

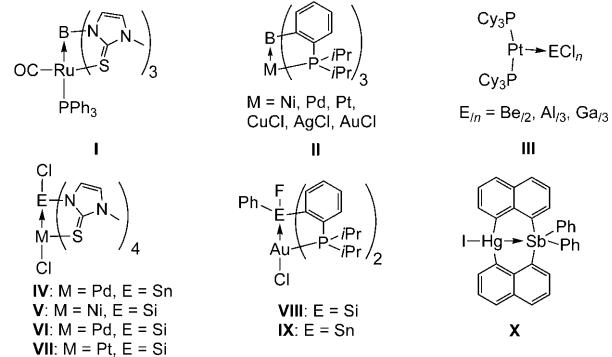
## **Stannylen oder Metallastanna(IV)-ocan – eine Sache des Formalismus\*\***

Erica Brendler, Erik Wächtler, Thomas Heine, Lyuben Zhechkov, Thorsten Langer,  
Rainer Pöttgen, Anthony F. Hill und Jörg Wagler\*

*Professor Martin A. Bennett zum 75. Geburtstag gewidmet*

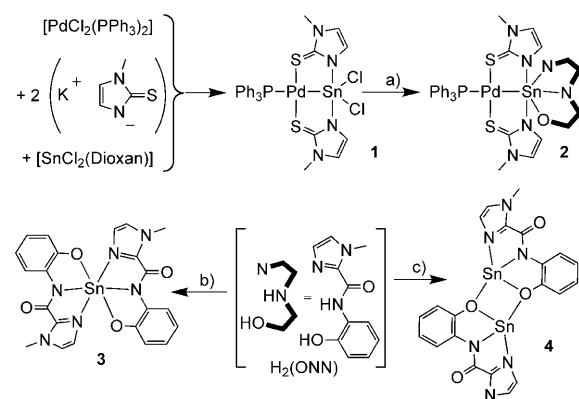
Die  $\sigma$ -Basizität elektronenreicher Übergangsmetalle (ÜM)<sup>[1]</sup> spielt eine grundlegende Rolle bei Brønsted-Säure-Base-Reaktionen von ÜM-Komplexen wie  $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$  und  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  (starke Säuren, schwache  $\sigma$ -Basizität der korrespondierenden Base) und nimmt durch Koordination guter Donorliganden L (z.B. Phosphane) zu, d.h. die Acidität von  $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$  oder  $[\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$  ist verringert.<sup>[2]</sup> So wurde auch das  $\sigma$ -Donorverhalten P- und/oder S-Donorhaltiger, elektronenreicher ÜM-Zentren gegenüber anderen Lewis-sauren Hauptgruppenelement(E)-Zentren nachgewiesen, z.B. in den so genannten Metallaboratranen **I** und **II** sowie Be-, Al-, Ga-Verbindungen vom Typ **III** (Schema 1).<sup>[3]</sup> Kürzlich haben wir Verbindungen **IV–VII** mit  $\{\text{L}_5(\text{d}^8\text{--ÜM})\}$ -Einheiten beschrieben, die ein  $\sigma$ -Donorverhalten gegenüber elektronisch gesättigten, Lewis-sauren Zentren E (z.B.  $\text{Si}^{\text{IV}}$ <sup>[4]</sup> und  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ <sup>[5]</sup>) zeigen. Gabbaï et al. berichteten über ähnliche Metall-Metall-Wechselwirkungen in den Heterodimetallkomplexen **VIII–X** (Schema 1), die  $\text{d}^{10}$ -ÜM-Donoren mit nahezu quadratisch-planarer Koordinationssphäre aufweisen.<sup>[6]</sup>

Während **IV–X** direkt aus Baueinheiten mit dem ÜM- und E-Zentrum in den benötigten Oxidationsstufen erhalten wurden, berichten wir hier über eine (formale) Redoxstrategie: eine Reaktionsfolge, die mit einem Stannylen ( $\text{SnCl}_2$ ) beginnt und zu hyperkoordinierten Sn-Verbindungen führt, die als Palladastanna(IV)-ocane angesehen werden können.



**Schema 1.** Ausgewählte Beispiele für Komplexe von ÜM-Basen mit elektrophilen Hauptgruppenelementzentren („Z-Typ-Liganden“). Cy = Cyclohexyl.

Über ein einfaches Eintopfverfahren lieferte die Umsetzung von  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit dem Kaliumsalz von 1-Methyl-2-mercaptoimidazol (Methimazol, Hmt) und  $[\text{SnCl}_2(\text{Dioxan})]$  das Produkt **1** (Schema 2). Substitution der Sn-gebundenen Chloratome durch einen dianionischen, dreizähnigen Chelatliganden<sup>[7]</sup> ergab **2** mit hexakoordiniertem Sn-Atom (Schema 2). **3** und **4** (mit  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  bzw.  $\text{Sn}^{\text{II}}$  und dem gleichen dreizähnigen (ONN)-Liganden wie in **2**) wurden als Referenzpunkte für die Bestimmung der spektroskopischen Eigenschaften hergestellt. Die Molekülstrukturen von **1–4** wurden kristallographisch bestimmt (siehe Abbildung 1 und Hintergrundinformationen).<sup>[8]</sup>



**Schema 2.** Synthese von 1–4. a)  $\text{H}_2(\text{ONN})$ ,<sup>[7]</sup>  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  
 b)  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{MeOH}$ ; c)  $[\text{SnCl}_2(\text{Dioxan})]$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CHCl}_3$ .

[\*] E. Wächtler, Dr. J. Wagler

Institut für Anorganische Chemie,  
Technische Universität Bergakademie Freiberg (Deutschland)  
Fax: (+49) 3731-39-4058

E-Mail: joerg.wagler@chemie.tu-freiberg.de

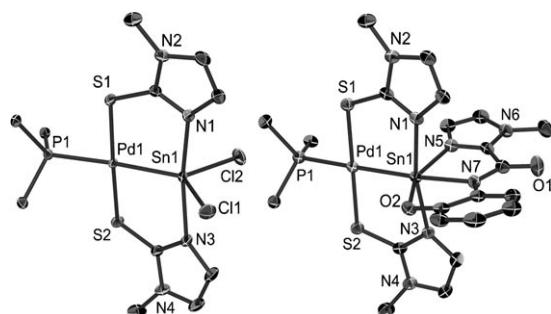
Dr. E. Brendler  
Institut für Analytische Chemie,  
Technische Universität Bergakademie Freiberg (Deutschland)  
Prof. Dr. T. Heine, Dr. L. Zhechkov  
Center for Functional Nanomaterials (NanoFun), School of Engineering and Science, Jacobs University Bremen (Deutschland)

Dipl.-Chem. T. Langer, Prof. Dr. R. Pöttgen  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie,  
Universität Münster (Deutschland)

Prof. Dr. A. F. Hill  
Institute of Advanced Studies, Research School of Chemistry  
The Australian National University, Canberra (Australien)

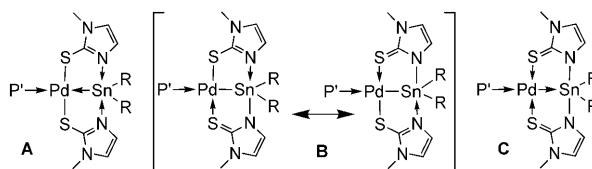
[\*\*] J.W. dankt für Unterstützung durch den DAAD.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201007967> zu finden.



**Abbildung 1.** Molekülstrukturen von **1** (links) und **2** (rechts) im Kristall<sup>[8]</sup> mit ausgewählten Atombezeichnungen (Schwingungsellipsoide auf 60% Wahrscheinlichkeitsniveau). Wasserstoffatome wurden weggelassen und die P-gebundenen Phenylgruppen auf die *ipso*-C-Atome reduziert. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **1**: Pd1–Sn1 2.5382(1), Pd1–P1 2.3703(2), Pd1–S1 2.3123(2), Pd1–S2 2.3189(2), Sn1–Cl1 2.4006(2), Sn1–Cl2 2.3740(2), Sn1–N1 2.2098(6), Sn1–N3 2.2307(6); **2**: Pd1–Sn1 2.5443(2), Pd1–P1 2.3792(6), Pd1–S1 2.3143(5), Pd1–S2 2.3207(5), Sn1–N1 2.2118(2), Sn1–N3 2.240(2), Sn1–O2 2.089(1), Sn1–N5 2.266(2), Sn1–N7 2.172(2).

Die Koordination der  $\text{SnCl}_2$ -Einheit an ein  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Zentrum könnte auf den ersten Blick als das Vorliegen eines  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Sn}^{\text{II}}$ -Stannylenkomplexes interpretiert werden. Sowohl die Sn-Koordination der Methimazol-N-Atome N1/N3 mit recht kleinen Abständen (kleiner als bei axialen und äquatorialen formal-dativen Sn-N-Bindungen in Sn-pentakoordinierten, ÜM-gebundenen Stannylenen der allgemeinen Form  $\text{ÜM} \leftarrow \text{Sn}(\text{ON})_2$  und  $\text{ÜM} \leftarrow \text{Sn}(\text{ONNO})$ ,<sup>[9]</sup> mit ON-Donorliganden vom 2-Aminoalkoholat-, Oxinat- und Salentyp) als auch die Neigung des Zinns zur Erhöhung der Koordinationszahl auf sechs ähnelt jedoch  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Charakteristika. Dieses mehrdeutige Verhalten kann mithilfe der in Schema 3 dargestellten, alternativen Beschreibungen interpretiert werden.

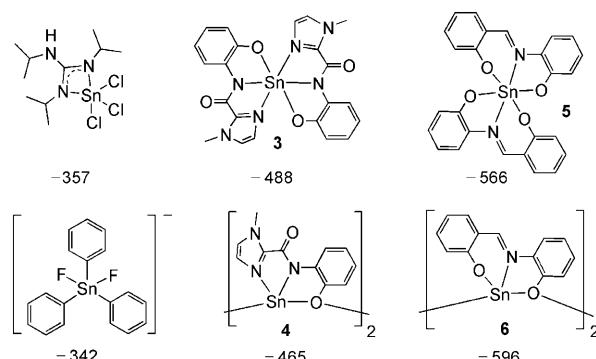


**Schema 3.** Drei Formen der Interpretation von **1** und **2**: als Palladium-stannylen  $[\text{Pd}^{\text{II}} \leftarrow \text{Sn}^{\text{II}}]$  (**A**), Stannypalladium  $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Sn}^{\text{III}}]$  (**B**) und Pallada-stanna(IV)-ocan  $[\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Sn}^{\text{IV}}]$  (**C**).  $\text{P}' = \text{PPh}_3$ , **1**:  $\text{R}_2 = \text{Cl}_2$ , **2**: (ONN)-Chelatligand, siehe Schema 2.

Für **VI** haben wir gezeigt, dass die  $\text{Pd} \rightarrow \text{Si}$ -Funktion in der  $\text{Si}^{\text{IV}}$ -Koordinationsphäre einen ähnlichen Einfluss auf die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Verschiebung hat wie z. B. die Hauptgruppenelement-Donoratome O, N oder Cl. Daher wurden die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopischen Charakteristika von **1** und **2** im Festkörper mit  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektroskopie (MAS = Rotation im magischen Winkel) untersucht und von Rechnungen gestützt. Die experimentellen Spektren enthalten Dublettsignale (ca. 4.5 kHz) in Übereinstimmung mit der in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in Lösung beobachteten  $^2J(\text{Sn}-^{31}\text{P})$ -Kopplung [ $^2J(^{117}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$  für **1**: 4476, 4684 Hz; **2**: 4387, 4591 Hz], zeigen also betonte elektronische

P-Sn-Wechselwirkungen über Pd hinweg an, was das Vorhandensein einer Pd-Sn-Bindung belegt. Außerdem sind die Pd-Sn-Abstände von 2.54 Å in **1** und **2** signifikant kleiner als die typischerweise in bi- und ternären Palladiumstanniden beobachteten von z. B. 2.77–2.80 Å in  $\text{CaPdSn}_2$ <sup>[10a]</sup> und 2.78–2.84 Å in  $\text{PdSn}_x$  ( $x = 2\text{--}4$ ),<sup>[10b]</sup> ganz in Einklang mit einer starken Pd-Sn-Bindung in **1** und **2**.

Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopischen Verschiebungen von  $\delta_{\text{iso}} = -337$  (**1**) und  $-557$  ppm (**2**) sind tatsächlich charakteristisch für penta- bzw. hexakoordinierte  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Komplexe (z. B. jene in Schema 4).<sup>[11–14]</sup> Da Stannylen mit tetrakoordinier-



**Schema 4.** Ausgewählte Sn-Verbindungen mit  $\{\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{N}_2\text{Cl}_3)\}_2$ ,<sup>[11]</sup>  $\{\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{N}_2\text{O}_2)\}_2$ ,<sup>[12]</sup>  $\{\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{N}_2\text{O}_4)\}_2$ ,<sup>[13]</sup>  $\{\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Ph}_3\text{F}_2\}_2$ ,<sup>[14]</sup>  $\{\text{Sn}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{O}_2)\}_2$ ,<sup>[12]</sup> und  $\{\text{Sn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)\}_2$ -Koordinationsphären<sup>[15]</sup> und ihre  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopischen Verschiebungen ( $\delta$  in ppm gegen  $\text{SnMe}_4$  als Standard).

tem Sn-Atom (z. B. **4** und **6**) ähnliche  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopische Verschiebungen aufweisen können wie verwandte Komplexe mit hexakoordiniertem  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Zentrum (**3** bzw. **5**, Schema 4), wurden auch die Anisotropietensoren der chemischen Verschiebung (CSA-Tensoren) von **1–4** analysiert (siehe Hintergrundinformationen). Nennenswerte Unterschiede stammen von Spin-Bahn(SB)-Beiträgen zur  $^{119}\text{Sn}$ -Abschirmung (Tabelle 1). Während sich die oktaedrische Sn-

**Tabelle 1:** Hauptachsenwerte der SB-Abschirmungsbeiträge ( $\sigma^{\text{SB}}$ ) zu den  $^{119}\text{Sn}$ -CSA-Tensoren von **1–4**.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
$\sigma^{\text{SB}}_{11}$	451	440	490	151
$\sigma^{\text{SB}}_{22}$	578	568	495	228
$\sigma^{\text{SB}}_{33}$	675	635	514	514
$\sigma^{\text{SB}}_{33} - \sigma^{\text{SB}}_{11}$	224	195	24	363

Koordinationsphäre von **3** in einem nahezu kubischen SB-Einfluss ( $\sigma^{\text{SB}}_{11}$ ,  $\sigma^{\text{SB}}_{22}$ ,  $\sigma^{\text{SB}}_{33}$  in gleicher Größenordnung) widerspiegelt, kann das Stannylen-Elektronenpaar von **4** verantwortlich für die deutlich kleineren SB-Abschirmungseffekte ( $\sigma^{\text{SB}}_{11}$ ,  $\sigma^{\text{SB}}_{22}$ ) senkrecht zur formalen Elektronenpaarausrichtung sein. Diese Charakteristika des freien Elektronenpaares schwinden in **1** und **2**. Obwohl die Spanne  $\sigma^{\text{SB}}_{33} - \sigma^{\text{SB}}_{11}$  für **1** und **2** größer ist als für den  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Komplex **3**, zeigen die Hauptachsenwerte  $\sigma^{\text{SB}}_{11}$ ,  $\sigma^{\text{SB}}_{22}$  und  $\sigma^{\text{SB}}_{33}$  einen nur geringen Einfluss der Sn-Koordinationsphäre (trigonal-bipyramidal

gegenüber oktaedrisch), und die Richtung  $\sigma_{33}^{\text{SB}}$  weicht von der vermuteten Elektronenpaarausrichtung (Sn-Pd-Achse) ab, besonders in **2**.

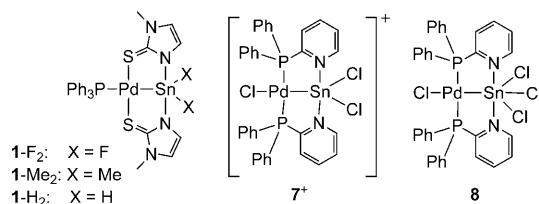
Eine weitere Bestätigung zugunsten von Palladastanna(IV)-ocan[Pd<sup>0</sup>→Sn<sup>IV</sup>]-Beiträgen (Form **C**) zur Bindungssituation in **1** und **2** liefert die Analyse der natürlichen Bindungssorbitale (NBO-Analyse), aus der die natürlichen Ladungen (NLs) erhalten wurden. Während man für das Pd- und das Sn-Atom in den Oxidationsstufen + II ähnliche NLs erwarten würde, sollten sich Beiträge der Form **C** darin äußern, dass die Ladung von Pd deutlich niedriger ist als die von Sn. Die für **1** und **2** erhaltenen NLs zeigen Ähnlichkeiten der Pd-Sn-Bindungssituation in beiden Verbindungen an (Tabelle 2). Die deutlichste Änderung bei Überführung von **1**

**Tabelle 2:** Ausgewählte NLs und Orbitalbesetzungen, erhalten aus NBO-Analysen.

	NL(Pd)	NL(Sn)	NL(X)	5s(Sn)	5p(Sn)
<b>1</b>	-0.54	1.77	-0.55 <sup>[a]</sup>	1.00	1.20
<b>1-F<sub>2</sub></b>	-0.58	2.24	-0.74 <sup>[a]</sup>	0.89	0.87
<b>1-Me<sub>2</sub></b>	-0.50	1.77	-0.46 <sup>[a]</sup>	0.97	1.25
<b>1-H<sub>2</sub></b>	-0.47	1.23	-0.25 <sup>[a]</sup>	1.10	1.67
<b>2</b>	-0.55	2.16		0.83	0.99
<b>3</b>		2.55		0.57	0.87
<b>4</b>		1.44		1.72	0.84
<b>7<sup>+</sup></b>	-0.54	1.70		1.10	1.16
<b>8</b>	-0.51	1.72		1.06	1.17

[a] Durchschnittswert aus den zwei fast identischen NLs.

in **2** ist der Anstieg der Sn-NL um +0.39. Dieser Effekt kann der reduzierten Ladungskompensation in den stärker ionischen Sn-O- und Sn-N-Bindungen (im Vergleich zu Sn-Cl) zugeordnet werden. Dies wird durch entsprechende NLs der berechneten Modellverbindungen **1-F<sub>2</sub>**, **1-Me<sub>2</sub>** und **1-H<sub>2</sub>** (Schema 5, Tabelle 2) untermauert. Unabhängig von diesem



**Schema 5.** Weitere Pd-Sn-Komplexe unserer NBO-Analyse.

Unterschied zwischen **1** und **2** passt die NL von +2.16 des Sn-Atoms in **2** sehr gut zur NL von Sn in **3** und zu NLs, die für andere hyperkoordinierte Sn<sup>IV</sup>-Verbindungen berechnet wurden, z. B. +2.5 für pentakoordinierte Sn-Zentren in Sn-Oxo-Clustern,<sup>[15]</sup> während für Stannylen **4** diese NL zu +1.44 berechnet wurde. Ebenso wurden für Sn<sup>II</sup>-Bis(amidinate) ([Sn<sup>II</sup>N<sub>4</sub>]-Gerüst) NLs < +1.5 erhalten.<sup>[16]</sup> Darüber hinaus liegen die 5s-Besetzungen der berechneten natürlichen Valenzschalen-Populationen der Sn-Atome von **1** bzw. **2** (1.00 bzw. 0.83) zwischen denen von Sn<sup>IV</sup>-Verbindungen (**3**: 0.57, **IV**: 0.68<sup>[5]</sup>) und der einer kürzlich veröffentlichten Sn<sup>III</sup>-Verbindung (1.16).<sup>[17]</sup> Die Variation der Sn-lokalierten NLs von

**1**, **2**, **1-F<sub>2</sub>**, **1-Me<sub>2</sub>** und **1-H<sub>2</sub>** wird daher von einer variablen 5p-Besetzung dominiert, die aus unterschiedlichen kovalenten und ionischen Beiträgen zu den Bindungen zwischen dem Sn-Atom und zusätzlichen Substituenten X herröhrt. Die vorgenannten Daten stützen deutlich die Interpretation als Pd<sup>I</sup>-Sn<sup>III</sup>- oder Pd<sup>0</sup>→Sn<sup>IV</sup>-Systeme (Form **B** bzw. **C**), im Unterschied zum Stannylenmodell Pd<sup>II</sup>←Sn<sup>II</sup> (**A**). Kürzlich publizierten Deelman et al. die Komplexe **7<sup>+</sup>** und **8** mit ähnlichen Pd-Sn-Koordinationssphären (Schema 5).<sup>[18]</sup> Unsere NBO-Analyse der optimierten Gasphasenstrukturen von **7<sup>+</sup>** und **8** bestätigte, dass sie **1** in ihren elektronischen Eigenschaften sehr ähnlich sind (Tabelle 2).

Die NL-Rechnungen für **1**–**4** sind hervorragend in Einklang mit den jeweiligen <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-spektroskopischen Daten (Tabelle 3).<sup>[19]</sup> So wie die Zinn-NL in der Reihe **4** < **1** <

**Tabelle 3:** Anpassungsparameter für die <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-spektroskopischen Messungen an **1**–**4** bei 78 K: Isomerieverschiebung ( $\delta$ ), elektrische Quadrupolaufspaltung ( $\Delta E_Q$ ) und experimentelle Linienbreite ( $\Gamma$ ).

	$\delta$ [mm s <sup>-1</sup> ]	$\Delta E_Q$ [mm s <sup>-1</sup> ]	$\Gamma$ [mm s <sup>-1</sup> ]
<b>1</b>	1.48(1)	1.59(1)	0.82(2)
<b>2</b>	1.14(1)	1.93(1)	0.84(1)
<b>3</b>	0.26(1)	0.94(1)	0.94(2)
<b>4</b>	3.09(1)	1.85(1)	0.85(2)

**2** < **3** steigt, beobachten wir geringere Isomerieverschiebungen in der gleichen Reihenfolge. Während die gemischtvalenten Komplexe  $\{[(\text{RSn}^{\text{IV}})_2(\mu-\text{S})_2]_3\text{Sn}^{\text{III}}\text{S}_6\}^{[20]}$  ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ ) und  $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{SnCl}] \cdot 3\text{Dioxan}$ <sup>[17]</sup> (mt = Methimazolyl) Isomerieverschiebungen von 2.0 mm s<sup>-1</sup> zeigen (charakteristisch für dreiwertiges Zinn), sind die Signallagen von **4** bzw. **3** charakteristisch für Sn<sup>II</sup>- bzw. Sn<sup>IV</sup>-Verbindungen. Die Isomerieverschiebungen von **1**–**4** passen sehr gut zu ihren berechneten 5s-Populationen (lineare Korrelation mit  $R^2 = 0.99$ ) und reihen sich auch gut in die systematischen Verschiebungen vieler anderer Zinnverbindungen ein.<sup>[13,21]</sup> Im Gegensatz zur Verschiebung von Stannylen **4** liegen die Isomerieverschiebungen von **1** und **2** im charakteristischen Bereich für Sn<sup>III</sup> und Sn<sup>IV</sup> (was für die Modelle **B** und **C** spricht).

Ein Stannylen kann also, wenn es an ein elektronenreiches spätes ÜM-Zentrum koordiniert ist, Charakteristika einer Sn<sup>IV</sup>-Verbindung aufweisen, wodurch fraglich wird, ob sich das ÜM-Stannylen-Komplexmodell zur Interpretation der Bindung in Komplexen aus Übergangsmetallen und Stannylenen eignet. Röntgenstrukturanalysen, <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie und NBO-Analysen sind in Einklang mit der Interpretation der Pd-Sn-Bindung in **1** und **2** als intermedior zwischen Stannyli(III)-Palladium(I)-Komplexen (**B**) und Palladastanna(IV)-ocanen (**C**), schreiben also dem Pd-Zentrum eine herabgesetzte und dem Sn-Atom eine erhöhte formale Oxidationsstufe zu, was einen intramolekularen Redoxprozess bei der Stannylenkomplexbildung anzeigt. Diese Interpretation wird durch <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-spektroskopische Daten untermauert.

Bisher kennt man nur eine begrenzte Zahl von ÜM-Sn-Komplexen mit einer Hexakoordination des Zinnatoms ( $\{\text{ÜMSnE}_5\}$ , E = Hauptgruppenelement), wie sie charakteristisch für einen  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Zustand ist. Viele dieser Komplexe enthalten das Sn-Atom als Bestandteil eines  $\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}$ -Käfigs, also an elektropositive Partner gebunden und damit in einer Situation befindlich, für deren Beschreibung einfache ganzzählige Valenzbindungsmodelle ungeeignet sind;<sup>[22]</sup> man nimmt an, dass in dieser speziellen Umgebung ein elektronenreiches Sn-Zentrum vorliegt ( $\text{NL}(\text{Sn}) = +0.94$  in  $[\text{H}_{11}\text{B}_{11}\text{Sn}]^{2-}$ ).<sup>[23]</sup> Weitere Beispiele mit  $\{\text{ÜMSnE}_5\}$ -Koordinationsmuster finden sich für Übergangsmetalle der 6. Nebengruppe.<sup>[24]</sup> Gemäß dem Isolobalkonzept scheinen diese ÜM-Zentren weniger als Elektronenpaardonoren, sondern vielmehr als Akzeptoren für ein Stannylen- oder Stannyl-Elektronenpaar zu fungieren. Obwohl nur eine sehr begrenzte Zahl an Beispielen für  $\{\text{ÜMSnE}_5\}$  und  $\{\text{ÜMSnE}_4\}$  mit elektronenreichem ÜM-Zentrum publiziert wurde,<sup>[5,6,18]</sup> hat der Vergleich von **1** und **2** gezeigt, dass selbst in Komplexen des allgemeinen Typs  $\{\text{ÜMSnE}_4\}$  (mit pentakoordiniertem Zinnatom) die Auslegung als Metallastanna(IV)-ocan-artige Verbindung angebracht sein könnte. Daher müssen wir darauf hinweisen, dass andere „Stannylenkomplexe“ später Übergangsmetalle“ mit pentakoordiniertem Sn-Atom<sup>[25]</sup> ähnliche Eigenschaften aufweisen könnten (Oxidationszahl  $> +\text{II}$  für Sn). Was „einfache Stannylenkomplexe“ angeht, könnten daher Verbindungen wie  $[\text{Cl}_2\text{Sn}^{\text{II}}=\text{Fe}(\text{CO})_4]$ <sup>[26]</sup> (oder deren Derivate), zusätzlich zur allgemein angenommenen Auslegung als  $[\text{Cl}_2\text{Sn}^{\text{II}}]\rightarrow[\text{Fe}^0(\text{CO})_4]$ -Stannylenkomplexe, signifikante Beiträge einer  $[\text{Cl}_2\text{Sn}^{\text{IV}}]^{2-}\leftarrow[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_4]^{2-}$ -Grenzform aufweisen, was durch die Stabilität und leichte Verfügbarkeit des Anions  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_4]^{2-}$  gestützt wird. Die Erweiterung dieser Betrachtungen hinsichtlich der Eignung des Ylen-Liganden-Modells würde vielfältige Liganden mit metalloiden Donoratomen, z. B. die verwandten Germylene und Silylene, und auch Alumylene, Gallylene, Arsane und Stibane einschließen, deren Elektronenpaar-Donoratome prinzipiell auch in einer höheren Oxidationsstufe vorliegen könnten (Al, Ga: + III statt + I; As, Sb: + V statt + III), was zum formalen Rollentausch von  $\sigma$ -Donor und  $\sigma$ -Akzeptor führt.

## Experimentelles

**1:** Eine Suspension von  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (0.70 g, 1.0 mmol) in THF (5 mL) wurde mit einer frisch bereiteten Lösung von Kaliummet-himazolid [durch Zugabe von 4 mL einer 0.5 M  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Lösung in Toluol zu einer Lösung von Methimazol (0.23 g, 2.0 mmol) in THF (5 mL)] versetzt, wobei eine orangefarbene Lösung erhalten wurde. Nach leichtem Erwärmen bildete sich ein orangefarbener Niederschlag. Danach wurde  $[\text{SnCl}_2(\text{Dioxan})]^{2-}$  (0.28 g, 1.0 mmol) als Feststoff zugegeben und die Mischung gerührt, bis eine klare, rote Lösung erhalten wurde, aus der binnen etwa fünf Minuten ein pinkfarbener Niederschlag ausfiel. Dieser Feststoff wurde abfiltriert, mit THF (5 mL) gewaschen und mit Dichlormethan extrahiert. Entfernung dieses Lösungsmittels lieferte rote Kristalle von **1** (0.66 g, 0.84 mmol, 84%). Elementaranalyse [%]: ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{PPdS}_2\text{Sn}$  (784.58 g mol<sup>-1</sup>): C 39.80, H 3.21, N 7.14; gef.: C 39.71, H 3.30, N 7.14.

**2:** Ligand  $\text{H}_2(\text{ONN})$  (0.07 g, 0.32 mmol) und **1** (0.25 g, 0.32 mmol) wurden in Dichlormethan (10 mL) unter Rühren mit Triethylamin (ca. 0.1 g, 0.99 mmol) versetzt, wobei sich die roten Kristalle von **1** auflösten und eine gelbe Lösung entstand. Nach Zugabe von Ethanol

(15 mL) bildeten sich gelbe Kristalle von **2**, die nach Verdunstung von etwas Dichlormethan (ca. 5 mL) durch Dekantieren abgetrennt, mit Ethanol (5 mL) gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute: 0.28 g, 0.30 mmol, 94%. Elementaranalyse [%]: ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{PPdS}_2\text{Sn}$  (928.89 g mol<sup>-1</sup>): C 47.84, H 3.69, N 10.56; gef.: C 47.47, H 3.92, N 10.19. Beim Erhitzen zersetzen sich **1** und **2**, ohne zu schmelzen. Für  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopische Daten und Details der Rechnungen verweisen wir auf die Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 16. Dezember 2010  
Online veröffentlicht am 14. April 2011

**Stichwörter:** Hyperkoordination · Koordinationschemie · Palladium · Übergangsmetallbasizität · Zinn

- [1] H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 932–954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 927–949.
- [2] a) R. Sowa, Jr., V. Zanotti, G. Facchin, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9185–9192; b) D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 231–238.
- [3] a) A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2920–2923; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761; b) I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2010**, *29*, 326–336, zit. Lit.; c) M. Sircoglou, M. Mercy, N. Saffon, Y. Coppel, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3506–3509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3454–3457; d) S. Bontemps, G. Bouhadir, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1503–1506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1481–1484; e) M. Sircoglou, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, D. Bourissou, *Organometallics* **2008**, *27*, 1675–1678; f) J. Bauer, H. Braunschweig, P. Brenner, K. Kraft, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11985–11992; g) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4303–4305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4239–4241; h) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7929–7931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7782–7784; i) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8595–8597; j) G. Bouhadir, A. Amgoune, D. Bourissou, *Adv. Organomet. Chem.* **2010**, *58*, 1–107.
- [4] a) J. Wagler, E. Brendler, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 634–637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 624–627; b) L. A. Truflandier, E. Brendler, J. Wagler, J. Autschbach, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 269–273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 255–259.
- [5] J. Wagler, A. F. Hill, T. Heine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4225–4229.
- [6] a) P. Gualco, T.-P. Lin, M. Sircoglou, M. Mercy, S. Ladeira, G. Bouhadir, L. M. Pérez, A. Amgoune, L. Maron, F. P. Gabbaï, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10076–10079; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9892–9895; b) T.-P. Lin, C. R. Wade, L. M. Pérez, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6501–6504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6357–6360; c) P. Gualco, M. Mercy, S. Ladeira, Y. Coppel, L. Maron, A. Amgoune, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10808–10817.
- [7] J. Wagler, A. F. Hill, *Organometallics* **2008**, *27*, 6579–6586.
- [8] CCDC 798517 (**1**), 798518 (**2**), 798516 (**3**) und 798515 ( $4\cdot2\text{CHCl}_3$ ) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. Raumgruppe, Zellkonstanten und  $R$ -Werte für  $[I > 2\sigma(I)]$ : **1**:  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.8002(2)$ ,  $b = 11.7182(2)$ ,  $c = 15.9093(3)$  Å,  $\alpha = 105.695(1)$ ,  $\beta = 94.980(1)$ ,  $\gamma = 108.940(1)$ °,  $R_1 = 0.0197$ ,  $wR_2 = 0.0484$ . **2**:  $Pbca$ ,  $a = 17.7179(4)$ ,  $b = 16.0002(3)$ ,  $c = 25.8367(6)$  Å,  $R_1 = 0.0289$ ,  $wR_2 = 0.0590$ . **3**:  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.5602(3)$ ,  $b = 11.6779(6)$ ,  $c = 12.3307(7)$  Å,  $\alpha =$

81.511(2),  $\beta = 89.378(2)$ ,  $\gamma = 77.907(2)$ ,  $R_1 = 0.0397$ ,  $wR_2 = 0.0662$ . **4**·(CHCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:  $P2_1/c$ ,  $a = 8.5042(2)$ ,  $b = 11.1156(3)$ ,  $c = 15.8801(3)$  Å,  $\beta = 91.616(1)$ ,  $R_1 = 0.0244$ ,  $wR_2 = 0.0367$ .

[9] a) V. N. Khrustalev, I. A. Portnyagin, M. S. Nechaev, S. S. Bukanov, L. A. Leites, *Dalton Trans.* **2007**, 3489–3492; b) D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5492–5495; c) D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 693–702; d) P. Kircher, G. Huttner, B. Schiemenz, K. Heinze, L. Zsolnai, O. Walter, A. Jacobi, A. Driess, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 687–699.

[10] a) R.-D. Hoffmann, D. Kußmann, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, C. Rosenhahn, B. D. Mosel, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 709–717; b) J. Nylén, F. J. Garcia Garcia, B. D. Mosel, R. Pöttgen, U. Häussermann, *Solid State Sci.* **2004**, 6, 147–155.

[11] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Polyhedron* **2002**, 21, 619–627.

[12] Zur Synthese von **3** und **4** siehe die Hintergrundinformationen.

[13] A. M. van den Bergen, J. D. Cashion, G. D. Fallon, B. O. West, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 1559–1571.

[14] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, E. R. T. Tieckink, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 648, 204–208.

[15] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, K. Jurkschat, M. Mehring, C. Mitchell, M. Schürmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4356–4360.

[16] a) W. W. Schoeller, A. Sundermann, M. Reiher, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 29–37; b) W. W. Schoeller, A. Sundermann, M. Reiher, A. Rozhenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1155–1159.

[17] J. Wagler, E. Brendler, T. Langer, R. Pöttgen, T. Heine, L. Zhechkov, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13429–13434.

[18] a) Y. Cabon, H. Kleijn, M. A. Siegler, A. L. Spek, R. J. M. Klein Gebbink, B.-J. Deelman, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2423–2427; b) Y. Cabon, I. Reboule, M. Lutz, R. J. M. Klein Gebbink, B.-J. Deelman, *Organometallics* **2010**, 29, 5904–5911.

[19] Eine Ca<sup>119m</sup>SnO<sub>3</sub>-Quelle war für die <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen bei 78 K verfügbar. Die Anpassung der Spektren erfolgte mit dem NORMOS-90-Programmsystem: R. A. Brand, *Normos Mössbauer fitting Program*, Universität Duisburg, **2002**.

[20] Z. Hassanzadeh Fard, C. Müller, T. Harmening, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4507–4511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4441–4444.

[21] P. E. Lippens, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 4576–4586.

[22] a) M. Kirchmann, K. Eichele, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 977–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 963–966; b) M. Kirchmann, S. Fleischhauer, L. Wesemann, *Organometallics* **2008**, 27, 2803–2808.

[23] T. Gädt, L. Wesemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 693–699.

[24] L.-F. Tang, X.-M. Zhao, Z.-H. Zou, H.-B. Song, Y.-P. Zhai, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4124–4131.

[25] a) J. Martincová, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, J. Honzíček, F. A. Almeida Paz, *Organometallics* **2009**, 28, 4778–4782; b) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, E. Oñate, L. A. Oro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3619–3620.

[26] A. B. Cornwell, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2017–2022.

[27] J. S. Morrison, H. M. Haendler, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 393–400.