

Ligandverhalten von P-funktionellen Organozinnhalogeniden: Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)-halogenid-Komplexe mit $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$

U. Baumeister, H. Hartung, A. Krug, K. Merzweiler, T. Schulz, C. Wagner und H. Weichmann*

Halle/Saale, Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 2000.

Inhaltsübersicht. $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**1**) reagiert mit Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)-halogeniden im Molverhältnis 2:1 zu den Komplexen $[\text{MX}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (**3–6, 9, 10**) (**7, 8**: $\text{M} = \text{Ni}$; Br anstelle von Cl). Von den Nickelkomplexen wurden jeweils das planare (**3, 5, 7**) und das tetraedrische (**4, 6, 8**) Isomer isoliert und charakterisiert. In Lösung liegen beide Isomere im Gleichgewicht vor. Die Kristallstrukturen und NMR-Daten belegen für die planaren Nickelkomplexe **3, 5, 7** sowie $[\text{MCl}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$ (**9**: $\text{M} = \text{Pd}$; **10**: $\text{M} = \text{Pt}$) die Existenz von intra- und intermolekularen $\text{M}-\text{Hal}\cdots\text{Sn}$ -Brücken. Im Ligand:Metall-Ver-

hältnis 3:1 werden die Komplexe $[\text{M}^\oplus\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_2\text{Me}_2\}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$ (**11**: $\text{M} = \text{Pd}$; **12**: $\text{M} = \text{Pt}$) gebildet, die als Zwitterionen vorliegen. Die Dehalogenierung von $[\text{PdCl}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$ (**9**) mit Natriumamalgam bzw. Graphitkalium (C_8K) führt zu den Palladacyclen cis- $[\text{Pd}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_2\}_2]$ (**13**) und trans- $[\text{Pd}(\text{Cl})\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}]$ (**14**). Von den Verbindungen **1, 3, 9, 11** und **12** wurden die Kristallstrukturen bestimmt. Sämtliche Verbindungen sind ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Ligand Behaviour of P-functional Organotin Halides: Nickel(II), Palladium(II), and Platinum(II) Complexes with $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$

Abstract. $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**1**) reacts with Ni^{II} , Pd^{II} , and Pt^{II} halides in molar ratio 2:1 forming the complexes $[\text{MX}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (**3–6, 9, 10**) (**7, 8**: $\text{M} = \text{Ni}$; Br instead of Cl). The nickel complexes were isolated and characterized both as the planar (**3, 5, 7**) and the tetrahedral (**4, 6, 8**) isomer. Crystal structure analyses and NMR data indicate for the planar nickel complexes **3, 5, 7** and $[\text{MCl}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$ (**9**: $\text{M} = \text{Pd}$; **10**: $\text{M} = \text{Pt}$) the existence of intra and intermolecular $\text{M}-\text{Hal}\cdots\text{Sn}$ bridges. In a ligand:metal molar ratio of 3:1 the complexes $[\text{M}^\oplus\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}^\ominus\text{Cl}_2\text{Me}_2\}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$ (**11**: $\text{M} = \text{Pd}$; **12**: $\text{M} = \text{Pt}$) are formed which represent intramolecular ion pairs. By dehaloge-

nation of $[\text{PdCl}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$ (**9**) with sodium amalgam and graphite potassium (C_8K), respectively, the palladacycles cis- $[\text{Pd}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_2\}_2]$ (**13**) and trans- $[\text{Pd}(\text{Cl})\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}]$ (**14**) are formed. From the compounds **1, 3, 9, 11**, and **12** the crystal structures are determined. All compounds are characterized by ^1H , ^{31}P , and ^{119}Sn NMR spectroscopy.

Keywords: Transition metal stannyl complexes; Dehalogenation; Metallacycles; Crystal structures; NMR spectroscopy

Einleitung

Im Rahmen von Arbeiten über P-funktionelle Organozinnverbindungen untersuchen wir gegenwärtig Reaktionen von Organozinnhalogeniden des Typs $\text{Me}_{3-m}\text{Hal}_m\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($m = 1-3$; $n = 2, 3$) mit Übergangsmetallverbindungen. Ziel ist das Studium der Wechselwirkung der Organostannylgruppe der durch $\text{P} \rightarrow \text{Metall}$ -Koordinat fixierten Liganden mit dem Übergangsmetall.

* Prof. Dr. H. Weichmann
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Anorganische Chemie
Kurt-Mothes-Str. 2
D-06120 Halle (Saale)

Kürzlich berichteten wir über die Reaktion von $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ mit $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})_2]_2$ [1]. Dabei bildet sich der Komplex $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$, in dem der Ligand durch $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$ -Koordinat und intramolekulare $\text{Rh}-\text{Cl}\cdots\text{Sn}$ -Wechselwirkung am Zentralatom gebunden ist. Durch Erhitzen erfolgt die Transformation des Komplexes in die bicyclische Verbindung

$[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}]$, wobei unter Eliminierung von Methan und Ethylen zwei kovalente $\text{Sn}-\text{Rh}$ -Bindungen geknüpft werden.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen berichten wir im folgenden Artikel über Komplexbildungsreaktionen des 2-Diphenylphosphinoethyl-dimethylzinnchlor-

rids, $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, mit Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)-halogeniden.

Ergebnisse und Diskussion

Molekülstruktur von $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**1**)

Der Ligand $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**1**) wurde von uns bereits beschrieben [2]. NMR- [2] und Mößbauer-spektroskopische Daten [3] weisen für **1** auf eine polymere Struktur mit intermolekularer $\text{P}\cdots\text{Sn}$ -Koordination hin, die in dieser Arbeit durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt wird.

Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus der polymeren Struktur von **1**. Tabelle 1 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Das charakteristische Strukturelement von **1** ist die intermolekulare $\text{Sn}\cdots\text{P}$ -Wechselwirkung mit dem daraus resultierenden trigonal-bipyramidalen Ligandenpolyeder am Zinnatom. Der $\text{Sn}\cdots\text{P}$ -Abstand ist mit 3.065(1) Å deutlich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien (4.0 Å [4]) und ist ähnlich mit dem intramolekularen $\text{Sn}\cdots\text{P}$ -Abstand in $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{PPhBu}^t$, der 3.078(2) Å beträgt [5]. Das Ligandenpolyeder des Zinnatoms weicht nur wenig von der Idealstruktur einer trigonalen Bipyramide ab, was aus der Größe des

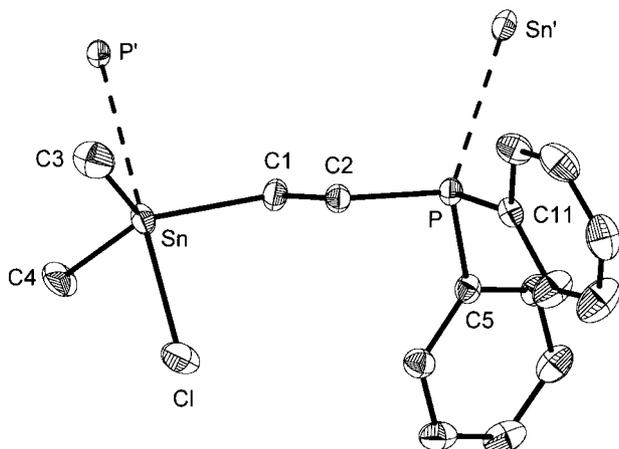


Abb. 1 Molekülstruktur von $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**1**) (ohne H-Atome). Auslenkungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit.

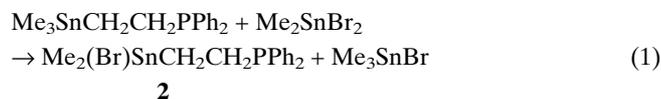
Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) für $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**1**)

Sn–C1	2.157(4)	C1–Sn–C3	118.7(2)
Sn–C3	2.129(5)	C1–Sn–C4	118.8(2)
Sn–C4	2.128(5)	C3–Sn–C4	121.4(2)
Sn–Cl	2.520(1)	Cl–Sn–C1	92.9(1)
Sn–P'	3.065(1)	Cl–Sn–C3	94.6(2)
C1–C2	1.521(5)	Cl–Sn–C4	93.2(2)
P–C2	1.854(3)	Cl–Sn–P'	177.4(1)
P–C5	1.814(4)	C2–P–C5	104.7(2)
P–C11	1.843(4)	C2–P–C11	101.8(2)
		C5–P–C11	103.0(2)

$\Sigma\Delta_{\text{eq}} - \Sigma\Delta_{\text{ax}} = 78.2^\circ$
 $\Delta\text{Sn}(\text{plane}) = 0.133 \text{ \AA}$

Cl–Sn–P'-Winkels von 177.4° , dem relativ hohen Wert der Differenz der Winkelsummen zwischen den äquatorialen C–Sn–C- und den axialen C–Sn–Cl-Winkeln ($\Sigma\Delta_{\text{eq}} - \Sigma\Delta_{\text{ax}}$) von 78.2° (TBP: 90° , Tetraeder: 0° [6]) sowie der geringen Auslenkung $\Delta\text{Sn}(\text{plane})$ von 0.133 \AA des Zinnatoms aus der Ebene der drei äquatorialen Kohlenstatome (TBP: 0 \AA , Tetraeder: 0.71 \AA [7]) folgt.

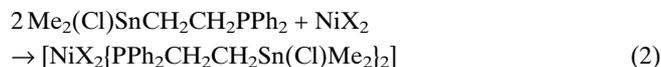
Analog zu **1** [2] wurde im Rahmen dieser Arbeit $\text{Me}_2(\text{Br})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (**2**) durch mehrstündiges Erhitzen einer äquimolaren Mischung von $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ und Me_2SnBr_2 ohne Lösungsmittel bei 90°C gemäß Gl. (1) dargestellt [8]. Nach Entfernen des



gebildeten Me_3SnBr im Vakuum und Umkristallisation des Rohproduktes aus CH_2Cl_2 /Hexan erhält man **2** als farblose Kristalle. NMR-Daten weisen für die Verbindung auf eine zu **1** analoge Struktur hin.

Nickelkomplexe (**3–8**)

Zur Darstellung der Komplexe werden wasserfreies NiCl_2 bzw. NiBr_2 mit **1** im Molverhältnis 1:2 in CH_2Cl_2 bzw. Ethanol umgesetzt (Gl. (2)).



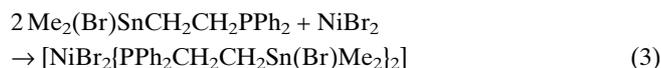
3: X = Cl (planar); **4**: X = Cl (tetraedr.)

5: X = Br (planar); **6**: X = Br (tetraedr.)

Die Umsetzungen in CH_2Cl_2 erfordern wegen der Schwerlöslichkeit der Nickelhalogenide in diesem Solvens mehrstündiges Kochen, während in Alkohol die Reaktionszeit nur kurz ist. In CH_2Cl_2 erfolgt die Isolierung der Komplexe aus der eingegengten Reaktionslösung durch langsame Zugabe von n-Hexan. Die Reaktionsmischungen in Alkohol werden zur Trockne eingegengt, der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und die Komplexe durch langsame Zugabe von n-Hexan kristallisiert.

Aus NiCl_2 und **1** entsteht in CH_2Cl_2 der rote Komplex **3**, der sich in Schwefelkohlenstoff in das blauviolette Isomer **4** umwandelt. Mit NiBr_2 liefert **1** in CH_2Cl_2 den rotbraunen Komplex **5**, während in Alkohol das dazu grüne Isomer **6** gebildet wird.

Zu Vergleichszwecken wurden ferner die Komplexe **7** und **8** aus $\text{Me}_2(\text{Br})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ und NiBr_2 in CH_2Cl_2 bzw. Alkohol synthetisiert (Gl. (3)). In CH_2Cl_2 erhält man den



7: planar; **8**: tetraedrisch

dunkelbraunen planaren Komplex **7** und aus Alkohol sein grünes tetraedrisches Isomer **8**. Letzteres bildet sich auch aus **7** nach längerem Lagern der kristallinen Substanz bei Raumtemperatur.

Die Komplexe **3–8** haben die analytische Zusammensetzung $[\text{NiX}_2[\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{X})\text{Me}_2]_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Ihre Struktur im Festzustand folgt aus magnetischen und UV-VIS-Messungen (vgl. Tab. 5 im exp. Teil) sowie aus Röntgenkristallstrukturanalysen. Wie für Nickelkomplexe von Diphenyl-alkylphosphinen mit einem Ligand-Metall-Verhältnis von 2:1 ausführlich beschrieben [9, 10], bilden sich auch bei den Reaktionen gemäß Gl. (2) und (3) sowohl diamagnetische planare als auch paramagnetische tetraedrische Komplexe. **3** ist diamagnetisch, und sein Reflexionspektrum zeigt im Bereich von 800–1000 nm keine Absorption. Beides beweist für **3** eine quadratisch-planare Struktur, was auch die Molekülstruktur von **3** zeigt (Abb. 2).

Von **3** wurden ein ^{119}Sn - und ein ^{31}P -Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen. Die Hochfeldlage der ^{119}Sn -NMR-Signale bei 58.4 und 33.2 ppm weist für das Zinnatom auf eine Koordinationszahl höher als vier hin [11]. Die ^{31}P -NMR-Signale liegen bei 18.4 und 21.0 ppm. Beide Ergebnisse sind mit der Molekülstruktur von **3**, die eine intramolekulare Ni–Cl...Sn-Wechselwirkung zeigt, vereinbar. Das Auftreten von jeweils zwei Signalen in den Spektren folgt aus der Existenz von zwei verschiedenen Molekülen in der asymmetrischen Einheit von **3**.

Die Komplexe **5** und **7** enthalten im Festkörper offensichtlich einen geringen Anteil ihres tetraedrischen

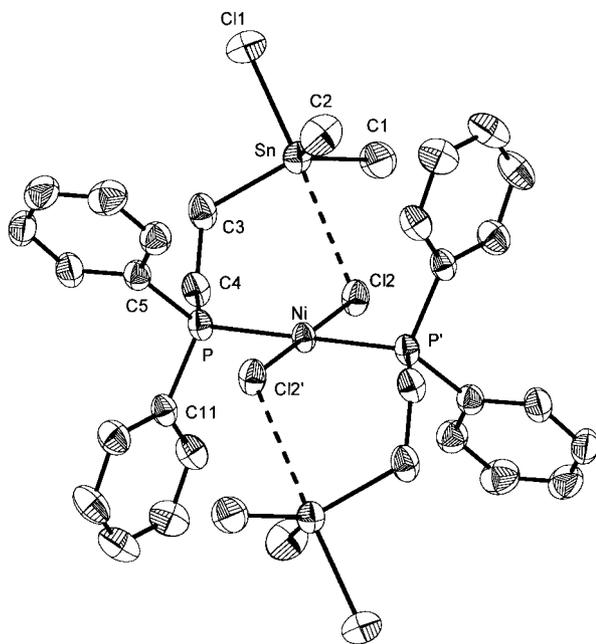


Abb. 2 Molekülstruktur von $\text{trans}[\text{NiCl}_2[\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2]_2]$ (**3**) (ohne H-Atome). Auslenkungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen (in Å), Bindungswinkel (in °) und endocyclische Torsionswinkel (in °) für $\text{trans}[\text{NiCl}_2[\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2]_2]$ (**3**)

Ni–Cl2	2.161(1)	Sn–C1	2.123(4)
Ni–P1	2.239(1)	Sn–C2	2.108(4)
P–C4	1.840(4)	Sn–C3	2.149(4)
P–C5	1.812(4)	Sn–Cl1	2.434(1)
P–C11	1.818(4)	Sn–Cl2	3.019(1)
Cl2–Ni–Cl2'	180.0(1)	C1–Sn–C2	119.1(2)
P–Ni–P'	180.0(1)	C1–Sn–C3	119.3(1)
Cl2–Ni–P	91.3(1)	C2–Sn–C3	117.9(2)
Cl2'–Ni–P	88.7(1)	Cl1–Sn–C1	99.6(1)
Ni–P–C4	118.9(1)	Cl1–Sn–C2	97.1(1)
Ni–P–C5	116.2(1)	Cl1–Sn–C3	92.4(1)
Ni–P–C11	107.6(1)	Cl1–Sn–Cl2	177.6(1)
C4–P–C5	103.6(1)		
C4–P–C11	101.9(1)		
C5–P–C11	107.3(1)		
$\Sigma\text{Sn } \Delta_{\text{eq}} - \Sigma\text{Sn } \Delta_{\text{ax}}$	67.2°		
Sn–C3–C4–P	69.4(1)		
C3–C4–P–Ni	–79.4(1)		
C4–P1–Ni1–Cl2	–0.7(1)		
P–Ni–Cl2–Sn	56.0(1)		
Ni–Cl2–Sn–C3	–65.7(1)		
Cl2–Sn–C3–C4	–1.0(1)		

Isomers. Dies belegen der partielle Paramagnetismus beider Verbindungen (**5**: 1.13 B.M.; **7**: 1.23 B.M.) sowie das Auftreten von schwachen Banden in ihren Reflexionsspektren bei 835 bzw. 827 nm [9, 10].

Die tetraedrischen Isomere von **3**, **5** und **7** (**4**, **6**, **8**) sind paramagnetisch im erwarteten Ausmaß, und in ihren Reflexionsspektren erscheint neben Banden im Bereich von 415–590 nm eine intensive Bande bei 880 nm.

Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur von **3**. Tab. 2 enthält die wichtigsten Strukturdaten.

Die asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von **3** enthält zwei Moleküle, die sich jedoch in ihren strukturellen Parametern nicht oder nur sehr gering unterscheiden. Die beiden Chlor- und Phosphoratom befinden sich jeweils in trans-Position. Die Ni–Cl- und Ni–P-Abstände stimmen gut mit denen in anderen Komplexen des Typs $\text{trans}[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_2\text{Alkyl})_2]$ überein [12, 13, 14]. Ein interessantes Strukturdetail ist die intramolekulare Ni–Cl...Sn-Wechselwirkung, die zu einem leicht verzerrten trigonal-bipyramidalen Ligandenpolyeder am Zinnatom führt [$\Delta\text{Cl2}\cdots\text{Sn}-\text{Cl1}$: 177.6°; $\Sigma\text{Sn } \Delta_{\text{eq}} - \text{Sn } \Delta_{\text{ax}} = 67.2^\circ$; $d_{\text{Sn}-\text{Cl}(\text{Ni})} = 3.019(1)$ Å (Summe der van der Waals-Radien: 3.91 Å [4])]. Die komplexcyclischen Sechsringe in der Struktur von **3** weisen annähernd Wannenkonformation auf, wobei die Atome Ni, P, Sn und C3 die Ebene bilden, über der die beiden Atome Cl2 und C4 liegen. Interessant ist ein Strukturvergleich von **3** mit dem analogen Komplex des Platin(II) (**10**), der dimer ist (s. Abb. 3).

Ein interessantes Ergebnis ergibt die Röntgenkristallstrukturanalyse von **8**. Offensichtlich als Folge von Halogen-Halogen- und Halogen-Methylgruppen-

Austauschprozessen am Zinnatom entsteht bei der Umkristallisation von **8** aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ der Komplex

$[\text{NiBr}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Br})\text{Me}_2\}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_2\text{Me}\}]$, dessen Kristallstruktur ermittelt wurde. Sie ist gekennzeichnet durch eine Tetraederanordnung am Nickelatom und im Gegensatz zum planaren **3** nicht durch intra- sondern durch intermolekulare Ni-Br \cdots Sn- und auch Sn-Cl \cdots Sn-Wechselwirkungen. Über diese Austauschprozesse, die offenbar nur bei Nickelkomplexen mit **1** und **2** auftreten, und die Strukturen der daraus resultierenden Komplexe wird an anderer Stelle berichtet.

Wegen des Paramagnetismus der Lösungen von **3–8** sind ihre NMR-Spektren wenig aussagekräftig. Die ^{119}Sn -NMR-Spektren zeigen sehr breite Signale bei ungewöhnlich tiefem Feld (**3**: $\delta^{119}\text{Sn} = 199$; **5**: $\delta^{119}\text{Sn} = 184$). In den ^{31}P -NMR-Spektren sind relativ schmale Signale im erwarteten Bereich ($\delta^{31}\text{P} = 46.4\text{--}48.4$) erkennbar, die jedoch keine P-Sn-Kopplungskonstanten aufweisen. Einen Hinweis auf das Vorliegen von Isomergleichgewichten in Lösung geben das ^{31}P - und ^{119}Sn -Tiefentemperaturspektrum (-195 K) von **3** in CD_2Cl_2 . Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint außer dem bei Raumtemperatur auftretenden Signal ein weiteres Signal bei 7 ppm. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum weist anstelle des bei Raumtemperatur auftretenden sehr breiten Signals bei 199 ppm zwei etwas verbreiterte Signale bei 83 und 9 ppm auf. P-Sn-Kopplungskonstanten sind in beiden Spektren nicht erkennbar. Eine Zuordnung der Signale zu den beiden Isomeren ist nicht möglich.

Palladium- und Platinkomplexe des Typs

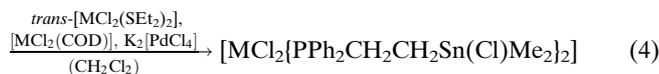
$[\text{MCl}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$

(**9**: $M = \text{Pd}$; **10**: $M = \text{Pt}$)

Zur Darstellung von **9** und **10** werden entsprechend Gleichung (4) *trans*- $[\text{MCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$, $[\text{MCl}_2(\text{COD})]$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) oder $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ (mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ entsteht unabhängig von der Ligandmenge stets der 3:1-Komplex (s. u.)) mit **1** im Molverhältnis 1:2 in CH_2Cl_2 umgesetzt. Mit $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ ist dabei mehrstündiges Kochen erforderlich, während die übrigen Umsetzungen bei Raumtemperatur erfolgen.

$2\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$

1



9: $M = \text{Pd}$; **10**: $M = \text{Pt}$

Die klaren Reaktionslösungen werden eingengt und mit Hexan versetzt, wobei **9** in gelben und **10** in farblosen Kristallen ausfällt. Die Komplexe sind an der Luft einige Zeit stabil.

Von **10** wurde die Molekülstruktur bestimmt, die in Abbildung 3 dargestellt ist. Ausgewählte Bindungslän-

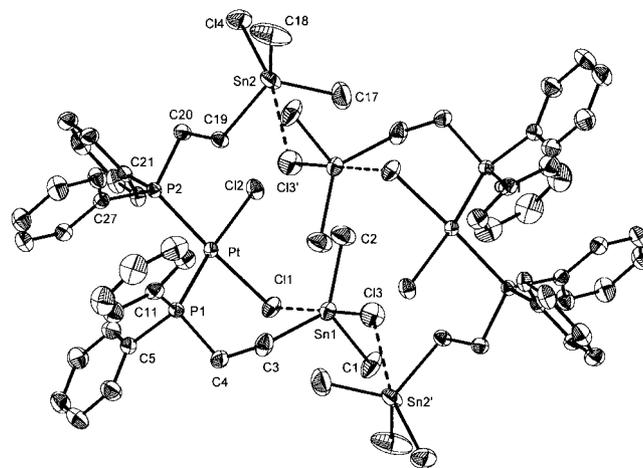


Abb. 3 Molekülstruktur von *cis*- $[\text{PtCl}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$ (**10**) (ohne H-Atome). Auslenkungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen (in Å), Bindungswinkel (in °) und endocyclische Torsionswinkel (in °) für *cis*- $[\text{PtCl}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$ (**10**)

Pt–P1	2.266(1)	Sn2–C18	2.122(4)
Pt–P2	2.253(1)	Sn2–C19	2.143(3)
Pt–Cl1	2.378(1)	Sn2–Cl4	2.419(1)
Pt–Cl2	2.365(1)	Sn2–Cl3'	3.176(3)
Sn1–C1	2.136(3)	P1–C4	1.834(3)
Sn1–C2	2.112(4)	P1–C5	1.825(3)
Sn1–C3	2.143(4)	P1–C11	1.824(3)
Sn1–Cl3	2.500(1)	P2–C20	1.833(3)
Sn1 \cdots Cl1	2.862(1)	P2–C21	1.826(3)
Sn2–C17	2.130(4)	P2–C27	1.820(3)
P1–Pt–Cl2	174.0(1)	C2–Sn1–Cl3	93.2(1)
P2–Pt–Cl1	169.5(1)	C3–Sn1–Cl3	90.0(1)
P1–Pt–P2	99.1(1)	Cl3–Sn1 \cdots Cl1	177.0(1)
P1–Pt–Cl1	89.3(1)	C17–Sn2–C18	115.7(2)
P2–Pt–Cl2	85.2(1)	C17–Sn2–C19	111.3(2)
Cl1–Pt–Cl2	87.0(1)	C18–Sn2–C19	124.2(2)
C1–Sn1–C2	119.4(2)	C17–Sn2–Cl4	101.3(2)
C1–Sn1–C3	110.8(2)	C18–Sn2–Cl4	97.9(1)
C2–Sn1–C3	128.7(2)	C19–Sn2–Cl4	100.7(1)
C1–Sn1–Cl3	97.2(1)	Cl3'–Sn2–Cl4	168.8(1)
$\Sigma\text{Sn1 } \Delta_{\text{eq}} - \Sigma\text{Sn1 } \Delta_{\text{ax}}$	78.5°	$\Sigma\text{Sn2 } \Delta_{\text{eq}} - \Sigma\text{Sn2 } \Delta_{\text{ax}}$	51.3°
$\Delta\text{Sn1 (plane)}$	0.124 Å	$\Delta\text{Sn2 (plane)}$	0.366 Å
Sn1–C3–C4–P1	79.4(3)		
C3–C4–P1–Pt	–61.3(3)		
C4–P1–Pt–Cl1	–25.5(1)		
P1–Pt–Cl1–Sn1	73.7(1)		
Pt–Cl1–Sn1–C3	–66.2(1)		
Cl1–Sn1–C3–C4	–6.8(1)		

gen und -winkel zeigt Tabelle 3. Beide Ligandmoleküle sind über das Phosphoratom am Platinatom koordiniert. Das Lewis-acide Zinnatom eines Liganden (Sn1) bildet durch Wechselwirkung mit einer Pt–Cl-Funktion einen sechsgliedrigen Ring mit einer intramolekularen Pt–Cl1 \cdots Sn1-Brücke, während es gleichzeitig mit der $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Sn}$ -Gruppe des zweiten Liganden eines Nachbarmoleküls die intermolekulare Sn(1)–Cl(3) \cdots Sn(2')-Koordination eingeht, was zur

Dimerisierung von **10** unter Bildung eines zentrosymmetrischen 16-gliedrigen Heterocyclus führt. Das gleiche Strukturprinzip liegt dem von uns kürzlich vorgestellten Komplex $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_2]$ [1] zugrunde, in dem sich die beiden Ligandmoleküle jedoch in trans-Position befinden. Das Platinatom in **10** ist in einer leicht verzerrten quadratisch-planaren Koordinationssphäre angeordnet, in der die beiden Phosphor- und Chloratome jeweils cis-ständig sind. Die Pt–Cl- und Pt–P-Abstände sind ähnlich mit denen in anderen Komplexen des Typs $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_2\text{Alkyl})_2]$ [15, 16]. Als Folge der intramolekularen Pt–Cl \cdots Sn-Wechselwirkung ist der Pt–Cl1-gegenüber dem Pt–Cl2-Abstand etwas aufgeweitet und der Pt–P2- im Vergleich zum Pt–P1-Abstand etwas verkürzt. Die Zinnatome beider Ligandmoleküle sind pentakoordiniert mit trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung, in der sich drei Kohlenstoffatome in äquatorialer und zwei Chloratome in axialer Position befinden. Von den strukturbestimmenden Sn \cdots Cl-Wechselwirkungen ist der intramolekulare Pt–Cl1 \cdots Sn1-Kontakt ($d_{\text{Sn1-Cl1}} = 2.862(1) \text{ \AA}$) stärker als die intermolekulare Sn1–Cl3 \cdots Sn2'-Koordination ($d_{\text{Sn2'-Cl3}} = 3.176(3) \text{ \AA}$). Deshalb ist die trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung des Sn2-Atoms mehr in Richtung eines überkappten Tetraeders verzerrt als die des Sn1-Atoms, was auch die unterschiedlichen Winkel Cl3–Sn1 \cdots Cl1 (177.0°) und Cl4–Sn2 \cdots Cl3' (168.8°) sowie die Unterschiede in der Winkelsummendifferenz [6] $\Sigma\text{Sn1} \Delta_{\text{eq}} - \Sigma\text{Sn1} \Delta_{\text{ax}}$ (78.5°) und $\Sigma\text{Sn2} \Delta_{\text{eq}} - \Sigma\text{Sn2} \Delta_{\text{ax}}$ (51.3°) und der Auslenkung des Zinnatoms aus der äquatorialen Ligandenebene ΔSn (plane) [7] (Sn1: 0.124 \AA , Sn2: 0.366 \AA) zeigen.

Von **9** konnten keine für die RKSA geeigneten Kristalle erhalten werden. Das ^{119}Sn -Festkörper-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 35.8 ppm. Die Hochfeldlage des Signals im Vergleich zu **1** weist auch für **9** höher koordinierte Zinnatom aus [17].

In Lösung sind die Komplexe monomer, was eine Molmassebestimmung von **9** in CHCl_3 bei 35°C zeigt ($M_{\text{gef}} 975.5 \text{ g/mol}$; $M_{\text{ber}} = 972.2 \text{ g/mol}$). **10** liegt nur als cis-Isomeres vor, während von **9** beide Isomere in Lösung nebeneinander existieren, wobei cis-**9** dominiert. In den ^{119}Sn - und ^{31}P -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 erscheint für die Komplexisomere von **9** sowie für **10** jeweils nur ein Signal, was die Äquivalenz beider Ligandmoleküle als Folge des Fehlens intermolekularer Sn–Cl \cdots Sn-Wechselwirkungen in Lösung anzeigt. Die Zuordnung der NMR-Signale zur cis- oder trans-Konfiguration von **9** und **10** erfolgt zweifelsfrei anhand der $^2\text{J}(\text{PMP})$ -Kopplungskonstanten ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$), die den ^{119}Sn -NMR-Spektren bzw. dem Satellitenteil der ^{31}P -NMR-Spektren von **9** und **10** entnommen werden. Diese repräsentieren den X- bzw. AA'-Teil von AA'X-Spektren ($A, A' = ^{31}\text{P}$, $X = ^{119}\text{Sn}$), da die ihnen zugrunde liegenden Isotopomere von **9** und **10** wegen der natürlichen Häufigkeit des ^{119}Sn -Isotops von

8.58% nur einen ^{119}Sn -Kern enthalten und somit die ^{31}P -Kerne magnetisch nicht äquivalent sind. $^2\text{J}(\text{PMP})$ beträgt für trans-**9** 539.6 Hz, während sie für cis-**9** und für **10** Werte von <10 bzw. 13 Hz aufweist, was mit der Literatur übereinstimmt [18, 19]. Die Ergebnisse der ^{119}Sn - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurden durch Spektrensimulation bestätigt [20]. Weiterhin beweist wegen des geringeren trans-Einflusses des Cl-Liganden die große $^1\text{J}(\text{PPT})$ -Kopplungskonstante von 3681.8 Hz die cis-Konfiguration von **10** [18, 21].

Verglichen mit dem nichtkoordinierten Liganden **1** ist das ^{119}Sn -NMR-Signal der Komplexe **9** und **10** deutlich nach höherem Feld verschoben, was analog zu den planaren Nickelkomplexen auf das Vorliegen von pentakoordinierten Zinnatomen [17] durch Ausbildung intramolekularer M–Cl \cdots Sn-Brücken ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) hinweist. Die erhöhte Koordinationszahl des Zinnatoms in diesen Brücken belegen auch die größeren $^2\text{J}(\text{HC}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten der Methylgruppen [2] im Vergleich zu **1**. Für **9** zeigen diese Daten ferner, daß die Pd–Cl \cdots Sn-Brücke im cis-Isomer stärker als im trans-Isomer ist.

Palladium- und Platinkomplexe des Typs



(**11**: $M = \text{Pd}$; **12**: $M = \text{Pt}$)

Setzt man den Liganden **1** gemäß Gleichung (4) mit den dort erwähnten Palladium- und Platin-Ausgangskomplexen im Molverhältnis 3:1 um, isoliert man Komplexe der Zusammensetzung $[\text{MCl}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_3]$ (**11**: $M = \text{Pd}$, **12**: $M = \text{Pt}$). Mit $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ entsteht **12** unabhängig von der eingesetzten Ligandmenge, während die anderen Reaktionen die Einhaltung des Metall-Ligandverhältnisses von 1:3 er-

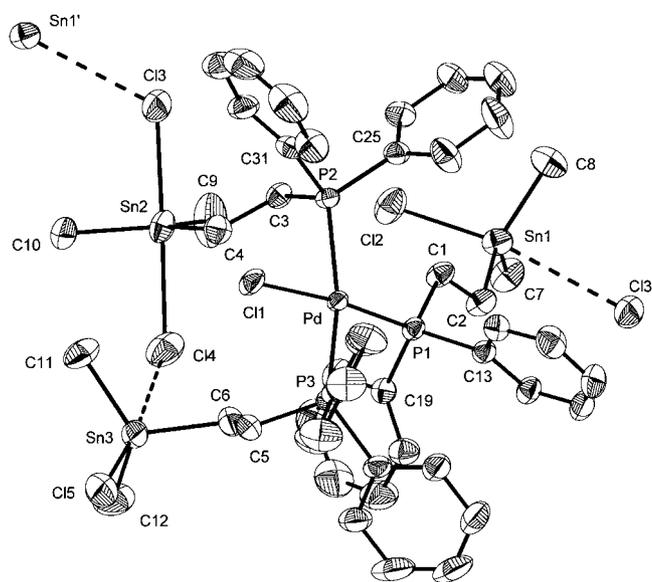


Abb. 4 Molekülstruktur von $[\text{PdCl}_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\}_3]$ (**11**) (ohne H-Atome). Auslenkungseilipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2)_3]$ (**11**: M = Pd; **12**: M = Pt)

Verbindung 11		Verbindung 12	
Pd–P1	2.294(1)	Pt–P1	2.271(1)
Pd–P2	2.359(1)	Pt–P2	2.340(1)
Pd–P3	2.391(1)	Pt–P3	2.373(1)
Pd–Cl1	2.339(1)	Pt–Cl1	2.355(1)
Sn1–C2	2.150(4)	Sn1–C2	2.163(6)
Sn1–C7	2.129(5)	Sn1–C7	2.125(7)
Sn1–C8	2.120(5)	Sn1–C8	2.116(7)
Sn1–Cl2	2.440(2)	Sn1–Cl2	2.436(2)
Sn1–Cl3'	3.232(2)	Sn1–Cl3'	3.248(2)
Sn2–C4	2.144(4)	Sn2–C4	2.131(6)
Sn2–C9	2.104(6)	Sn2–C9	2.107(8)
Sn2–C10	2.130(5)	Sn2–C10	2.130(7)
Sn2–Cl3	2.637(2)	Sn2–Cl3	2.630(2)
Sn2–Cl4	2.679(2)	Sn2–Cl4	2.682(2)
Sn3–C6	2.132(5)	Sn3–C6	2.146(6)
Sn3–C11	2.129(5)	Sn3–C11	2.130(7)
Sn3–C12	2.114(6)	Sn3–C12	2.112(8)
Sn3–Cl5	2.441(2)	Sn3–Cl5	2.445(2)
Sn3–Cl4	3.234(2)	Sn3–Cl4	3.223(3)
Cl1–Pd–P1	172.6(1)	Cl1–Pt–P1	172.9(1)
Cl1–Pd–P2	86.2(1)	Cl1–Pt–P2	85.9(1)
Cl1–Pd–P3	80.9(1)	Cl1–Pt–P3	80.5(1)
P1–Pd–P2	97.1(1)	P1–Pt–P2	97.5(1)
P1–Pd–P3	95.8(1)	P1–Pt–P3	95.9(1)
P2–Pd–P3	167.4(1)	P2–Pt–P3	166.3(1)
C2–Sn1–C7	121.9(2)	C2–Sn1–C7	121.5(3)
C2–Sn1–C8	113.6(2)	C2–Sn1–C8	114.1(3)
C7–Sn1–C8	116.8(2)	C7–Sn1–C8	116.6(3)
Cl2–Sn1–C2	93.9(1)	Cl2–Sn1–C2	94.0(2)
Cl2–Sn1–C7	100.0(2)	Cl2–Sn1–C7	99.9(2)
Cl2–Sn1–C8	104.2(2)	Cl2–Sn1–C8	104.4(2)
Cl2–Sn1–Cl3'	170.2(1)	Cl2–Sn1–Cl3'	170.3(1)
C4–Sn2–C10	126.3(2)	C4–Sn2–C10	127.0(3)
C4–Sn2–C9	116.4(2)	C4–Sn2–C9	116.2(3)
C9–Sn2–C10	117.2(3)	C9–Sn2–C10	116.7(3)
Cl3–Sn2–C4	87.2(1)	Cl3–Sn2–C4	87.2(2)
Cl3–Sn2–C9	93.9(3)	Cl3–Sn2–C9	94.8(3)
Cl3–Sn2–C10	91.7(2)	Cl3–Sn2–C10	91.9(2)
Cl3–Sn2–Cl4	172.0(1)	Cl3–Sn2–Cl4	172.1(1)
Cl4–Sn2–C4	87.0(1)	Cl4–Sn2–C4	87.1(2)
Cl4–Sn2–C9	93.5(3)	Cl4–Sn2–C9	92.6(3)
Cl4–Sn2–C10	87.3(2)	Cl4–Sn2–C10	87.2(2)
C6–Sn3–C11	112.9(2)	C6–Sn3–C11	113.0(3)
C6–Sn3–C12	115.4(3)	C6–Sn3–C12	115.3(3)
C11–Sn3–C12	124.0(2)	C11–Sn3–C12	124.2(3)
Cl5–Sn3–C6	101.3(1)	Cl5–Sn3–C6	101.2(3)
Cl5–Sn3–C11	96.1(2)	Cl5–Sn3–C11	95.8(3)
Cl5–Sn3–C12	100.5(3)	Cl5–Sn3–C12	100.7(3)
Cl5–Sn3–Cl4	173.3(1)	Cl5–Sn3–Cl4	173.2(1)
$\Sigma \Delta \text{Sn1}_{\text{eq}} - \Sigma \text{Sn1} \Delta_{\text{ax}}$	54.2°	$\Sigma \Delta \text{Sn1}_{\text{eq}} - \Sigma \text{Sn1} \Delta_{\text{ax}}$	53.9°
$\Sigma \Delta \text{Sn2}_{\text{eq}} - \Sigma \text{Sn2} \Delta_{\text{ax}}$	87.1°	$\Sigma \Delta \text{Sn2}_{\text{eq}} - \Sigma \text{Sn2} \Delta_{\text{ax}}$	86.0°
$\Sigma \Delta \text{Sn3}_{\text{eq}} - \Sigma \text{Sn3} \Delta_{\text{ax}}$	55.4°	$\Sigma \Delta \text{Sn3}_{\text{eq}} - \Sigma \text{Sn3} \Delta_{\text{ax}}$	54.8°
$\Delta \text{Sn1}(\text{plane})$	0.346(3) Å	$\Delta \text{Sn1}(\text{plane})$	0.348(4) Å
$\Delta \text{Sn2}(\text{plane})$	0.032(4) Å	$\Delta \text{Sn2}(\text{plane})$	0.044(5) Å
$\Delta \text{Sn3}(\text{plane})$	0.341(4) Å	$\Delta \text{Sn3}(\text{plane})$	0.340(5) Å

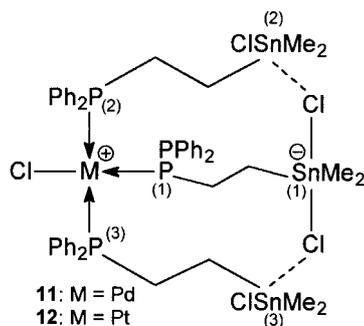
fordern. **11** bildet gelbe Kristalle, während **12** farblos ist. Beide Komplexe sind schwerer löslich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 als **9** und **10**, und auch sie sind längere Zeit an der Luft beständig.

Von **11** und **12** wurde die Kristallstruktur bestimmt. Die Verbindungen sind strukturell gleich. Abbildung 4 zeigt die Molekülstruktur von **11**. In Tabelle 4 sind für die Strukturbeschreibung relevante Bindungslängen und -winkel beider Strukturen aufgeführt. Durch die

Koordination von drei Ligandmolekülen über ihr Phosphoratom am Metallatom wird dort von diesen ein Chloridligand verdrängt und in die Koordinations-sphäre des Zinnatoms Sn2 einbezogen, wodurch sich ein Stannation bildet. **11** und **12** liegen dadurch als Zwitterionen vor. Das Pd- bzw. Pt-Atom befindet sich in einem verzerrten planaren Ligandenpolyeder [$\Delta \text{P1-M-Cl}$], $\Delta \text{P2-M-P3}$ [°]: 172.6(1), 167.4(1) (**11**); 172.9(1), 166.3 (5) (**12**). Die Abweichung des Palladium- bzw. Platinatoms von der durch die vier Ligatortome gelegten Ausgleichsebene beträgt jeweils nur 0.079(1) Å. Dem geringeren trans-Einfluß des Chloridliganden entsprechend ist in **11** und **12** der M–P1-Abstand kürzer als die M–P-Abstände der beiden trans-ständigen Phosphoratome P2 und P3. Sowohl die M–Cl- als auch die M–P-Bindungslängen entsprechen denen in anderen cis- und trans-Komplexen des Typs $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_2\text{Alkyl})_2]$ (M = Pd [23, 24], M = Pt: [15, 16, 25]. Die drei Zinnatome in **11** bzw. **12** sind pentakoordiniert. Das Zinnatom Sn2 zeigt eine nur wenig verzerrte trigonal-bipyramidale Ligandenkonfiguration [$\Sigma \text{Sn2} \Delta_{\text{eq}} - \Sigma \text{Sn2} \Delta_{\text{ax}}$ [°]: 87.1 (**11**), 86.0 (**12**); $\Delta \text{Sn2}(\text{plane})$ [Å]: 0.032(4) (**11**), 0.044(5) (**12**), die allerdings mehr von der Idealstruktur abweicht als jene in $[\text{Me}_3\text{SnCl}_2]^-$ [26]. Die Sn–Cl-Abstände sind annähernd gleich und entsprechen mit Werten zwischen 2.630–2.682 Å denen des Stannations $[\text{Me}_3\text{SnCl}_2]^-$ in Verbindungen mit verschiedenen Kationen [26]. Beide Chloratome des Stannationstrukturteils von **11** und **12** bilden Sn–Cl...Sn-Brücken aus. Während das Cl4-mit dem Sn3-Atom einen intramolekularen Kontakt zeigt, bildet das Cl3- mit dem Sn1'-Atom eines benachbarten Moleküls eine intermolekulare Sn2–Cl3...Sn1'-Brücke. Wegen der geringen Stärke dieser Sn–Cl...Sn-Kontakte ist die trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung für Sn1 und Sn2 in etwa gleichem Maße im Vergleich zu der des Zinnatoms Sn2 deutlich in Richtung eines überkappten Tetraeders verzerrt [$\Sigma \text{Sn1} \Delta_{\text{eq}} - \Sigma \text{Sn1} \Delta_{\text{ax}}$ [°]: 54.2 (**11**), 53.9 (**12**); $\Sigma \text{Sn3} \Delta_{\text{eq}} - \Sigma \text{Sn3} \Delta_{\text{ax}}$ [°]: 55.4 (**11**), 54.8 (**12**); $\Delta \text{Sn1}(\text{plane})$ [Å]: 0.346(3) (**11**), 0.348(4) (**12**); $\Delta \text{Sn3}(\text{plane})$ [Å]: 0.341(4) (**11**), 0.340(5) (**12**). Die intermolekulare Sn2–Cl3...Sn1'-Brücke führt zu einer Kettenstruktur für **11** und **12**.

In Lösung sind **11** und **12** monomer (Molmassebestimmung von **12** in CHCl_3 bei 35 °C: M_{gef} 1442 g/mol; M_{ber} = 1458.4 g/mol). Obwohl das im Kristall ermittelte Strukturprinzip der Verbindungen im wesentlichen erhalten bleibt, ist das Aufbrechen der intermolekularen Sn2–Cl3...Sn1'-Brücken offensichtlich mit einem Platzwechsel eines Chloridions vom Sn2- zum Sn1-Atom verbunden. Während im Kristall der Ligand mit der Stannationstruktur zur M–Cl-Funktion in cis-Position angeordnet ist, befindet er sich in Lösung in trans-Position dazu. Dies folgt aus ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten. Schema 1 zeigt die postulierte Struktur von **11** und **12** in Lösung mit der

Atomnumerierung, an der sich die Diskussion der NMR-Daten orientiert. Die ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren von **11** und **12** zeigen das gleiche Signalmuster. In den ^{31}P -NMR-Spektren erscheinen die Signale für die Atome P_1 als Triplett und für die chemisch äquivalenten Atome P_2 und P_3 als Dublett im Intensitätsverhältnis 1:2 [$^2\text{J}(\text{P}_1\text{MP}_{2,3})$: 16 (**11**), 19 (**12**) Hz]. Die ^{119}Sn -NMR-Spektren bestehen aus einem Dublett bei höherem Feld und einem Fünfliniensignal bei tieferem Feld. Das Dublett ist dem Sn_1 -Atom zuzuordnen. Das Satellitenspektrum des Dublettensignals im ^{31}P - und das Fünfliniensignal im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **11** und **12** repräsentieren den AA'M- bzw. X-Teil von AA'MX-Spektren ($\text{AA}' = \text{P}_2, \text{P}_3$; $\text{M} = \text{P}_1$; $\text{X} = \text{Sn}_2$ bzw. Sn_3), wobei näherungsweise $^5\text{J}(^{119}\text{Sn}_1\text{CCP}_1\text{MP}_{2,3}) = 0$ gilt. Während sich $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}_1\text{CCP}_1)$ aus dem jeweiligen Zinnspektrum direkt ergibt, wird $^2\text{J}(\text{P}_2\text{MP}_3)$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) aus ihm durch Spektrensimulation zu 414 (**11**) und 384 (**12**) Hz ermittelt [20] (vgl. Verbindung trans-**9**). Die hohen Werte bestätigen die trans-Position von P_2 und P_3 zueinander. Für **12** wird die postulierte Ligandenkonfiguration am Platinatom auch durch das unterschiedliche Ausmaß der $^1\text{J}(\text{PPt})$ -Kopplung bestätigt. Entsprechend dem geringeren trans-Einfluss des Chlorid-Liganden ist $^1\text{J}(\text{P}_1^{195}\text{Pt})$ mit 3611 Hz deutlich größer als $^1\text{J}(\text{P}_2^{195}\text{Pt})$ bzw. $^1\text{J}(\text{P}_3^{195}\text{Pt})$ mit 2398 Hz [18, 21]. Entsprechend der aus den intramolekularen $\text{Sn} \cdots \text{Cl} - \text{Sn}$ -Brücken zu Sn_1 resultierenden Pentakoordination der Zinnatome Sn_2 und Sn_3 erscheinen ihre ^{119}Sn -NMR-Signale im Vergleich zu **1** bei deutlich höherem Feld [17]. Die erhöhte Koordinationszahl von Sn_2 und Sn_3 belegen auch die größeren $^2\text{J}(\text{HC}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten der Methylgruppen [22] im Vergleich zu **1**. Das ^{119}Sn -NMR-Signal von Sn_1 wird durch diese Brückenbildung im Vergleich mit $[\text{Me}_3\text{SnCl}_2]^-$ um etwa 30 Hz nach tiefem Feld verschoben [26].



Schema 1

Dehalogenierung von
[PdCl₂{PPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)Me₂}₂] (**9**)

Lindner et al. [27] gelang durch Dehalogenierung von Übergangsmetallkomplexen des Typs $[\text{M}(\text{Hal})(\text{CO})_n\text{-}\{\text{PR}_2(\text{CH}_2)_m\text{Hal}\}]$ (Co, Mn, Re, CpMo, CpW) mit Na-

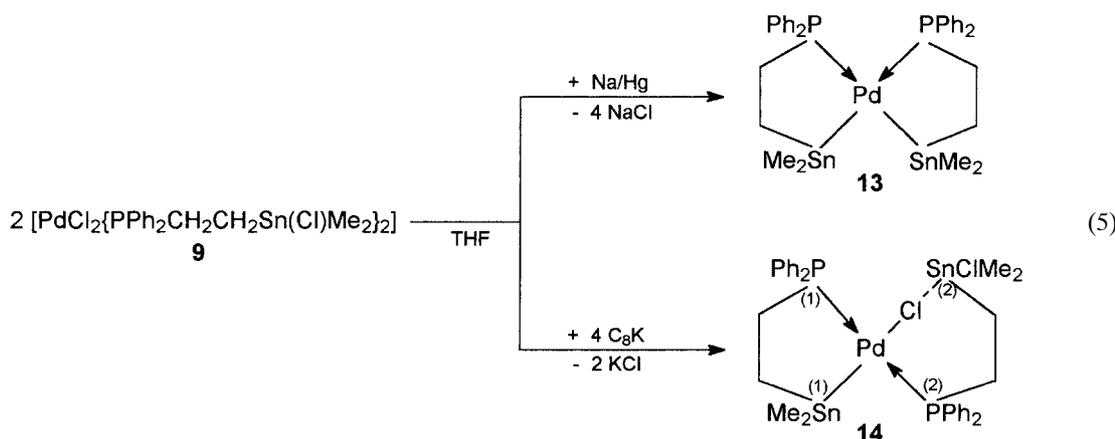
triumamalgam die Darstellung entsprechender Übergangsmetallacyclen. Die Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf die Komplexe **3–10** sollte zu Metallacyclen mit Übergangsmetall-Zinn-Bindungen führen. Einige Vertreter dieses Verbindungstyps wurden in unserer Arbeitsgruppe [28] sowie von Schubert et al. [29, 30, 31, 32] durch oxidative Addition von Sn–Sn-Bindungen der Distannane $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{Me}_2\text{Sn-}]_2$ ($n = 2,3$) bzw. der Sn–C(R)-Bindungen von Stannanen des Typs $\text{R}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) an Pd^0 , Pt^0 - und Ni^0 -Komplexe synthetisiert.

Als Dehalogenierungsagentien wurden Natriumamalgam und Graphitkalium in THF verwendet. Während sich die Nickelkomplexe **3–8** bei diesen Reaktionen unter Nickelabscheidung zersetzen, werden mit dem Palladiumkomplex **9** gemäß Gl. (5) mit Natriumamalgam eine vollständige Dechlorierung unter Bildung des Palladabicyclus **13** erreicht, während Graphitkalium nur zu einer partiellen Dechlorierung unter Bildung von **14** führt. **13** ist ein hellbraunes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. **14** bildet orangefarbene Kristalle, die nicht für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die in Gl. (5) postulierte Struktur von **13** und **14** kann jedoch zweifelsfrei anhand der NMR-Daten ermittelt werden.

Wie bereits für **9** und **10** diskutiert, resultiert aus der Wechselwirkung der beiden magnetisch nicht äquivalenten ^{31}P -Kerne mit einem ^{119}Sn -Kern von **13** ein AA'X-Spektrum, dessen AA'-Teil der Satellitenteil des ^{31}P -NMR- und dessen X-Teil das ^{119}Sn -NMR-Spektrum darstellen. Der hohe Wert von $^2\text{J}(\text{PPd}^{119}\text{Sn}_{\text{trans}})$ von 1320 Hz sowie die kleine Kopplungskonstante $^2\text{J}(\text{PPdP})$ von 15,7 Hz belegen die cis-Konfiguration von **13**. Das ist erwähnenswert, da bei der Darstellung von **13** durch oxidative Addition von $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ an $[\text{Pd}^0(\text{Ph}_3\text{P})_4]$ das trans-Isomere gebildet wird [29]. Weiterhin weisen die Tieffeldlagen sowohl des ^{31}P - als auch des ^{119}Sn -NMR-Signals auf die Einbindung beider Atome in einen fünfgliedrigen Ring hin [17, 33].

Die trans-Position der Phosphoratome in **14** folgt aus dem hohen Wert der $^2\text{J}(^{31}\text{PPd}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von 353,3 Hz. Die Tieffeldlage der NMR-Signale von P_1 und Sn_1 weist auch für **14** auf das Vorliegen

des $\text{Sn}_1\text{CCP}_1\text{Pd}$ -Fünfringes hin [17, 33]. Die aus der postulierten Pd–Cl \cdots Sn-Koordination resultierende Pentakoordination des Zinnatoms Sn_2 wird durch die Hochfeldverschiebung seines ^{119}Sn -NMR-Signals bei 18,3 ppm im Vergleich zum Liganden **1** ($\delta^{119}\text{Sn} = 143$) angezeigt. Der Strukturvorschlag für **14** wird auch durch sein ^1H -NMR-Spektrum bestätigt, das zwei intensitätsgleiche Sn-Methylgruppensignale zeigt, wobei das für Sn_1 bei höherem Feld ($\delta = 0,27$) mit einer Kopplungskonstanten $^2\text{J}(\text{HC}^{119}\text{Sn})$ von 47,8 Hz erscheint, während jenes für Sn_2 bei tieferem Feld ($\delta = 0,59$) liegt und entsprechend der Pentakoordination von Sn_2 eine höhere $^2\text{J}(\text{HC}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante von 67,1 Hz aufweist [22].



Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Argon und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausführung der Elementaranalysen erfolgte im mikroanalytischen Labor des Fachbereichs Chemie der Martin-Luther-Universität (C, H, S: Analysenautomat CHNS 932 der Fa. Leco; Cl: argentometrische Titration nach Mohr). NMR-Spektren wurden mit den Geräten Gemini 200 und Unity 500 der Fa. Varian aufgenommen.

Referenzen: Protonen der deuterierten Lösungsmittel (¹H), Me₄Sn (¹¹⁹Sn) und 85% H₃PO₄ (³¹P). Die UV-VIS-Spektren wurden mit dem Gerät Lambda 19 der Fa. Perkin Elmer aufgenommen. Die Spektrensimulationen erfolgten mit dem Programm PERCH [20]. Die Molmassen von **9** und **12** wurden in CHCl₃ bei 35 °C (c = 0.01 mol l⁻¹) mit einem Osmometer der Fa. Knauer bestimmt.

Me₂(Br)SnCH₂CH₂PPh₂ (**2**)

Eine Mischung aus 5.6 g (0.015 mol) Me₃SnCH₂CH₂PPh₂ [**2**] und 4.6 g (0.015 mol) Me₂SnBr₂ wird ohne Lösungsmittel mehrere Stunden auf 90 °C erhitzt. Die Reaktion wird zweimal unterbrochen, um bei Raumtemperatur das entstandene Me₃SnBr im Vakuum aus dem Ansatz zu entfernen. Nach Beendigung der Reaktion verbleibt ein hellbrauner Kristallkuchen, der aus CH₂Cl₂/Hexan zu farblosem **2** umkristallisiert wird.

2: Schmp.: 118–119 °C. Ausb.: 5.6 g (84.5% d. Th.).

C₁₆H₂₀BrPSn (441.9): C 43.11 (ber. 43.49); H 4.66 (4.56); Br 18.91 (18.08)%.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.69 (d, 6H, CH₃Sn, ²J(HC¹¹⁹Sn) 55.5 Hz, ⁵J(HCSnCCP) 1 Hz) – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -10.2 (s, ³J(PCC¹¹⁹Sn) 178.2 Hz) – ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): δ = 125.6 (d, ³J(¹¹⁹SnCCP) 180.9 Hz).

[NiCl₂{PPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)Me₂}]₂ (**3**)

Zu einer Suspension von 0.2 g (0.0015 mol) wasserfreiem NiCl₂ in 40 ml CH₂Cl₂ werden 1.23 g (0.0031 mol) **1** gegeben und die Mischung 2 Tage am Rückfluß gekocht. Das NiCl₂ löst sich allmählich unter Bildung einer tiefroten Lösung. Nach Filtration und Einengen des Filtrats zur Trockne verbleibt ein schaumiger Rückstand, der nach Lösen in wenig CH₂Cl₂ und Versetzen mit Hexan **3** in roten Kristallen liefert.

3: Schmp.: 130–135 °C. Ausb.: 1.1 g (76.9% d. Th.).

Tabelle 5 Absorptionsmaxima und magnetische Momente der Nickelkomplexe **3–8**

Verb.	λ _{max} /nm	μ _{eff} /B. M.	λ _{max} /nm	μ _{eff} /B. M.
Im Festzustand, T = 298 K			In CHCl ₃ (c = 8.5 · 10 ⁻² mol · l ⁻¹), T = 298 K	
3	380, 510 (sh)	0	379, 493 (sh), 872	1.14
4	415, 560, 880	3.26	380, 495 (sh), 870	1.14
5	385, 520 (sh), 835	1.13	390, 500, 860	1.20
6	420, 515 (sh), 827	3.19	390, 500, 860	1.20
7	412, 515 (sh), 827	1.23	412, 539, 865	1.29
8	410, 540, 865	3.37	410, 540, 865	1.29

C₃₂H₄₀Cl₄P₂NiSn₂ (924.5): C 41.09 (ber. 41.57); H 4.37 (4.36); Cl 15.61 (15.34)%.

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 46.4 (s); ³¹P-CP-MAS-NMR: δ = 18.4, 21.0 – ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): δ = 199 (s, br) – ¹¹⁹Sn-CP-MAS-NMR: δ = 33.2, 58.4.

[NiCl₂{PPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)Me₂}]₂ (**4**)

0.2 g (0.0002 mol) **3** werden mit 20 ml CS₂ versetzt und leicht erwärmt. Der rote Niederschlag von **3** färbt sich allmählich blauviolett, ohne sich zu lösen.

4: Schmp.: 142–145 °C (Zers.).

C₃₂H₄₀Cl₄P₂NiSn₂ (924.5): C 41.43 (ber. 41.57); H 4.42 (4.36); Cl 15.84 (15.34)%.

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 48.4 (s).

[NiBr₂{PPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)Me₂}]₂ (**5**)

Analog zu **3** werden 0.4 g (0.0018 mol) wasserfreies NiBr₂ mit 1.5 g (0.0038 mol) **1** in 40 ml CH₂Cl₂ umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkelroter, ölig-er Rückstand, der nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan Kristalle gleicher Farbe von **5** ergibt.

5: Schmp.: 126–130 °C. Ausb.: 1.5 g (80.6% d. Th.).

C₃₂H₄₀Br₂Cl₂P₂NiSn₂ (1013.4): C 37.31 (ber. 37.93); H 3.79 (3.98)%.

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 46.9 (s) – ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): 184.0 (s, br).

[NiBr₂{PPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)Me₂}]₂ (**6**)

0.4 g (0.0018 mol) wasserfreies NiBr₂ werden zunächst in der Wärme in 40 ml trockenem Ethanol gelöst. In diese Lösung

werden bei Raumtemperatur 1.5 g (0.0038 mol) **1**, gelöst in 10 ml abs. Ethanol, tropfenweise zugefügt. Die anfangs grüne, später rot werdende Lösung wird nach Stehen über Nacht bei Raumtemperatur durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum in einen roten Schaum überführt, der nach Lösen in wenig CH₂Cl₂ und Versetzen mit Hexan eine rote Lösung ergibt, aus der grüne Kristalle von **6** ausfallen, die filtriert und getrocknet werden.

6: Schmp.: 148–152 °C. Ausb.: 1.3 g (69.9% d. Th.).
C₃₂H₄₀Br₂Cl₂P₂NiSn₂ (1013.4): C 37.31 (ber. 37.93); H 3.79 (3.98)%.

³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ = 47.1 (m).

[NiBr₂{PPh₂CH₂CH₂Sn(Br)Me₂}]₂ (**7**)

Analog zu **3** werden 0.4 g (0.0018 mol) wasserfreies NiBr₂ mit 1.7 g (0.0038 mol) **2** in 40 ml CH₂Cl₂ umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein brauner, ölig Rückstand, der nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan braunschwarze Kristalle von **7** ergibt.

7: Schmp.: 110–115 °C. Ausb.: 1.5 g (74.3% d. Th.).
C₃₂H₄₀Br₄P₂NiSn₂ (1102.4): C 34.01 (ber. 34.87); H 3.61 (3.66); Br 29.11 (29.00)%.

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 47.3 (s).

[NiBr₂{PPh₂CH₂CH₂Sn(Br)Me₂}]₂ (**8**)

Auf gleiche Weise wie für **6** beschrieben, werden 0.4 g (0.0018 mol) wasserfreies NiBr₂ und 1.7 g (0.0038 mol) **2** umgesetzt. Die resultierende grüne, rot durchscheinende ethanolsche Lösung ergibt nach Einengen zur Trockne einen rotbraunen Schaum, der in wenig CH₂Cl₂ gelöst und mit Hexan überschichtet wird. Man erhält **8** als gut ausgebildete, grüne Kristalle.

8: Schmp.: 157–161 °C. Ausb.: 1.6 g (79.2% d. Th.).
C₃₂H₄₀Br₄P₂NiSn₂ (1102.4): C 34.11 (ber. 34.87); H 3.71 (3.66); Br 29.94 (29.00)%.

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 47.7 (s).

[PdCl₂{PPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)Me₂}]₂ (**9**)

Zu einer Lösung von 0.4 g (0.0011 mol) trans-[PdCl₂(SEt₂)₂] in 20 ml CH₂Cl₂ werden 0.9 g (0.0023 mol) **1**, gelöst in 10 ml CH₂Cl₂, tropfenweise zugefügt. Die gelbe Lösung des Ausgangskomplexes hellt sich etwas auf. Nach mehrstündigem Belassen der Reaktionslösung bei Raumtemperatur werden das Lösungsmittel und das freigesetzte Diethylsulfid im Vakuum entfernt, der feste Rückstand in wenig CH₂Cl₂ gelöst und langsam mit Hexan bis zur Trübung versetzt. Man erhält **9** als gelbe, plättchenförmige Kristalle.

9: Schmp.: 135–140 °C (Zers.). Ausb.: 0.7 g (64.2% d. Th.).
C₃₂H₄₀Cl₄PdP₂Sn₂ (972.2): C 39.48 (ber. 39.53); H 4.09 (4.15); Cl 15.13 (14.59)%.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): cis-Isomer: δ = 0.88 (s, 12 H, CH₃Sn, ²J(HC¹¹⁹Sn) = 63.5 Hz); 1.40 (m, 4 H, CH₂Sn); 2.88 (m, 4 H, CH₂P); 7.2–7.7 (m, 20 H, C₆H₅P). – trans-Isomer: δ = 0.59 (s, 12 H, CH₃Sn, ²J(HC¹¹⁹Sn) = 60.7 Hz); 1.20 (m, 4 H, CH₂Sn); 2.73 (m, 4 H, CH₂P); 7.2–7.7 (m, 20 H, C₆H₅P). – ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): cis-Isomer: δ = 36.8 (s, ²J(PPdP) = <10, ³J(PCC¹¹⁹Sn) = 155.1 Hz) – trans-Isomer: δ = 23.6 (s, ²(PPdP) = 539.6, ³J(PCC¹¹⁹Sn) = 200.5 Hz). – ¹¹⁹Sn-NMR (CD₂Cl₂): δ = 85.8 (d, ³J(¹¹⁹SnCCP) = 153.2 Hz). – trans-Isomer: δ = 119.0 („t“, ³J(¹¹⁹SnCCP) = 201.8 Hz). – ¹¹⁹Sn-CP-MAS-NMR: δ = 35.8.

cis-[PtCl₂{PPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)Me₂}]₂ (**10**)

Wie für **9** beschrieben, werden 0.5 g (0.0011 mol) trans-[PtCl₂(SEt₂)₂] und 0.9 g (0.0023 mol) **1** in 30 ml CH₂Cl₂ umgesetzt. Es resultiert **10** in Form farbloser Kristalle.

10: Schmp.: 238–242 °C (Zers.); Ausb.: 0.8 g (67.2% d. Th.).

C₃₂H₄₀Cl₄PtP₂Sn₂ (1060.9): C 36.38 (ber. 36.23); H 3.75 (3.80); Cl 13.42 (13.37).

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.75 (s, 12 H, CH₃Sn, ²J(HC¹¹⁹Sn) = 61.7 Hz); 1.39 (m, 4 H, CH₂Sn); 2.67 (m, 4 H, CH₂P); 7.23–7.5 (m, 20 H, C₆H₅P). – ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ = 14.4 (s, ²J(PPtP) = 13, ³J(PCC¹¹⁹Sn) = 189.7, ¹J(PPt) = 3681.8 Hz). – ¹¹⁹Sn-NMR (CD₂Cl₂): δ = 105.4 (d, ³(¹¹⁹SnCCP) = 184.7 Hz).

[PdCl₂{PPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)Me₂}]₃ (**11**)

Gemäß der Vorschrift zur Darstellung von **9** erhält man aus 0.5 g (0.0014 mol) trans-[PdCl₂(SEt₂)₂] und 1.8 g (0.0045 mol) **1** Komplex **11** als hellgelbe Kristalle.

11: Schmp.: 145–148 °C (Zers.); Ausb.: 1.2 g (62.5% d. Th.).

C₄₈H₆₀Cl₅PdP₃Sn₃ (1369.7) C 41.82 (ber. 42.09); H 4.45 (4.42); Cl 13.68 (12.94)%.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70 (s, 12 H, CH₃Sn_{2,3}, ²J(HC¹¹⁹Sn) = 62.9 Hz); 0.76 (s, 6 H, CH₃Sn₁, ²J(HC¹¹⁹Sn) = 67.9 Hz); 1.23, 1.52 (2 m, 6 H, CH₂Sn), 2.63, 2.76 (2 m, 6 H, CH₂P); 7.09–7.67 (m, 60 H, C₆H₅P). – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 29.2 (d, P_{2,3}, ²J(PPdP₁) = 16, ²J(P₂PdP₃) = 414, ³J(PCC¹¹⁹Sn_{2,3}) = 297 Hz); 32.1 (t, P₁, ²J(PPdP_{2,3}) = 16, ³J(PCC¹¹⁹Sn₁) = 359 Hz). – ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): δ = 12.1 (d, Sn₁, ³J(SnCCP₁) = 366 Hz); 82.2 („t“, Sn_{2,3}, ³J(SnCCP_{2,3}) = 308 Hz). – ¹¹⁹Sn-CP-MAS-NMR: δ = –50.8, 81.6.

[PtCl₂{PPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)Me₂}]₃ (**12**)

Analog zu **9–11** ergeben 0.5 g (0.0011 mol) trans-[PtCl₂(SEt₂)₂] und 1.4 g (0.0035 mol) **1** Komplex **12** als farblose Kristalle.

12: Schmp.: 172–175 °C (Zers.); Ausb.: 1.3 g (79.8% d. Th.).

C₄₈H₆₀Cl₅PtP₃Sn₃ (1458.4): C 39.51 (ber. 39.53); H 4.23 (4.15); Cl 12.81 (12.16)%.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.71 (s, 12 H, CH₃Sn_{2,3}, ²J(HC¹¹⁹Sn) = 63.4 Hz); 0.78 (s, 6 H, CH₃Sn₁, ²J(HC¹¹⁹Sn) = 67.9 Hz); 1.48, 1.56 (2 m, 6 H, CH₂Sn), 2.61–2.81 (m, 6 H, CH₂P); 7.08–7.65 (m, 60 H, C₆H₅P). – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 11.4 (t, P₁, ²J(PPdP_{2,3}) = 19, ³J(PCC¹¹⁹Sn₁) = 349, ¹J(PPt) = 3611 Hz); 21.8 (d, P_{2,3}, ²J(PPdP₁) = 19, ²J(P₂PdP₃) = 384, ³J(PCC¹¹⁹Sn_{2,3}) = 313, ¹J(PPt) = 2398 Hz). – ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): δ = 20.0 (d, Sn₁, ³J(SnCCP₁) = 361 Hz); 82.2 („t“, Sn_{2,3}, ³J(SnCCP_{2,3}) = 308 Hz).

[Pd{PPh₂CH₂CH₂SnMe₂}]₂ (**13**)

In eine gerührte Mischung eines mehrfachen Überschusses an einprozentigem Natriumamalgam in THF wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.0 g (0.001 mol) **9** in 10 ml THF getropft. Nach 5 Std. wird die Reaktionslösung abgesehen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels resultiert ein hellbraunes Öl, das nicht kristallisiert. Zur Reinigung wird das Produkt aus CH₂Cl₂/Hexan umgefällt.

13: Ausb.: 0.55 g (64.7% d. Th.).

C₃₂H₄₀P₂PdSn₂ (830.4): C 45.36 (ber. 46.29); H 4.61 (4.86)%.

³¹P-NMR (THF-d₆): δ = 56.1 (s, ²J(PPd¹¹⁹Sn-trans) = 1306, ¹J(PPd¹¹⁹Sn-cis) = 186.5, ²J(PPdP) = 15.7 Hz). – ¹¹⁹Sn-NMR (THF-d₆): δ = 141.1 (dd, ²J(PPdSn-trans) = 1320, ¹J(PPdSn-cis) = 186 Hz).

Tabelle 6 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen

	Me ₂ (Cl)Sn(CH ₂) ₂ PPh ₂ (1)	[(1) ₂ NiCl ₂] (3)	[(1) ₂ PtCl ₂] (10)	[(1) ₃ PdCl ₂] · 1/2 C ₆ H ₁₄ (11)	[(1) ₃ PtCl ₂] · 1/2 C ₂ H ₅ OH (12)
Summenformel	C ₁₆ H ₂₀ ClPSn	C ₃₂ H ₄₀ Cl ₄ NiP ₂ Sn ₂	C ₃₂ H ₄₀ Cl ₄ P ₂ PtSn ₂	C ₅₁ H ₆₇ Cl ₃ P ₃ PdSn ₃	C ₄₉ H ₆₃ Cl ₃ O _{0.5} P ₃ PtSn ₃
Molmasse/(g mol ⁻¹)	397.43	924.47	1060.91	1412.76	1481.40
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P1	C2/c	P1	P1
Gitterkonstanten a/Å	11.056(1)	11.490(3)	36.806(6)	11.280(2)	11.294(2)
b/Å	11.643(1)	12.453(3)	10.313(2)	11.995(2)	11.981(2)
c/Å	13.199(1)	15.680(4)	20.320(3)	24.748(4)	24.684(5)
α/°	90.00	71.14(1)	90.00	90.59(1)	90.58(1)
β/°	90.00	84.23(1)	102.24(2)	102.23(1)	102.19(1)
γ/°	90.00	64.56(1)	90.00	117.67(1)	117.62(1)
Zellvolumen V/Å ³	1699.0(3)	1915.3(8)	7476.0(2)	2875.2(8)	2870.2(9)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	Z = 2	Z = 8	Z = 2	Z = 2
F(000)	792	916	3632	1398	1438
Dichte _{röntg} /(g cm ⁻³)	1.554	1.603	1.735	1.632	1.714
μ(MoKα)/cm ⁻¹	17.41	21.63	53.75	19.43	40.67
Kristallgröße/mm ³	0.2 × 0.1 × 0.1	0.31 × 0.29 × 0.26	0.30 × 0.27 × 0.18	0.46 × 0.23 × 0.11	0.54 × 0.38 × 0.35
Meßtemperatur/K	220(2)	293(2)	220(2)	293(2)	293(2)
Meßgerät	Stoe IPDS	Stoe STADI 4	Stoe IPDS	Stoe STADI 4	Stoe STADI 4
Strahlung	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα
Meßbereich	θ = 2.40–25.95°	θ = 1.91–21.00°	θ = 2.24–26.08°	θ = 1.70–24.99°	θ = 1.70–23.48°
hkl-Bereich	–13/13, –14/13, –16/15	–11/11, –12/12, –15/15	–44/45, –12/12, –24/24	–13/13, –14/14, –29/29	–12/12, –13/13, 0/27
Reflexzahl gemessen	13013	8241	25687	20234	8468
unabhängig	3317 (R _{int} = 0.0505)	4121 (R _{int} = 0.0285)	6872 (R _{int} = 0.0440)	10133 (R _{int} = 0.0586)	8468 (R _{int} = 0.0000)
beobachtet [I > 2σ(I)]	3034	3508	6187	7576	7451
Korrekturen		semiemp. Abs.korr. (psi-scans)		semiemp. Abs.korr. (psi-scans)	semiemp. Abs.korr. (psi-scans)
Bemerkungen	H5–H10 in ber. Positionen (Reiter-Modell)	H-Atome in ber. Positionen (Reiter-Modell)	H1–H3, H21–H26 in ber. Positionen (Reiter-Modell)	H-Atome in ber. Positionen (Reiter-Modell)	H-Atome in ber. Positionen (Reiter-Modell)
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Direkte Methoden	isomorpher Ersatz durch Daten von 12	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix an F ²	Vollmatrix an F ²	Vollmatrix an F ²	Vollmatrix an F ²	Vollmatrix an F ²
Daten/Parameter	3317/228	4121/373	6872/497	10133/565	8468/559
min./max. Restl. dichte/(eÅ ⁻³)	0.667/–0.280	–0.370/0.663	0.964/–0.434	–0.845/1.975	–0.993/1.654
R1/wR2 (alle Daten)	0.0317/0.0575	0.0314/0.0595	0.0225/0.0451	0.0558/0.0913	0.0368/0.0814
R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0.0261/0.0554	0.0227/0.0565	0.0184/0.0440	0.0340/0.0833	0.0295/0.0781
Verwendete	SHELXS-86 [35],	SHELXS-86 [35],	SHELXS-86 [35],	SHELXS-86 [35],	SHELXS-86 [35],
Rechenprogramme	SHELXL-97 [35]	SHELXL-97 [35]	SHELXL-97 [35]	SHELXL-93 [35]	SHELXL-93 [35]

[Pd(Cl)PPh₂CH₂CH₂SnMe₃{PPh₂CH₂CH₂Sn(Cl)Me₃}] (**14**)

0.4 g (0.033 mol) getrockneter Graphit und 0.16 g (0.004 mol) Kalium werden unter kräftigem Rühren auf etwa 140 °C erhitzt, bis eine homogene, bronzefarbene Mischung entstanden ist. Nach dem Abkühlen werden 20 ml THF zugefügt und die resultierende Suspension von Graphitkalium auf –78 °C abgekühlt. Anschließend wird unter Rühren eine Lösung von 1 g (0.001 mol) **9** in 15 ml THF langsam zugefügt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird filtriert, das gelbe Filtrat eingeeengt und mit Hexan überschichtet. Man erhält **14** als orangegelbe Kristalle.

14: Schmp.: 139–145 °C (Zers.). Ausb.: 0.4 g (43.1% d. Th.).

C₃₂H₄₀Cl₂P₂PdSn₂ (901.3): C 42.46 (ber. 42.64); H 4.44 (4.47); Cl 8.07 (7.87)%.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = –0.27 (s, 6H, CH₃Sn₁, ²J(HC¹¹⁹Sn) = 47.8 Hz); 0.59 (s, 6H, CH₃Sn₂, ²J(HC¹¹⁹Sn) = 67.1 Hz); 0.93 (m, 2H, CH₂Sn₁); 1.47 (m, 2H, CH₂Sn₂); 2.73 (m, 2H, CH₂P₁); 2.92 (m, 2H, CH₂P₂); 7.24–7.63 (m, 20H, C₆H₅P). – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 22.3 (d, P₂, ²J(PPdP) = 353.6, ³J(PCC¹¹⁹Sn₂) = 90.0, ²J(PPdSn₁) = 53.9 Hz); 56.3 (d, P₁, ²J(PPdP) = 353.5, ³J(PCC¹¹⁹Sn₁) = 79.7 Hz). – ¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆): δ = 18.3 (d, Sn₂, ³J(SnCCP₂) = 96.1 Hz); 216.8 (dd, Sn₁, ¹J(Sn, P₁) = 82.4, ²J(SnPdP₂) = 53.3 Hz).

Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Die Strukturbilder wurden mit dem Programm DIAMOND 2.0 [34] erstellt. Weitere Daten (außer Strukturparametern) sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können kostenlos unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-143976 (**1**), CCDC-139365 (**3**), CCDC-143977 (**10**), CCDC-139364 (**11**), CCDC-139366 (**12**) bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int.code+(1223)336-033; e-mail: teched@chem.crys.cam.ac.uk).

Literatur

- [1] D. Kruber, K. Merzweiler, C. Wagner, H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 117.
- [2] H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 262, 279.
- [3] K. Jurkschat, A. Tzschach, H. Weichmann, P. Rajczyk, M. A. Mostafa, L. Korecz, K. Burger, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 179, 83.
- [4] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.

- [5] H. Weichmann, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 309, 267.
- [6] M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 251, 209.
- [7] U. Kolb, M. Dräger, *Organometallics* **1991**, 10, 2737.
- [8] T. Schulz, *Dissertation*, Univ. Halle 1996.
- [9] L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, ed. G. Wilkinson, Pergamon, Oxford, 1987, Vol. 5, pp. 108–110.
- [10] R. G. Hayter, F. S. Humiec, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1701.
- [11] P. J. Smith, *Chemistry of Tin*, 2nd. Ed. Blackie Academic & Professional, London, 1998, p. 480.
- [12] F. Cecconi, S. Midollini, A. Orlandini, L. Saccono. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 42, 59.
- [13] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, F. Balegroune, S.-E. Bouaoud, D. Grandjean, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 353.
- [14] E. M. Georgiev, H. tom Dieck, G. Fendesak, G. Hahn, G. Petrov, M. Kirilov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1311.
- [15] H. Kin-Chee, G. M. McLaughlin, M. McPartlin, G. B. Robertson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 421.
- [16] D. L. Davies, J. Neild, L. J. S. Prouse, D. R. Russell, *Polyhedron* **1993**, 12, 2121.
- [17] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1985**, 16, 73; **1999**, 38, 203.
- [18] F. H. Allen, S. N. Sze, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2054.
- [19] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, 9, 1.
- [20] PERCH, NMR Software, Version 1/99, ©1993–99 University of Kupio, Finland.
- [21] J. G. Verkade, J. A. Mosbo in „Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis“, Ed. J. G. Verkade, L. D. Quinn, VCH 1987, S. 438.
- [22] V. S. Petrosyan, *Prog. NMR Spectrosc.* **1977**, 11, 115.
- [23] N. W. Alcock, J. H. Nelson, *Acta Crystallogr. Sect. C (Cr. Str. Comm.)*, **1985**, 41, 1748.
- [24] E. Lindner, R. Speidel, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2255.
- [25] C. D. Montgomery, N. C. Payne, C. J. Willis, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 519.
- [26] S. E. Johnson, C. B. Knobler, *Organometallics* **1992**, 11, 3684.
- [27] E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1986**, 39, 248.
- [28] H. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, C49.
- [29] C. Müller, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2181.
- [30] U. Schubert, S. Grubert, U. Schulz, S. Mock, *Organometallics* **1992**, 11, 3165.
- [31] U. Schubert, S. Grubert, *Organometallics* **1996**, 15, 4707.
- [32] H. Gilges, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 897.
- [33] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 229.
- [34] K. Brandenburg, DIAMOND 2.0, Visual crystal structure information system, Crystal Impact, Bonn, 1998.
- [35] G. M. Sheldrick, *Programme zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Göttingen 1986, 1993, 1997.