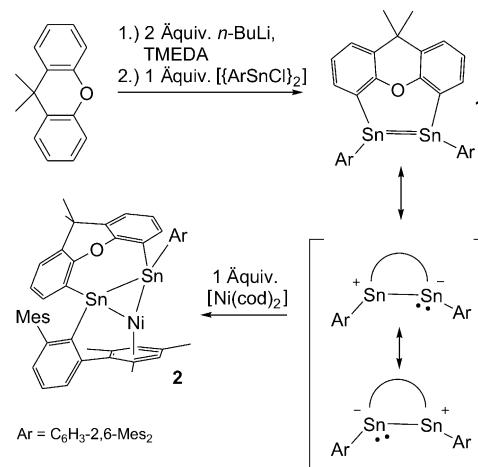


η^2 -Koordinierendes Distannen – ein neuartiger Nickel(0)-Komplex**

Jens Henning und Lars Wesemann*

2011 berichtete unsere Gruppe über den tripodalen Zinnliganden $[\text{Sn}(\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]^{4-}$, dessen koordinierende Zinnatome in Distanna-*cis*-dodecaboratcluster eingebunden sind.^[1] Um unsere Arbeiten auf dem Gebiet polypodaler Zinn(II)-Liganden zu vertiefen, erweiterten wir unsere Forschungen auf organische Zinn(II)-Verbindungen. Dipolare Liganden des zweiwertigen Zinns sowie seiner leichteren Homologen Germanium und Silicium, in denen die Tetrel(II)-Atome intramolekular durch Lewis-Basen stabilisiert sind, wurden unter anderem bereits von den Gruppen um Hahn, Driess und Jurkschat publiziert.^[2] Alternativ ist die Stabilisierung der Oxidationsstufe + II durch Einführung äußerst sperriger Liganden möglich.^[3] Unter anderem gelang Power et al. durch Einführung der *m*-Terphenylliganden die Synthese einiger ungewöhnlicher, niedervalenter Gruppe-14-Verbindungen.^[4] Wir wollten nun versuchen, sterisch geschützte Zinn(II)-Atome über ein starres Rückgrat, das aus der Chemie der Pinzetteliganden bekannt ist, zu verbinden und so einen Bis(stannandiyl)liganden zu synthetisieren.^[5] Wegen der besonderen σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften von Diorganylzinn(II)-Donoren ist zu vermuten, dass diese Liganden ein großes Potenzial für Verbindungen mit unvorhergesehenen Reaktivitäten haben.

Die Reaktion von 4,5-Dilithio-9,9-dimethylxanthen^[6] mit einem Äquivalent $[(\text{ArSnCl})_2]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-}2,6\text{-Mes}_2$, Mes = $\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Me}_3$)^[7] liefert das tief blaugrüne Produkt **1**, das entgegen den Erwartungen eher als Distannen und nicht als Bis(stannandiyl) beschrieben werden kann (Schema 1).^[3a-c] **1** ist ein sehr seltenes Beispiel für ein Distannen, das auch in Lösung eine Zinn-Zinn-Kopplung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt und somit einen Beleg für eine direkte Zinn-Zinn-Bindung liefert (siehe unten). Das Distannen löst sich sehr gut mit blauer Farbe in Kohlenwasserstoffen und Ethern und ist sehr empfindlich gegen Sauerstoff und Wasser. Die Umsetzung mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ in Hexan liefert eine tief grüne Lösung und bei Entfernen des Lösungsmittels einen tief grünen, fast schwarzen Feststoff. Als Produkt wurde ein Nickelkomplex erwartet, bei dem beide Zinnatome getrennt voneinander an das Nickelatom koordinieren. Solche Bis(stannandiyl)nickel-Komplexe wurden von den Gruppen um Hahn und Veith beschrieben, und über einen Bis(silandiyl)nickel-Komplex wurde von Driess et al. berichtet.^[2a,8,9] Allerdings erfährt das Distannen **1** durch die Koordination an das Nickelatom kaum



Schema 1. Synthese des Distannens **1** und dessen Reaktion zum Nickelkomplex **2**. TMEDA = N,N,N',N' -Tetramethylethylenediamin.

Strukturänderungen und koordiniert im η^2 -Modus (Schema 1). Nach unserem Wissen ist der Nickelkomplex **2** das erste Beispiel für einen Übergangsmetallkomplex eines η^2 -koordinierenden *trans*-abgewinkelten Distannens.^[10] Für η^2 -Koordination von homonuklearen Mehrfachbindungen der schwereren Gruppe-14-Elemente gibt es Beispiele vom Silicium, die noch sehr den η^2 -Alkenkoordinationsverbindungen ähneln,^[11] und ein Beispiel von einem Digermin, das als π -Elektronendonator agiert.^[4d]

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **1** im Festkörper.^[12] Das Xanthenrückgrat ist entlang der mittleren Sauerstoff-Kohlenstoff-Achse um einen Winkel von 141.7° [138.8°] gefaltet, wodurch der Zinn-Zinn-Abstand von $3.0009(7)$ Å [$3.0559(15)$ Å] ermöglicht wird. Die Faltung des Rückgrats wird bei 4,5-disubstituierten mehrzähligen Xanthenliganden häufig beobachtet.^[6,13] Dennoch ist der Abstand der 4,5-Substituenten in **1** außergewöhnlich klein, was auf eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Zinnatomen schließen lässt. Zum Vergleich: Der kürzeste in der CSD (Version 5.33, November 2011) beschriebene Abstand beträgt 3.398 Å.^[13b] Da die beiden Zinnatome in der Oxidationsstufe + II vorliegen, ist eine formale Bindungsordnung bis zu zwei möglich. Der Sn1-Sn10-Abstand ist größer als jener in den meisten anderen Distannenen mit formaler Doppelbindung [$2.768(1)$ – $2.910(1)$ Å].^[3b,c] Nur über ein Beispiel mit einem größeren Zinn-Zinn-Abstand von $3.639(1)$ Å wurde berichtet.^[14] Die schwereren Homologen des Kohlenstoffs bilden weniger Alken-Analoga, sondern eher von der Planarität abweichende Strukturen oder sogar Konfigurationsisomere.^[3,15] Verbindung **1** ist am besten als *trans*-abgewinkeltes und um die Zinn-Zinn-Achse verdrehtes Distannen zu beschreiben, bei dem die beiden Zinnatome und die beiden *ipso*-Kohlenstoffatome des Xanthenrückgrats in einer Ebene

[*] J. Henning, Prof. Dr. L. Wesemann

Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: lars.wesemann@uni-tuebingen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. H. Bettinger für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206767> zu finden.

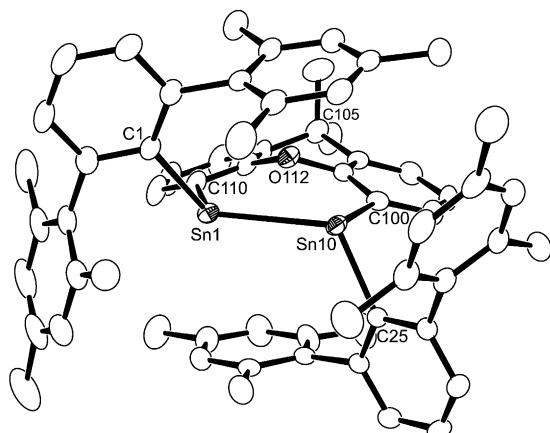


Abbildung 1. Molekülstruktur von Distannen **1** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) im Festkörper. Alle Wasserstoffatome und die Fehlordnung^[12] sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (die entsprechenden Parameter der zweiten Fehlordnung sind in eckigen Klammern angegeben): Sn1-Sn10 3.0009(7) [3.0559(15)], Sn1-C1 2.195(3) [2.226(3)], Sn1-C110 2.216(4) [2.194(9)], Sn10-C25 2.213(3) [2.195(3)], Sn10-C100 2.210(5) [2.200(12)]; C1-Sn1-C110 100.45(14) [101.5(3)], C25-Sn10-C100 93.67(14) [94.8(3)].

liegen. Der [C110-Sn1-Sn10-C100]-Torsionswinkel beträgt -2.7° [-19.3°].

Im Festkörper hat ein einzelnes Molekül des Distannens **1** C_1 -Symmetrie, allerdings wird bei NMR-Experimenten bei 26°C eine höhere Symmetrie beobachtet. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum tritt lediglich ein Singulett mit ^{117}Sn -Satelliten bei einer Verschiebung von 862 ppm auf. Die chemische Verschiebung liegt damit im Bereich bekannter Werte für Distannene [R_2SnSnR_2] mit $\text{R}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (735 und 750 ppm;^[16] siehe unten) und $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}i\text{Pr}_3$ (427.3 ppm)^[17] sowie weiteren, wahrscheinlich dimer vorliegenden, Stannandiolen [R_2Sn], beispielsweise mit $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_2\text{-}t\text{Bu-4,5,6-Me}_3$ (1329 ppm)^[3f] und $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$ (635 ppm).^[7] Dagegen können monomere Stannandiyle [$\text{RR}'\text{Sn}$] je nach Substituenten deutlich stärker abgeschirmte Signale aufweisen, z. B. 2315 ppm für $\text{R}, \text{R}'=\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[18] und 2323 ppm für $\text{R}, \text{R}'=(\text{SiMe}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$,^[19] aber auch ähnliche oder sogar stärker entschirmte Signale, z. B. 723 ppm für $\text{R}, \text{R}'=\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CF}_3)_3$,^[14a] 766 ppm für $\text{R}, \text{R}'=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie 277 ppm für $\text{R}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{R}'=\text{OC}_6\text{H}_2\text{-2,6-(}t\text{Bu)}_2\text{-4-Me}$.^[20] Das Integrationsverhältnis der ^{117}Sn -Satelliten zum Hauptsignal ist charakteristisch für ein symmetrisches Distannen,^[21] und die $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante beträgt (3330 ± 30) Hz. Es wurde lediglich über zwei Distannene [R_2SnSnR_2] berichtet, bei denen eine solche Kopplung in Lösung beobachtet wurde. Für $[\text{Sn}_2\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$ wurden bei -90.7°C zwei Signale bei 735 und 750 ppm mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten von 3317 und 1784 Hz beschrieben, die wahrscheinlich auf verschiedene Isomere zurückzuführen sind.^[16] Und für $[\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}i\text{Pr}_3)_4]$ wurden 2930 Hz angegeben.^[17] Außerdem wurden ^{119}Sn -CP/MAS-NMR-spektroskopische Daten (CP = Kreuzpolarisation, MAS = Rotation um den magischen Winkel) von $[\text{Sn}_2\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_4]$ mit einer $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten von (1340 ± 10) Hz veröffentlicht.

licht.^[18] Die ^1H - und $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren von Distannen **1** zeigen chemische Äquivalenz für alle vier Mesitylgruppen sowie chemische Äquivalenz für das Xanthenrückgrat im Sinne einer C_2 - oder C_s -Symmetrie. Für die Mesityl-CH₃- und Mesityl-H-Protonen werden breite Signale^[22] bei 26°C beobachtet, was auf dynamische Prozesse der organischen Reste hinweist, die für die beobachtete hohe Symmetrie verantwortlich sein dürften.

Eine der interessantesten Fragen ist die nach der Natur der Zinn-Zinn-Wechselwirkung in **1**.^[3a-c,23] In den Hintergrundinformationen sind weitere Ausführungen zu DFT-Rechnungen hinterlegt. Hier wollen wir lediglich erwähnen, dass die Rechnungen auf revPBE-D3/TZP-Niveau die Geometrie der Struktur bestätigten und dass die ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Verschiebung sowie die $^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}$ -Kopplungskonstante gut reproduziert werden konnten.^[24] Die Gestalt des HOMO lässt vermuten, dass es weniger π -Bindungscharakter als das von Alkenen und einen eher nicht-bindenden Charakter aufweist, mit gleichmäßiger Verteilung der größten Orbitalkoeffizienten auf beide Zinnatome.

Die Koordination von Nickel durch **1** unter Bildung des Nickelkomplexes **2** hat kaum Strukturänderungen des Liganden zur Folge (Abbildung 2). So bleiben der Sn1-Sn2-

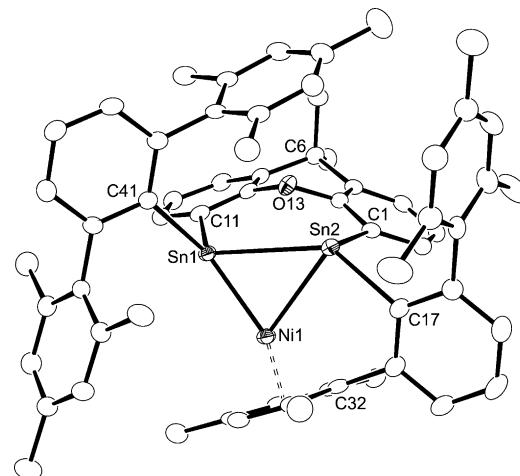


Abbildung 2. Molekülstruktur von Nickelkomplex **2** (50% Aufenthalts-wahrscheinlichkeit) im Festkörper.^[12] Alle Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1-Sn2 3.0592(3), Sn1-Ni1 2.4085(4), Sn2-Ni1 2.6939(4), Sn1-C41 2.185(3), Sn1-C11 2.194(3), Sn2-C17 2.203(3), Sn2-C1 2.214(3), Bereich von Ni1-C 2.093(3) bis 2.202(3); Sn1-Ni1-Sn2 73.454(11), Ni1-Sn1-Sn2 57.547(10), Sn1-Sn2-Ni1 48.999(10), C11-Sn1-C41 100.73(10), C1-Sn2-C17 94.23(10).

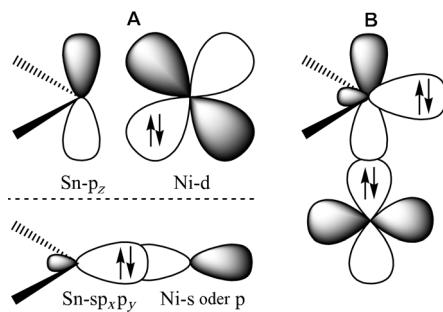
Abstand [3.0592(3) Å], die Sn-C-Abstände, C-Sn-C-Winkel und auch der [C11-Sn1-Sn2-C1]-Torsionswinkel (-19.9°) beinahe unverändert. Lediglich der [Sn1-Sn2-C17]-Winkel weitet sich von $118.37(7)^\circ$ [$122.87(7)^\circ$] auf $137.89(7)^\circ$. Das Nickelatom Ni1 koordiniert fast senkrecht zur Ebene durch die beiden Zinnatome und die beiden *ipso*-Kohlenstoffatome des Xanthens. Dies kann durch den Winkel von $78.38(5)^\circ$ zwischen der [C11-Sn1-Sn2-C1]-Ebene und der [Sn1-Ni1-Sn2]-Ebene veranschaulicht werden. Die Koordination der beiden R₂Sn-Fragmente an das Nickelatom zeigt daher

deutliche Unterschiede: Das Fragment um Sn2 koordiniert seitlich, sodass der Ni1-Sn2-Vektor entlang des formal unbesetzten $5p_z$ -Orbitals von Sn2 orientiert ist. Dagegen ist der Ni1-Sn1-Vektor so orientiert, dass er in der [C11-Sn1-C41]-Ebene liegt. Es wurden einige Beispiele für die leichteren homologen Disilene mit η^2 -Koordination an Übergangsmetalle veröffentlicht.^[11] Diese zeigen jedoch Strukturen, in denen die Disilenefragmente fast planar oder *cis*-abgewinkelt sind. Bei der Koordination von Disilenen an Übergangsmetalle wurden Verlängerungen des Si-Si-Abstandes von bis zu 5 % beobachtet. Durch die Fehlordnung in der Kristallstruktur des Distannens **1** ist leider keine exakte Quantifizierung der Änderung der Sn-Sn-Bindungslänge bei Koordination an das Nickelatom möglich; sie kann bestenfalls auf eine Verlängerung um weniger als 2 % abgeschätzt werden.

Die unterschiedliche Koordinationsgeometrie von Sn1 und Sn2 wird durch die große Differenz der Zinn-Nickel-Bindungslängen von 0.2845(8) Å unterstrichen. Dabei ist der absolute Wert des kleineren Sn1-Ni1-Abstands von 2.4085(4) Å unauffällig, wogegen der größere Sn2-Ni1-Abstand von 2.6939(3) Å für einkernige Nickelkomplexe mit Zinnliganden außergewöhnlich groß ist.^[25] Dies könnte ein Hinweis auf eine ungewöhnliche Bindungssituation sein.

Eine mögliche Interpretation der Bindungssituation kann im Rahmen eines einfachen Valenzbindungsmodells erfolgen. Dazu sind zwei Grenzfälle für die Orientierung der R₂Sn \cdots Ni-Koordination unter der Annahme zu betrachten, dass das freie Elektronenpaar am Zinnatom ein $5p_{z}$ -Hybridorbital besetzt und das $5p_z$ -Orbital unbesetzt ist.

Im Fall A liegt der Sn \cdots Ni-Vektor in der Ebene des R₂Sn-Fragments. Für diesen Fall ist zu erwarten, dass das Elektro-



nenaar zur σ -Donation zum Nickelatom befähigt ist und das Sn- $5p_z$ -Orbital eventuell als π -Akzeptor fungieren kann. Im Fall B ist der Sn \cdots Ni-Vektor entlang des Sn- $5p_z$ -Orbitals orientiert und steht somit senkrecht auf der [R-Sn-R]-Ebene. In diesem Fall ist lediglich zu erwarten, dass das Sn- $5p_z$ -Orbital als σ -Akzeptor gegenüber dem Übergangsmetallzentrum fungieren kann und das Sn- $5p_{x,y}$ -Hybridorbital keine ausgeprägte Wechselwirkung mit dem Übergangsmetallatom eingeht. Die Koordinationsgeometrie des Zinnfragments um Sn1 im Nickelkomplex **2** entspricht dabei sehr gut Fall A und um Sn2 Fall B. Diese Überlegungen scheinen konsistent mit dem großen Unterschied der Sn-Ni-Bindungslängen zu sein, da eine kürzere Bindung zu erwarten ist, wenn das Sn- $5p_{x,y}$ -Orbital an der Bindung beteiligt ist.

Unter Berücksichtigung des Vorschlags von Lappert et al. zur Beschreibung der Bindungssituation in *trans*-abgewin-

kelten Distanzen als doppelte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung^[3a] könnte das [Sn₂Ni]-Dreieck als cyclisches dreifaches Donor-Akzeptor-System beschrieben werden: [Sn1 \rightarrow Ni1 \rightarrow Sn2 \rightarrow Sn1]. Darin doniert jedes Atom zu jeweils einem Nachbaratom und akzeptiert von dem jeweils anderen.

Die ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopischen Daten lassen vermuten, dass die Festkörperstruktur des Nickelkomplexes **2** in Lösung weitestgehend erhalten bleibt. Es werden zwei Singulets mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 1:1 bei -19 und 640 ppm beobachtet. Jedes der Signale trägt ^{119/117}Sn-Satelliten, jeweils mit einer Kopplungskonstante von (1720 ± 40) Hz. Die Kopplungskonstante ist gegenüber jener der Ausgangsverbindung (vgl.: (3330 ± 30) Hz) halbiert, wenngleich die Strukturparameter des Distannenfragments sehr ähnlich sind. Dies könnte eventuell ein Hinweis darauf sein, dass die Zinn-Zinn-Wechselwirkung durch die Koordination geschwächt wird. Dennoch ist die Kopplungskonstante ähnlich den 1784 Hz und (1340 ± 10) Hz, die für [Sn₂{CH-(SiMe₃)₂}₄] mithilfe von Lösungs- und CP/MAS-NMR-Spektroskopie beobachtet wurden (siehe oben). Für beide Signale des Nickelkomplexes **2** wird eine Verschiebung zu höheren Frequenzen beobachtet, wobei der Unterschied der Verschiebungen bemerkenswert ist. Eine detaillierte Analyse von hochauflösten ¹H-, ¹³C{¹H}-, ¹H-¹H-COSY-, ¹H-¹³C-HSQC-, ¹H-¹³C-HMBC- und ¹H-¹¹⁹Sn-HSQC-NMR-Spektren^[26] ermöglicht es, das Signal bei -19 ppm dem Zinnatom zuzuordnen, das Sn2 in Abbildung 2 (Fall B) entspricht, und das Signal bei 640 ppm dem Zinnatom Sn1 (Fall A).

Für Zinn(II)-Verbindungen wurde vorgeschlagen, dass paramagnetische Entschirmungsbeiträge für starke Verschiebungen zu hohen Frequenzen verantwortlich sind. Grund dafür ist eine durch B_0 induzierte Ladungszirkulation unter Beteiligung des formal vakanten Sn- $5p_z$ -Orbitals und hauptsächlich der Sn-R-Bindungselektronen, weniger jedoch durch Beteiligung des freien Elektronenpaares.^[27] Unter Berücksichtigung dieses Vorschlags stützen die experimentellen NMR-Daten für den Nickelkomplex **2** das Modell des cyclischen dreifachen Donor-Akzeptor-Systems (siehe oben). Da die Koordination des Nickelatoms fast keinen Effekt auf die Strukturparameter der Sn-R-Bindungen hat, kann angenommen werden, dass die stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen aus den unterschiedlichen Einflüssen auf die Sn- $5p_z$ -Orbitale resultieren. Vermutlich wird das Sn- $5p_z$ -Orbital von Sn1 (Fall A) wie im Distannen **1** hauptsächlich durch das freie Elektronenpaar von Sn2 beeinflusst, und die chemische Verschiebung unterscheidet sich daher nur wenig von jener der Ausgangsverbindung. Dagegen wird das Sn- $5p_z$ -Orbital von Sn2 stärker durch die Nickeldonation beeinflusst, was die paramagnetische Entschirmung verringert und somit die große Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen verursacht. DFT-Rechnungen bestätigen die Struktur des Nickelkomplexes **2** und reproduzieren den Trend der ¹¹⁹Sn-NMR-chemischen Verschiebung.^[26]

Experimentelles

Distannen **1:** In einem Handschuhkasten werden 0.44 g (2.1 mmol) 9,9-Dimethylxanthen und 0.7 mL (0.9 g, 8 mmol) TMEDA in Diethylether/n-Hexan (8.5 mL/12.5 mL) gelöst und mit 1.3 mL

(2.1 mmol) einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung in *n*-Hexan versetzt. Das Gemisch wird 3 h bei 40°C gerührt, und anschließend wird die rote Lösung auf -40°C vorgekühlt. Bei Raumtemperatur wird die vorgekühlte Lösung langsam unter starkem Röhren tropfenweise zu einer ebenfalls auf -40°C vorgekühlten Suspension von 1.97 g (4.2 mmol) [(2,6-Mes₂C₆H₃)SnCl₂] in Diethylether/*n*-Hexan (21 mL/30 mL) zugegeben, und es wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der tief grüne Rückstand mit möglichst wenig *n*-Hexan oder *n*-Pentan extrahiert und mehrere Tage bei -40°C kristallisiert. Das Produkt wird durch kalte Filtration in 580 mg (26%) Ausbeute erhalten. ¹¹⁹Sn-NMR ([D₈]Toluol, 26°C, 186.50 MHz): δ = 862 ppm [s + d, ¹J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn) = (3330 ± 30) Hz]. C,H-Analyse [%] von C₆₃H₆₂OSn₂ (1072.6 g mol⁻¹): C 70.55, H 5.83; gef.: C 70.73, H 5.56.

Nickelkomplex **2**: 51 mg (48 μmol) des Distannens **1** und 13.1 mg (48 μmol) [Ni(cod)₂] werden in 15 mL *n*-Hexan über Nacht gerührt. Das Gemisch verfärbt sich von tief blaugrün zu grün. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand getrocknet. Dieser wird bei Raumtemperatur in ca. 5 mL *n*-Pentan gelöst und eine Woche bei -40°C kristallisiert. Ausbeute: 15 mg (28%, analysenrein). ¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆, 26°C, 186.50 MHz): δ = -19 [s + d, ¹J(¹¹⁹Sn-¹¹⁹Sn) = (1720 ± 40) Hz, Sn2], 640 ppm [s + d, ¹J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn) = (1710 ± 40) Hz, SnI]. C,H-Analyse [%] von C₆₃H₆₂NiOSn₂ (1131.3 g mol⁻¹): ber.: C 66.89, H 5.52; gef.: C 67.09, H 5.88.

Eingegangen am 21. August 2012,
veränderte Fassung am 9. Oktober 2012
Online veröffentlicht am 19. November 2012

Stichwörter: Distannen · Koordinationschemie · Nickel · Xanthen · Zinn

- [1] C. Nickl, K. Eichele, D. Joosten, T. Langer, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, U. Englert, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5886–5889; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5766–5769.
- [2] a) A. V. Zubala, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Organometallics* **2008**, *27*, 2756–2760; b) F. E. Hahn, A. V. Zubala, T. Pape, A. Hepp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2405–2408; c) W. Wang, S. Inoue, S. Enthalier, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6271–6275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6167–6171; d) M. Henn, M. Schürmann, B. Mahieu, P. Zanello, A. Cinquantini, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560–1572.
- [3] a) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387–2394; b) P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2939–2951; c) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828–856; d) V. Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B. L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11643–11651; e) H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5632–5635; f) M. Weidenbruch, H. Kilian, K. Peters, H. G. von Schnerring, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 983–985; g) K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1448–1451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1334–1336.
- [4] a) K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353–11357; b) L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11626–11636; c) A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3368–3372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296–3300; d) X. Wang, Y. Peng, M. M. Olmstead, H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13150–13151.
- [5] a) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792; b) C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588–602; c) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866–3898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781; d) M. T. Whited, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1607–1616; e) M. D. Fryzuk, L. Jafarpour, F. M. Kerton, J. B. Love, B. O. Patrick, S. J. Rettig, *Organometallics* **2001**, *20*, 1387–1396; f) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8263–8265.
- [6] J. J. G. Minglana, M. Okazaki, K. Hasegawa, L.-S. Luh, N. Yamahira, T. Komuro, H. Ogino, H. Tobita, *Organometallics* **2007**, *26*, 5859–5866.
- [7] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920–1925.
- [8] M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 359–361.
- [9] W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15890–15892.
- [10] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 873–874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 834–836.
- [11] a) E. K. Pham, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7667–7668; b) D. H. Berry, J. H. Chey, H. S. Zipin, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 452–453; c) H. Hashimoto, K. Suzuki, W. Setaka, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13628–13629; d) T. Iwamoto, Y. Sekiguchi, N. Yoshida, C. Kabuto, M. Kira, *Dalton Trans.* **2006**, 177–182; e) M. Kira, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **2012**, *88*, 167–191.
- [12] In der Kristallstruktur von Distannen **1** wird eine Fehlordnung beobachtet. Die geometrischen Parameter der zweiten Fehlordnung stehen in eckigen Klammern. Weitere Einzelheiten können den Hintergrundinformationen entnommen werden. CCDC 897076 (**1**) und 897077 (**2**) 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 erhältlich.
- [13] a) A. M. Johns, M. Utsunomiya, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1828–1839; b) R. van Duren, L. L. J. M. Cornelissen, J. I. van der Vlugt, J. P. J. Huijbers, A. M. Mills, A. L. Spek, C. Müller, D. Vogt, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1547–1558.
- [14] a) H. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 23–25; b) U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 260–262.
- [15] a) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130–2137; b) M. Stürmann, W. Saak, K. W. Klinkhammer, M. Weidenbruch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1955–1956; c) C. Stanciu, A. F. Richards, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4106–4107; d) H. Lei, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Organometallics* **2010**, *29*, 5585–5590.
- [16] S. Masamune, Y. Eriyama, T. Kawase, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 601–602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 584–585.
- [17] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390–6391.
- [18] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7236–7238.
- [19] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7785–7787.
- [20] H. Braunschweig, R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1311–1313.
- [21] T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916–944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902–930.
- [22] Werte für Δν_{1/2} sind im experimentellen Teil der Hintergrundinformationen angegeben.

- [23] a) G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303–5315; b) E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998–1001.
- [24] a) E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142–1156; b) E. van Lenthe, A. Ehlers, E.-J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943–8953; c) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967; d) S. K. Wolff, T. Ziegler, E. van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7689–7698; e) G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 606–611; f) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799; g) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; h) Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 890–890; i) G. C. Fonseca, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chim. Acta* **1998**, *99*, 391–403; j) ADF2012, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit Amsterdam, <http://www.scm.com>, **2012**.
- [25] Größere Ni-Sn-Abstände wurden lediglich in mehratomigen gemischten Ni-Sn-Clustern gefunden (basierend auf einer Suche in der Cambridge Structural Database Version 5.33 (August 2012)).
- [26] Siehe Hintergrundinformationen.
- [27] B. Wrackmeyer in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 38 (Hrsg.: G. A. Webb), Academic Press, New York, **1999**, S. 203–264.