99.3	99.8	99.3	99.7
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.6752, 0.7454	0.6969, 0.7457	0.7053, 0.7456	0.6777, 0.7456
Parameter/Restraints	553/0	566/0	1379/85	1576/0
R ₁ , ω R ₂ [I > 2 σ (I)]	0.0488, 0.1003	0.0304, 0.0664	0.0464, 0.1067	0.0484, 0.1168
R ₁ , ω R ₂ (alle Daten)	0.0827, 0.1124	0.0413, 0.0710	0.0757, 0.1178	0.0866, 0.1362
Goof bezogen auf F ²	1.022	1.043	1.041	1.018
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	3518, -1.726	0.968, -0.662	1.283, -1.121	3.340, -1.905
CCDC				

8 Anhang

Verbindung	15	16	17	20
Empirische Formel	C ₅₄ H ₆₃ Br ₂ PSn ₂ · 2(C ₇ H ₈)	C ₅₄ H ₆₃ Br ₂ PPbSn · 2(C ₇ H ₈)	C ₅₇ H ₇₂ NPSiSn [+ solvent]	C ₅₄ H ₆₃ Cl ₃ PSbSn [+ solvent]
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1324.51	1413.00	948.93	1089.84
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	orthorhomisch	orthorhomisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> ₂ 1	<i>Pna</i> ₂ 1	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Z	4	4	2	8
a [Å]	29.1060(3)	29.0698(7)	12.1726(3)	44.8225(9)
b [Å]	19.8237(2)	19.8664(5)	13.0923(4)	10.0397(2)
c [Å]	10.66830(10)	10.6748(3)	19.0639(5)	23.9274(5)
α [°]	90	90	92.982(2)	90
β [°]	90	90	102.288(2)	94.3340(10)
γ [°]	90	90	105.779(2)	90
V [Å ³]	6155.49(11)	6164.8(3)	2837.12(14)	10736.6(4)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.429	1.169	1.111	1.348
μ [mm ⁻¹]	2.174	0.856	0.532	1.180
F(000)	2688	2416	1000	4432
Kristallgröße [mm]	0.328×0.188×0.151	0.202×0.143×0.130	0.250×0.230×0.210	0.184×0.161×0.137
Thetabereich [°]	3.389 – 30.514	1.668 – 27.486	3.113 – 29.187	2.234 – 27.165
Indexbereich	-41 ≤ h ≤ 34 -28 ≤ k ≤ 24 -15 ≤ l ≤ 14	-20 ≤ h ≤ 20 -21 ≤ k ≤ 20 -35 ≤ l ≤ 34	-16 ≤ h ≤ 16 -17 ≤ k ≤ 17 -26 ≤ l ≤ 26	-56 ≤ h ≤ 55 -12 ≤ k ≤ 10 -30 ≤ l ≤ 30
Gesammelte Reflexe	60443	105883	74753	61234
Unabhängige Reflexe	17169	29385	15199	11755
R _{int}	0.0465	0.0601	0.0545	0.0814
Vollständigkeit	99.6	99.3	99.7	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.6594, 0.7461	0.7053, 0.7456	0.6923, 0.7458	0.6053, 0.7455
Parameter/Restraints	687/1	1379/85	583/69	535/0
R ₁ , ω R ₂ [I > 2 σ (I)]	0.0348, 0.0528	0.0464, 0.1067	0.0355, 0.0867	0.0486, 0.1065
R ₁ , ω R ₂ (alle Daten)	0.0498, 0.0560	0.0757, 0.1178	0.0475, 0.0913	0.0853, 0.1216
Goof bezogen auf F ²	0.989	1.041	1.038	1.010
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	1.112, -0.805	1.283, -1.121	1.216, -0.632	1.139, -0.950
CCDC				2248180

Verbindung	21	22	24	25
Empirische Formel	C ₃₆ H ₄₉ Cl ₄ Sn, C ₃₆ H ₂₈ As ₂ P ₂ , 2 (C ₇ H ₈), Cl	C ₅₄ H ₆₃ ClP ₂ Sn · (C ₅ H ₁₂)	C ₅₄ H ₆₃ ClPSbSn · (C ₅ H ₁₂)	2 (C ₅₄ H ₆₃ P ₂ Sn), 2 (C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄) · (C ₅ H ₁₂)
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1634.34	1000.27	1091.05	3583.99
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	4	4	2	1
a [Å]	14.1717(3)	13.9307(6)	12.4793(2)	12.8547(2)
b [Å]	14.3034(3)	20.2857(9)	12.9599(2)	18.2594(3)
c [Å]	21.8133(5)	22.2528(10)	18.9449(3)	19.7835(4)
α [°]	96.7900(10)	63.926(2)	81.8380(10)	113.8620(10)
β [°]	95.3300(10)	72.670(2)	89.1370(10)	98.8330(10)
γ [°]	113.2020(10)	84.993(2)	62.9480(10)	93.0100(10)
V [Å ³]	3988.11(15)	5385.1(4)	2696.85(8)	4162.38(13)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.361	1.234	1.344	1.430
μ [mm ⁻¹]	1.394	0.619	1.079	0.444
F(000)	1680	2104	1124	1826
Kristallgröße [mm]	0.482×0.377×0.276	0.260×0.220×0.200	0.250×0.220×0.200	0.240×0.220×0.200
Thetabereich [°]	2.984 – 29.992	1.162 – 27.904	3.004 – 28.082	2.325 – 29.045
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19 -20 ≤ k ≤ 20 -30 ≤ l ≤ 30	-16 ≤ h ≤ 18 -26 ≤ k ≤ 26 -29 ≤ l ≤ 28	-14 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 17 -25 ≤ l ≤ 25	-17 ≤ h ≤ 17 -24 ≤ k ≤ 24 -27 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	179248	121767	41410	140176
Unabhängige Reflexe	23042	25597	12617	22080
R _{int}	0.0297	0.0328	0.0341	0.0437
Vollständigkeit	99.8	99.7	98.4	99.8
Absorptionskorrektur	numerisch	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.7403, 0.8488	0.6974, 0.7456	0.6866, 0.7456	0.7137, 0.7458
Parameter/Restraints	943/321	1163/0	610/0	1115/243
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0267, 0.0647	0.0294, 0.0680	0.0316, 0.0649	0.0339, 0.0836
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0321, 0.0674	0.0403, 0.0732	0.0477, 0.0700	0.0409, 0.0876
Goof bezogen auf F ²	1.025	1.001	1.023	1.028
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	2575, -0.708	0.883, -0.525	1.398, -0.612	1.444, -0.691
CCDC		2248193	2248181	2248186

8 Anhang

Verbindung	26	27	29	30
Empirische Formel	$C_{54}H_{63}AsPSn,$ $C_{32}H_{12}BF_{24}$ $\cdot (C_6H_4F_2)$	$C_{54}H_{63}PSbSn,$ $C_{32}H_{12}BF_{24}$	$C_{108}H_{126}P_2Sb_2Sn_2,$ $2(C_{32}H_{12}BF_{24})$ [+ solvent]	$C_{90}H_{93}P_4NiSn,$ $C_{32}H_{12}BF_{24}$ $\cdot 2(C_6H_4F_2)$ [+ solvent]
M [$\frac{g}{mol}$]	1913.91	1846.71	3693.42	2567.34
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	2	1	2
a [Å]	13.0520(2)	12.7849(2)	15.9626(4)	13.2437(4)
b [Å]	17.9391(3)	16.6222(3)	17.8836(4)	21.2210(5)
c [Å]	18.8504(3)	21.2151(4)	18.1916(4)	21.9588(6)
α [°]	91.2600(10)	111.1510(10)	88.8440(10)	98.159(2)
β [°]	100.1170(10)	95.3120(10)	70.7430(10)	90.089(2)
γ [°]	94.9100(10)	97.7020(10)	67.4540(10)	100.058(2)
V [Å ³]	4326.00(12)	4118.10(13)	4494.11(18)	6012.9(3)
D _{berechnet} [$\frac{g}{cm^3}$]	1.469	1.489	1.365	1.418
μ [mm ⁻¹]	0.795	0.749	0.686	0.512
F(000)	1936	1856	1856	2624
Kristallgröße [mm]	0.243×0.208×0.148	0.270×0.250×0.230	0.250×0.220×0.210	0.240×0.210×0.170
Thetabereich [°]	2.965 – 28.700	2.672 – 27.888	2.519 – 27.215	1.989 – 27.211
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17 -24 ≤ k ≤ 24 -25 ≤ l ≤ 25	-16 ≤ h ≤ 16 -21 ≤ k ≤ 21 -27 ≤ l ≤ 27	-20 ≤ h ≤ 20 -22 ≤ k ≤ 22 -23 ≤ l ≤ 23	-15 ≤ h ≤ 17 -27 ≤ k ≤ 27 -28 ≤ l ≤ 28
Gesammelte Reflexe	82198	101260	88323	70426
Unabhängige Reflexe	22169	19521	19823	26317
R _{int}	0.0351	0.0482	0.0502	0.0715
Vollständigkeit	99.6	99.6	99.7	99.2
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.7045, 0.7458	0.7132, 0.7456	0.7109, 0.7455	0.6829, 0.7455
Parameter/Restraints	1361/1077	1071/360	1132/486	1633/361
R ₁ , ωR_2 [I > 2σ(I)]	0.0397, 0.0826	0.0411, 0.0884	0.0408, 0.1043	0.0590, 0.1365
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0648, 0.0916	0.0656, 0.0984	0.0628, 0.1153	0.1063, 0.1592
Goof bezogen auf F ²	1.014	1.012	1.024	1.026
$\Delta\rho_{max,min}$ [e·Å ⁻³]	1.465, -0.898	1.914, -1.574	1.417, -0.540	0.991, -0.598
CCDC	2248182	2248184	2250312	2248187

Verbindung	31	32	33	34
Empirische Formel	C ₉₀ H ₉₃ AsNiP ₃ Sn, C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ · 2.5 (C ₆ H ₄ F ₂)	C ₉₀ H ₉₃ P ₄ PdSn, C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ · 1.611 (C ₆ H ₄ F ₂) · 0.389 (C ₅ H ₁₂) [+ solvent]	C ₉₀ H ₉₃ P ₃ PdAsSn, C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ · 2.5 (C ₆ H ₄ F ₂)	C ₉₀ H ₉₃ P ₃ PdSbSn, C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ · 2.5 (C ₆ H ₄ F ₂)
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	2668.33	2598.73	2716.05	2762.89
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	2	2	2
a [Å]	13.3212(3)	13.3656(5)	13.3121(4)	13.40(4)
b [Å]	21.1955(4)	21.2664(8)	21.2052(6)	21.5(3)
c [Å]	21.9155(4)	21.9050(8)	21.8778(7)	21.94(7)
α [°]	97.9810(10)	97.509(2)	97.691(2)	97.4(4)
β [°]	90.4740(10)	90.996(2)	90.742(2)	91.10(6)
γ [°]	100.2970(10)	100.838(2)	100.637(2)	100.7(3)
V [Å ³]	6025.7(2)	6057.1(4)	6010.6(3)	6163(78)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.471	1.425	1.501	1.489
μ [mm ⁻¹]	0.773	0.298	0.768	0.697
F(000)	2718	2648	2754	1.489
Kristallgröße [mm]	0.310×0.260×0.220	0.363×0.252×0.135	0.262×0.190×0.071	0.270×0.240×0.200
Thetabereich [°]	2.587 – 27.941	2.996 – 28.001	2.578 – 27.266	2.484 – 26.235
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17 -27 ≤ k ≤ 27 -28 ≤ l ≤ 28	-17 ≤ h ≤ 17 -28 ≤ k ≤ 28 -28 ≤ l ≤ 28	-17 ≤ h ≤ 16 -27 ≤ k ≤ 27 -28 ≤ l ≤ 28	-16 ≤ h ≤ 16 -26 ≤ k ≤ 26 -27 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	87437	270513	103776	84311
Unabhängige Reflexe	28201	28977	26256	24116
R _{int}	0.0538	0.0535	0.0793	0.0584
Vollständigkeit	98.4	99.7	99.0	99.5
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerisch	numerisch	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.6935, 0.7456	0.8781, 0.9307	0.8908, 0.9730	0.6640, 0.7453
Parameter/Restraints	1685/432	1590/168	1575/708	1552/398
R ₁ , ωR_2 [I > 2σ(I)]	0.0452, 0.1168	0.0318, 0.0778	0.0563, 0.1274	0.0592, 0.1454
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0588, 0.1258	0.0392, 0.0825	0.1025, 0.1473	0.0949, 0.1654
GooF bezogen auf F ²	1.028	1.018	1.026	1.017
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	1291, -0.745	0.877, -0.910	1.188, -0.902	1.424, -2.873
CCDC		2248189	2248195	2248185

8 Anhang

Verbindung	35	36	37	38
Empirische Formel	C ₆₀ H ₇₃ P ₂ Sn, C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ · (C ₇ H ₈)	C ₆₀ H ₇₃ AsP ₂ Sn, C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ · (C ₇ H ₈)	C ₆₀ H ₇₃ PSbSn, C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ · (C ₇ H ₈)	C ₆₅ H ₇₇ P ₃ Sn, C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ · (C ₇ H ₈) [+ solvent]
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1930.19	1973.11	2020.95	2025.25
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ 1/ <i>c</i>	<i>P</i> ₂ 1/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	4	4	8	2
a [Å]	12.8727(6)	12.8551(4)	48.9233(7)	16.6970(5)
b [Å]	16.3390(7)	16.3536(5)	18.7878(3)	18.1561(5)
c [Å]	43.674(2)	43.7765(12)	21.6604(3)	21.1440(6)
α [°]	90	90	90	66.6540(10)
β [°]	97.620(2)	97.714(2)	110.5500(10)	71.1440(10)
γ [°]	90	90	90	65.5710(10)
V [Å ³]	9104.7(7)	9119.7(5)	18642.5(5)	5260.0(3)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.408	1.437	1.440	1.279
μ [mm ⁻¹]	0.412	0.753	0.669	0.374
F(000)	3952	4020	8192	2074
Kristallgröße [mm]	0.260×0.240×0.200	0.260×0.240×0.220	0.280×0.270×0.250	0.250×0.220×0.210
Thetabereich [°]	1.332 – 27.558	1.813 – 33.142	2.008 – 27.915	1.404 – 29.381
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16 -21 ≤ k ≤ 21 -56 ≤ l ≤ 54	-18 ≤ h ≤ 18 -23 ≤ k ≤ 23 -62 ≤ l ≤ 62	-64 ≤ h ≤ 64 -24 ≤ k ≤ 23 -28 ≤ l ≤ 28	-22 ≤ h ≤ 23 -24 ≤ k ≤ 24 -29 ≤ l ≤ 29
Gesammelte Reflexe	246550	279984	151241	210485
Unabhängige Reflexe	20960	28041	21912	28500
R _{int}	0.0466	0.0507	0.0446	0.0362
Vollständigkeit	99.7	99.6	99.3	99.7
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.7024, 0.7456	0.6973, 0.7461	0.7037, 0.7456	0.6955, 0.7458
Parameter/Restraints	1233/312	1216/360	1244/668	1404/1245
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0408, 0.0965	0.0377, 0.0810	0.0540, 0.1252	0.0450, 0.1174
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0436, 0.0965	0.0474, 0.0847	0.0909, 0.1442	0.0547, 0.1259
Goof bezogen auf F ²	1.175	1.104	1.025	1.038
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	0.698, -1.181	0.974, -0.892	1.642, -1.480	1.409, -1.740
CCDC	2248190	2248198	2248191	2248188

Verbindung	39	41	43	44
Empirische Formel	C ₆₅ H ₇₈ AsP ₂ Sn,	C ₅₄ H ₆₅ OP ₂ Sn,	C ₅₄ H ₆₆ P ₂ NSn,	C ₅₄ H ₆₆ AsNPSn,
	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ [+ solvent]	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄ · 4 (C ₆ H ₄ F ₂)	C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1978.07	1773.94	2229.32	1816.88
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	130(2)	296(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	2	2	2
a [Å]	16.7341(3)	13.0829(3)	13.3147(3)	13.0619(2)
b [Å]	18.2742(3)	18.0918(4)	18.5387(4)	17.3805(3)
c [Å]	21.1348(4)	18.9615(4)	21.6418(5)	19.1456(3)
α [°]	66.6080(10)	107.0080(10)	81.6020(10)	69.4900(10)
β [°]	71.1180(10)	104.1030(10)	75.9630(10)	86.6520(10)
γ [°]	65.4900(10)	91.4100(10)	82.2180(10)	88.9850(10)
V [Å ³]	5298.72(17)	4140.11(16)	5099.0(2)	4064.00(12)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.240	1.423	1.452	1.485
μ [mm ⁻¹]	0.663	0.446	0.389	0.839
F(000)	2012	1804	2268	1840
Kristallgröße [mm]	0.280×0.260×0.220	0.196×0.173×0.139	0.270×0.240×0.220	0.270×0.250×0.240
Thetabereich [°]	1.399 – 29.140	1.164 – 27.192	1.394 – 30.740	3.265 – 34.958
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22 -24 ≤ k ≤ 25 -28 ≤ l ≤ 28	-16 ≤ h ≤ 16 -23 ≤ k ≤ 23 -24 ≤ l ≤ 24	-19 ≤ h ≤ 19 -26 ≤ k ≤ 26 -31 ≤ l ≤ 31	-21 ≤ h ≤ 20 -26 ≤ k ≤ 27 -28 ≤ l ≤ 30
Gesammelte Reflexe	103534	96147	315111	164939
Unabhängige Reflexe	27994	18267	31444	31220
R _{int}	0.0476	0.0828	0.0413	0.0548
Vollständigkeit	99.3	99.7	99.8	99.7
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.6961, 0.7458	0.7099, 0.7455	0.7242, 0.7461	0.7160, 0.7469
Parameter/Restraints	1345/1131	1188/1	1447/1344	1143/726
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]	0.0390, 0.1058	0.0465, 0.0897	0.0464, 0.1231	0.0485, 0.1036
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0535, 0.1142	0.0796, 0.1009	0.0556, 0.1306	0.0794, 0.1157
Goof bezogen auf F ²	1.036	1.033	1.038	1.030
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	0.627, -0.622	0.760, -0.753	1.770, -0.990	2.211, -0.776
CCDC	2248196	2248183	2248192	2248194

8 Anhang

Verbindung	45	48	49	50
Empirische Formel	$C_{54}H_{66}NPSbSn$, $C_{32}H_{12}BF_{24}$	$C_{108}H_{126}O_2P_4Sn_2$, $2(C_{32}H_{12}BF_{24})$	$C_{108}H_{126}As_2O_2P_2Sn_2$, $2(C_{32}H_{12}BF_{25})$	$C_{108}H_{126}O_2P_2Sb_2Sn_2$, $2(C_{32}H_{12}BF_{24})$ $\cdot 4(C_6H_4F_2)$ [+ solvent]
M [$\frac{g}{mol}$]	1863.74	3543.84	3645.72	4181.79
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	114(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	1	1	1
a [Å]	13.1604(3)	14.1013(2)	14.0829(12)	18.0597(5)
b [Å]	17.4385(3)	16.7674(3)	16.7847(15)	18.1778(5)
c [Å]	19.1365(4)	19.2318(3)	19.2977(18)	18.5400(5)
α [°]	69.3810(10)	82.6370(10)	82.50(10)	64.3900(10)
β [°]	85.7020(10)	72.3760(10)	72.3400(10)	85.3180(10)
γ [°]	87.4230(10)	68.9080(10)	69.018(2)	61.0300(10)
V [Å ³]	4098.09(15)	4042.49(12)	4057(9)	4738.4(2)
$D_{berechnet}$ [$\frac{g}{cm^3}$]	1.510	1.456	1.492	1.465
μ [mm ⁻¹]	0.754	0.457	0.843	0.667
F(000)	1876	1800	1842	2104
Kristallgröße [mm]	0.250×0.240×0.200	0.280×0.260×0.240	0.280×0.270×0.220	0.270×0.250×0.220
Thetabereich [°]	1.248 – 28.791	1.745 – 26.732	2.380 – 30.959	2.417 – 26.372
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17 -23 ≤ k ≤ 23 -25 ≤ l ≤ 25	-17 ≤ h ≤ 17 -21 ≤ k ≤ 21 -24 ≤ l ≤ 24	-20 ≤ h ≤ 20 -24 ≤ k ≤ 24 -27 ≤ l ≤ 27	-22 ≤ h ≤ 22 -22 ≤ k ≤ 22 -23 ≤ l ≤ 23
Gesammelte Reflexe	154121	112337	175054	161199
Unabhängige Reflexe	21179	17141	25464	19326
R_{int}	0.0358	0.0324	0.0532	0.0224
Vollständigkeit	99.8	99.8	99.5	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.6838, 0.7458	0.7153, 0.7460	0.7193, 0.7461	0.6677, 0.7471
Parameter/Restraints	1151/721	1104/354	1095/180	1240/ 540
$R_1, \omega R_2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0385, 0.0959	0.0372, 0.1011	0.0401, 0.0991	0.0366, 0.0837
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	0.0498, 0.1046	0.0417, 0.1049	0.0561, 0.1076	0.0426, 0.0904
Goof bezogen auf F ²	1.053	1.075	1.047	1.095
$\Delta\rho_{max,min}$ [e·Å ⁻³]	2.148, -2.012	3.442, -0.681	3064, -1.753	1.738, -1.586
CCDC	2248197			

Verbindung	51	52 ³	54	56
Empirische Formel	C ₅₄ H ₆₃ Cl ₄ PSnZr	C ₅₄ H ₆₃ Br _{0.38} Cl _{3.62} HfPSn	C ₇₈ H ₁₂₄ Al ₃ HfPSn	C ₇₂ H ₇₈ AuClP ₂ Sn [+ solvent]
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1094.75	1198.73	1470.89	1355.61
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	P_21/n	P_21/n
Z	2	2	4	4
a [Å]	10.6559(2)	10.6532(2)	13.0170(2)	11.4295(2)
b [Å]	12.4547(2)	12.5032(2)	26.7208(4)	16.7620(3)
c [Å]	22.5029(4)	22.4962(4)	22.3178(3)	35.0864(6)
α [°]	97.1950(10)	97.1730(10)	90	90
β [°]	90.6710(10)	90.8360(10)	91.5500(10)	95.6860(10)
γ [°]	113.5860(10)	113.7320(10)	90	90
V [Å ³]	2709.17(8)	2714.67(8)	7759.8(2)	6688.8(2)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.342	1.466	1.259	1.346
μ [mm ⁻¹]	0.913	2.887	1.752	2.690
F(000)	1120	1197	3072	2741
Kristallgröße [mm]	0.260×0.250×0.230	0.270×0.260×0.240	0.351×0.199×0.106	0.260×0.240×0.200
Thetabereich [°]	2.743 – 32.440	3.284 – 28.014	2.931 – 30.432	3.019 – 28.935
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 16 -18 ≤ k ≤ 18 -33 ≤ l ≤ 33	-14 ≤ h ≤ 14 -16 ≤ k ≤ 16 -29 ≤ l ≤ 29	-18 ≤ h ≤ 15 -38 ≤ k ≤ 30 -31 ≤ l ≤ 31	-15 ≤ h ≤ 15 -22 ≤ k ≤ 22 -47 ≤ l ≤ 47
Gesammelte Reflexe	135376	76411	133700	105786
Unabhängige Reflexe	19226	12948	23415	17608
R _{int}	0.0314	0.0475	0.0630	0.0643
Vollständigkeit	99.7	99.5	99.7	99.8
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.7087, 0.7464	0.6565, 0.7456	0.6563, 0.7461	0.6433, 0.7458
Parameter/Restraints	574/69	571/0	823/1	713/2
R ₁ , ωR_2 [I > 2σ(I)]	0.0290, 0.0698	0.0311, 0.0641	0.0326, 0.0619	0.0405, 0.0827
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)	0.0352, 0.0729	0.0467, 0.0686	0.0533, 0.0678	0.0518, 0.0863
GooF bezogen auf F ²	1.053	1.027	1.017	1.111
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	2.300, -0.734	2.680, -0.878	1.344, -0.611	2.789, -1.902
CCDC				

³Gemisch aus ca. 10 % Bromid und 90 % Chlorid.

8 Anhang

Verbindung	57	58	59
Empirische Formel	C ₅₄ H ₆₃ BBr ₃ PPb	C ₃₆ H ₅₃ BSn	C ₃₆ H ₅₃ BPb
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	1200.74	615.30	703.79
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ 1	<i>Pbcm</i>	<i>Pbcm</i>
Z	2	4	4
a [Å]	13.6698(2)	10.9772(2)	10.9616(2)
b [Å]	9.8814(2)	12.0371(2)	12.0224(3)
c [Å]	18.7974(3)	25.3574(5)	25.3330(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	92.6430(10)	90	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2536.39(8)	3350.57(11)	3338.50(13)
D _{berechnet} [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1.572	1.220	1.400
μ [mm ⁻¹]	5.754	0.784	5.075
F(000)	1188	1296	1424
Kristallgröße [mm]	0.220×0.200×0.170	0.169×0.110×0.075	0.120×0.105×0.097
Thetabereich [°]	2.983 – 29.213	3.214 – 28.713	3.389 – 27.148
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 18 -13 ≤ k ≤ 13 -23 ≤ l ≤ 25	-14 ≤ h ≤ 14 -16 ≤ k ≤ 16 -33 ≤ l ≤ 34	-14 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 15 -32 ≤ l ≤ 32
Gesammelte Reflexe	31222	31121	49633
Unabhängige Reflexe	12949	4413	3767
R _{int}	0.0327	0.0720	0.0692
Vollständigkeit	99.8	99.5	99.7
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Trans. (min., max.)	0.5457, 0.7458	0.6759, 0.7458	0.6312, 0.7455
Parameter/Restraints	553/1	193/3	191/1
R ₁ , ω R ₂ [I > 2 σ (I)]	0.0276, 0.0652	0.0398, 0.0926	0.0336, 0.0644
R ₁ , ω R ₂ (alle Daten)	0.0299, 0.0663	0.0600, 0.1016	0.0492, 0.0686
Goof bezogen auf F ²	1.048	1.045	1.076
$\Delta\rho_{\text{max,min}}$ [e·Å ⁻³]	1.131, -1.034	2.441, -0.771	1.002, -1.440
CCDC			

9 Literatur

- [1] M. Zweigart, C. Wenzel, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition*, **2023**, e202304200.
- [2] M. Zweigart, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Journal of the American Chemical Society* **2023**, accepted manuscript.
- [3] K. M. Krebs, *Beiträge zur Chemie von Stannylen-Phosphor und Stannylen-Allyl Lewis-Paaren*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2016**.
- [4] D. Raiser, *Hauptgruppenelemente in niedrigen Oxidationsstufen – Doppelbindungen zwischen Germanium und Hauptgruppenelementen der Gruppen 13, 14 und 15*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2020**.
- [5] M. Zweigart, *Darstellung eines Stannaborenylmagnesiumbromides*, Masterarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2020**.
- [6] C. Wenzel, *Versuche zur Darstellung eines Stannaphosphens*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2021**.
- [7] L. Bachmann, *Untersuchung der Reaktivität von Stannylen-Phosphor Lewis-Paaren gegenüber Nebengruppenmetallen*, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2022**.
- [8] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, **2007**.
- [9] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 9. Auflage, De Gruyter, **2015**.
- [10] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, **2009**.
- [11] N. Kuhn, T. M. Klapötke, *Die Elemente der Gruppe 14 (Kohlenstoffgruppe)*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**, 145–164.
- [12] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner, G. Rayner-Canham, in *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Springer, **2016**, 481–546.
- [13] H. Sicius, *Kohlenstoffgruppe: Elemente der vierten Hauptgruppe*, Springer Berlin Heidelberg, **2021**, 211–276.
- [14] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, De Gruyter Studium, De Gruyter, **2010**.
- [15] A. Allred, E. Rochow, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1958**, *5*, 264–268.

- [16] C. E. Mortimer, U. Müller, *Das Basiswissen der Chemie*, 12. Auflage, Thieme, **2015**.
- [17] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3479–3511.
- [18] R. S. Drago, *The Journal of Physical Chemistry* **1958**, *62*, 353–357.
- [19] N. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and Their Compounds, Vol.1*, Clarendon Press, Oxford, **1950**.
- [20] H. G. Grimm, A. Sommerfeld, *Zeitschrift für Physik* **1926**, *36*, 36–59.
- [21] P. Pyykko, *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 563–594.
- [22] P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Accounts of Chemical Research* **1979**, *12*, 276–281.
- [23] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, **2014**.
- [24] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 1061–1073.
- [25] K. S. Pitzer, *Accounts of Chemical Research* **1979**, *12*, 271–276.
- [26] P. L. Timms, *Inorganic Chemistry* **1968**, *7*, 387–389.
- [27] N. Goldberg, J. S. Ogden, M. J. Almond, R. Walsh, J. P. Cannady, R. Becerra, J. A. Lee, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 5371–5377.
- [28] S.-H. Kang, J. S. Han, M. E. Lee, B. R. Yoo, I. N. Jung, *Organometallics* **2003**, *22*, 2551–2553.
- [29] R. Ghadwal, H. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 5683–5686.
- [30] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Springer-Verlag, **2014**.
- [31] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 6162–6165.
- [32] J. Hine, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 2438–2445.
- [33] R. W. Leeper, L. Summers, H. Gilman, *Chemical Reviews* **1954**, *54*, 101–167.
- [34] E. von Frankland, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1849**, *71*, 171–213.
- [35] A. G. Davies, *Organotin chemistry*, 2nd Edition, John Wiley-VCH, **2004**.

-
- [36] A. G. Davies, *Journal of Chemical Research* **2010**, *34*, 181–190.
- [37] W. P. Neumann, *Naturwissenschaften* **1981**, *68*, 354–359.
- [38] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, J. G. Noltes, *Angewandte Chemie* **1958**, *70*, 298–306.
- [39] M. Gielen, *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *151*, 41–51.
- [40] J. S. Thayer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1974**, *76*, 265–295.
- [41] W. Bolanowska, J. M. Wiśniewska-Knypl, *Biochemical Pharmacology* **1971**, *20*, 2108–2110.
- [42] 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.
- [43] W. P. Neumann, G. Burkhardt, E. Heymann, F. Kleiner, K. König, H. Niermann, J. Pedain, R. Schick, R. Sommer, H. Weller, *Angewandte Chemie International Edition* **1963**, *2*, 165–175.
- [44] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure and Applied Chemistry* **1995**, *67*, 1307–1375.
- [45] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 39–92.
- [46] A. Sekiguchi, V. Y. Lee, *Organometallic compounds of low-coordinate Si, Ge, Sn and Pb: from phantom species to stable compounds*, John Wiley & Sons, **2010**.
- [47] K. Balasubramanian, A. D. McLean, *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 5117–5119.
- [48] K. Balasubramanian, *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 5731–5738.
- [49] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, *22*, 3250–3256.
- [50] E. O. Fischer, H. Grubert, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1956**, *11*, 423–424.
- [51] E. O. Fischer, H. Grubert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1956**, *286*, 237–242.
- [52] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *Chemical Communications* **1973**, 317a–317a.
- [53] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *Dalton Transactions* **1976**, 2268–2274.

- [54] M. Stürmann, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, F. Lissner, H. Marsmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 4425–4428.
- [55] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *Dalton Transactions* **1986**, 1551–1556.
- [56] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *Chemical Communications* **1976**, 261–262.
- [57] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *Dalton Transactions* **1976**, 2275–2286.
- [58] D. H. Harris, M. F. Lappert, *Chemical Communications* **1974**, 895–896.
- [59] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *Chemical Communications*. **1983**, 639–641.
- [60] C. Schaeffer Jr, J. Zuckerman, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 7160–7162.
- [61] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 7785–7787.
- [62] B. E. Eichler, L. Pu, M. Stender, P. P. Power, *Polyhedron* **2001**, *20*, 551–556.
- [63] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *Organometallics* **2000**, *19*, 2874–2881.
- [64] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *Dalton Transactions* **1986**, 2387–2394.
- [65] E. A. Carter, W. A. Goddard III, *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 998–1001.
- [66] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5303–5315.
- [67] J. P. Malrieu, G. Trinquier, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 5916–5921.
- [68] G. Trinquier, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 2130–2137.
- [69] M. Driess, H. Grützmacher, *Angewandte Chemie International Edition* **1996**, *35*, 828–856.
- [70] Z. Rappoport, *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, Vol. 2, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2002**.
- [71] W. P. Neumann, *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 311–334.

- [72] N. Kano, K. Shibata, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics* **1999**, *18*, 2999–3007.
- [73] H. Fang, Z. Wang, X. Fu, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *344*, 214–237.
- [74] G. A. Olah, *100 Years of Carbocations and their Significance in Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chapter 2, **2004**.
- [75] A. H. Gomes de Mesquita, C. H. MacGillavry, K. Eriks, *Acta Crystallographica* **1965**, *18*, 437–443.
- [76] F. Kehrmann, F. Wentzel, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1901**, *34*, 3815–3819.
- [77] V. S. V. S. N. Swamy, S. Pal, S. Khan, S. S. Sen, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 12903–12923.
- [78] G. A. Olah, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 808–820.
- [79] T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 789–899.
- [80] A. Sekiguchi, T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Nakamoto, M. Ichinohe, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 1143–1145.
- [81] J. B. Lambert, L. Lin, S. Keinan, T. Müller, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 6022–6023.
- [82] A. Sekiguchi, T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Nakamoto, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 9250–9251.
- [83] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5001–5008.
- [84] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angewandte Chemie International Edition* **1997**, *36*, 400–401.
- [85] I. Zharov, T.-C. Weng, A. M. Orendt, D. H. Barich, J. Penner-Hahn, D. M. Grant, Z. Havlas, J. Michl, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12033–12046.
- [86] I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 2116–2142.
- [87] I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2066–2090.

- [88] M. Bochmann, *Angewandte Chemie* **1991**, *104*, 1206–1207.
- [89] W. Beck, K. Suenkel, *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 1405–1421.
- [90] S. H. Strauss, *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 927–942.
- [91] K. Seppelt, *Angewandte Chemie* **1993**, *105*, 1074–1076.
- [92] K. Seppelt, *Angewandte Chemie International Edition* **1993**, *32*, 1025–1027.
- [93] M. R. Rosenthal, *Journal of Chemical Education* **1973**, *50*, 331.
- [94] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angewandte Chemie* **2018**, *130*, 14178–14221.
- [95] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 13982–14024.
- [96] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [97] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 3623–3625.
- [98] T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15*, 3776–3778.
- [99] R. J. LeSuer, W. E. Geiger, *Angewandte Chemie* **2000**, *112*, 254–256.
- [100] A. Bösmann, G. Franciò, E. Janssen, M. Solinas, W. Leitner, P. Wasserscheid, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2697–2699.
- [101] H. Kobayashi, T. Sonoda, H. Iwamoto, M. Yoshimura, *Chemistry Letters* **1981**, *10*, 579–580.
- [102] I. Krossing, *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, 490–502.
- [103] J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 9812–9826.
- [104] S. Freitag, K. M. Krebs, J. Henning, J. Hirdler, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2013**, *32*, 6785–6791.
- [105] G. Lewis, *Inc., New York* **1923**, 1–172.
- [106] H. C. Brown, H. Schlesinger, S. Z. Cardon, *Journal of the American Chemical Society* **1942**, *64*, 325–329.
- [107] G. Wittig, E. Benz, *Chemische Berichte* **1959**, *92*, 1999–2013.

- [108] W. Tochtermann, *Angewandte Chemie* **1966**, *78*, 355–375.
- [109] W. Tochtermann, *Angewandte Chemie International Edition* **1966**, *5*, 351–371.
- [110] D. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 46–76.
- [111] D. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 50–81.
- [112] D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 6400–6441.
- [113] D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 6498–6541.
- [114] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [115] S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12632–12633.
- [116] J. S. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 5056–5059.
- [117] D. W. Stephan, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 10018–10032.
- [118] M. Sajid, L.-M. Elmer, C. Rosorius, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 2299–2302.
- [119] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 4256–4259.
- [120] P. Chase, G. Welch, T. Jurca, D. Stephan, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 8196–8199.
- [121] K. V. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3454–3455.
- [122] B.-H. Xu, G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, B. Schirmer, S. Grimme, G. Erker, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 7183–7186.
- [123] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 6643–6646.
- [124] M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736–6744.
- [125] X. Zhao, D. W. Stephan, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 12448–12450.

- [126] C. Rosorius, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Organometallics* **2011**, *30*, 4211–4219.
- [127] W.-W. Du Mont, H.-J. Kroth, *Angewandte Chemie* **1977**, *89*, 832–833.
- [128] W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, *Angewandte Chemie International Edition* **1977**, *16*, 792–793.
- [129] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 6409–6415.
- [130] A. Tzschach, W. Uhlig, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1981**, *475*, 251–255.
- [131] U. Baumeister, H. Hartung, K. Jurkschat, A. Tzschach, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *304*, 107–114.
- [132] S. Freitag, J. Henning, H. Schubert, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 5640–5643.
- [133] K. M. Krebs, S. Freitag, H. Schubert, B. Gerke, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 4628–4638.
- [134] H. Klusik, A. Berndt, *Angewandte Chemie International Edition* **1983**, *22*, 877–878.
- [135] H. Klusik, A. Berndt, *Angewandte Chemie* **1983**, *95*, 895–896.
- [136] B. Glaser, H. Nöth, *Angewandte Chemie* **1985**, *97*, 424–425.
- [137] B. Glaser, H. Nöth, *Angewandte Chemie International Edition* **1985**, *24*, 416–417.
- [138] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chemische Berichte* **1987**, *120*, 1069–1071.
- [139] N. Nakata, A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 422–423.
- [140] B. Rao, R. Kinjo, *Angewandte Chemie* **2020**, *132*, 3171–3174.
- [141] D. Raiser, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 3151–3155.
- [142] D. Raiser, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Angewandte Chemie* **2020**, *132*, 3175–3180.
- [143] N. Nakata, R. Izumi, V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5058–5059.

- [144] N. Nakata, R. Izumi, V. Y. Lee, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chemistry letters* **2008**, *37*, 1146–1147.
- [145] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [146] A. Jana, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 12179–12182.
- [147] P. Ghana, M. I. Arz, U. Das, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 9980–9985.
- [148] A. Rit, J. Campos, H. Niu, S. Aldridge, *Nature Chemistry* **2016**, *8*, 1022–1026.
- [149] K. M. Krebs, D. Hanselmann, H. Schubert, K. Wurst, M. Scheele, L. Wesemann, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 3424–3429.
- [150] C. Wilhelm, D. Raiser, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Inorganic Chemistry* **2021**, *60*, 9268–9272.
- [151] J. Escudie, C. Couret, J. Satge, M. Andrianarison, J. D. Andriamizaka, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 3378–3379.
- [152] C. Couret, J. Escudie, J. Satge, A. Raharinarina, J. D. Andriamizaka, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 8280–8281.
- [153] M. Draeger, J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satge, *Organometallics* **1988**, *7*, 1010–1013.
- [154] V. Nesterov, R. Baierl, F. Hanusch, A. E. Ferao, S. Inoue, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 14576–14580.
- [155] A. Hinz, J. M. Goicoechea, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 15515–15519.
- [156] S. Yao, Y. Grossheim, A. Kostenko, E. Ballester-Martínez, S. Schutte, M. Bispinghoff, H. Grützmacher, M. Driess, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 7465–7469.
- [157] V. Y. Lee, M. Kawai, O. A. Gapurenko, V. I. Minkin, H. Gornitzka, A. Sekiguchi, *Chemical Communications* **2018**, *54*, 10947–10949.
- [158] M. Ichinohe, H. Sekiyama, N. Fukaya, A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 6781–6782.
- [159] H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *415*, 327–333.

- [160] H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, C. Couret, A. K. Rodi, J. Satge, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1993**, *76*, 61–64.
- [161] M. Andrianarison, C. Couret, J. P. Declercq, A. Dubourg, J. Escudie, H. Ranaivonjatovo, J. Satge, *Organometallics* **1988**, *7*, 1545–1548.
- [162] E. Ballester-Martínez, T. Szilvási, T. J. Hadlington, M. Driess, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 3382–3386.
- [163] D. Wendel, T. Szilvási, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 9156–9159.
- [164] E. K. Pham, R. West, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 7667–7668.
- [165] M. Hartmann, A. Haji-Abdi, K. Abersfelder, P. R. Haycock, A. J. P. White, D. Scheschkewitz, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 9288–9295.
- [166] D. H. Berry, J. H. Chey, H. S. Zipin, P. J. Carroll, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 452–453.
- [167] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz, *Riedel Moderne Anorganische Chemie, de Gruyter*, **2018**.
- [168] G. Frenking, *Modern coordination chemistry: the legacy of Joseph Chatt* **2002**, 111.
- [169] J. Chatt, L. A. Duncanson, *Journal of the Chemical Society* **1953**, 2939–2947.
- [170] D. P. Mingos, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *635*, 1–8.
- [171] T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 3801–3812.
- [172] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 783–791.
- [173] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press, **2016**.
- [174] I. Karle, J. Karle, *The Journal of Chemical Physics* **1950**, *18*, 963–971.
- [175] T. Renner, *Quantities, units and symbols in physical chemistry*, Royal Society of Chemistry, **2007**.
- [176] B. Wrackmeyer, Academic Press, Band 20 von *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **1988**, 61–203.

- [177] B. Wrackmeyer, in *Annual reports on NMR spectroscopy*, Elsevier, Band 16, **1985**, 73–186.
- [178] B. Wrackmeyer, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Elsevier, Band 38, **1999**, 203–264.
- [179] A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 215–217.
- [180] T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 11758–11759.
- [181] A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, H. Rohde, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 445–447.
- [182] M. Widemann, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, S. Klenner, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 5882–5889.
- [183] P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *562*, 217–227.
- [184] L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 2664–2667.
- [185] B. Schiemenz, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kircher, T. Diercks, *Chemische Berichte* **1995**, *128*, 187–191.
- [186] B. Wrackmeyer, E. Kupče, G. Kehr, A. Sebald, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1992**, *30*, 964–968.
- [187] 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.
- [188] V. Petrosyan, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1977**, *11*, 115–148.
- [189] T.-P. Lin, P. Gualco, S. Ladeira, A. Amgoune, D. Bourissou, F. P. Gabbaï, *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13*, 1168–1172.
- [190] E. MacDonald, L. Doyle, S. S. Chitnis, U. Werner-Zwanziger, N. Burford, A. Decken, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 7922–7924.
- [191] A. K. Swarnakar, S. M. McDonald, K. C. Deutsch, P. Choi, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 8662–8671.
- [192] T. Heurich, Z.-W. Qu, G. Schnakenburg, Y. NejatyJahromy, O. Schieman, S. Grimme, R. Streubel, *Organometallics* **2017**, *36*, 2877–2883.

- [193] J. P. Fackler, G. Garzon, R. A. Kresinski, H. H. Murray, R. G. Raptis, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1705–1713.
- [194] B. Cossairt, C. Cummins, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1595–1598.
- [195] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [196] K. M. Krebs, S. Freitag, J.-J. Maudrich, H. Schubert, P. Sirsch, L. Wesemann, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 83–95.
- [197] K. M. Krebs, J.-J. Maudrich, L. Wesemann, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 8081–8088.
- [198] D. Raiser, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 14073–14080.
- [199] D. Hanselmann, *Germolen-Phosphor Lewis-Paar stabilisierte Hauptgruppenelemente in niedrigen Oxidationsstufen*, Masterarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [200] W. Schlenk, W. Schlenk jun., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1929**, *62*, 920–924.
- [201] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [202] J. Hicks, M. Juckel, A. Paparo, D. Dange, C. Jones, *Organometallics* **2018**, *37*, 4810–4813.
- [203] S. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. Edwards, G. McIntyre, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 938–955.
- [204] C. Zeppek, R. C. Fischer, A. Torvisco, F. Uhlig, *Canadian Journal of Chemistry* **2014**, *92*, 556–564.
- [205] 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.
- [206] A. V. Protchenko, J. I. Bates, L. M. A. Saleh, M. P. Blake, A. D. Schwarz, E. L. Kolychev, A. L. Thompson, C. Jones, P. Mountford, S. Aldridge, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 4555–4564.
- [207] M. Wiesemann, M. Niemann, J. Klösener, B. Neumann, H.-G. Stämmler, B. Hoge, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 2699–2708.

- [208] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section A* **1990**, *46*, 194–201.
- [209] A. L. Spek, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 7–13.
- [210] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561–562.
- [211] H. Cui, Y. Shao, X. Li, L. Kong, C. Cui, *Organometallics* **2009**, *28*, 5191–5195.
- [212] R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 444–456.
- [213] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [214] J. Buddrus, *8. Induktiver und mesomerer Effekt*, De Gruyter, Berlin, Boston, **1990**, 25–27.
- [215] A. Rosas-Sánchez, I. Alvarado-Beltran, A. Baceiredo, D. Hashizume, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 4814–4818.
- [216] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 10282–10292.
- [217] M. A. Celik, R. Sure, S. Klein, R. Kinjo, G. Bertrand, G. Frenking, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 5676–5692.
- [218] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, *2015*, 2416–2425.
- [219] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 2939–2943.
- [220] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269–5272.
- [221] C. Nachtigal, W. Preetz, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1996**, *51*, 1061–1063.
- [222] F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2018**, *8(1)*, e1327.
- [223] F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2(1)*, 73–78.
- [224] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2022**, *12(5)*, e1606.
- [225] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100.

- [226] J. P. Perdew, W. Yue, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8800–8802.
- [227] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [228] F. Weigend, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [229] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [230] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [231] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theoretica chimica acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [232] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 7.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin Madison* **2018**.
- [233] G. A. Zhurko, *ChemCraft*, <http://www.chemcraftprog.com>.
- [234] 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.
- [235] M. Henn, K. Jurkschat, R. Ludwig, M. Mehring, K. Peveling, M. Schürmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 2940–2947.
- [236] A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jiménez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 5947–5951.
- [237] J. Fan, J.-Q. Mah, M.-C. Yang, M.-D. Su, C.-W. So, *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143*, 4993–5002.
- [238] C. Weetman, P. Bag, T. Szilvási, C. Jandl, S. Inoue, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 10961–10965.
- [239] N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, P. Mayer, *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 2730–2739.
- [240] D. Wendel, T. Szilvási, D. Henschel, P. J. Altmann, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 14575–14579.
- [241] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, M. A. Celik, J. Erdmannsdörfer, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 11263–11267.

- [242] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 6500–6503.
- [243] O. Hegen, C. Marquardt, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 12783–12787.
- [244] S.-W. Ng, J. J. Zuckerman, *Chemical Communications* **1982**, 475–476.
- [245] J. Sun, *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures* **2021**, *236*, 1231–1233.
- [246] T. Wildsmith, J. D. Parish, I. Y. Ahmet, K. C. Molloy, M. S. Hill, A. L. Johnson, *Inorganic Chemistry* **2021**, *60*, 17083–17093.
- [247] M. Arrowsmith, S. Endres, M. Heinz, V. Nestler, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 17660–17668.
- [248] S. R. Bahr, P. Boudjouk, *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*, 5545–5547.
- [249] P. J. Malinowski, T. Jaroń, M. Domańska, J. M. Slattery, M. Schmitt, I. Krossing, *Dalton Transactions* **2020**, *49*, 7766–7773.
- [250] I. Krossing, A. Reisinger, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 2721–2744.
- [251] W. Lu, A. Jayaraman, F. Fantuzzi, R. D. Dewhurst, M. Härterich, M. Dietz, S. Hagspiel, I. Krummenacher, K. Hammond, J. Cui, H. Braunschweig, *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61*, e202113947.
- [252] Z. Zhu, X. Wang, Y. Peng, H. Lei, J. Fettinger, E. Rivard, P. Power, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 2031–2034.
- [253] T. J. Hadlington, J. A. B. Abdalla, R. Tirfoin, S. Aldridge, C. Jones, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 1717–1720.
- [254] Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16272–16282.
- [255] M. T. Ackermann, M. Seidl, F. Wen, M. J. Ferguson, A. Y. Timoshkin, E. Rivard, M. Scheer, *Chemistry – A European Journal* **2022**, *28*, e202103780.
- [256] O. Sadek, A. Le Gac, N. Hidalgo, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61*, e202110102.
- [257] S. Yadav, S. Saha, S. S. Sen, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 486–501.

- [258] P. P. Power, *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 627–637.
- [259] A. Meltzer, M. Majumdar, A. J. P. White, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Organometallics* **2013**, *32*, 6844–6850.
- [260] S. Boomgaarden, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2001**, *627*, 349–352.
- [261] T. Chu, G. I. Nikonov, *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 3608–3680.
- [262] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12268–12269.
- [263] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4600–4601.
- [264] S. M. McCarthy, Y.-C. Lin, D. Devarajan, J. W. Chang, H. P. Yennawar, R. M. Rioux, D. H. Ess, A. T. Radosevich, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 4640–4650.
- [265] J. Cui, Y. Li, R. Ganguly, A. Inthirarajah, H. Hirao, R. Kinjo, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 16764–16767.
- [266] T. Chu, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 9195–9202.
- [267] T. P. Robinson, D. R. D. M., S. Aldridge, J. M. Goicoechea, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 13758–13763.
- [268] F. Schager, R. Goddard, K. Seevogel, K.-R. Pörschke, *Organometallics* **1998**, *17*, 1546–1551.
- [269] J. D. Erickson, P. Vasko, R. D. Riparetti, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *Organometallics* **2015**, *34*, 5785–5791.
- [270] D. Raiser, H. Schubert, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 1981–1983.
- [271] H. Staudinger, J. Meyer, *Helvetica Chimica Acta* **1919**, *2*, 635–646.
- [272] G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, *Chemical Communications* **1993**, 497–499.
- [273] A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7279–7285.
- [274] 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.

- [275] G. Prabusankar, A. Kempter, C. Gemel, M.-K. Schröter, R. Fischer, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 7234–7237.
- [276] A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 12114–12120.
- [277] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, *Applied Organometallic Chemistry* **2004**, *18*, 244–251.
- [278] C. Jones, M. Waugh, *Dalton Transactions* **2004**, 1971–1979.
- [279] F. Thomas, S. Schulz, H. Mansikkamäki, M. Nieger, *Organometallics* **2003**, *22*, 347–3477.
- [280] J. A. Burns, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *Organometallics* **1995**, *14*, 1533–1535.
- [281] L. Grocholl, S. A. Cullison, J. Wang, D. C. Swenson, E. G. Gillan, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 2920–2926.
- [282] A. Hock, L. Werner, C. Luz, U. Radius, *Dalton Transactions* **2020**, *49*, 11108–11119.
- [283] S. Singh, S. S. Kumar, V. Chandrasekhar, H.-J. Ahn, M. Biadene, H. W. Roesky, N. S. Hosmane, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 4940–4943.
- [284] R. J. Baker, C. Jones, *Applied Organometallic Chemistry* **2003**, *17*, 807–808.
- [285] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2014**, *5*, 2739–2746.
- [286] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 11421–11424.
- [287] C. P. Sindlinger, W. Grahneis, F. S. W. Aicher, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 7554–7566.
- [288] M. Auer, F. Diab, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Dalton Transactions* **2022**, *51*, 5950–5961.
- [289] J. Schraml, M. Čapka, V. Blechta, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1992**, *30*, 544–547.
- [290] A. Sekiguchi, R. Izumi, V. Y. Lee, M. Ichinohe, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 14822–14823.
- [291] L. L. Liu, J. Zhou, L. L. Cao, Y. Kim, D. W. Stephan, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 8083–8087.

- [292] M. Chen, B. Lei, X. Wang, H. Rong, H. Song, Z. Mo, *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61*, e202204495.
- [293] H. Ohgaki, N. Fukaya, W. Ando, *Organometallics* **1997**, *16*, 4956–4958.
- [294] C. P. Sindlinger, A. Stasch, H. F. Bettinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2015**, *6*, 4737–4751.
- [295] Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Chemical Communications* **2008**, 6042–6044.
- [296] A. D. Phillips, S. Hino, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 7520–7521.
- [297] S. Benet, C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, P. Heath, H. Rashid, S. Teixeira, J. H. Thorpe, A. K. Todd, *Organometallics* **1999**, *18*, 389–398.
- [298] C. Wilhelm, *Germylen-Phosphor Lewis-Paar stabilisierte, niedervalente Gruppe 14 Verbindungen*, Masterarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2021**.
- [299] F. Diab, F. S. W. Aicher, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 4426–4434.
- [300] B. A. Chalmers, M. Bühl, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Z. Slawin, P. Kilian, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 6247–6250.
- [301] C. Drost, P. Lönnecke, J. Sieler, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 3778–3780.
- [302] N. Kleiner, M. Dräger, *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, *270*, 151–170.
- [303] K. Zeckert, *Inorganics* **2016**, *4*, 19.
- [304] S. Almstätter, M. Eberl, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2012**, *638*, 1739–1745.
- [305] E. C. Y. Tam, N. A. Maynard, D. C. Apperley, J. D. Smith, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 9403–9415.
- [306] J. Vícha, J. Novotný, S. Komorovsky, M. Straka, M. Kaupp, R. Marek, *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 7065–7103.
- [307] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 10302–10309.
- [308] J. Vícha, R. Marek, M. Straka, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 1770–1781.
- [309] M. Auer, *Heterobimetallische Übergangsmetallkomplexe der Gruppe 14 – Reaktionen mit kleinen Molekülen*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2022**.

- [310] J. Schneider, C. P. Sindlinger, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 6542–6545.
- [311] J. D. Queen, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 10285–10287.
- [312] S. Wang, K.-Y. Liu, H.-J. Li, W.-C. Lee, S.-L. Huang, W.-C. Wu, F.-K. Shi, Y.-S. Cheng, I.-C. Lu, H.-J. Liu, *Inorganic Chemistry* **2022**, *61*, 13096–13103.
- [313] B. Z. Momeni, S. Kheirandish, N. Aghamohammadi, V. Noroozi, B. Notash, F. Rominger, *Polyhedron* **2013**, *63*, 111–116.
- [314] K. M. Lo, S. M. Lee, E. R. T. Tiekink, *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures* **2021**, *236*, 1327–1329.
- [315] N. Kocher, D. Leusser, A. Murso, D. Stalke, *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 3622–3631.
- [316] O.-S. Jung, S. H. Park, Y.-A. Lee, Y. Cho, K. M. Kim, S.-g. Lee, H. K. Chae, Y. S. Sohn, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 6899–6901.
- [317] A. S. Ionkin, W. J. Marshall, B. M. Fish, *Organometallics* **2006**, *25*, 4170–4178.
- [318] X. Xing, S. Zhang, L. M. Thierer, M. R. Gau, P. J. Carroll, N. C. Tomson, *Dalton Transactions* **2020**, *49*, 7796–7806.
- [319] W.-A. Ma, Z.-X. Wang, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 1778–1786.
- [320] N. Burford, M. D’eon, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 734–738.
- [321] P. F. Rodesiler, E. L. Amma, T. Auel, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 7405–7410.
- [322] F. Goerigk, N. Birchall, C. M. Feil, M. Nieger, D. Gudat, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2022**, *2022*, e202101026.
- [323] G. Becker, M. Meiser, O. Mundt, J. Weidlein, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1989**, *569*, 62–82.
- [324] Y.-H. Xu, N. V. Tkachenko, I. A. Popov, L. Qiao, A. Muñoz-Castro, A. I. Boldyrev, Z.-M. Sun, *Nature Communications* **2021**, *12*, 4465.
- [325] W. S. Tay, X.-Y. Yang, Y. Li, S. A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Dalton Transactions* **2019**, *48*, 4602–4610.

- [326] G. Sennyey, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Organometallics* **1983**, *2*, 298–304.
- [327] K. Hedberg, E. W. Hughes, J. Waser, *Acta Crystallographica* **1961**, *14*, 369–374.
- [328] A. J. I. Ashe, W. M. Butler, T. R. Diephouse, *Organometallics* **1983**, *2*, 1005–1008.
- [329] H. Karsch, E. Witt, *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *529*, 151–169.
- [330] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 3692–3699.
- [331] E. Conrad, N. Burford, U. Werner-Zwanziger, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 2465–2467.
- [332] N. Burford, P. J. Ragona, K. Sharp, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 9453–9460.
- [333] L. J. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **1997**, *30*, 565.
- [334] B. A. Surgenor, M. Bühl, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, P. Kilian, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 10150–10153.
- [335] Z. Li, X. Chen, Y. Li, C.-Y. Su, H. Grützmacher, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 11343–11346.
- [336] M. Balmer, Y. J. Franzke, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 192–197.
- [337] G. Le Corre, J. J. Gamboa-Carballo, Z. Li, H. Grützmacher, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 24817–24822.
- [338] S. C. Kosnik, M. C. Nascimento, J. F. Binder, C. L. B. Macdonald, *Dalton Transactions* **2017**, *46*, 17080–17092.
- [339] S. Shah, G. P. Yap, J. D. Protasiewicz, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *608*, 12–20.
- [340] V. Kumar, R. G. Gonnade, C. B. Yildiz, M. Majumdar, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 25522–25529.
- [341] J. W. Dube, C. L. B. Macdonald, P. J. Ragona, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 13203–13207.
- [342] D. Hänssgen, R. Jeske, N. Korber, C. Mohr, M. Nieger, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1998**, *624*, 1202–1206.
- [343] J. W. Dube, P. J. Ragona, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 11768–11775.

- [344] S. F. Gamper, H. Schmidbaur, *Chemische Berichte* **1993**, *126*, 601–604.
- [345] R. C. Smith, P. Gantzel, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *Organometallics* **2004**, *23*, 5124–5126.
- [346] B. D. Ellis, C. L. B. Macdonald, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 5981–5986.
- [347] R. J. Wilson, F. Weigend, S. Dehnen, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 14251–14255.
- [348] F. Pan, M. Lukanowski, F. Weigend, S. Dehnen, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 25042–25047.
- [349] K. Beuthert, B. Weinert, R. J. Wilson, F. Weigend, S. Dehnen, *Inorganic Chemistry* **2023**, *62*, 1885–1890.
- [350] S. Roller, M. Dräger, H. J. Breunig, M. Ates, S. Gülec, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *329*, 319–326.
- [351] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 12968–12973.
- [352] R. J. Wilson, L. Broeckart, F. Spitzer, F. Weigend, S. Dehnen, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 11775–11780.
- [353] R. J. Wilson, F. Hastreiter, K. Reiter, P. Büschelberger, R. Wolf, R. M. Gschwind, F. Weigend, S. Dehnen, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 15359–15363.
- [354] F. Pan, L. Guggolz, F. Weigend, S. Dehnen, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 16638–16643.
- [355] M. Balmer, H. Gottschling, C. von Hänisch, *Chemical Communications* **2018**, *54*, 2659–2661.
- [356] B. Ringler, M. Müller, C. von Hänisch, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018*, 640–646.
- [357] P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1990**, *9*, 1459–1463.
- [358] S. J. Black, C. Jones, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, J. W. Steed, *Chemical Communications* **1998**, 2199–2200.
- [359] W. Dreissig, H. Dietrich, *Acta Crystallographica Section B* **1981**, *37*, 931–932.

- [360] C.-C. Huang, J.-P. Duan, M.-Y. Wu, F.-L. Liao, S.-L. Wang, C.-H. Cheng, *Organometallics* **1998**, *17*, 676–682.
- [361] M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2005**, *24*, 3047–3052.
- [362] K. A. Giffin, L. A. Pua, S. Piotrkowski, B. M. Gabidullin, I. Korobkov, R. P. Hughes, R. T. Baker, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 4075–4086.
- [363] G. Huttner, I. Jibril, *Angewandte Chemie International Edition* **1984**, *23*, 740–741.
- [364] I. Jibril, L.-R. Frank, L. Zsolnai, K. Evertz, G. Huttner, *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, *393*, 213–225.
- [365] T. J. Hadlington, T. Szilvási, M. Driess, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 3304–3314.
- [366] M. Bender, E. Niecke, M. Nieger, R. Pietschnig, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006*, 380–384.
- [367] J. K. West, L. Stahl, *Organometallics* **2012**, *31*, 2042–2052.
- [368] K. Izod, P. Evans, P. G. Waddell, *Chemical Communications* **2018**, *54*, 2526–2529.
- [369] A. R. Genge, W. Levason, G. Reid, *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *288*, 142–149.
- [370] D. Hänssgen, R. Jeske, M. Nieger, W. Roos, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2000**, *626*, 687–691.
- [371] E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *Chemical Communications* **1988**, 945–946.
- [372] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, J. A. Zora, G. J. Leigh, M. A. Bakar, *Angewandte Chemie International Edition* **1987**, *26*, 474–475.
- [373] H. Oberhammer, G. Berker, G. Gresser, *Journal of Molecular Structure* **1981**, *75*, 283–289.
- [374] A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *Angewandte Chemie International Edition* **1988**, *27*, 838–839.
- [375] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angewandte Chemie International Edition* **1981**, *20*, 731–744.
- [376] S. Schneider, C. von Hänisch, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2021**, *2021*, 4655–4660.

- [377] M. K. Sharma, C. Wölper, S. Schulz, *Dalton Transactions* **2022**, *51*, 1612–1616.
- [378] K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, E. Irran, M. Driess, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 1947–1956.
- [379] J. Krüger, C. Wölper, S. Schulz, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 3572–3575.
- [380] B. Twamley, C.-S. Hwang, N. J. Hardman, P. P. Power, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *609*, 152–160.
- [381] K. Izod, P. Evans, P. G. Waddell, M. R. Probert, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 10510–10522.
- [382] 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.
- [383] K. Izod, P. Evans, P. G. Waddell, *Inorganic Chemistry* **2020**, *59*, 863–874.
- [384] S. Traut, C. von Hänisch, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2011**, *637*, 1777–1783.
- [385] F. S. W. Aicher, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2018**, *37*, 1773–1780.
- [386] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angewandte Chemie International Edition* **1991**, *30*, 1017–1018.
- [387] M. Driess, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Organometallics* **1996**, *15*, 1845–1855.
- [388] K. Wraage, T. Pape, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Rosky, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**, *1999*, 869–872.
- [389] T. Hertrich, K. Merzweiler, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2008**, *634*, 2572–2574.
- [390] L. Wang, C. E. Kefalidis, T. Roisnel, S. Sinbandhit, L. Maron, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Organometallics* **2015**, *34*, 2139–2150.
- [391] A.-F. Shihada, M. Al-Aqarbeh, F. Weller, W. Massa, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, *635*, 1384–1390.
- [392] A. C. Dros, A. Meetsma, R. M. Kellogg, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 3071–3090.
- [393] S. P. Shum, S. D. Pastor, A. D. DeBellis, P. A. Odorisio, L. Burke, F. H. Clarke, G. Rihs, B. Piatek, R. K. Rodebaugh, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 5097–5106.

- [394] J. Kopf, K. Von Deuten, G. Klar, *Inorganica Chimica Acta* **1980**, *38*, 67–69.
- [395] T. Svoboda, R. Jambor, A. Růžička, R. Jirásko, A. Lyčka, F. D. Proft, L. Dostál, *Organometallics* **2012**, *31*, 1725–1729.
- [396] G. A. Horley, M. F. Mahon, K. C. Molloy, M. M. Venter, P. W. Haycock, C. P. Myers, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 1652–1657.
- [397] J. Beckmann, T. Heek, M. Takahashi, *Organometallics* **2007**, *26*, 3633–3635.
- [398] M. Zirngast, M. Flock, J. Baumgartner, C. Marschner, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15952–15962.
- [399] M. Widemann, S. Jeggle, M. Auer, K. Eichele, H. Schubert, C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chemical Science* **2022**, *13*, 3999–4009.
- [400] R. M. Whittal, G. Ferguson, J. F. Gallagher, W. E. Piers, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 9867–9868.
- [401] N. R. Neale, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 3802–3803.
- [402] N. R. Neale, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14745–14755.
- [403] J.-J. Maudrich, M. Widemann, F. Diab, R. H. Kern, P. Sirsch, C. P. Sindlinger, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 16081–16087.
- [404] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 10864–10875.
- [405] V. Y. Lee, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2022**, *2022*, e202200175.
- [406] N. Nakata, T. Fujita, A. Sekiguchi, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16024–16025.
- [407] X. Yu, Z.-L. Xue, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 1505–1510.
- [408] P. J. Chirik, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1999**, *18*, 1873–1881.
- [409] B. Sztáray, E. Rosta, Z. Böcskey, L. Szepes, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *582*, 267–272.
- [410] X. Yu, S.-J. Chen, X. Wang, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Organometallics* **2009**, *28*, 4269–4275.

- [411] A. Glöckner, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 6598–6600.
- [412] J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 3896–3903.
- [413] N. Lassauque, P. Gualco, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 13827–13834.
- [414] L. Wang, J. Xu, M. Kira, L. Yan, X.-Q. Xiao, Z. Li, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 1980–1984.
- [415] *TopSpin*, Bruker Corporation, Billerica, Massachusetts, USA.
- [416] H. Braunschweig, K. Radacki, R. Shang, *Chemical Science* **2015**, *6*, 2989–2996.
- [417] B. E. Eichler, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 8785–8786.
- [418] F. S. W. Aicher, *Beiträge zur Sn–H-Aktivierung – Untersuchungen zu Hydrostannylierungen und kationischen Organozinn-Verbindungen*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2018**.
- [419] S. Weiß, H. Schubert, L. Wesemann, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 10238–10240.
- [420] S. P. Weiß, *Beiträge zur Chemie von niedervalenten Bleiverbindungen – Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität sterisch abgeschirmter, niedervalenter Organobleihydride*, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2020**.
- [421] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602–5606.
- [422] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chemische Berichte* **1975**, *108*, 944–955.
- [423] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme Verlag, **2005**.
- [424] D. L. Thorn, T. H. Tulip, *Organometallics* **1982**, *1*, 1580–1586.
- [425] F. Weller, M. Möhlen, K. Dehnicke, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **1997**, *212*, 159–160.
- [426] M. Scheibitz, J. W. Bats, M. Bolte, M. Wagner, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, *2003*, 2049–2053.

- [427] K. Izod, A. M. Madlool, A. Craig, P. G. Waddell, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2022**, 2022, e202200123.
- [428] M. Stürmann, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, F. Lissner, H. Marsmann, *Organometallics* **1998**, 17, 4425–4428.
- [429] H. C. Longuet-Higgins, R. P. Bell, *Journal of the Chemical Society* **1943**, 250–255.
- [430] S. H. Bauer, *Journal of the American Chemical Society* **1937**, 59, 1096–1103.
- [431] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, 15, 958–964.
- [432] F. M. Gil, M. A. Salgado, J. M. Gil, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1986**, 16, 663–666.
- [433] J. F. Cordes, *Chemische Berichte* **1962**, 95, 3084–3085.
- [434] R. D. Rieke, P. T.-J. Li, T. P. Burns, S. T. Uhm, *The Journal of Organic Chemistry* **1981**, 46, 4323–4324.
- [435] R. S. Simons, J. C. Gallucci, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 654, 224–228.
- [436] Y. Tanimura, M. Sakuragi, T. J. Deming, K. Kuroiwa, *ChemNanoMat* **2020**, 6, 1635–1640.
- [437] M. Brookhart, B. Grant, A. Volpe Jr, *Organometallics* **1992**, 11, 3920–3922.
- [438] G. Wilke, E. Müller, M. Kröner, P. Heimbach, H. Breil, *Deutsche Patentschrift (DE1191375)* **1965**.
- [439] C. M. Conifer, D. J. Law, G. J. Sunley, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, *Organometallics* **2011**, 30, 4060–4066.
- [440] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, 112, 83–90.
- [441] N. Scott, J. Walker, V. Hansley, *Journal of the American Chemical Society* **1936**, 58, 2442–2444.
- [442] B. Bogdanović, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chemische Berichte* **1984**, 117, 1378–1392.
- [443] L. Lochmann, J. Trekoval, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, 326, 1–7.
- [444] G. M. Sheldrick, *SADABS*, University of Göttingen, Germany, **1996**.

- [445] *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [446] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 and SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [447] L. J. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 837–838.
- [448] L. J. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **2012**, *45*, 849–854.
- [449] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [450] *ChemDraw*, PerkinElmer Corporation, Waltham, Massachusetts, USA.
- [451] Inkscape Community, *Inkscape*, <https://inkscape.org>.
- [452] M. Planck, *Über irreversible Strahlungsvorgänge – Sitzungsberichte der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, Erster Halbband, Verlag der Königlichen Akademie der Wissenschaften, Berlin, **1899**.

10 Lebenslauf

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

R. Anwander, A. Berkefeld, H. Bettinger, N. Bârsan, A. Buchmann, T. Chassé, K. Eichele, R. Fink, I. Fleischer, G. Gauglitz, J. Glaser, T. Grösser, S. Grond, C. Huhn, W. Jäger, S. Keppeler, M. Kramer, D. Kunz, M. E. Maier, H. A. Mayer, A. J. Meixner, H.-J. Meyer, A. Oprea, H. Peisert, M. Scheele, A. Schnepf, M. Schwarz, M. Seitz, P. Sirsch, S. Slama, B. Speiser, R. Speith, U. Weimar, L. Wesemann, D. Wistuba, K.-P. Zeller und T. Ziegler an der Eberhard Karls Universität Tübingen sowie dem Institut für Anorganische Chemie.