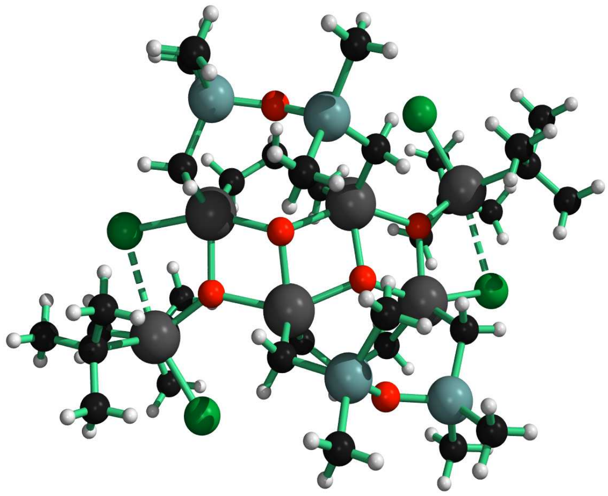
Fachbereich Chemie der Universität Dortmund

Synthese, Struktur und Reaktivität neuer verbrückter Tetraorganodistannoxane und neuer multidentater Organozinn(IV)-Lewis-Säuren



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

von

Diplom-Chemiker Marcus Schulte

aus
Dortmund

Referent: Prof. Dr. K. Jurkschat
Korreferent: Prof. Dr. B. Lippert
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis November 1999 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund

unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. K. Jurkschat

durchgeführt, dem ich hiermit herzlichst für die interessante Aufgabenstellung und die ständige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit danken möchte.

Herrn Professor Dr. B. Lippert

danke ich freundlichst für die Übernahme des Korreferates.

Ferner gilt mein Dank

Herrn Dr. M. Schürmann für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen,

Herrn Prof. Dr. D. Dakternieks und Herrn A. Duthie (Deakin University, Geelong, Australien) für die Aufnahme der Elektrospray-Massenspektren,

Herrn Prof. Dr. J. Otera, Frau Dr. S. Durand und Herrn Dr. A. Orita (University of Okayama, Japan) für die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität,

Herrn Dr. J. Müller für die Aufnahme des ROESY-Spektrums,

den Mitarbeitern der gemeinsamen analytischen und spektroskopischen Einrichtungen des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund für die Aufnahme von NMR- und Massenspektren sowie die Durchführung der Elementaranalysen, Molmassenbestimmungen, Dichte- und DTA-Messungen,

meinen Wahlpflichtpraktikanten Frau E. Gourzoulidou und Herrn A. Jansen sowie meiner Laborantin Frau K. Großmann für ihre gewissenhafte Mitarbeit,

den Mitarbeitern des Lehrstuhls von Prof. Dr. K. Jurkschat für die Bereitschaft zur Unterstützung und Diskussion dieser Arbeit sowie für die gute Arbeitsatmosphäre,

meinen Eltern für ihre finanzielle und moralische Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Allgemeine Abkürzungen			
Abb.	Abbildung	Me	Methyl
Ac	Acetyl	Moläqu.	Moläquivalente
Ar	Aryl	Mol.gew. best.	Molekulargewichtsbestimmung
ATP	Adenosintriphosphat	n. b.	nicht bestimmt
ber.	berechnet	n_i	Anteil des Isomers i
n-Bu	*n*-Butyl	*o*	*ortho*-Position am Aromaten
t-Bu	*tertiär*-Butyl	*p*	*para*-Position am Aromaten
tert.	*tertiär*	Ph	Phenyl
d. E.	der Einwaage	PPNCl	Bis(triphenylphosphor-anyliden)ammoniumchlorid
DTA	Differenzthermoanalyse	*i*-Pr	*iso*-Propyl
Et	Ethyl	R	organischer Rest
exp.	experimentell	*ROP*	ringöffnende Polymerisation
gef.	gefunden	Schmp.	Schmelzpunkt
gem	geminal	Sdp.	Siedepunkt
Gl.	Gleichung	Tab.	Tabelle
i	*ipso*-Position am Aromaten	ter	terminal
ISE	ionensensitive Elektrode	THF	Tetrahydrofuran
Kap.	Kapitel	Vin	Vinyl
Lit.	Literatur	X, Y	elektronegative Gruppe
m	*meta*-Position am Aromaten	Z	Verbrückung
M	Molekulargewicht		

NMR-, ESMS-, MS- und IR-Spektroskopie			
NMR	Kernresonanzspektroskopie	quint	Quintett
δ	chemische Verschiebung	sept	Septett
ppm	parts per million	m	Multiplett
$W_{½}$	Halbwertsbreite	I	Integral
^{n}J	Kopplungskonstante über n Bindungen	ROESY	Rotating frame Overhauser Enhancement SpectroscopY
Hz	Hertz	ESMS	Elektrospray-Massenspektrometrie
s	Singulett	MS	Massenspektrometrie
d	Dublett	m/z	Masse/Ladungszahl
t	Triplett	IR	Infrarotspektroskopie
quart	Quartett	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

Einkristallröntgenstrukturanalyse			
a, b, c	Gitterkonstanten	$\rho_{gem.}$	gemessene Dichte
Å	Ångström	μ	linearer Absorptionskoeffizient
α, β, χ	Winkel	F	Strukturfaktor
°	Grad	R	Restwert
V	Volumen der Elementarzelle	wR	gewichteter Restwert
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	$F(000)$	Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle
$\rho_{ber.}$	berechnete Dichte	σ	Standardabweichung

1 Neue verbrückte Tetraorganodistannoxane

1.1 Einleitung und Problemstellung

Einleitung

Die vollständige basische Hydrolyse von Organozinnverbindungen des Typs R_nSnX_{4-n} (n = 1-3; R, R' = Alkyl, Aryl; X = Halogen, OC(O)R', OR', NR'$_2$) führt in Abhängigkeit von der Anzahl der organischen Reste zu Organozinnoxiden mit unterschiedlicher Struktur (Schema 1).[1,2] Je nach organischem Rest R, funktioneller Gruppe X sowie den Reaktionsbedingungen werden die in Schema 1 dargestellten Zwischenstufen durchlaufen.

$$2\ R_3SnX \xrightarrow[-2\ HX]{2\ H_2O/Base} 2\ R_3SnOH \xrightarrow[-\ H_2O]{} R_3SnOSnR_3 \qquad \text{(A)}$$

$$\mathbf{2\ R_2SnX_2} \xrightarrow[-2\ HX]{2\ H_2O/Base} \mathbf{2\ R_2Sn(X)OH} \xrightarrow[-\ H_2O]{} \mathbf{R_2(X)SnOSn(X)R_2}$$

$$\mathbf{R_2(X)SnOSn(X)R_2} \xrightarrow[-\ HX]{H_2O/Base} \mathbf{R_2(X)SnOSn(OH)R_2} \qquad \text{(}\mathbf{B}\text{)}$$

$$\mathbf{(R_2SnO)_{\mathit{n}}} \xleftarrow[-\ H_2O]{} \mathbf{R_2(OH)SnOSn(OH)R_2} \xleftarrow[-\ HX]{H_2O/Base} \mathbf{R_2(X)SnOSn(OH)R_2}$$

$$RSnX_3 \xrightarrow[-\ HX]{H_2O/Base} RSn(OH)X_2 \xrightarrow[-\ HX]{H_2O/Base} RSn(OH)_2X \xrightarrow[-\ HX]{Base} [RSn(OH)O]_n \qquad \text{(C)}$$

Schema 1 Basische Hydrolyse von Organozinnverbindungen des Typs R_nSnX_{4-n} (n = 1-3; R, R' = Alkyl, Aryl; X = Halogen, OC(O)R', OR', NR'$_2$).

Triorganozinnoxide besitzen die einfache Struktur $R_3SnOSnR_3$ und werden gewöhnlich durch basische Hydrolyse der korrespondierenden Triorganozinnchloride dargestellt (Schema 1.A). Die korrespondierenden Triorganozinnhydroxide als Zwischenstufen der vollständigen Hydrolyse sind für sterisch anspruchsvolle organische Reste sowie für R = Methyl stabil.[3,4] Für sterisch wenig anspruchsvolle organische Reste erfolgt schon bei einer Temperatur über 0°C die Kondensation zu den Triorganozinnoxiden.[5]

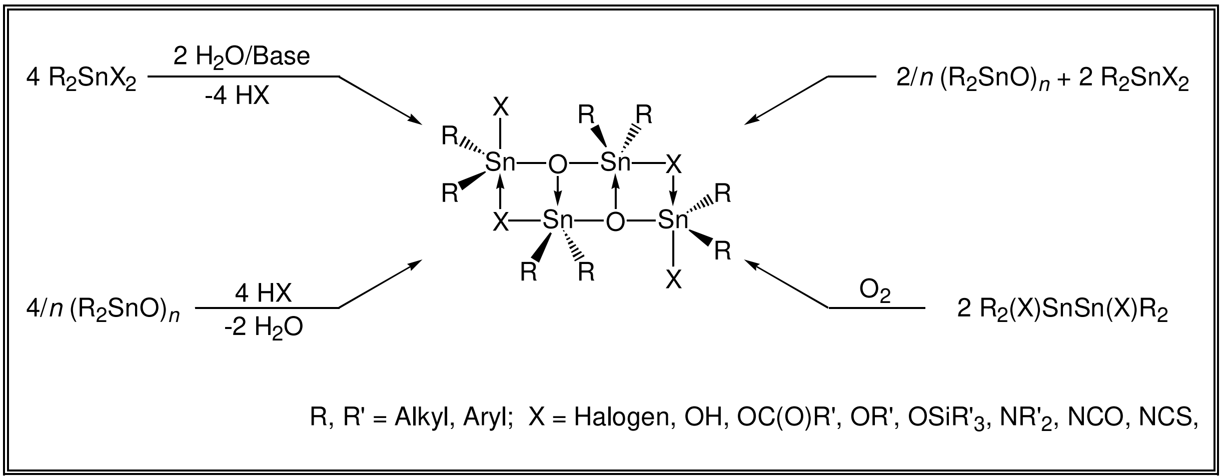
Bei der vollständigen basischen Hydrolyse von Monoorganozinnverbindungen $RSnX_3$ entstehen komplex aufgebaute, polymere Stannonsäuren $[RSn(OH)O]_n$ (Schema 1.C).[6] Die Zwischenstufen der vollständigen Hydrolyse $RSn(OH)X_2$[6-9] und $RSn(OH)_2X$[7] (X = Cl) sind für sterisch wenig anspruchsvolle organische Reste, wie z. B. R = Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl oder *n*-Octyl, isoliert worden. Durch kontrollierte basische Hydrolyse von *n*-$BuSnCl_3$ wurde der Cluster $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]Cl_2{\cdot}2H_2O$ dargestellt, der im Festkörper sowohl penta- als auch hexakoordinierte Zinnatome enthält.[10] Die kontrollierte Hydrolyse von Phenylzinntricarboxylaten $PhSn[OC(O)R]_3$ liefert dagegen hexamere, käfigartige Verbindungen.[9,11-13]

Bei der vollständigen basischen Hydrolyse von Diorganozinnverbindungen R_2SnX_2 entstehen entweder polymere Diorganozinnoxide $(R_2SnO)_n$[14-16] oder trimere Diorganozinnoxide *cyclo*-$(R_2SnO)_3$ (Schema 1.B).[17-24] Für sterisch anspruchsvolle organische Reste, wie z. B. R = *tert.*-Butyl, wurden die ersten Zwischenstufen $R_2Sn(X)OH$ des Hydrolyseschemas mit X = Halogen, OAc, ONO_2 isoliert.[25-29] Diese liegen im Festkörper als dimere Strukturen mit Hydroxyverbrückung vor.

Durch kontrollierte basische Hydrolyse wurde eine Vielzahl von Tetraorganodistannoxanen $R_2(X)SnOSn(X)R_2$ dargestellt (Schema 2). Tetraorganodistannoxane sind ebenfalls durch Reaktionen von Diorganozinnoxiden $(R_2SnO)_n$ mit Diorganozinnverbindungen R_2SnX_2 bzw. mit Säuren HX sowie durch Oxidation von Distannanen $R_2(X)SnSn(X)R_2$[30] zugänglich (Schema 2).[2,31]

Der erste Strukturvorschlag für die monomere Einheit $R_2(X)SnOSn(X)R_2$ wurde 1914 von PFEIFFER und BRACK postuliert.[32] Zu Beginn der sechziger Jahre wurde die dimere Struktur der Tetraorganodistannoxane durch Molekulargewichtsbestimmungen[30,33-39] sowie durch die erste Einkristallröntgenstrukturanalyse[40] aufgeklärt.

Tetraorganodistannoxane zeichnen sich durch eine nahezu planare $Sn_4X_4O_2$-Schicht mit einem zentralen Sn_2O_2-Vierring aus. Dieses Strukturprinzip wird auch als "Leiterstruktur" bezeichnet. Verbindungen dieser Substanzklasse sind gewöhnlich hoch schmelzende, kristalline Feststoffe mit guter Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Aufgrund der räumlichen Anordnung mit einem polaren, zentralen Kern und peripheren organischen Resten werden Tetraorganodistannoxane auch als "inverse Mizellen" bezeichnet.[41] Die Bildungsmechanismen und Substituenteneinflüsse wurden in den letzten Jahren durch hochauflösende, multinukleare NMR-Spektroskopie aufgeklärt.[42-45]



Schema 2 Darstellungsmöglichkeiten von Tetraorganodistannoxanen.

Innerhalb der letzten 35 Jahre wurde eine Vielzahl von Tetraorganodistannoxanen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert. Hierbei handelt es sich vor allem um Verbindungen mit X = Cl,[46-53] mit X = OC(O)R'[29,54-84] sowie mit X = Cl und OH.[46,85-87] Letztere Verbindungen, die durch Austausch der verbrückenden Chloratome gegen Hydroxygruppen zugänglich sind, stellen eine weitere Hydrolyse-Zwischenstufe auf dem Weg zu Diorganozinnoxiden dar (Schema 1.B). Für Tetraorganodistannoxane mit Carboxylatsubstituenten X = OC(O)R' wurde von TIEKINK ein Klassifizierungsschema eingeführt, das die Festkörperstrukturen nach der Anzahl der verbrückend vorliegenden Carboxylatgruppen einteilt.[88] Das erste Tetraorganodistannoxan mit X = OH, das die letzte Hydrolyse-Zwischenstufe auf dem Weg zu Diorganozinnoxiden darstellt (Schema 1.B), wurde 1981 von PUFF beschrieben.[53] Die Darstellung der ersten Organozinn-Leiter mit X = F erfolgte 1998 durch JURKSCHAT.[89]

Tetraorganodistannoxane besitzen ein großes Potential als homogene Katalysatoren in der organischen Synthese. Innerhalb der letzten 15 Jahre wurde die hohe katalytische Aktivität dieser Verbindungsklasse in einer Vielzahl von organischen Reaktionen demonstriert, die eine Bindungsknüpfung bzw. -spaltung von primären und sekundären Alkoholen oder Aminen mit Verbindungen mit C=O- oder C=N-Funktionen beinhalten, darunter z. B. die Darstellung von Urethanen aus Alkoholen und Isocyanaten,[90-95] die Bildung von Acetalen aus Alkoholen und Aldehyden oder Ketonen,[96,97] die Spaltung von Acetalen und Silylethern,[98] die Bildung von Carbonsäureestern aus Alkoholen und Carbonsäuren,[99,100] Carbonsäurechloriden[101] oder Carbonsäureanhydriden,[102,103] die Transesterifizierung zwischen Carbonsäureestern und Alkoholen,[100,104-111] die Umesterung von cyclischen Carbonsäureestern unter Ringöffnungspolymerisation,[112] die N-Acylierung von Aminen mit Carbonsäurechloriden[113] sowie die Bildung von Dialkylcarbonaten aus Alkylcarbamaten.[114] In der Literatur wird dabei kontrovers diskutiert, ob die katalytisch aktive Spezies das dimere Tetraorganodistannoxan[105] oder seine monomere Form[91,92] ist. Letztere wurde NMR-spektroskopisch für einige Verbindungen dieses Typs bei einer Konzentration $c < 0{,}02\ \mathrm{mol \cdot l^{-1}}$ nachgewiesen.

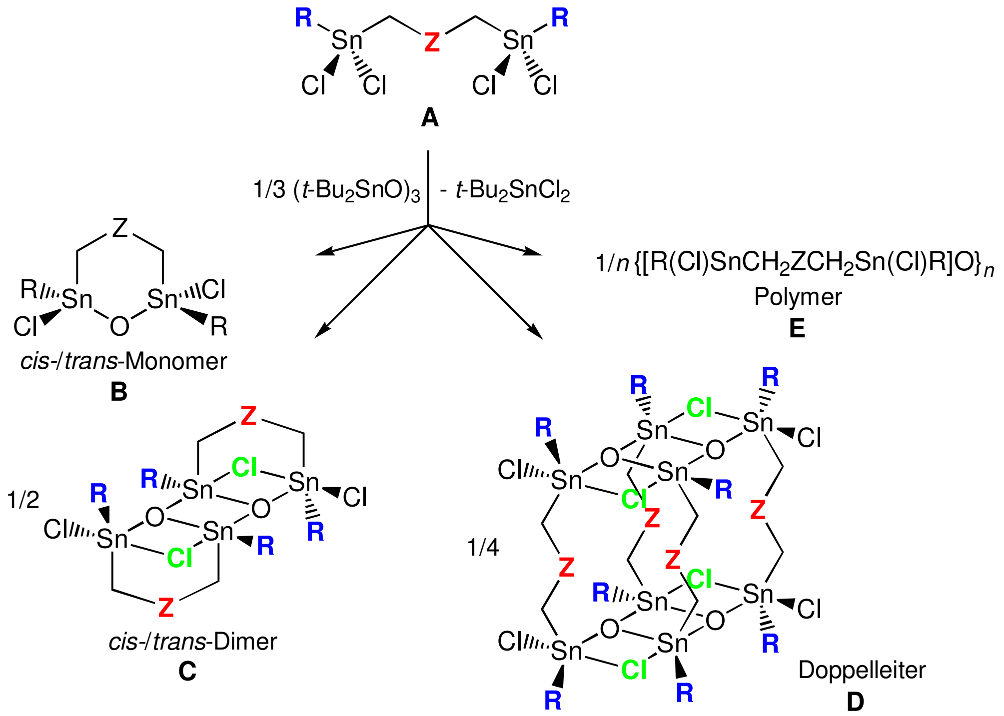
Weiterhin wurde der Einsatz von Tetraorganodistannoxanen in der Kondensation von Silanen mit Silanolen beschrieben.[115] Einige Tetraorganodistannoxane mit Carboxylatsubstitution wurden hinsichtlich ihrer Anti-Tumor-Aktivität untersucht.[60,65,70,81,116-119]

Werden zwei dichlorsubstituierte Zinnatome über eine Alkylkette miteinander verbunden, so ist bei einer der basischen Hydrolyse analogen Umsetzung dieses α,ω-Bis(dichlororganostannyl)alkans (**A**) mit *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$[20,52] als wasserfreier O^{2-}-Quelle prinzipiell die Bildung der im Schema 3 dargestellten verbrückten Tetraorganodistannoxane mit den Strukturmotiven **B** - **E** möglich.

Zur Untersuchung dieses neuartigen Strukturkonzeptes wurden mehrere Verbindungen des Typs **A** synthetisiert und mit *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ umgesetzt. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß die Realisierung der möglichen Strukturmotive **B** - **E** vor allem mit der Beschaffenheit der Verbrückung Z korreliert.[108,120,121]

Für Z = CH_2 und R = CH_2SiMe_3 und CH_2CMe_3 werden ausschließlich Tetraorganodistannoxane (**D**) mit Doppelleiterstruktur gebildet.[108,120,121] Diese beiden Verbindungen sind kinetisch inert und liegen auch in Lösung unverändert mit tetramerer Struktur vor. Nach vollständiger Substitution der Chloratome gegen Acetatfunktionen werden die erhaltenen Strukturen kinetisch labiler und liegen in Lösung in einem Gleichgewicht dimerer und tetramerer Tetraorganodistannoxane vor.[108,121]

Die Lage des Gleichgewichtes ist konzentrationsabhängig. Es wurde nicht beschrieben, ob der als Dimer vorliegende Anteil eine *cis*- oder *trans*-Konfiguration der Verbrückungen realisiert. Im Festkörper werden wieder ausschließlich Doppelleiterstrukturen gefunden.



Schema 3 Mögliche Produkte der Umsetzung von $R(Cl_2)SnCH_2ZCH_2Sn(Cl_2)R$ (**A**) mit *cyclo*-(t-$Bu_2SnO)_3$ (R = Alkyl, Aryl; Z = Alkyliden, $SiMe_2$).

Für Z = CH_2CH_2 und R = CH_2SiMe_3, CH_2CMe_3 und CH_2CHMe_2 liegen in Lösung Gemische dimerer (**C**) und tetramerer (**D**) Tetraorganodistannoxane vor.[108,121] Auch hier ist unklar, ob der als Dimer vorliegende Anteil eine *cis*- oder *trans*-Konfiguration der Verbrückungen realisiert. Im Festkörper wurde für R = CH_2SiMe_3 eine Doppelleiterstruktur gefunden.

Für Z = $CH_2CH_2CH_2$ und R = CH_2SiMe_3 wurden in Lösung komplexe NMR-Spektren erhalten. Es wird die hauptsächliche Bildung von oligomeren und polymeren Tetraorganodistannoxanen des Typs **E** angenommen.[122]

Für Z = $SiMe_2$ und R = CH_2SiMe_3 wird in Lösung ausschließlich eine dimere Struktur des Typs **C** gefunden.[108,121] Es wurde nicht beschrieben, ob eine *cis*- oder *trans*-Konfiguration der Verbrückungen vorliegt. Von dieser Verbindung ist keine Festkörperstruktur bekannt.

Das Strukturmotiv **B** ist bisher nur für den sterisch sehr anspruchsvollen organischen Rest R = $CH(SiMe_3)_2$ und Z = CH_2 bekannt.[123] Für die Verbindung liegt in Lösung ein *cis*-/*trans*-Verhältnis von 14:86 vor.

Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Erkenntnisse zur Chemie der verbrückten Tetraorganodistannoxane erweitert werden (Schema 3).

- Es sollten neue verbrückte α,ω-Bis(dichlororganostannyl)-Verbindungen (**A**) mit **Z** = $Me_2SiC{\equiv}CSiMe_2$, $Me_2SiOSiMe_2$, $Me_2SiC{\equiv}CC{\equiv}CSiMe_2$ und $C{\equiv}C$ dargestellt und diese in die entsprechenden Tetraorganodistannoxane überführt werden. Drei der beschriebenen Verbrückungen **Z** beinhalten das starre Fragment $C{\equiv}C$. Ebenfalls drei Verbrückungen **Z** beinhalten $SiMe_2$-Gruppen. Die strukturgebenden Einflüsse dieser funktionellen Gruppen sollten untersucht werden. Es wurde die Synthese von Tetraorganodistannoxanen mit Doppelleiterstruktur (**D**) mit einem maximalen Abstand der Leiterschichten angestrebt. Im Falle der Bildung von verbrückten Dimeren (**C**) sollten das Verhältnis von *cis*- und *trans*-Isomeren sowie mögliche Einflüsse auf die Verteilung untersucht werden. An den dargestellten Tetraorganodistannoxanen mit Acetylen-Funktion in der Verbrückung sollten Reaktionen mit geeigneten Übergangsmetallverbindungen, wie z. B. $Co_2(CO)_8$ durchgeführt werden.

- Es sollten für einige der darzustellenden verbrückten α,ω-Bis(dichlororganostannyl)-Verbindungen (**A**) die organischen Reste **R** variiert und die Einflüsse dieser Variation auf die Strukturgebung bei der Umsetzung der Verbindungen **A** mit *cyclo*-(t-$Bu_2SnO)_3$ untersucht werden. Als unterschiedliche organische Reste wurden **R** = CH_2SiMe_3 und CH_2CMe_3 ausgewählt.

- Es sollten an den neuen dargestellten verbrückten Tetraorganodistannoxanen mit dimerer Struktur (**C**) oder Doppelleiterstruktur (**D**) die verbrückenden Chloratome **Cl** durch Hydroxygruppen ersetzt werden. Das einzige bisher beschriebene Tetraorganodistannoxan mit Doppelleiterstruktur und verbrückenden Hydroxygruppen wurde 1994 von DAKTERNIEKS und JURKSCHAT dargestellt.[120] Verbrückte dimere

Tetraorganodistannoxane mit Hydroxygruppen sind nicht bekannt. An den dargestellten verbrückten Tetraorganodistannoxanen mit verbrückenden Chloratomen sowie verbrückenden Hydroxygruppen sollten Untersuchungen zur kinetischen Labilität durchgeführt werden.

- Weiterhin sollte untersucht werden, welche Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von verbrückten Tetraorganodizinn-Verbindungen und unverbrückten Diorganozinndichloriden mit mehr als 1/6 Moläquivalenten *cyclo*-(t-$Bu_2SnO)_3$ pro Zinnatom entstehen. Untersuchungen dieser Art sind bisher nicht bekannt.
- Außerdem sollte die Octachlortetrazinn-Verbindung $[Me_3SiCH_2Sn(Cl_2)(CH_2)_3$-$Sn(Cl_2)CH_2]_2CH_2$ dargestellt und die Reaktion mit ihrem korrespondierenden Organozinnoxid $\{[Me_3SiCH_2Sn(O)(CH_2)_3Sn(O)CH_2]_2CH_2\}_n$ untersucht werden. Es wurde die Darstellung des ersten Tetraorganodistannoxans mit Vierfachleiterstruktur angestrebt. Die Darstellung eines Tetraorganodistannoxans mit Dreifachleiterstruktur durch Umsetzung von $[Me_3SiCH_2Sn(Cl_2)(CH_2)_3]_2SnCl_2$ mit *cyclo*-(t-$Bu_2SnO)_3$ wurde 1997 von JURKSCHAT berichtet.[124]

1.2 Tetraorganodistannoxane mit der Verbrückung $-CH_2Me_2SiC{\equiv}CSiMe_2CH_2-$

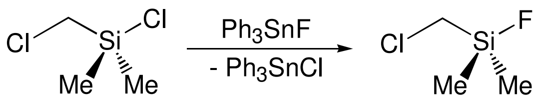
1.2.1 Einleitung

In den beiden in *Kapitel 1.1* beschriebenen Tetraorganodistannoxanen mit Doppelleiterstruktur $\{[R(Cl)SnCH_2ZCH_2Sn(Cl)R]O\}_4$ (R = CH_2SiMe_3; Z = CH_2, CH_2CH_2) beträgt der Abstand der beiden Leiterschichten 6.04 bzw. 7.07 Å.[108,120] Der entstehende Hohlraum ist zu klein, um z. B. Doppelleiterstrukturen bezüglich ihrer Eigenschaften als Wirtverbindungen zu untersuchen. Da, wie bereits in *Kapitel 1.1* erwähnt, bei Untersuchungen an einem analogen System mit Pentamethylenverbrückung der Zinnatome (Z = $CH_2CH_2CH_2$) keine molekularen Tetraorganodistannoxane isoliert werden konnten, müssen für eine weitere Verlängerung des Abstandes der Leiterschichten andere funktionelle Gruppen bzw. Heteroatome in die Verbrückung integriert werden, die eine Änderung der Flexibilität und des sterischen Anspruchs bewirken.

In diesem Kapitel wird die Synthese von zwei Ausgangsverbindungen $R(Cl_2)SnCH_2(Me_2)SiC{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl_2)R$ (R = CH_2SiMe_3, CH_2CMe_3) beschrieben, die mit der zentralen Acetylenfunktion eine Verbrückung mit geringer Flexibilität besitzen. Zusätzlich bewirken die Dimethylsilyleinheiten einen leicht erhöhten sterischen Anspruch der Verbrückung. Die dimeren verbrückten Tetraorganodistannoxane *cis*-$\{[R(Cl)SnCH_2(Me_2)SiC{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)R]O\}_2$ (R = CH_2SiMe_3, CH_2CMe_3) und ihre Hydrolyse-Produkte, die ebenfalls eine *cis*-Konfiguration der Verbrückungen besitzen, werden als ausschließlich entstehende Strukturmotive vorgestellt. Zusätzlich wird über Mischexperimente zur Untersuchung der kinetischen Labilität dieses Systems, die Umsetzung von *cis*-$\{[Me_3SiCH_2(Cl)SnCH_2(Me_2)$-$SiC{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3]O\}_2$ mit $Co_2(CO)_8$ sowie Untersuchungen zur katalytischen Aktivität dieser Verbindung in Acylierungs- und Transesterifizierungsreaktionen berichtet.

1.2.2 Synthese der Ausgangsverbindungen

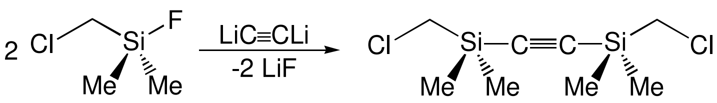
(Chlormethyl)dimethylfluorsilan (**1**) ist durch Umsetzung von Chlor(chlormethyl)dimethylsilan mit Triphenylzinnfluorid nach Destillation in sehr guter Ausbeute von 89% als farblose Flüssigkeit zugänglich (Gl. 1). Verbindung **1** ist bereits in der Literatur beschrieben,[125] wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit erstmals vollständig spektroskopisch charakterisiert.



1

(1)

Der Aufbau des verbrückenden Fragmentes $-CH_2Me_2SiC{\equiv}CSiMe_2CH_2-$ erfolgt durch Umsetzung von Verbindung **1** mit $LiC{\equiv}CLi$ (Gl. 2), das aus Trichlorethylen und *n*-Butyllithium zugänglich ist.[126,127] Nach Destillation liegt 1,2-Bis[(chlormethyl)dimethylsilyl]ethin (**2**) als farblose Flüssigkeit in nahezu quantitativer Ausbeute vor. Verbindung **2** ist in der Literatur mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie charakterisiert worden.[128] Es wurde allerdings bisher keine Synthese beschrieben.

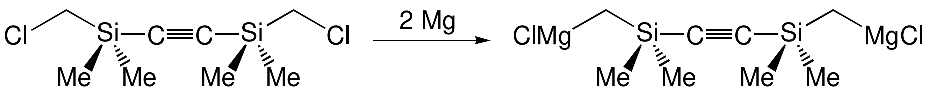


1 2

(2)

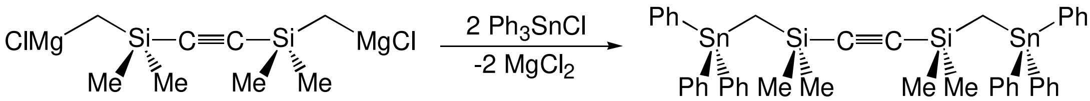
Die Verwendung des Fluorsilans **1** anstelle von Chlor(chlormethyl)dimethylsilan bei dieser Umsetzung erfolgt aufgrund der geringeren Neigung zum Metall-Halogen-Austausch und der damit verbundenen Bildung von Nebenprodukten bei Umsetzungen mit Alkyllithium-Reagentien.

Verbindung **2** wird mit zwei Moläquivalenten Magnesium in die Di-Grignard-Verbindung **2a** überführt (Gl. 3).



2 **2a** (3)

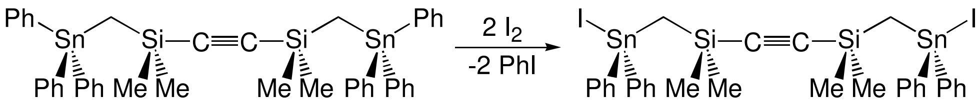
Verbindung **2a** wird *in situ* generiert und ohne Isolierung direkt mit zwei Moläquivalenten Triphenylzinnchlorid umgesetzt (Gl. 4). Aus dem Rohprodukt läßt sich 1,2-Bis{dimethyl[(triphenylstannyl)methyl]silyl}ethin (**3**) durch Kristallisation in guter Ausbeute von 74% isolieren.



2a **3** (4)

Verbindung **3** ist ein farbloser Feststoff mit guter Löslichkeit in Diethylether und Dichlormethan und mäßiger Löslichkeit in *n*-Hexan.

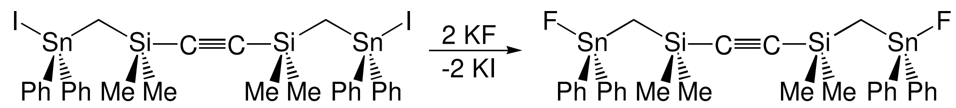
Die Substitution einer Phenylgruppe mit elementarem Iod ist eine bekannte Methode zur Darstellung von monohalogenierten Zinnverbindungen.[129] 1,2-Bis{dimethyl[(diphenyliodstannyl)methyl]silyl}ethin (**4**) ist durch Umsetzung von Verbindung **3** mit zwei Moläquivalenten Iod in quantitativer Ausbeute zugänglich (Gl. 5).



3 **4** (5)

Verbindung **4** ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der sich unter Lichteinwirkung innerhalb weniger Tage zersetzt. Die Produkte der Zersetzungsreaktion wurden nicht aufgeklärt. Verbindung **4** besitzt ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie ihre Ausgangsverbindung **3** und wird unter Lichtausschluß aufbewahrt. Die Diskussion der Einkristallröntgenstruktur von Verbindung **4** erfolgt in *Kapitel 1.2.3*.

Durch die Reaktion von Verbindung **4** mit wässriger Kaliumfluorid-Lösung ist das stabilere 1,2-Bis{dimethyl[(diphenylfluorstannyl)methyl]silyl}ethin (**5**) in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich (Gl. 6).

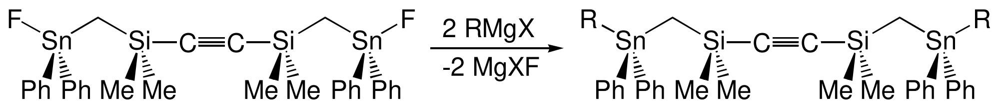


4 5

(6)

Verbindung **5** ist ein farbloser, hoch schmelzender Feststoff. Wie für Triorganozinnfluoride mit sterisch anspruchslosen Resten üblich,[130] ist die Verbindung nahezu unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Verbindung **5** kann durch die Reaktion mit zwei Moläquivalenten Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid bzw. *neo*-Pentylmagnesiumbromid nahezu quantitativ in die Verbindungen **6** oder **7** mit Tetraorganosubstitution der Zinnatome überführt werden (Gl. 7). In einer analogen Reaktion mit vergleichbarer Ausbeute kann auch Verbindung **4** als Ausgangsverbindung eingesetzt werden.

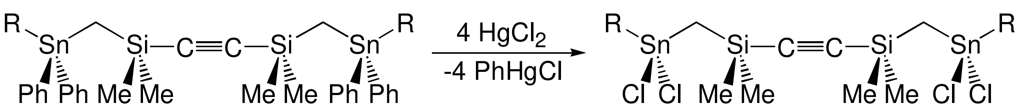


5 (X = Br, Cl) **6**, R = CH_2SiMe_3
7, R = CH_2CMe_3

(7)

Die Verbindungen **6** und **7** sind farblose, niedrig schmelzende Feststoffe mit guter Löslichkeit in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln. Die Diskussion der Einkristallröntgenstruktur von Verbindung **7** erfolgt in *Kapitel 1.2.3*. Der sterische Anspruch der organischen Reste CH_2SiMe_3 und CH_2CMe_3 hat sich als stabilisierend für die Bildung von molekularen verbrückten Tetraorganodistannoxanen erwiesen.[108,120,121]

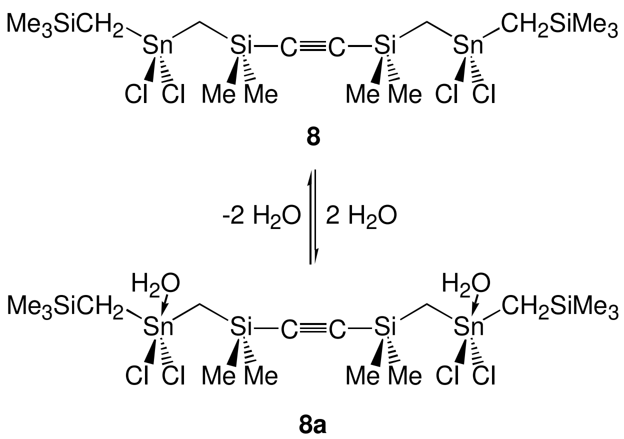
Die Verbindungen **6** und **7** können durch eine quantitative Substitution der Phenylgruppen gegen Chloratome mit vier Moläquivalenten Quecksilber(II)-chlorid in guten Ausbeuten von 85% bzw. 75% zu den bis(dichlor)substituierten Dizinnverbindungen **8** und **9** umgesetzt werden (Gl. 8).[120]



6, R = CH_2SiMe_3 **8**, R = CH_2SiMe_3
7, R = CH_2CMe_3 **9**, R = CH_2CMe_3

(8)

Verbindung **8** ist ein farbloser, niedrig schmelzender Feststoff, der reversibel mit zwei Moläquivalenten Wasser einen Komplex bildet (Abb. 1), was durch O-H-Streckschwingungen von 3394 und 3509 cm^{-1} dokumentiert wird. Die Komplexierung von zwei Wassermolekülen wurde durch DTA, Elementaranalyse sowie durch die Aufnahme eines ^{119}Sn-MAS-NMR-Spektrums belegt, das ein Signal bei δ -63 ppm, d. h. im Bereich für pentakoordiniertes Zinn, zeigt. Außerdem sind Fragmente mit zwei Wassermolekülen im Massenspektrum von Verbindung **8a** sichtbar. Das Wasseraddukt zerfällt in Lösung, was durch die ^{119}Sn-NMR-Verschiebung von δ 134.4 ppm in $CDCl_3$ dokumentiert wird, die im Bereich für tetrakoordiniertes Zinn mit dem Substitutionsmuster *$(SiC)_2SnCl_2$* liegt.[108]



δ (^{119}Sn, $CDCl_3$) 134.4 ppm

δ (^{119}Sn MAS) -63 ppm

Abb. 1 Hygroskopisches Verhalten des Dizinntetrachlorids **8** und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten in Lösung ($CDCl_3$) für **8** und im Festkörper für **8a**.

Die Komplexbildung einer Zinnverbindung mit Wasser ist bisher nur für die Monozinnverbindung $(Me_3SiCH_2)SnCl_2$ mit sehr ähnlichem Substitutionsmuster des Zinnatoms dokumentiert.[131-133] Ein analoges Verhalten wird auch für $[Me_3SiCH_2$-$(Cl_2)SnCH_2(Me_2)Si]_2O$ (**21**) in *Kapitel 1.3.2* berichtet.

Verbindung **9** ist dagegen ein farbloser Feststoff, der keine Komplexbildung mit Wasser zeigt. Die ^{119}Sn-NMR-Verschiebungen in Lösung ($CDCl_3$) mit δ 111.8 ppm sowie im Festkörper mit δ 113 ppm weisen auf tetrakoordinierte Zinnatome hin. Auch die DTA-Messung und das Massenspektrum von Verbindung **9** zeigen keine Anwesenheit von Wasser.

In Tabelle 1 sind die ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Verschiebungen der Verbindungen **3**, **4**, **6**, **7**, **8** und **9** zusammengefaßt. Die ^{29}Si-NMR-Verschiebungen der an die zentrale Acetyleneinheit gebundenen Siliciumatome liegen im Bereich von δ -17.0 bis -18.3 ppm und dokumentieren die magnetische Anisotropie der Acetylenfunktion und die Lage der Siliciumatome im Bereich niedriger Abschirmung.[134] Die ^{119}Sn-NMR-Verschiebungen liegen im Bereich bekannter Verbindungen mit ähnlichem Substitutionsmuster am Zinn.[108,135] Die $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$-Kopplungen nehmen bei der Einführung von elektronenziehenden Substituenten (**8** und **9**) leicht zu.

Tabelle 1 ^{29}Si-NMR- und ^{119}Sn-NMR-Daten der Verbindungen **3**, **4**, **6**, **7**, **8** und **9** in $CDCl_3$ (Angabe von δ in ppm und J in Hz).

Verbindung	δ (^{29}Si)*	δ (^{119}Sn)	$^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$*
$[Ph_3SnCH_2Si(Me_2)]_2C_2$ (**3**)	-17.2	-95.3	21
$[I(Ph_2)SnCH_2Si(Me_2)]_2C_2$ (**4**)	-17.4	-69.4	24
$[Me_3SiCH_2(Ph_2)SnCH_2Si(Me_2)]_2C_2$ (**6**)	-17.2 2.8	-52.8	20/22 23/25
$[Me_3CCH_2(Ph_2)SnCH_2Si(Me_2)]_2C_2$ (**7**)	-17.0	-75.7	22
$[Me_3SiCH_2(Cl_2)SnCH_2Si(Me_2)]_2C_2$ (**8**)	-18.3 2.9	134.4	31 42
$[Me_3CCH_2(Cl_2)SnCH_2Si(Me_2)]_2C_2$ (**9**)	-18.3	111.8	33

* Für die Verbindungen **6** und **8** ist der erste Wert *Si*C≡C und der zweite Wert *Si*Me_3 zuzuordnen.

1.2.3 Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen von 1,2-Bis{dimethyl-[(diphenyliodstannyl)methyl]silyl}ethin (4) und 1,2-Bis{dimethyl-[(diphenyl-*neo*-pentylstannyl)methyl]silyl}ethin (7)

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **4** erhält man durch Kristallisation aus Dichlormethan/Hexan (1:1) und von Verbindung **7** aus Hexan jeweils bei 5°C. Verbindung **4** kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül in der Elementarzelle. Verbindung **7** kristallisiert ebenfalls *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **4** und **7** sind in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

Verbindung **4** besitzt im Festkörper ein kristallographisches Inversionszentrum. Die Zinnatome besitzen eine nahezu ideal tetraedrische Koordination mit mittleren Winkeln von 109.3°. Die Abweichungen der einzelnen Winkel können mit dem C_3SnI-Substitutionsmuster und dem größeren Raumbedarf der Iodatome erklärt werden. Die Siliciumatome besitzen ebenfalls eine nahezu ideal tetraedrische Umgebung mit einem mittleren Winkel von 109.4°.

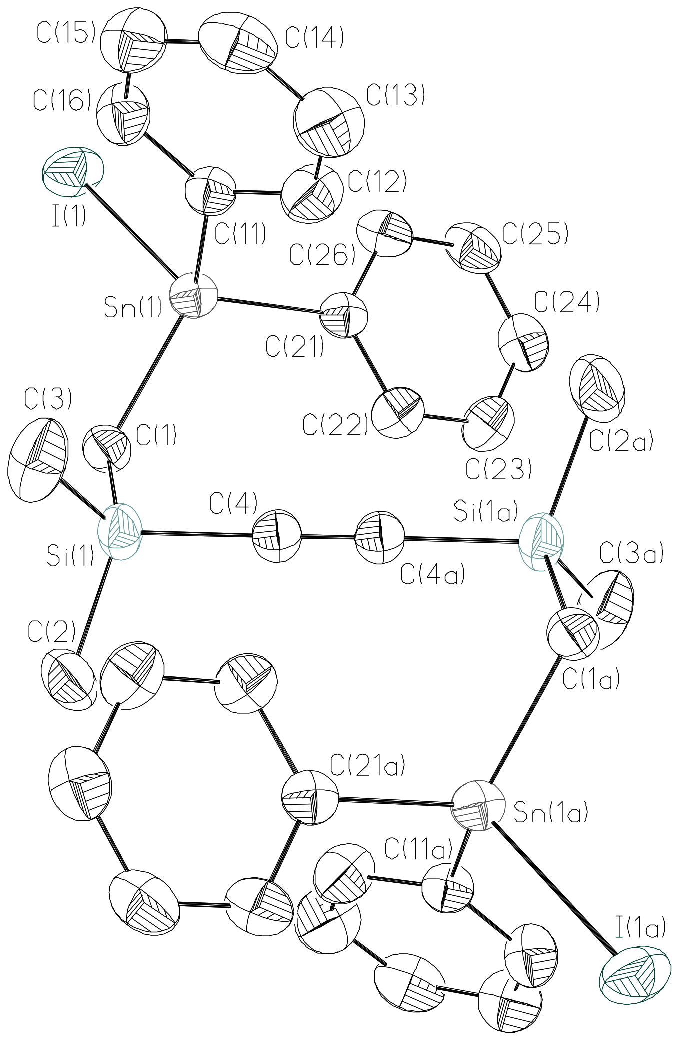


Abb. 2 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **4**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x+1, -y+1, -z).

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **4**.

Bindungslängen [Å]			
I(1)-Sn(1)	2.7230(4)	Si(1)-C(1)	1.847(4)
Sn(1)-C(1)	2.128(4)	Si(1)-C(4)	1.850(4)
Sn(1)-C(11)	2.136(4)	C(4)-C(4a)	1.198(7)
Sn(1)-C(21)	2.127(4)		
Bindungswinkel [°]			
I(1)-Sn(1)-C(1)	106.7(1)	C(11)-Sn(1)-C(21)	112.3(1)
I(1)-Sn(1)-C(11)	104.0(1)	Sn(1)-C(1)-Si(1)	117.8(2)
I(1)-Sn(1)-C(21)	104.5(1)	C(1)-Si(1)-C(4)	107.7(2)
C(1)-Sn(1)-C(11)	115.6(2)	Si(1)-C(4)-C(4a)	179.3(5)
C(1)-Sn(1)-C(21)	112.6(2)		

Verglichen mit Verbindung **4** kristallisiert Verbindung **7** mit niedrigerer Symmetrie ohne kristallographisches Inversionszentrum. Sowohl die Zinnatome mit mittleren Winkeln von 109.4° für Sn(1) und Sn(2) als auch die Siliciumatome mit mittleren Winkeln von 109.5° für Si(1) und Si(2) besitzen eine nahezu ideal tetraedrische Umgebung.

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **7**.

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)-C(1)	2.160(5)	Sn(2)-C(8)	2.139(5)
Sn(1)-C(11)	2.126(6)	Sn(2)-C(41)	2.143(5)
Sn(1)-C(21)	2.136(6)	Sn(2)-C(51)	2.141(6)
Sn(1)-C(31)	2.144(5)	Sn(2)-C(61)	2.151(5)
Si(1)-C(1)	1.841(5)	Si(2)-C(8)	1.854(5)
Si(1)-C(4)	1.843(6)	Si(1)-C(5)	1.854(6)
C(4)-C(5)	1.201(7)		

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **7** (**Fortsetzung**).

Bindungswinkel [°]			
C(1)-Sn(1)-C(11)	110.6(2)	C(8)-Sn(2)-C(41)	112.6(2)
C(1)-Sn(1)-C(21)	105.2(2)	C(8)-Sn(2)-C(51)	105.6(2)
C(1)-Sn(1)-C(31)	109.5(2)	C(8)-Sn(2)-C(61)	112.9(2)
C(11)-Sn(1)-C(21)	106.0(3)	C(41)-Sn(2)-C(51)	104.5(2)
C(11)-Sn(1)-C(31)	110.3(2)	C(41)-Sn(2)-C(61)	106.4(2)
C(21)-Sn(1)-C(31)	114.9(2)	C(51)-Sn(2)-C(61)	114.6(2)
Sn(1)-C(1)-Si(1)	118.1(3)	Sn(2)-C(8)-Si(2)	121.1(3)
C(1)-Si(1)-C(4)	108.1(2)	C(8)-Si(2)-C(5)	108.4(3)
Si(1)-C(4)-C(5)	178.4(6)	Si(2)-C(5)-C(4)	177.6(5)

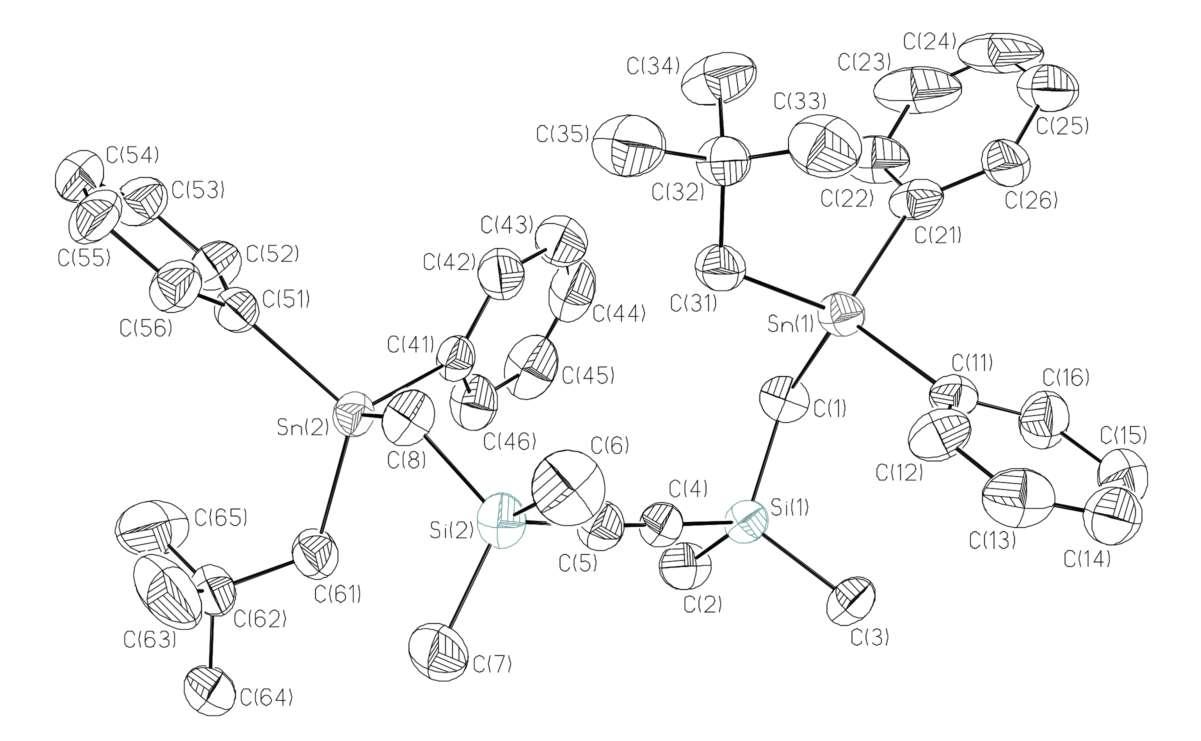
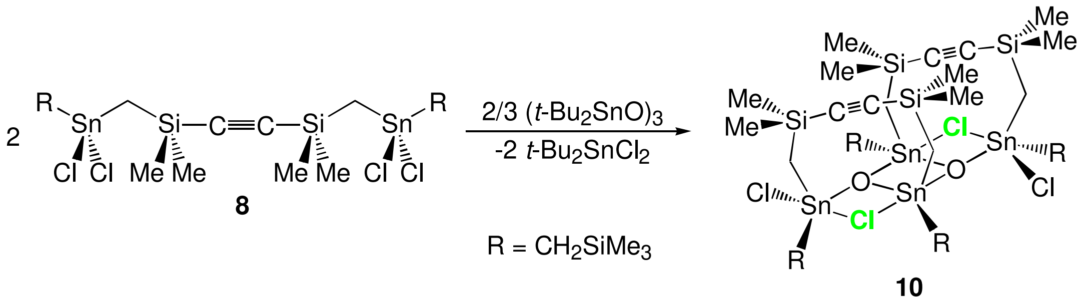


Abb. 3 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **7**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

1.2.4 Synthese und Reaktionen der Tetraorganodistannoxane

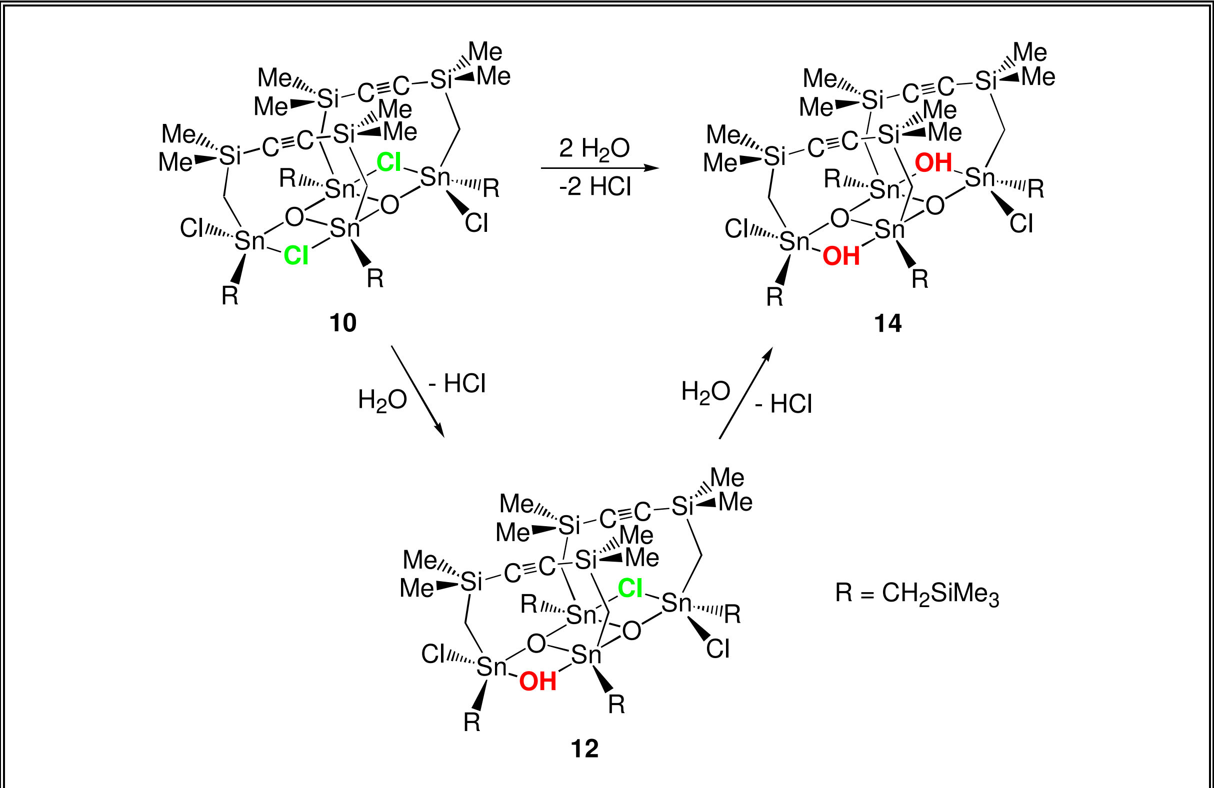
Die Reaktion der bis(dichlor)substituierten Dizinnverbindung **8** mit 1/3 Mol-äquivalenten *cyclo*-(t-$Bu_2SnO)_3$ ergibt in quantitativer Ausbeute das verbrückte dimere Tetraorganodistannoxan **10** (Gl. 9).



(9)

Es wird nicht das erwartete Tetraorganodistannoxan mit Doppelleiterstruktur gebildet. Das vorliegende Ergebnis zeigt, daß der sterische Anspruch der in den Verbrückungen befindlichen Dimethylsilylgruppen wahrscheinlich zu groß ist, um vier dieser Verbrückungen parallel zueinander anzuordnen. Stattdessen wird eine dimere Struktur realisiert. Wie die Kristallstruktur von Verbindung **10** (Abb. 5, *Kap. 1.2.5*) zeigt, liegen die beiden acetylenhaltigen Verbrückungen auf der gleichen Seite der Distannoxan-Leiterebene. Verbindung **10** besitzt somit eine *cis*-Konfiguration der Verbrückungen, die gegenüber der bisher in Kristallstrukturen für verbrückte Tetraorganodistannoxane gefundenen *trans*-Konfiguration[123] symmetrieerniedrigt ist. Die dimere Struktur bleibt in Lösung erhalten, was durch eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung bestätigt wurde (berechnet für **10**: M = 1334 g·mol^{-1}, gefunden in CH_2Cl_2: M = 1383 g·mol^{-1}). Auch das ESMS-Spektrum (negativer Modus, Acetonitril) zeigt Massencluster (siehe exp. Teil, *Kap. 1.8.3*), die einer dimeren Struktur zugeordnet werden können. Hier wurden ebenfalls keine Hinweise für die Bildung eines Tetraorganodistannoxans mit Doppelleiterstruktur gefunden. Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum von Verbindung **10** in $CDCl_3$ zeigt zwei Signale gleicher Intensität bei δ -132.4 (Sn_{endo}) und -75.8 (Sn_{exo}) ppm, die die ausschließliche Anwesenheit eines Isomers in Lösung belegen. Die Aussage, daß auch in Lösung für Verbindung **10** eine *cis*-Konfiguration der Verbrückungen vorliegt, geschieht unter Vorbehalt, da hierfür keine eindeutigen Beweise vorliegen. Jedoch wurde für alle in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen mit acetylenhaltigen Verbrückungen die ausschließliche Bildung eines Isomers in Lösung beobachtet. Für insgesamt vier dieser Verbindungen wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt, die jeweils eine *cis*-Konfiguration der Verbrückungen zeigt. Der Grund, warum diese Tetraorganodistannoxane mit acetylenhaltigen Verbrükkungen ausschließlich in der symmetrieerniedrigten *cis*-Konfiguration vorliegen, ist bisher unklar, In den Einkristallröntgenstrukturen (*Kapitel 1.2.5*) sind jeweils intramolekulare Stapelungen der beiden neungliedrigen SnOSnCSiC≡CSiC-Ringe sichtbar. π-π-Wechselwirkungen der Dreifachbindungen konnten aber weder intra- noch intermolekular nachgewiesen werden.

Verbindung **10** ist ein farbloser, hoch schmelzender Feststoff mit guter Löslichkeit in Diethylether, Aceton und chlorierten Lösungsmitteln sowie mäßiger Löslichkeit in Toluol und *n*-Hexan. Verbindung **10** ist feuchtigkeitsempfindlich und hydrolysiert an der Luft langsam zu den Verbindungen **12** und **14** mit partieller bzw. vollständiger Hydroxygruppensubstitution der verbrückenden Chloratome. Diese Hydrolysereaktion kann beschleunigt werden, indem man Verbindung **10** in einem Dichlormethan/Wasser-Gemisch rührt (Schema 4).

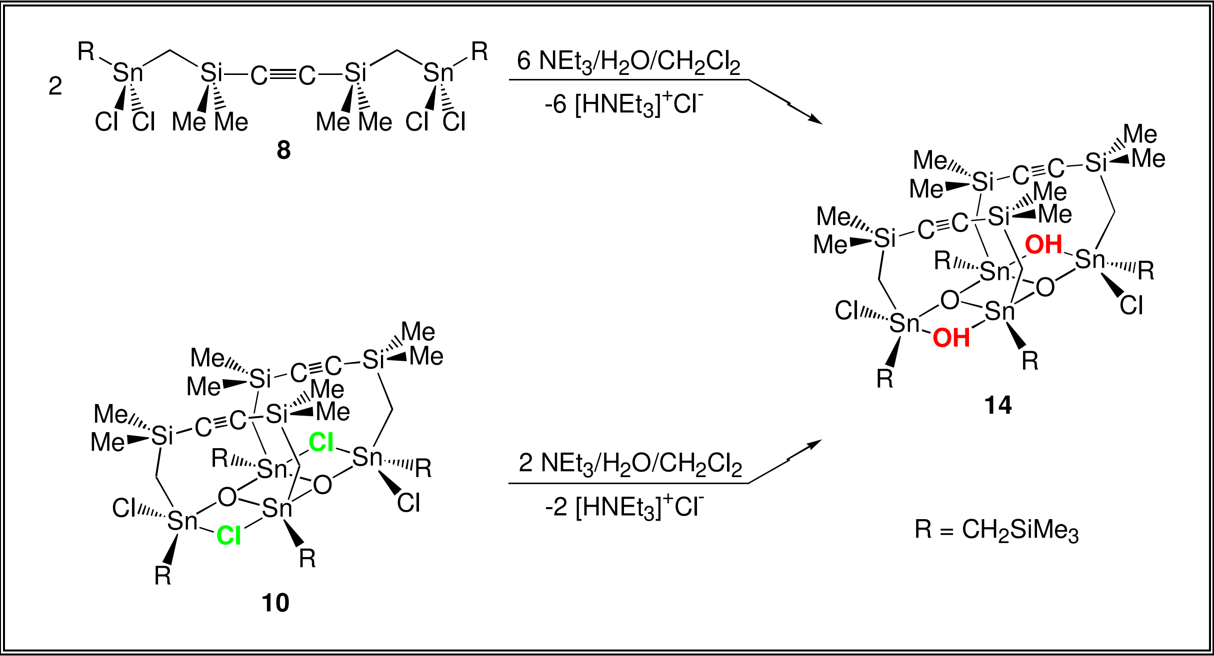


Schema 4 Hydrolyseprodukte des Tetraorganodistannoxans **10**.

Je nach Reaktionsdauer können verschiedene Verhältnisse der Verbindungen **10**, **12** und **14** ^{119}Sn-NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Die maximale Anreicherung der monohydroxysubstituierten Verbindung **12** in der Lösung erhält man nach einer Reaktionsdauer von ca. 15 Stunden mit einem integralen Verhältnis der Verbindungen **10**, **12** und **14** im ^{119}Sn-NMR-Spektrum von 10:75:15. Die vollständige Hydrolyse zur Verbindung **14** ist nach ca. 14 Tagen abgeschlossen. Auch nach 14 Tagen ist keine Bildung weiterer Reaktionsprodukte NMR-spektroskopisch zu beobachten.

Verbindung **12** kann durch fraktionierende Kristallisation aus dem Produktgemenge nach einer Reaktionszeit von 15 Stunden in einer Ausbeute von 2% isoliert werden. Die Verbindung liegt als farbloser, hoch schmelzender Feststoff mit ähnlichen Löslichkeitseigenschaften wie Verbindung **10** vor. Verbindung **12** ist das erste Beispiel für ein isoliertes Tetraorganodistannoxan mit asymmetrischer Substitution der Leiterebene. Verbindung **12** ist im Festkörper kinetisch inert. Die Kristallstruktur wird in *Kapitel 1.2.5* diskutiert und zeigt auch bei dieser Verbindung die dimere Struktur mit *cis*-Konfiguration der Verbrückungen. Auch in Lösung wird wieder nur ausschließlich die Anwesenheit eines Isomers NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die ^{119}Sn-NMR-Daten sind zusammen mit den Daten der anderen in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen in Tabelle 4 zusammengefaßt. Der Grund für die Isolierbarkeit dieses asymmetrisch substituierten Tetraorganodistannoxans ist in der größeren kinetischen Inertheit im Vergleich zu unverbrückten Tetraorganodistannoxanen begründet. GROSS[42] konnte in verschiedenen Mischexperimenten zeigen, daß unverbrückte Tetraorganodistannoxane kinetisch labil sind, und daß in einer Lösung von zwei unverbrückten Tetraorganodistannoxanen die asymmetrische, gemischte Organozinnleiter im statistischen Verhältnis vorliegt. Aufgrund der kinetischen Labilität konnte dort kein asymmetrisches Tetraorganodistannoxan rein kristallisiert werden. Verbindung **12** ist dagegen in Lösung bei Raumtemperatur kinetisch so beständig, daß direkt nach dem Auflösen der Substanz nur eine untergeordnete Rückbildung der Verbindungen **10** und **14** beobachtet wird. Diese Untersuchung konnte allerdings aufgrund der geringen Substanzmenge, die von **12** zur Verfügung stand, an der reinen Substanz nur ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Erhitzt man Verbindung **12** in Toluol-D_8 auf 80°, so können auch hier die Verbindungen **10** und **14** mit einem Anteil von ca. 30% beobachtet werden. Mischt man dagegen die reinen Verbindungen **10** und **14** in gleichen Anteilen, so findet schon bei Raumtemperatur eine Reaktion unter Bildung von **12** statt. Verbindung **12** liegt hier zu ca. 70%, also oberhalb des statistischen Gleichgewichtsverhältnisses vor. Hieraus kann gefolgert werden, daß ein langsames dynamisches Gleichgewicht zwischen **12** sowie **10** und **14** in Lösung vorliegt, das weit auf der Seite von Verbindung **12** liegt.

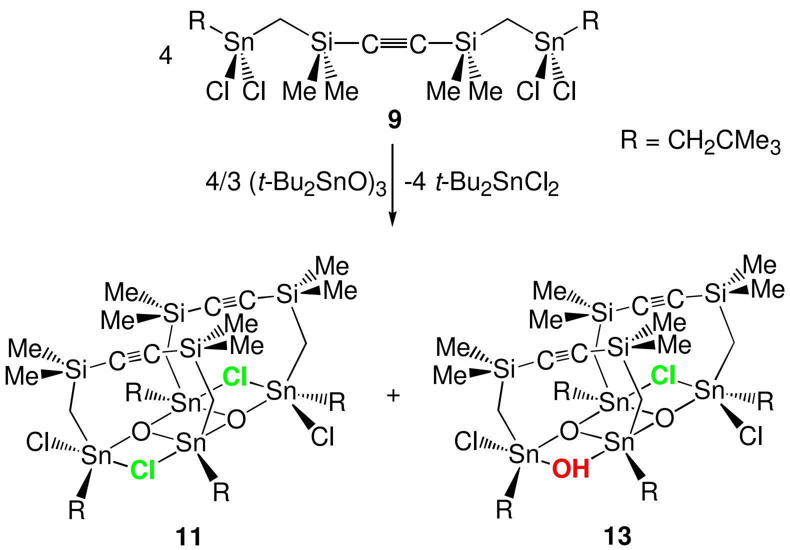
Verbindung **14** ist ausgehend von den Verbindungen **8** bzw. **10** auch durch eine kontrollierte basische Hydrolyse mit Triethylamin/Wasser-Gemischen in kürzeren Reaktionszeiten von wenigen Stunden zugänglich (Schema 5). Ausgehend von Verbindung **10** kann Verbindung **14** nahezu quantitativ (97%) isoliert werden, ausgehend von Verbindung **8** ist Verbindung **14** nach Umkristallisieren in einer Ausbeute von 75% erhältlich. Bei dieser Reaktion liegt im Rohproduktgemenge eine weitere Verbindung mit einem Anteil von 10% und zwei ^{119}Sn-NMR-Verschiebungen gleicher Intensität von δ -151.0 und -150.8 ppm vor, die aber nicht strukturell identifiziert werden konnte. Da diese Verbindung nur bei der Umsetzung von Verbindung **8** beobachtet wird und durch Umkristallisation abgetrennt werden kann, handelt es sich wahrscheinlich nicht um das korrespondierende *trans*-Isomer zu Verbindung **14**.



Schema 5 Synthese des Tetraorganodistannoxans **14** durch basische Hydrolyse.

Verbindung **14** ist ebenfalls ein farbloser, kristalliner Feststoff mit ähnlichen Löslichkeitseigenschaften wie die Verbindungen **10** und **12**. Die Kristallstruktur wird in *Kapitel 1.2.5* diskutiert und zeigt auch bei dieser Verbindung die dimere Struktur mit *cis*-Konfiguration der Verbrückungen. Auch in Lösung wird wieder nur ausschließlich die Anwesenheit eines Isomers NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die ^{119}Sn-NMR-Daten sind zusammen mit den Daten der anderen in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen in Tabelle 4 zusammengefaßt. Daß die dimere Struktur in Lösung erhalten bleibt, wurde wieder durch eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung bestätigt (berechnet für **14**: M = 1297 g·mol^{-1}, gefunden in CH_2Cl_2: M = 1349 g·mol^{-1}). Auch das ESMS-Spektrum (negativer Modus, Acetonitril) zeigt Massencluster (siehe exp. Teil, *Kap. 1.8.3*), die einer dimeren Struktur zugeordnet werden können. Hier wurden ebenfalls keine Hinweise für die Bildung eines Tetraorganodistannoxans mit Doppelleiterstruktur gefunden.

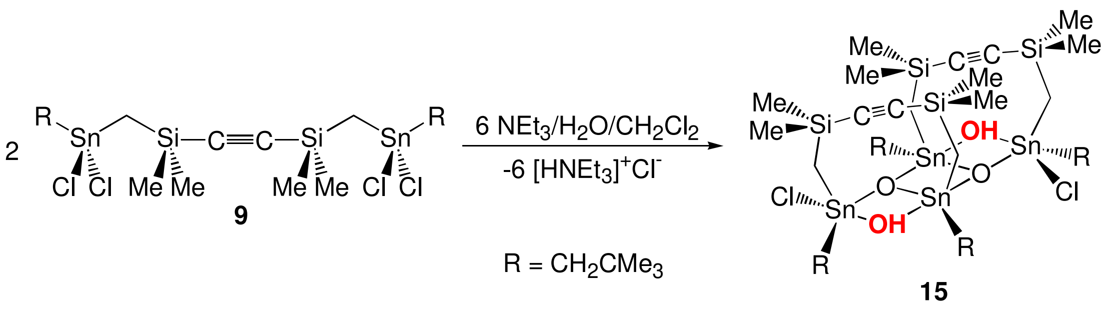
Um zu überprüfen, ob die Bildung von dimeren Tetraorganodistannoxanen mit *cis*-Konfiguration der Verbrückungen ausschließlich durch die hier vorgestellte acetylenhaltige Verbrückung gesteuert wird, wird der organische Rest R variiert. Bei der Umsetzung von Verbindung **9** mit R = CH_2CMe_3 mit 1/3 Moläquivalenten *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ erhält man laut ^{119}Sn-NMR ein Rohproduktgemenge, das neben *t*-Bu_2SnCl_2 (I = 35%) die Verbindungen **11** (I = 13%) und **13** (I = 43%) sowie das Edukt **9** (I = 9%) enthält (Gl. 10). Verbindung **9** und *t*-Bu_2SnCl_2 können durch Auswaschen mit *n*-Hexan abgetrennt werden.



(10)

Es findet keine quantitative Umsetzung der Ausgangsverbindung **9** statt. Für diesen Befund liegt bisher keine Erklärung vor. Das Ergebnis dieser Reaktion ist reproduzierbar. In Lösung findet man für beide Verbindungen **11** und **13** die ausschließliche Anwesenheit eines Isomers. Die ^{119}Sn-NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 4 dargestellt. Eine Trennung der beiden Verbindungen gelang nicht. Die Bildung von Verbindung **13** bei dieser Reaktion ist unklar. Die Beobachtung nicht umgesetzter Ausgangsverbindung **9** deutet auf eine Konkurrenz von Verbindung **9** und bereits gebildetem Distannoxan **11** um verfügbares *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ hin (siehe auch *Kapitel 1.6.2*). Das Gemenge der Verbindungen **11** und **13** zeigt eine ähnliche Hydrolyseempfindlichkeit wie Verbindung **10**. Es wurden hierzu jedoch keine ausführlichen Untersuchungen durchgeführt. Die Zuweisung der in Gl. 10 dargestellten Strukturen für die Verbindungen **11** und **13** mit *cis*-Konfiguration der Verbrückungen geschieht hypothetisch aufgrund der Ergebnisse für die Verbindungen **10** und **12** mit analoger Verbrückung sowie für Verbindung **15** mit gleichem organischem Rest R = CH_2CMe_3. Es wurden keine weiteren Untersuchungen zur Isolierung oder selektiven Darstellung von Verbindung **11** oder **13** durchgeführt.

In einer der Darstellung von Verbindung **14** analogen Reaktion ist das dihydroxyverbrückte Tetraorganodistannoxan **15** durch kontrollierte Hydrolyse der bis(dichlor)substituierten Dizinnverbindung **9** mit einem Triethylamin/Wasser-Gemisch nach Kristallisation in einer Ausbeute von 69% zugänglich (Gl. 11).



(11)

Verbindung **15** ist wie Verbindung **14** ein farbloser, kristalliner Feststoff mit analogen chemischen Eigenschaften. Die ^{119}Sn-NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Kristallstruktur von Verbindung **15** wird in *Kapitel 1.2.5* diskutiert. Verbindung **15** besitzt ebenfalls eine dimere Struktur mit *cis*-Konfiguration der Verbrückungen.

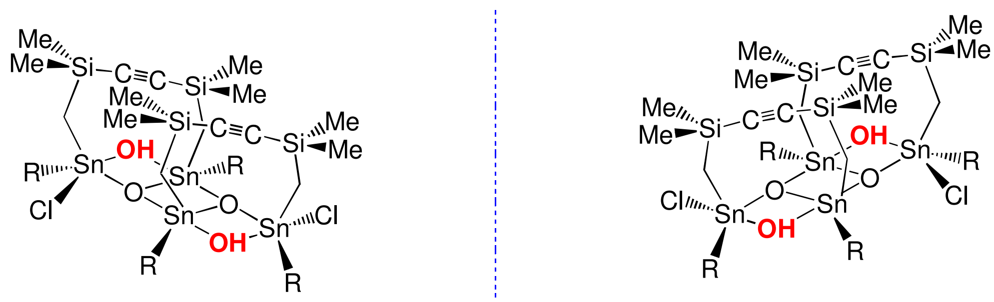
Dieses Ergebnis für Verbindung **15** und der Vergleich mit den Verbindungen **10**, **12** und **14** führen zu der Schlußfolgerung, daß die ausschließliche Bildung von dimeren Tetraorganodistannoxanen mit *cis*-Konfiguration der Verbrückungen durch die acetylenhaltige Verbrückung gesteuert wird. Für keinen der beiden untersuchten organischen Reste R wird die Bildung eines anderen Strukturmotivs beobachtet. Die ^{119}Sn-NMR-Daten der Verbindungen **10** - **15** sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Die Signale der Verbindungen mit R = CH_2SiMe_3 sind gegenüber den Signalen der Verbindungen mit R = CH_2CMe_3 sowohl für die exo- als auch für die endocyclischen Zinnatome zum tiefen Feld verschoben. Diese Beobachtung ist durch den Elektronenzug (α-Effekt) des zusätzlichen Siliciumatoms erklärbar. Beim Austausch der verbrückenden Chloratome gegen verbrückende Hydroxygruppen ist eine Verschiebung der Signale zum hohen Feld zu beobachten, die für die exocyclischen Zinnatome größer ist als für die endocyclischen Zinnatome. Für die Verbindungen **14** und **15** mit vollständiger Substitution mit verbrückenden Hydroxygruppen liegt eine nahezu gleiche chemische Verschiebung der exo- und endocyclischen Zinnatome vor.

Tabelle 4 ^{119}Sn-NMR-Daten der Tetraorganodistannoxane *cis*-$\{[R(Cl)SnCH_2(Me_2)SiC{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(X)R]O\}_2$ (**10**) - (**15**) in $CDCl_3$.

Verbindung	δ (^{119}Sn) / ppm
10, X = **Cl**/**Cl**, R = CH_2**Si**Me_3	-75.8 (Sn_{exo}), -132.4 (Sn_{endo})
11, X = **Cl**/**Cl**, R = CH_2**C**Me_3	-87.4 (Sn_{exo}), -150.2 (Sn_{endo})
12, X = **Cl**/**OH**, R = CH_2**Si**Me_3	-89.8 (Sn_{exo}), -129.6 (Sn_{endo}), -146.1, -150.0
13, X = **Cl**/**OH**, R = CH_2**C**Me_3	-103.6 (Sn_{exo}), -148.1 (Sn_{endo}), -164.9, -165.5
14, X = **OH**/**OH**, R = CH_2**Si**Me_3	-152.2, -153.1
15, X = **OH**/**OH**, R = CH_2**C**Me_3	-170.3, -170.7

Die in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen **10** - **15** mit *cis*-Konfiguration der Verbrückungen liegen als racemisches Gemisch vor. Für Verbindung **14** sind die Enantiomere in Abb. 4 dargestellt. Eine analoge Struktur mit *trans*-Form der

Verbrückungen kann als korrespondierende *meso*-Form angesehen werden. Es sind bisher noch keine Untersuchungen zur Darstellung chiraler Tetraorganodistannoxane beschrieben worden. Alle bisher strukturell charakterisierten Distannoxane, sowohl mit als auch ohne Verbrückungen, besitzen keine Enantiomerenpaare.



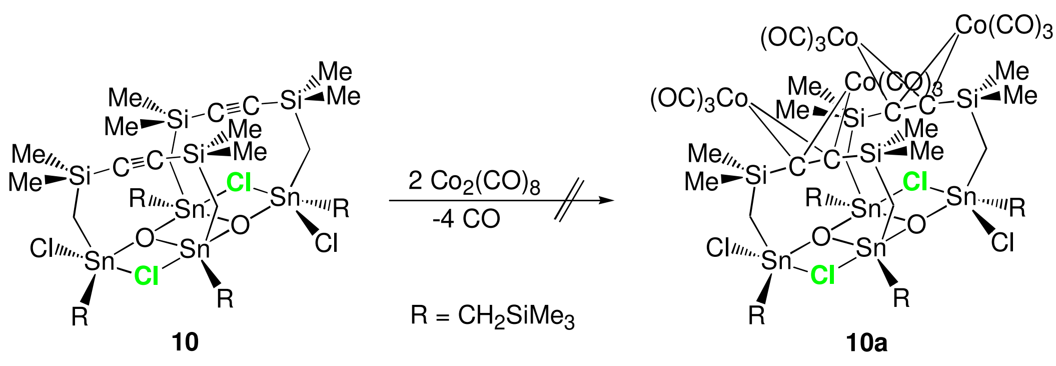
14
R = CH_2SiMe_3

Abb. 4 Darstellung der Enantiomere für das Tetraorganodistannoxan **14**.

Für Verbindung **14** werden daher orientierende Untersuchungen durchgeführt, die beiden Enantiomere NMR-spektroskopisch zu unterscheiden. Dazu wird eine Lösung von Verbindung **14** in $CDCl_3$ unter Zusatz von (S)-(+)-2-Butanol ^{1}H-, ^{13}C- und ^{119}Sn-NMR-spektroskopisch untersucht. Es wird erwartet, daß eine unterschiedlich starke Wechselwirkung der Enantiomere mit dem chiralen Alkohol vorliegt, die eine Aufspaltung der NMR-Signale bewirkt. Diese Erwartung kann jedoch nicht bestätigt werden. In den ^{1}H-, ^{13}C- und ^{119}Sn-NMR-Spektren sind unverändert einzelne Signale des Enantiomerengemisches von Verbindung **14** sichtbar. Durch die Wechselwirkung mit dem Alkohol ist im ^{119}Sn-NMR-Spektrum eine Änderung von δ -153.1 und -152.2 ppm für die reine Verbindung **14** zu δ -154.2 und -153.9 ppm für den Komplex mit (S)-(+)-2-Butanol zu beobachten. Für dieses Ergebnis gibt es zwei Erklärungsansätze. Entweder ist die chirale Diskriminierung des Alkohols zu schwach, um eine sichtbare Aufspaltung zu bewirken, oder es findet eine Enantiomerisierung in einem auf der ^{119}Sn-NMR-Zeitskala schnellen dynamischen Prozeß statt. Um diese Untersuchungen fortzusetzen, müßte das alkoholatverbrückte Derivat von Verbindung **14** ausgehend von einem chiralen Alkohol dargestellt werden. Hier sollten, im Fall der ersten Erklärungsmöglichkeit, unterschiedliche NMR-Verschiebungen der Enantiomere resultieren. Weitergehende

Untersuchungen dieser Art wurden bisher nicht durchgeführt. Aufgrund des verbreiteten Einsatzes von Tetraorganodistannoxanen als homogene Katalysatoren in der organischen Synthese[104] besteht ein hohes Potential für chirale Distannoxane auf diesem Gebiet.

Es sind bisher nur wenige übergangsmetallhaltige Tetraorganodistannoxane in der Literatur beschrieben worden, darunter Verbindungen mit den Metallen Re[136] und Fe.[73,137] Cobalthaltige Tetraorganodistannoxane sind bisher nicht bekannt. Die Acetylenfunktionen in den Verbrückungen von Verbindungen wie **10** sind prinzipiell geeignet für eine Funktionalisierung mit $Co(CO)_3$-Fragmenten.[138] Resultierende Verbindungen wie **10a** sind interessant hinsichtlich einer bisher unbekannten Kombination der katalytischen Potentiale der Übergangsmetallfragmente und der Distannoxaneinheiten. Bei der Umsetzung von Verbindung **10** mit zwei Moläquivalenten Dicobaltoctacarbonyl (Gl. 12) erhält man ein komplexes Produktgemenge, dessen ^{119}Sn-NMR-Spektrum (THF) sechs Signale im für Tetraorganodistannoxane typischen Bereich zwischen δ -150.0 und -70.7 ppm (Gesamtintegral 43%) sowie drei Signale bei δ 251.9, 253.0 und 260.0 ppm (Gesamtintegral 57%) zeigt. Die drei Signale mit starker Tieffeldverschiebung deuten auf eine Spaltung der Distannoxanebene unter Ausbildung von Zinnatomen mit Tetrakoordination hin.



(12)

Das korrespondierende ^{29}Si-NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei δ -19.2 (I = 36%), -16.8 (I = 5%) und -15.8 (I = 5%) ppm, die den Siliciumatomen der Verbrückung zugeordnet werden können, sowie zwei Signale bei δ 4.2 (I = 30%) und 5.4 (I = 22%) ppm, die den Siliciumatomen der organischen Reste zugeordnet werden können. Die Bildung einer Verbindung **10a** kann nicht belegt aber auch nicht ausgeschlossen werden. Eine Isolierung einzelner Verbindungen aus dem Produktgemenge gelang nicht. Es wurden keine weiteren Untersuchungen zur Darstellung übergangsmetallhaltiger Tetraorganodistannoxane durchgeführt.

1.2.5 Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen von *cis*-$\{[Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3]O\}_2$ (10), *cis*-$\{[Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3]O\}$-$\{[Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2SiMe_3]O\}$ (12), *cis*-$\{[Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2SiMe_3]O\}_2$ (14) und *cis*-$\{[Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2CMe_3]O\}_2$ (15)

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **10** erhält man durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei 5°C und von Verbindung **12** durch langsames Verdampfen des Diethylethers aus einer Diethylether/*n*-Hexan-Lösung (1:1) dieser Verbindung bei Raumtemperatur. Geeignete Einkristalle von Verbindung **14** erhält man durch Kristallisation aus Toluol und von Verbindung **15** aus $CDCl_3$ jeweils bei 5°C. Die Verbindungen **10** und **12** kristallisieren jeweils *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Verbindung **14** kristallisiert *orthorhombisch* in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Verbindung **15** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe *C*2/*c* mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **10**, **12**, **14** und **15** sind in den Abbildungen 5, 6, 7 und 8 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel sowie Auslenkungen von Atomen aus der Distannoxan-Leiterebene für die vier Verbindungen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

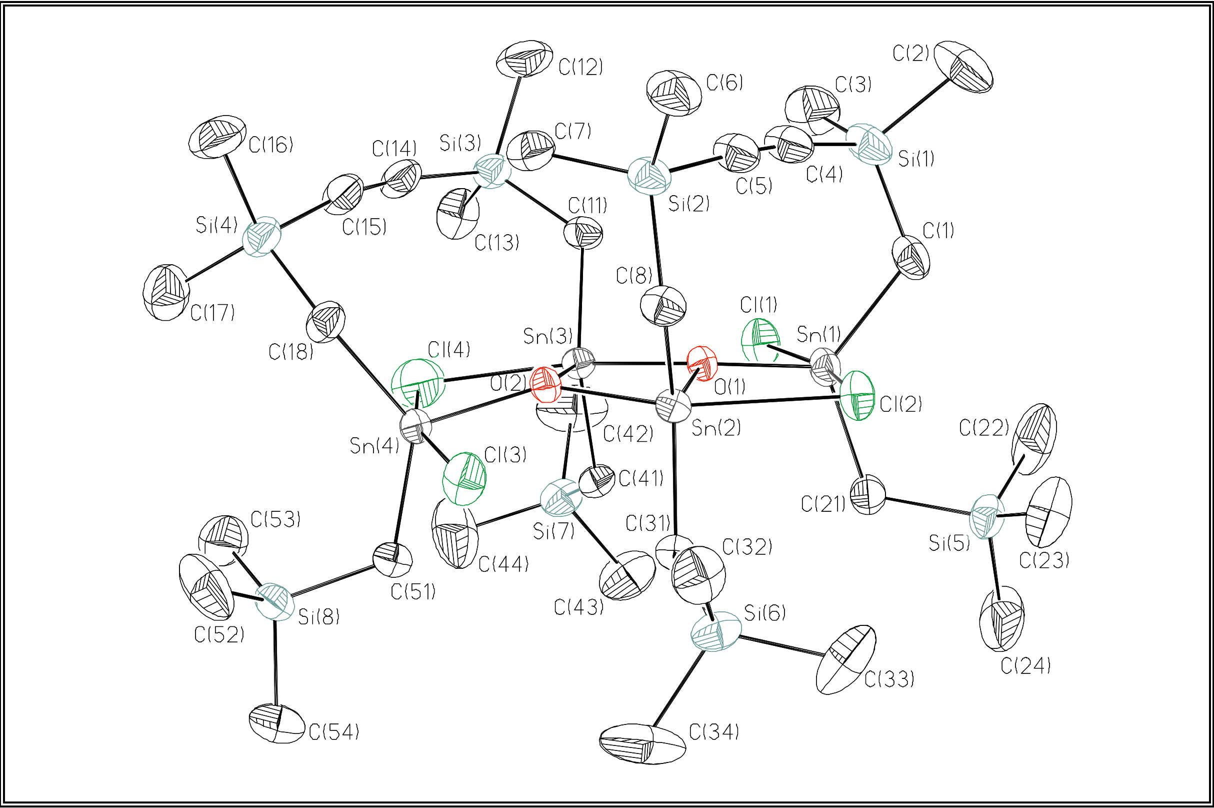


Abb. 5 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **10**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

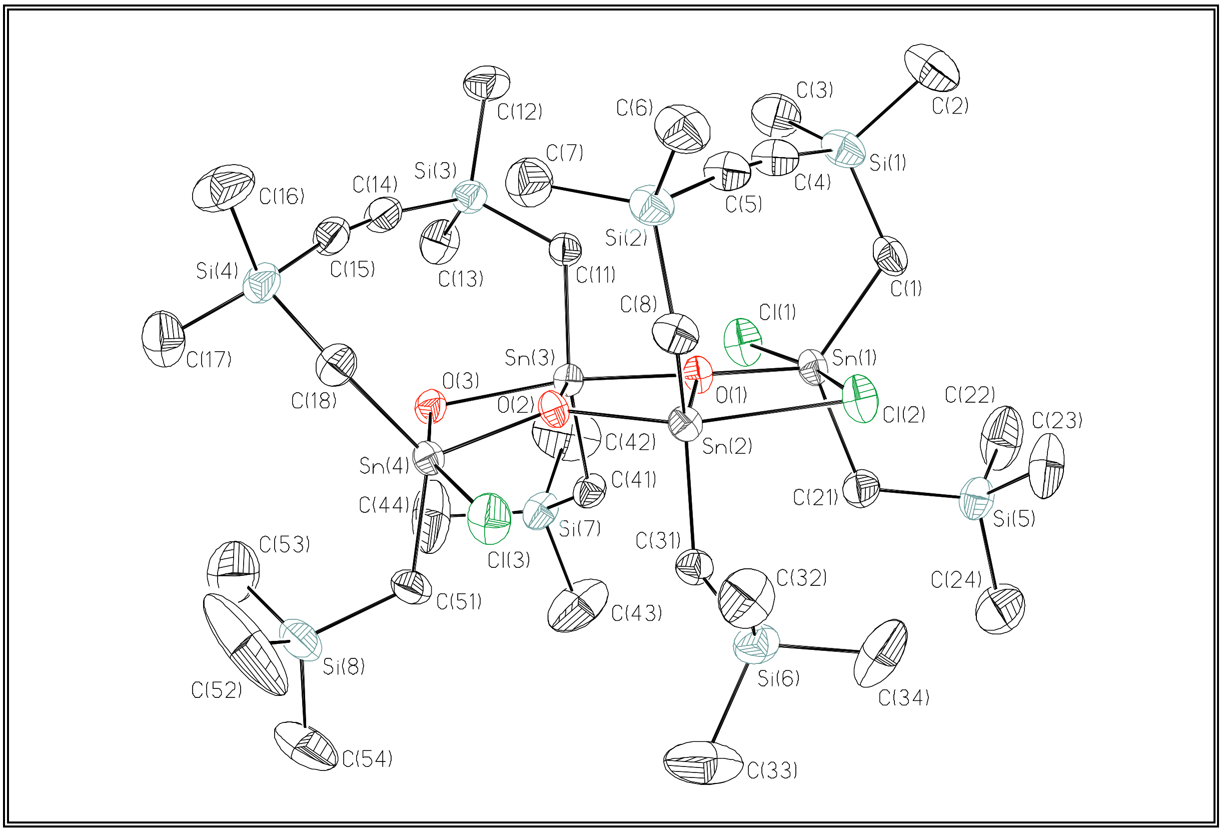


Abb. 6 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **12**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

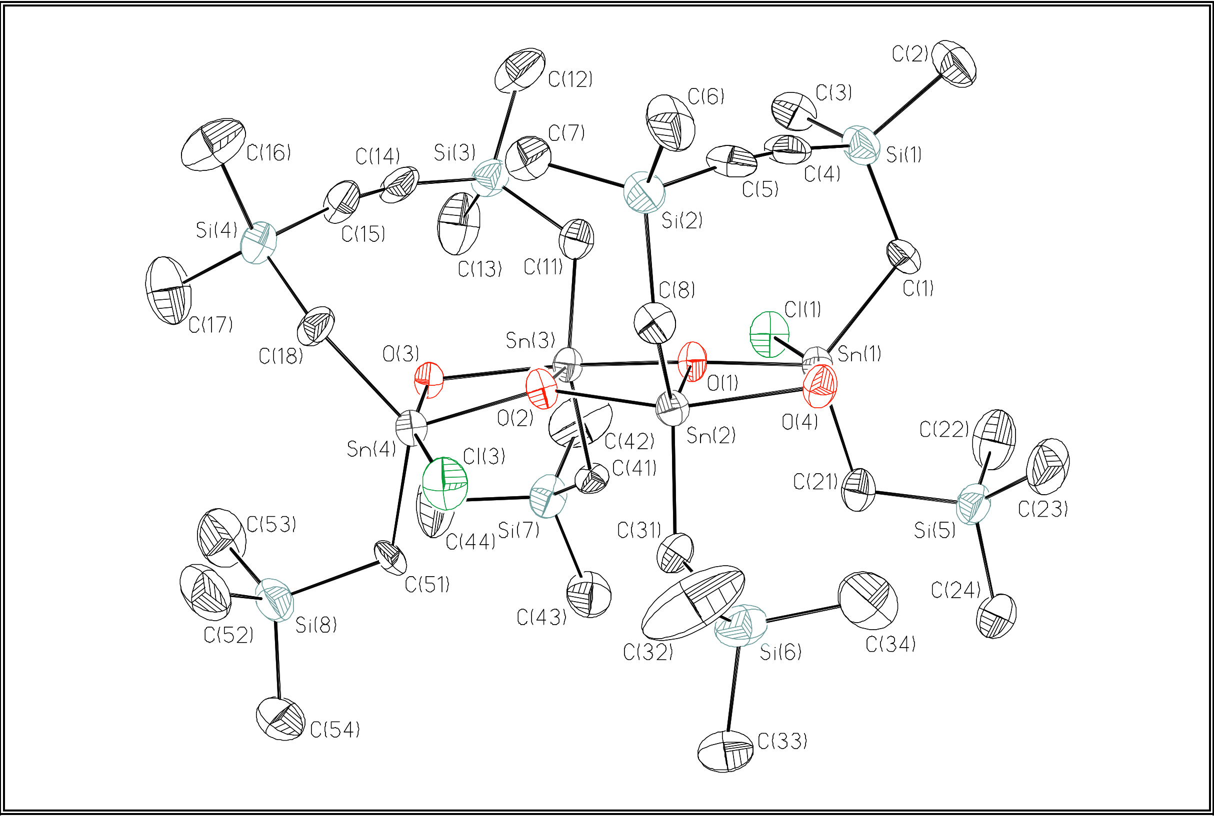


Abb. 7 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **14**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

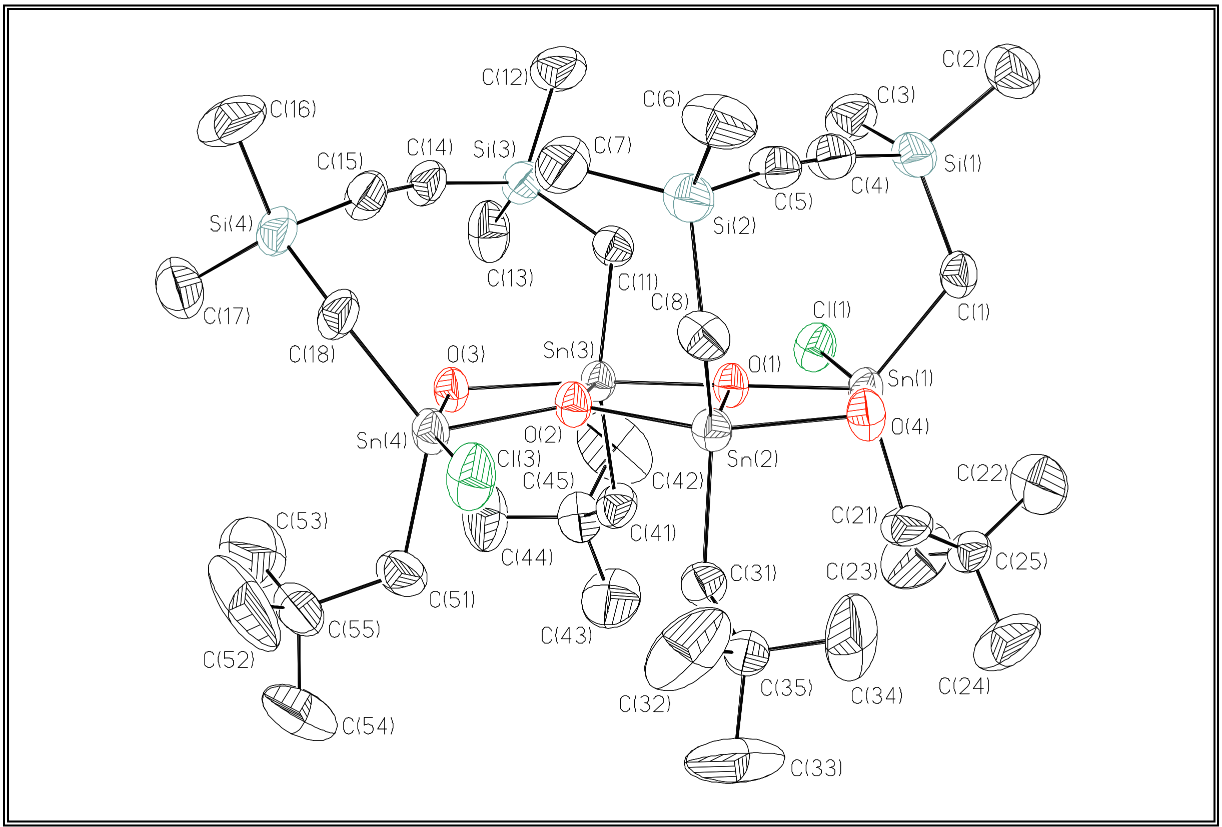


Abb. 8 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **15**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°], Torsionswinkel [°] und Auslenkungen aus der Distannoxan-Leiterebene [Å] von **10**, **12**, **14** und **15**.

Bindungslängen [Å]	**10**, X = Cl(2) Y = Cl(4)	**12**, X = Cl(2) Y = O(3)	**14**, X = O(4) Y = O(3)	**15**, X = O(4) Y = O(3)
Sn(1)-Cl(1)	2.453(1)	2.441(1)	2.478(2)	2.525(2)
Sn(1)-X	2.740(1)	2.760(1)	2.237(5)	2.189(4)
Sn(1)-O(1)	2.024(3)	2.008(2)	2.000(4)	2.027(3)
Sn(2)-X	2.641(1)	2.602(1)	2.184(5)	2.162(4)
Sn(2)-Cl(3)	3.490(1)	3.566(1)	3.763(2)	3.739(2)
Sn(2)-O(1)	2.058(3)	2.057(2)	2.040(4)	2.065(4)
Sn(2)-O(2)	2.132(3)	2.115(2)	2.143(4)	2.136(4)
Sn(3)-Cl(1)	3.497(1)	3.625(1)	3.785(2)	3.875(2)
Sn(3)-Y	2.512(2)	2.215(2)	2.172(4)	2.175(4)
Sn(3)-O(1)	2.159(3)	2.192(2)	2.165(4)	2.143(4)
Sn(3)-O(2)	2.049(3)	2.039(2)	2.057(4)	2.053(4)
Sn(4)-Cl(3)	2.507(1)	2.507(1)	2.495(2)	2.510(2)
Sn(4)-Y	2.503(2)	2.235(2)	2.244(5)	2.213(4)
Sn(4)-O(2)	2.018(2)	2.027(2)	2.024(4)	2.042(3)
Bindungswinkel [°]	**10**, X = Cl(2) Y = Cl(4)	**12**, X = Cl(2) Y = O(3)	**14**, X = O(4) Y = O(3)	**15**, X = O(4) Y = O(3)
C(1)-Sn(1)-C(21)	122.9(2)	122.8(2)	123.1(3)	124.2(2)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	98.0(2)	98.2(1)	95.2(2)	92.9(2)
C(1)-Sn(1)-X	90.5(2)	88.8(1)	92.9(3)	93.9(2)
C(1)-Sn(1)-O(1)	122.7(2)	122.4(1)	123.8(3)	124.4(2)
C(21)-Sn(1)-Cl(1)	97.0(2)	98.3(1)	96.1(2)	101.0(2)
C(21)-Sn(1)-X	89.1(2)	87.5(1)	92.5(3)	89.4(3)
C(21)-Sn(1)-O(1)	112.5(2)	111.8(1)	112.0(2)	109.8(2)
Cl(1)-Sn(1)-X	164.57(4)	166.42(4)	162.4(1)	161.4(1)
Cl(1)-Sn(1)-O(1)	88.29(8)	90.49(7)	89.3(1)	88.6(1)
X-Sn(1)-O(1)	76.28(8)	75.95(7)	73.2(2)	73.3(2)
C(8)-Sn(2)-C(31)	131.8(2)	131.1(1)	125.9(3)	127.4(2)

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°], Torsionswinkel [°] und Auslenkungen aus der Distannoxan-Leiterebene [Å] von **10**, **12**, **14** und **15** (**Fortsetzung**).

Bindungswinkel [°]	**10**, X = Cl(2) Y = Cl(4)	**12**, X = Cl(2) Y = O(3)	**14**, X = O(4) Y = O(3)	**15**, X = O(4) Y = O(3)
C(8)-Sn(2)-X	90.6(1)	91.0(1)	96.5(2)	95.8(2)
C(8)-Sn(2)-Cl(3)	76.3(1)	76.1(1)	71.4(2)	68.4(2)
C(8)-Sn(2)-O(1)	121.0(1)	121.9(1)	125.6(2)	126.2(2)
C(8)-Sn(2)-O(2)	100.7(2)	99.1(1)	98.2(2)	99.3(2)
C(31)-Sn(2)-X	92.5(1)	94.3(1)	96.5(3)	98.3(2)
C(31)-Sn(2)-Cl(3)	74.6(1)	73.5(1)	75.7(2)	79.2(2)
C(31)-Sn(2)-O(1)	106.6(1)	106.8(1)	108.5(2)	106.3(2)
C(31)-Sn(2)-O(2)	98.3(1)	97.7(1)	98.2(2)	96.0(2)
X-Sn(2)-Cl(3)	145.79(4)	147.02(3)	155.8(1)	156.0(1)
X-Sn(2)-O(1)	78.11(8)	79.00(7)	73.6(2)	73.2(1)
X-Sn(2)-O(2)	152.36(7)	153.10(7)	147.4(2)	146.5(1)
Cl(3)-Sn(2)-O(1)	135.69(8)	133.59(6)	130.6(1)	130.6(1)
Cl(3)-Sn(2)-O(2)	61.85(7)	59.87(6)	56.8(1)	56.9(1)
O(1)-Sn(2)-O(2)	74.4(1)	74.50(8)	74.1(2)	73.7(1)
C(11)-Sn(3)-C(41)	137.5(2)	136.4(1)	132.1(3)	132.7(3)
C(11)-Sn(3)-Cl(1)	75.0(1)	74.2(1)	71.3(2)	68.7(2)
C(11)-Sn(3)-Y	98.5(1)	100.5(1)	100.0(2)	100.8(2)
C(11)-Sn(3)-O(1)	95.6(2)	94.1(1)	93.6(2)	93.6(2)
C(11)-Sn(3)-O(2)	114.0(2)	114.5(1)	117.6(3)	117.3(2)
C(41)-Sn(3)-Cl(1)	74.8(1)	74.0(1)	74.5(2)	77.6(2)
C(41)-Sn(3)-Y	90.1(1)	93.4(1)	96.8(2)	97.0(2)
C(41)-Sn(3)-O(1)	95.9(1)	95.3(1)	94.7(2)	93.7(2)
C(41)-Sn(3)-O(2)	108.4(1)	109.1(1)	110.0(2)	109.6(2)
Cl(1)-Sn(3)-Y	145.76(5)	151.29(7)	154.6(1)	156.2(1)
Cl(1)-Sn(3)-O(1)	62.06(7)	60.28(6)	56.7(1)	55.6(1)
Cl(1)-Sn(3)-O(2)	135.99(8)	133.36(6)	130.0(1)	129.4(1)
Y-Sn(3)-O(1)	151.59(8)	148.05(9)	148.7(2)	148.1(1)
Y-Sn(3)-O(2)	77.72(8)	74.89(9)	75.4(2)	74.3(1)

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°], Torsionswinkel [°] und Auslenkungen aus der Distannoxan-Leiterebene [Å] von **10**, **12**, **14** und **15** (**Fortsetzung**).

Bindungswinkel [°]	**10**, X = Cl(2) Y = Cl(4)	**12**, X = Cl(2) Y = O(3)	**14**, X = O(4) Y = O(3)	**15**, X = O(4) Y = O(3)
O(1)-Sn(3)-O(2)	74.0(1)	73.20(8)	73.3(2)	73.8(1)
C(18)-Sn(4)-C(51)	132.6(2)	132.5(2)	131.0(3)	132.3(3)
C(18)-Sn(4)-Cl(3)	91.0(1)	91.8(1)	91.6(2)	90.4(2)
C(18)-Sn(4)-Y	100.8(1)	101.5(1)	98.7(2)	99.4(2)
C(18)-Sn(4)-O(2)	113.7(2)	114.2(1)	115.9(3)	117.9(2)
C(51)-Sn(4)-Cl(3)	93.5(2)	93.3(1)	94.0(2)	94.1(2)
C(51)-Sn(4)-Y	87.0(2)	89.2(1)	90.5(3)	92.2(2)
C(51)-Sn(4)-O(2)	113.7(2)	113.3(1)	112.9(2)	109.8(2)
Cl(3)-Sn(4)-Y	163.50(6)	159.44(6)	161.9(1)	160.1(1)
Cl(3)-Sn(4)-O(2)	86.29(8)	85.62(7)	87.7(1)	86.4(1)
Y-Sn(4)-O(2)	78.46(9)	74.69(8)	74.4(2)	73.7(1)
Si(1)-C(4)-C(5)	173.7(5)	174.8(4)	173.2(8)	173.7(6)
Si(2)-C(5)-C(4)	176.0(5)	174.5(4)	174.4(8)	174.5(6)
Si(3)-C(14)-C(15)	171.8(4)	170.7(4)	169.7(8)	170.0(7)
Si(4)-C(15)-C(14)	169.9(4)	171.0(4)	172.5(8)	171.6(7)
Torsionswinkel [°]	**10**, X = Cl(2) Y = Cl(4)	**12**, X = Cl(2) Y = O(3)	**14**, X = O(4) Y = O(3)	**15**, X = O(4) Y = O(3)
Cl(1)-Sn(1)-O(1)-Sn(3)	10.4(2)	10.1(1)	15.0(3)	13.7(3)
X-Sn(1)-O(1)-Sn(2)	-12.2(1)	-12.83(9)	-12.8(3)	-8.8(2)
Cl(3)-Sn(4)-O(2)-Sn(2)	12.1(2)	12.4(1)	15.7(4)	15.4(3)
Y-Sn(4)-O(2)-Sn(3)	-9.3(1)	-9.5(1)	-10.1(3)	-7.0(2)
Sn(2)-O(1)-Sn(3)-O(2)	-8.0(1)	8.25(8)	9.7(2)	-8.0(2)
Auslenkungen [Å]*	**10**, X = Cl(2) Y = Cl(4)	**12**, X = Cl(2) Y = O(3)	**14**, X = O(4) Y = O(3)	**15**, X = O(4) Y = O(3)
Sn(1)	-0.150(1)	0.152(1)	-0.142(2)	0.111(2)
Sn(2)	0.078(1)	-0.075(1)	0.042(2)	0.031(2)
Sn(3)	0.115(1)	-0.105(1)	0.051(2)	0.003(1)

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°], Torsionswinkel [°] und Auslenkungen aus der Distannoxan-Leiterebene [Å] von **10**, **12**, **14** und **15** (**Fortsetzung**).

Auslenkungen [Å]*	**10**, X = Cl(2) Y = Cl(4)	**12**, X = Cl(2) Y = O(3)	**14**, X = O(4) Y = O(3)	**15**, X = O(4) Y = O(3)
Sn(4)	-0.068(1)	0.072(1)	-0.086(2)	0.064(2)
Cl(1)	-0.213(1)	0.253(1)	-0.208(2)	0.032(2)
X	0.047(1)	-0.100(1)	0.106(3)	-0.051(3)
Cl(3)	-0.274(1)	0.324(1)	-0.249(2)	0.063(2)
Y	-0.019(1)	-0.054(1)	0.059(3)	0.005(3)
O(1)	0.203(2)	-0.192(2)	0.186(4)	-0.098(3)
O(2)	0.281(2)	-0.275(2)	0.242(4)	-0.159(3)

* Die ideal planaren Ebenen werden durch alle zur Leiterebene gehörenden Atome definiert und sind nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in den Kristallkoordinaten x, y, z berechnet.
Es ergibt sich für **10**: 11.454(2) x + 11.841(3) y + 1.744(3) z = 11.434(1),
für **12**: - 11.739(2) x - 10.548(2) y - 0.567(4) z = 0.136(1),
für **14**: - 4.250(8) x + 9.256 (4) y - 23.720(10) z = 1.826(3),
und für **15**: - 19.217(10) x - 0.696(8) y + 23.723(6) z = 0.743(4).

Die Tetraorganodistannoxane **10**, **12**, **14** und **15** besitzen die für diese Verbindungsklasse typische Leiterstruktur mit $Sn_4O_2X_4$-Strukturmotiven (X_4 = Cl_4 für **10**; X_4 = $(OH)Cl_3$ für **12**; X_4 = $(OH)_2Cl_2$ für **14**, **15**) und zentralem Sn_2O_2-Vierring. Die Abbildungen 5 - 9 der vier Verbindungen zeigen, daß sich die Verbrückungen jeweils auf der gleichen Seite der Distannoxan-Leiterebenen befinden. Wie schon in *Kapitel 1.2.4* beschrieben wurde, liegen alle vier Verbindungen damit in der *cis*-Konfiguration vor. Jedes Zinnatom der vier Verbindungen besitzt eine verzerrt trigonal bipyramidale Koordinationsgeometrie mit zwei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom in den äquatorialen Positionen sowie je nach Substitutionsmuster einem Sauerstoffatom, Chloratomen bzw. einer Hydroxygruppe in den axialen Positionen. Die Koordinationszahlerhöhung bewirkt eine Verlängerung aller Sn-O-Bindungsabstände. Die kürzesten Sn-O-Bindungslängen werden für äquatoriale Positionen an exocyclischen Zinnatomen mit 2.024(3) (**10**), 2.008(2) (**12**), 2.000(4) (**14**) bzw. 2.027(3) (**15**) Å für Sn(1)-O(1) gefunden. Die längsten Sn-O-Bindungslängen werden für axiale Positionen an exocyclischen Zinnatomen gefunden mit 2.235(2) (**12**), 2.244(5) (**14**) bzw. 2.213(4) (**15**) Å für Sn(4)-O(3). Die längsten Sn-Cl-Bindungslängen werden ebenfalls für exocyclische Zinnatome mit 2.740(1) (**10**) bzw. 2.760(1) (**12**) Å für Sn(1)-Cl(2) gefunden. Die Chloratome Cl(1) und Cl(3) sind nicht verbrückend mit Sn-Cl-Abständen zwischen 3.490(1) (Sn(2)···Cl(3), **10**) und 3.875(2) (Sn(3)···Cl(1), **15**) Å. Die Beträge der Torsionswinkel, die die verbrückenden Chloratome Cl(2) oder Cl(4) bzw. Hydroxygruppen O(3) oder O(4) bzw. den zentralen Sn_2O_2-Ring beinhalten, (siehe Tabelle 5) liegen im Bereich von 7.0(2)° bis 12.83(9)° und zeigen die Verzerrung der Leiterebene von der idealen Planarität. Diese Verzerrung wird weiterhin durch die Auslenkung der zur Leiterebene gehörenden Atome aus einer berechneten, idealen Ebene dokumentiert. Es wird hier ein maximaler Wert für O(2) (**12**) von 0.275(2) Å gefunden. Die Verzerrungen können mit den Ringspannungen in den jeweils zwei neungliedrigen SnOSnCSiC≡CSiC-Ringen begründet werden. Die Ringspannungen äußern sich ebenfalls in der Abweichung der Si-C≡C-Winkel, die im Bereich von 169.7(8)° (Si(3)-C(14)-C(15), **14**) bis 176.0(5)° (Si(2)-C(5)-C(4), **10**) liegen, vom Idealwert von 180°. Jeweils alle vier SnCSi-Fragmente der neungliedrigen Ringe sind in Richtung auf Sn(4) gebogen, wodurch sich eine intramolekulare Stapelung der beiden neungliedrigen Ringe ergibt. Es wurden keine intra- oder intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den beiden Verbrückungen für alle vier Verbindungen gefunden. Der kürzeste intramolekulare Abstand beträgt 3.827(7) Å für C(7)···C(19) in **10**.

In den vier Tetraorganodistannoxanen liegt eine unterschiedliche Anzahl an Chloratomen bzw. Hydroxygruppen vor. Um die vier Verbindungen und besonders die Sn-O- und Sn-Cl-Abstände direkt miteinander vergleichen zu können, werden aus den Bindungsabständen Bindungsordnungen nach PAULING berechnet.[139] Diese Methode wurde erstmals 1981 von BRITTON und DUNITZ[140] und später von DRÄGER,[141-143] JURKSCHAT[144] und TUDELA[145,146] auf pentakoordinierte Zinnatome angewendet. Der Wert der Bindungsordnung *BO* ergibt sich aus der Differenz des betrachteten Abstandes *d* und einer Standard-Einfachbindung d_{Std} unter Verwendung eines Proportionalitätsfaktors *c* zu

$$BO = 10^{-c(d-d_{Std})}.$$

Die Bindungsordnung nach Pauling ist 1.00 für eine Standardeinfachbindung. Als unteres Limit für eine intramolekulare Koordination wurde *BO* = 0.04

festgelegt.[141] Als Standardbindungsabstände werden mit 1.999 Å für Sn-O[147] und 2.335 Å für Sn-Cl[148] Werte für tetrakoordinierte Zinnatome eingesetzt. Der Proportionalitätsfaktor *c* variiert in der Literatur und wurde in neueren Arbeiten auf den Wert 1.41 gesetzt.[144,149] Ausgewählte Bindungsordnungen für die Verbindungen **10**, **12**, **14** und **15** sind in Abb. 9 zusammengefaßt.

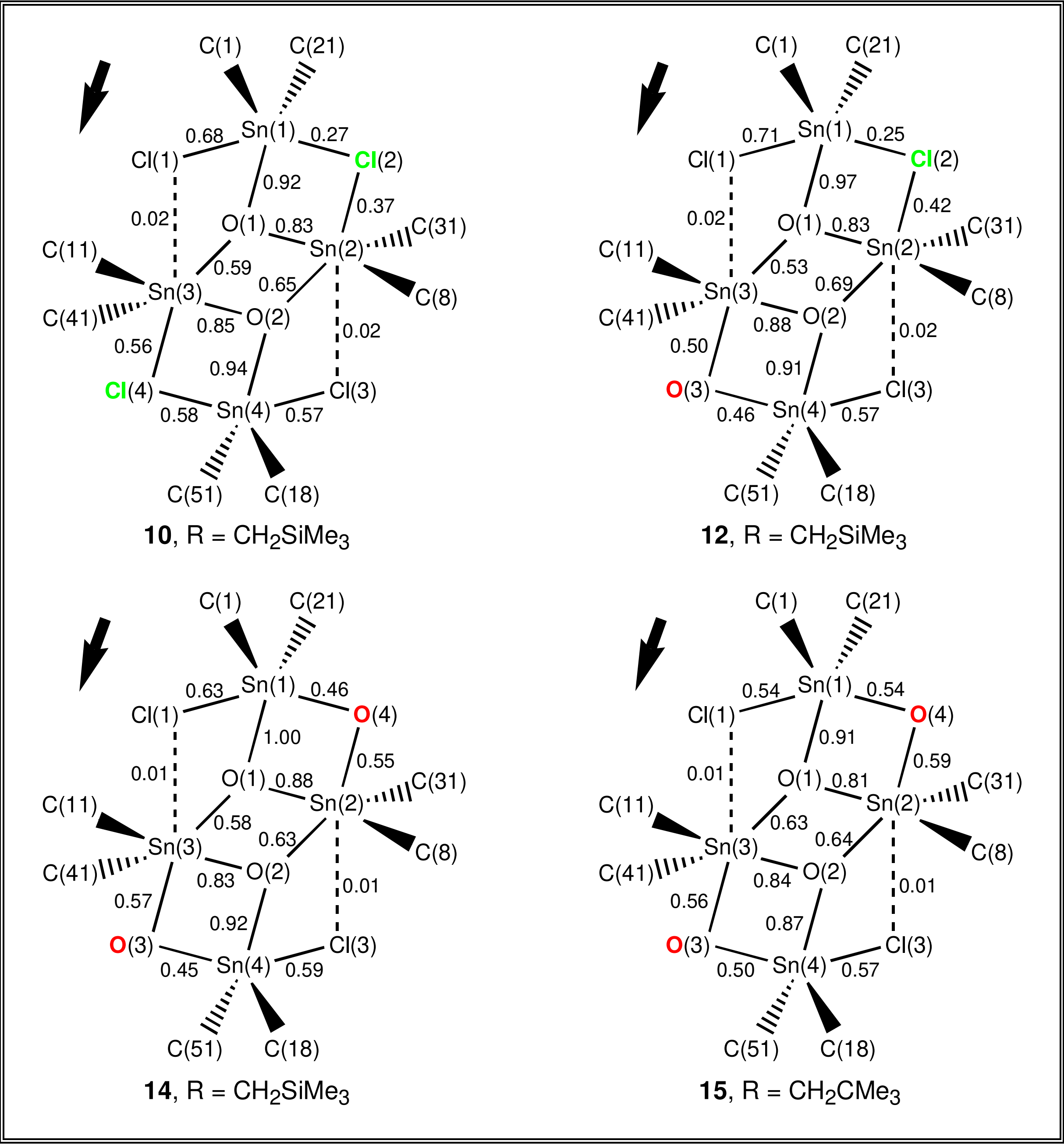


Abb. 9 Ausgewählte Bindungsordnungen der Distannoxane **10**, **12**, **14** und **15** (Die Pfeile zeigen die Richtung an, in die die Verbrückungen gebogen sind).

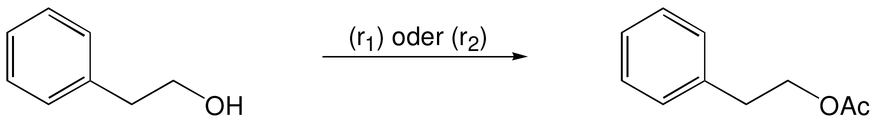
Die Summe der Bindungsordnungen sollte für alle Zinnatome vier ergeben. Für die vier Verbindungen werden Werte zwischen 3.87 (Sn(1), Sn(2), **10**) und 4.09 (Sn(4), **10**; Sn(1), **14**) ermittelt, die den vorgegebenen Wert gut treffen. Abweichungen werden mit dem Begriff der Überschuß- und Unterschußbindungen bezeichnet.[150] Da die größten Abweichungen vor allem für Verbindung **10** beobachtet werden, liegt hier eine weniger homogene Elektronendichteverteilung vor.

Bei der Betrachtung der exocyclischen Zinnatome fällt auf, daß im Fall einer axialen Dichlorsubstitution die Bindungsordnung der nicht verbrückenden Chloratome an Sn(1) wesentlich größer ist als die Bindungsordnung der verbrückenden Chloratome. Im Fall von verbrückenden Hydroxygruppen sind diese beiden Bindungsordnungen annähernd gleich. Aus dieser Beobachtung folgt eine zunehmende Stabilität der betrachteten Verbindungen bei einem Austausch der verbrückenden Chloratome gegen Hydroxygruppen, was auch schon anhand der beobachteten Reaktivitäten für die Reihe der Verbindungen **10**, **12** und **14** in *Kapitel 1.2.4* beschrieben wurde. Im diesem Zusammenhang kann allerdings nicht die symmetrische Umgebung von Sn(4) für Verbindung **10** erklärt werden. Die Kombination eines schwachen und eines starken Elektronendonors ist gegenüber der Kombination zweier schwacher Donoren bevorzugt.[151,152]

Es werden keine signifikanten Unterschiede in den Molekülstrukturen für die Verbindungen **14** und **15** mit Dihydroxyverbrückung und unterschiedlichen organischen Resten R = CH_2SiMe_3 (**14**) und R = CH_2CMe_3 (**15**) beobachtet.

1.2.6 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

Der Einsatz von Tetraorganodistannoxanen als Katalysatoren in der organischen Synthese wurde bereits in der Einleitung (*Kapitel 1.1*) ausführlich beschrieben. Verbindung **10** wird hinsichtlich ihres Potentials als Katalysator in der Acylierung von Alkoholen[102,103] (r_1) sowie in der Transesterifizierung[100,104-111] (r_2) untersucht. Als Modellreaktionen dient die Umsetzungen von 2-Phenylethanol mit Essigsäureanhydrid (r_1) sowie mit Vinylacetat (r_2) (Schema 6).



Schema 6 Acylierung von 2-Phenylethanol mit Essigsäureanhydrid unter Katalyse mit einem Tetraorganodistannoxan bzw. *n*-$Bu_2Sn(OAc)_2$.
(r_1): 3 Ac_2O, 0.1 mol% Katalysator, 30°C, 5 h.
(r_2): 3 VinOAc, 0.1 mol% Katalysator, 30°C, 5 h

Die Ergebnisse für Verbindung **10** werden anderen getesteten Katalysatoren (**F**) - (**I**) in den Tabellen 6 (r_1) und 7 (r_2) vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 6 Ergebnisse für die nach (r_1) getesteten Katalysatoren.

Verbindung	Ausbeute / %
n-$Bu_2Sn(OAc)_2$ (**F**)	45
$\{\{[Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2]_2CH_2\}O\}_4$ (**G**)	30
***cis*-$\{\{[Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)]_2C_2\}O\}_2$ (10)**	28
$\{\{[Me_3SiCH_2Sn(OAc)CH_2]_2CH_2\}O\}_4$ (**H**)	27

Tabelle 7 Ergebnisse für die nach (r_2) getesteten Katalysatoren.

Verbindung	Ausbeute / %
[*n*-Bu_2(Cl)SnOSn(Cl)*n*-Bu_2]$_2$ (**I**)	81
n-$Bu_2Sn(OAc)_2$ (**F**)	63
***cis*-{{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)$]$_2C_2$}O}$_2$ (10)**	33
{{[$Me_3SiCH_2Sn(OAc)CH_2$]$_2CH_2$}O}$_4$ (**H**)	16
{{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2$]$_2CH_2$}O}$_4$ (**G**)	3

In der Acylierungsreaktion (r_1) zeigt Verbindung **10** eine ähnlich hohe katalytische Aktivität wie die ebenfalls untersuchten trimethylenverbrückten Tetraorganodistannoxane **G** und **H**. Jedoch sind diese drei Distannoxane katalytisch deutlich inaktiver als das synthetisch einfacher zugängliche *n*-$Bu_2Sn(OAc)_2$ (**F**).

In der Transesterifizierungsreaktion (r_2) zeigt Verbindung **10** eine deutlich höhere katalytische Aktivität als die ebenfalls untersuchten trimethylenverbrückten Tetraorganodistannoxane **G** und **H**. Allerdings ist die Aktivität von Verbindung **10** drastisch geringer als die Aktivität von *n*-$Bu_2Sn(OAc)_2$ (**F**) und des einfachen Tetraorganodistannoxans [*n*-Bu_2(Cl)SnOSn(Cl)*n*-Bu_2]$_2$ (**I**) mit 81%.

HOUGHTON korrelierte die katalytische Aktivität von Tetraorganodistannoxanen mit der kinetischen Labilität und somit mit der Dissoziationsfähigkeit der Organozinnleiter in ihre Monomere.[91,92] Wie bereits in den *Kapiteln 1.1* sowie *1.2.4* beschrieben wurde, sind unverbrückte Tetraorganodistannoxane wie Verbindung **I** kinetisch labil in Lösung,[42] wohingegen Tetraorganodistannoxane mit Doppelleiterstruktur wie Verbindung **G** kinetisch inert in Lösung sind.[108,121] Verbindung **10** nimmt hinsichtlich der kinetischen Labilität in Lösung eine Mittelstellung zwischen den Verbindungen **G** und **I** ein, was auch durch die katalytische Aktivität dokumentiert wird, die ebenfalls eine Mittelposition zwischen diesen Verbindungen besitzt.

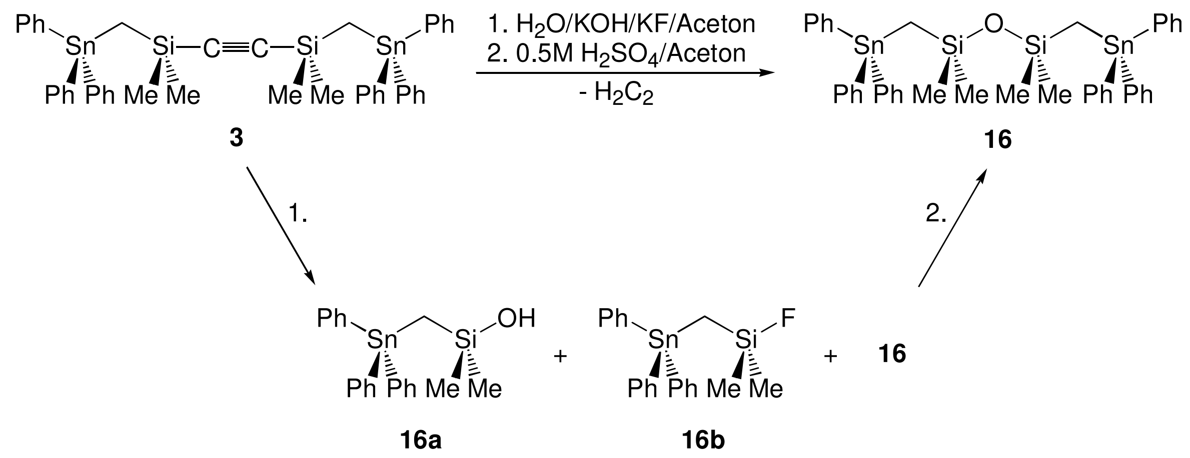
1.3 Tetraorganodistannoxane mit der Verbrückung -$CH_2Me_2SiOSiMe_2CH_2$-

1.3.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die Synthese von zwei Ausgangsverbindungen $R(Cl_2)SnCH_2(Me_2)SiOSi(Me_2)CH_2Sn(Cl_2)R$ (R = CH_2SiMe_3, CH_2CMe_3) vorgestellt, die, verglichen mit der in *Kapitel 1.2* beschriebenen starren Verbrückung mit Acetylenfunktion, mit der zentralen Disiloxanfunktion eine Verbrückung mit hoher Flexibilität besitzen. Die Dimethylsilyleinheiten bewirken einen leicht erhöhten sterischen Anspruch der Verbrückung. Die dimeren verbrückten Tetraorganodistannoxane *cis,trans*-$\{[R(Cl)SnCH_2(Me_2)SiOSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)R]O\}_2$ und ihre Hydrolyse-Produkte *cis,trans*-$\{[R(Cl)SnCH_2(Me_2)SiOSi(Me_2)CH_2Sn(OH)R]O\}_2$ (R = CH_2SiMe_3, CH_2CMe_3) werden beschrieben. Außerdem werden Untersuchungen zur Abhängigkeit des *cis-*/*trans-*Verhältnisses der dimeren Tetraorganodistannoxane von der Temperatur und der Polarität des Lösungsmittels sowie Mischexperimente zur Untersuchung der kinetischen Labilität dargestellt.

1.3.2 Synthese der Ausgangsverbindungen

1,3-Bis[(triphenylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**16**) ist durch Hydrolyse von 1,2-Bis{dimethyl[(triphenylstannyl)methyl]silyl}ethin (**3**), dessen Synthese in *Kapitel 1.2.2* beschrieben wurde, in sehr guter Ausbeute von 90% zugänglich (Schema 7). Die dargestellte Reaktion ist zweistufig. Im ersten Reaktionsschritt erfolgt die baseninduzierte Si-C-Spaltung mit einer wäßrigen Kaliumhydroxid/Kaliumfluorid-Lösung. Das erhaltene Rohprodukt besteht aus den Verbindungen **16** (65%), Dimethyl(triphenylstannyl)methylsilanol (**16a**) (15%) und Dimethylfluor(triphenylstannyl)methylsilan (**16b**) (20%). Die Verbindungen **16a** und **16b** wurden mittels ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert aber nicht isoliert. Die NMR-Daten der Verbindungen **16**, **16a** und **16b** sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Der zweite Reaktionsschritt mit einer vollständigen säureinduzierten Hydrolyse bzw. Kondensation der Verbindungen **16a** und **16b** zur Verbindung **16** schließt die Reaktionsfolge ab.



Schema 7 Hydrolyse der acetylenhaltigen Verbindung **3** zur Verbindung **16** mit Disiloxaneinheit; Darstellung der Zwischenstufen **16a** und **16b**.

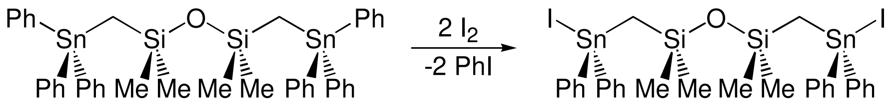
Tabelle 8 ^{29}Si-NMR- und ^{119}Sn-NMR-Daten der Verbindungen **16**(**a**,**b**) in $CDCl_3$ (Angabe von δ in ppm und J in Hz).

Verbindung	δ (^{29}Si)*	δ (^{119}Sn)*	^2J($^{117/119}$Sn-^{29}Si)
$[Ph_3SnCH_2Si(Me_2)]_2O$ (**16**)	8.3	-89.9	12
$Ph_3SnCH_2Si(Me_2)OH$ (**16a**)	17.4	-90.3	26
$Ph_3SnCH_2Si(Me_2)F$ (**16b**)*	33.3 (276)	-92.5 (41)	21

* Die Werte in Klammern für **16b** geben die ^1J(^{19}F-^{29}Si)- bzw. ^3J(^{19}F-^{119}Sn)-Kopplungen an.

Verbindung **16** ist ein farbloser, niedrig schmelzender Feststoff mit guter Löslichkeit in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln.

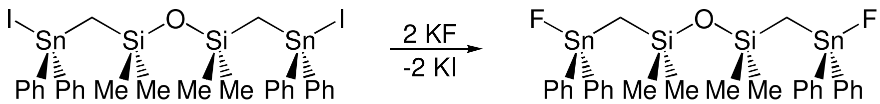
Die weitere Synthese der Ausgangsverbindungen erfolgt weitgehend analog zur Darstellung der Ausgangsverbindungen mit zentraler Acetylenfunktion in *Kapitel 1.2.2.* 1,3-Bis[(diphenyliodstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**17**) ist durch Umsetzung von Verbindung **16** mit zwei Moläquivalenten Iod in quantitativer Ausbeute zugänglich (Gl. 13).



16 **17** (13)

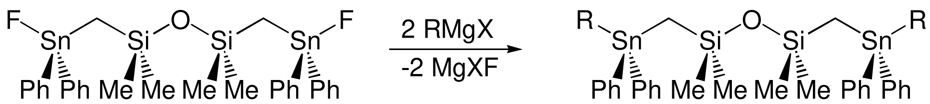
Verbindung **17** liegt als hellgelbes, hochviskoses Öl vor, das ähnlich wie Verbindung **4** lichtempfindlich ist. Verbindung **17** besitzt ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie ihre Ausgangsverbindung **16** und wird unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Durch die Reaktion von Verbindung **17** mit wäßriger Kaliumfluorid-Lösung ist das stabilere 1,3-Bis[(diphenylfluorstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**18**) in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich (Gl. 18). Verbindung **18** ist ein farbloser, hoch schmelzender Feststoff.



17 **18** (14)

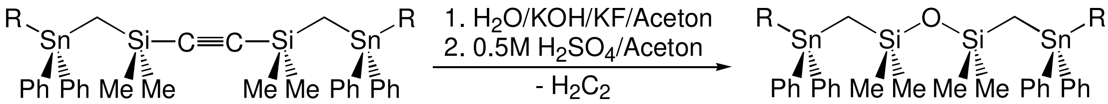
Verbindung **18** kann durch die Reaktion mit zwei Moläquivalenten Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid bzw. *neo*-Pentylmagnesiumbromid nahezu quantitativ in die Verbindungen **19** oder **20** mit Tetraorganosubstitution der Zinnatome überführt werden (Gl. 15). In einer analogen Reaktion mit vergleichbarer Ausbeute kann auch Verbindung **17** als Ausgangsverbindung eingesetzt werden.



18 (X = Br, Cl) (15)

19, R = CH_2SiMe_3
20, R = CH_2CMe_3

Die Verbindungen **19** und **20** sind farblose, hochviskose Öle mit guter Löslichkeit in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln. Beide Verbindungen sind ebenfalls in einer bereits für Verbindung **16** oben vorgestellten zweistufigen Hydrolysereaktion ausgehend von den Verbindungen **6** bzw. **7** in sehr guten Ausbeuten zugänglich (Gl. 16).

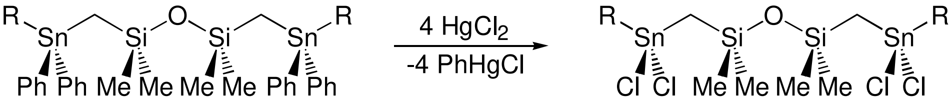


(16)

6, R = CH_2SiMe_3
7, R = CH_2CMe_3

19, R = CH_2SiMe_3
20, R = CH_2CMe_3

Die Verbindungen **19** und **20** können durch eine quantitative Substitution der Phenylgruppen gegen Chloratome mit vier Moläquivalenten Quecksilber(II)-chlorid zu den bis(dichlor)substituierten Dizinnverbindungen **21** und **22** in sehr guten Ausbeuten von 93% bzw. 99% umgesetzt werden (Gl. 17).[120]



(17)

19, R = CH_2SiMe_3
20, R = CH_2CMe_3

21, R = CH_2SiMe_3
22, R = CH_2CMe_3

Verbindung **21** ist ein farbloses, hochviskoses Öl, das, analog zu Verbindung **8** (*Kapitel 1.2.2*), reversibel mit zwei Moläquivalenten Wasser einen Komplex bildet (Abb. 10), was durch O-H-Streckschwingungen von 3407 und 3520 cm^{-1} dokumentiert wird. Die Komplexierung von zwei Wassermolekülen wurde durch DTA, Elementaranalyse sowie durch die Aufnahme eines ^{119}Sn-MAS-NMR-Spektrums belegt, das ein Signal bei δ -60 ppm, d. h. im Bereich für pentakoordiniertes Zinn, zeigt.

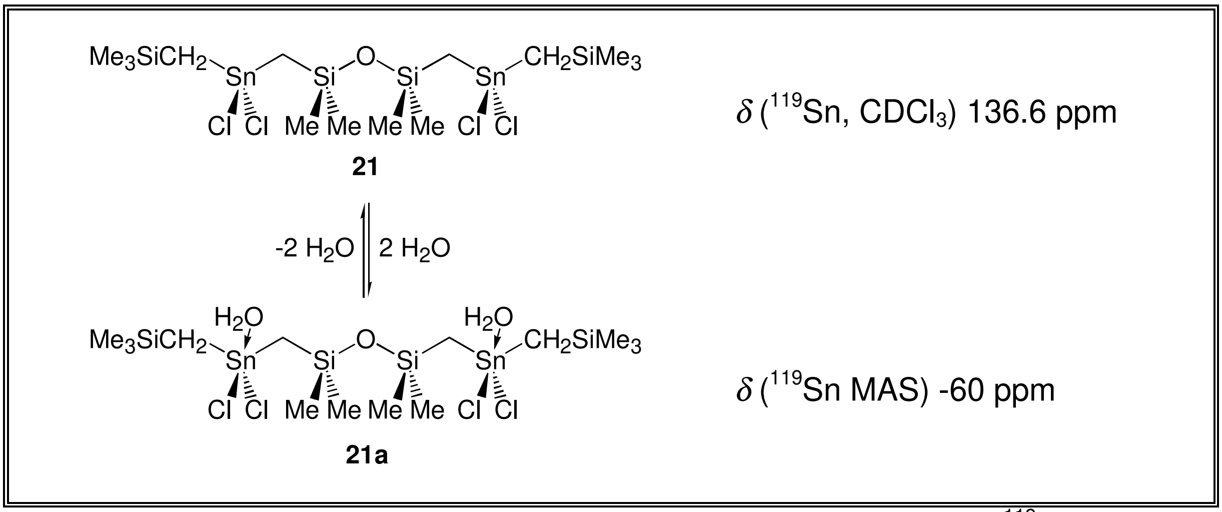


Abb. 10 Hygroskopisches Verhalten des Dizinntetrachlorids **21** und ^{119}Sn NMR-spektroskopische Daten in Lösung ($CDCl_3$) für **21** und im Festkörper für **21a**.

Außerdem sind Fragmente mit zwei Wassermolekülen im Massenspektrum von Verbindung **21a** sichtbar. Das Wasseraddukt zerfällt in Lösung, was durch die ^{119}Sn-NMR-Verschiebung von δ 136.6 ppm in $CDCl_3$ dokumentiert wird, die im Bereich für tetrakoordiniertes Zinn mit dem Substitutionsmuster *$(SiC)_2SnCl_2$* liegt.[108]

Verbindung **22** ist dagegen ein farbloses hochviskoses Öl, das keine Komplexbildung mit Wasser zeigt.

In Tabelle 9 sind die ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Verschiebungen der Verbindungen **16**, **17**, **19**, **20**, **21** und **22** zusammengefaßt. Die ^{29}Si-NMR-Verschiebungen der zur zentralen Disiloxanfunktion gehörenden Siliciumatome liegen im Bereich von δ 7.4 bis 8.4 ppm. Die ^{119}Sn-NMR-Verschiebungen liegen im Bereich bekannter Verbindungen mit ähnlichem Substitutionsmuster am Zinn.[108,135] Die $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$-Kopplungen nehmen bei der Einführung von elektronenziehenden Substituenten (Verbindungen **21** und **22**) leicht zu.

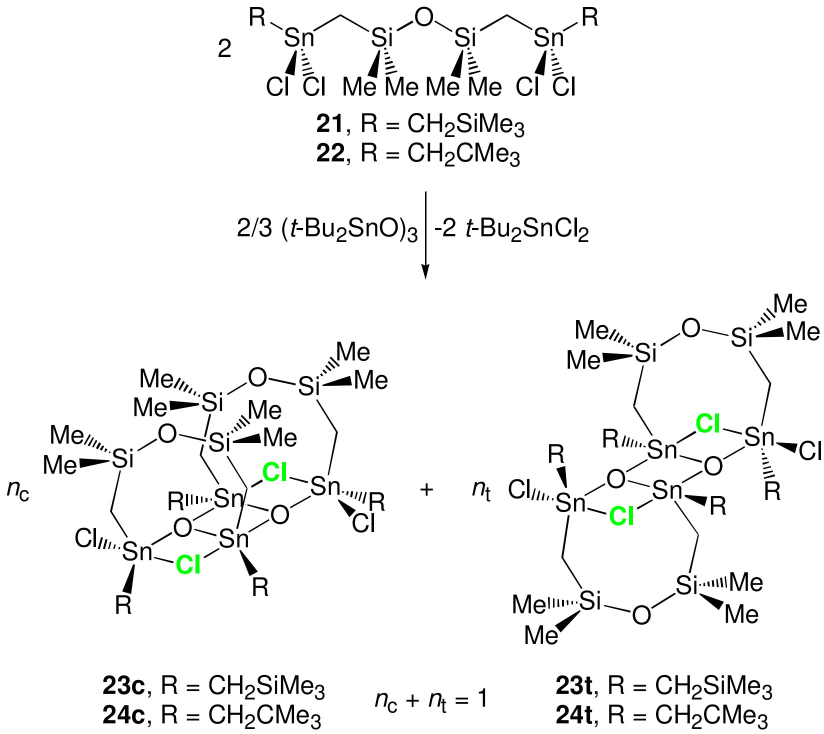
Tabelle 9 ^{29}Si-NMR- und ^{119}Sn-NMR-Daten der Verbindungen **16**, **17**, **19**, **20**, **21** und **22** in $CDCl_3$ (Angabe von δ in ppm und J in Hz).

Verbindung	δ (^{29}Si)*	δ (^{119}Sn)	$^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$*
$[Ph_3SnCH_2Si(Me_2)]_2O$ (**16**)	8.3	-89.9	12
[**I**$(Ph_2)SnCH_2Si(Me_2)]_2O$ (**17**)	8.4	-65.9	16
$[Me_3SiCH_2Sn(Ph_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (**19**)	3.0 8.3	-52.5	24 13
$[Me_3CCH_2Sn(Ph_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (**20**)	8.2	-75.1	15
$[Me_3SiCH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (**21**)	2.7 7.6	136.6	37/39 35/37
$[Me_3CCH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (**22**)	7.4	114.8	40

* Für die Verbindungen **19** und **21** ist der erste Wert *Si*Me_3 und der zweite Wert *Si*O zuzuordnen.

1.3.3 Synthese und Reaktionen der Tetraorganodistannoxane

Die Reaktionen der bis(dichlor)substituierten Dizinnverbindungen **21** und **22** mit 1/3 Moläquivalenten *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ ergeben die verbrückten dimeren Tetraorganodistannoxane **23** und **24** in Ausbeuten von 100% bzw 82% (Gl. 18).



(18)

Analog zu den in *Kapitel 1.2* beschriebenen Verbindungen mit acetylenhaltiger Verbrückung wird auch hier keine Bildung von Tetraorganodistannoxanen mit Doppelleiterstruktur beobachtet, was mit dem zu großen sterischen Anspruch der Dimethylsilylgruppen in der Verbrückung begründet werden kann. Die dimere Struktur in Lösung konnte für Verbindung **23** durch eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung verifiziert werden (berechnet für **23**: M = 1318 $g{\cdot}mol^{-1}$, gefunden in CH_2Cl_2: M = 1308 $g{\cdot}mol^{-1}$). Die dimeren Tetraorganodistannoxane **23** und **24** liegen in Lösung als Gemisch von Isomeren **23c** bzw. **24c** mit *cis*-Konfiguration der Verbrückungen und Isomeren **23t** bzw. **24t** mit *trans*-Konfiguration der Verbrückungen vor. Das Verhältnis von *cis*- und *trans*-Isomer wird durch verschiedene Faktoren, wie den organischen Rest R, das Lösungsmittel, die Temperatur oder die elektronegative verbrückende Gruppe beeinflußt, was weiter unten eingehend analysiert wird. Im Festkörper liegt für beide Verbindungen ausschließlich das *trans*-Isomer **23t** bzw. **24t** vor, was durch eine Kombination aus Einkristall-röntgenstrukturanalyse (siehe *Kapitel 1.3.4*) und ^{119}Sn-MAS-NMR gezeigt werden konnte. In Tabelle 10 sind die ^{119}Sn-NMR-Daten der Verbindungen **23** und **24** sowie die Isomerenverhältnisse, die sich aus den integralen Verhältnissen in den NMR-Spekten ergeben, im Festkörper und in Lösung für die Lösungsmittel $CDCl_3$ (22°C) und Toluol-D_8 (22°C und -85°C) zusammengefaßt.

Tabelle 10 ^{119}Sn-NMR-Daten der Tetraorganodistannoxane *cis,trans*-$\{\{[R(Cl)SnCH_2SiMe_2]_2O\}O\}_2$ (**23**) und (**24**) und Isomerenverteilung in $CDCl_3$ (22°C), Toluol-D_8 (22 und -80°C) und im Festkörper.

		***cis*-Isomer c**	***trans*-Isomer t**
23	T = 22°C	**50%**	**50%**
	δ (^{119}Sn, $CDCl_3$)	-120.2, -86.9	-128.3, -80.0
	T = 22°C	**45%**	**55%**
	δ (^{119}Sn, Toluol-D_8)	-125.9, -86.7	-131.8, -80.5
R = CH_2SiMe_3	T = -85°C	**35%**	**65%**
	δ (^{119}Sn, Toluol-D_8)	-122.5, -86.1	-132.4, -74.5
	T = 22°C	-	**100%**
	δ (^{119}Sn MAS)	-	-121, -94
24	T = 22°C	**40%**	**60%**
	δ (^{119}Sn, $CDCl_3$)	-136.3, -97.0	-144.8, -89.8
	T = 22°C	**35%**	**65%**
	δ (^{119}Sn, Toluol-D_8)	-145.8, -100.3	-154.0, -93.5
R = CH_2CMe_3	T = -85°C	**25%**	**75%**
	δ (^{119}Sn, Toluol-D_8)	-134.7, -92.3	-150.7, -83.5
	T = 22°C	-	**100%**
	δ (^{119}Sn MAS)	-	-139, -92

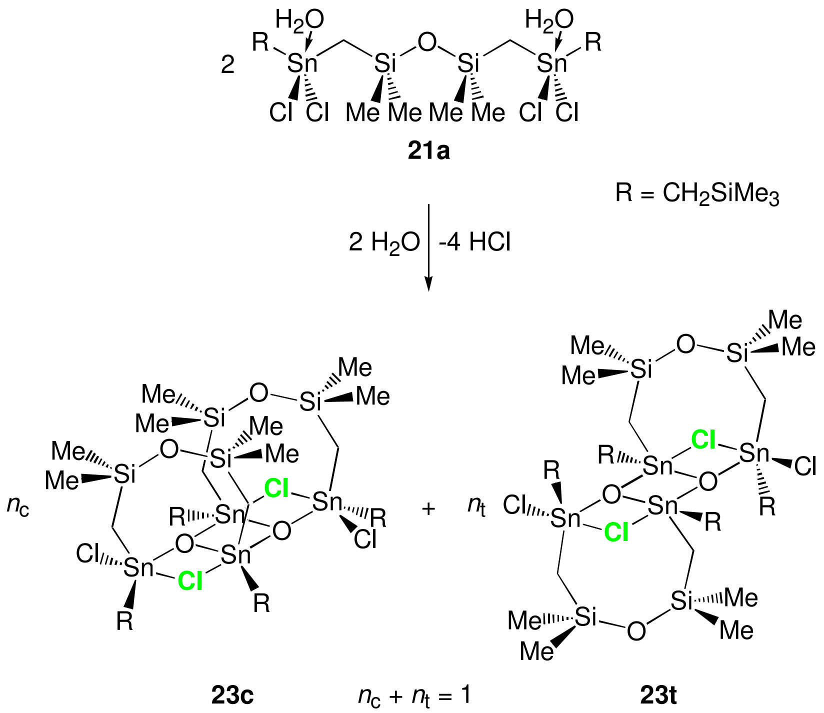
Für die Zuordnung von *cis*- und *trans*-Isomeren zu den einzelnen Signalen wird angenommen, daß das *trans*-Isomer aufgrund seiner höheren Symmetrie verglichen mit dem *cis*-Isomer sowie aufgrund der ausschließlichen Bildung im Festkörper auch in Lösung die dominierende Spezies ist. Bei dieser Vorgehensweise liegen in allen ^{119}Sn-NMR-Spektren die Signale für die *cis*-Isomere "innen" und die Signale für die *trans*-Isomere "außen", d. h. für die exocyclischen Zinnatome sind die Signale für die *cis*-Isomere im Vergleich zu den *trans*-Isomeren zu höherem Feld verschoben, und für die endocyclischen Zinnatome sind die Signale für die *cis*-Isomere im Vergleich zu den *trans*-Isomeren zu tieferem Feld verschoben. Für Verbindung **23** in $CDCl_3$, wo vier Signale gleicher Intensität beobachtet werden, erfolgt die Zuordnung ausschließlich anhand dieses Schemas.

Für das Gleichgewicht der *cis*- und *trans*-Isomere in Lösung ergeben sich folgende Abhängigkeiten:

- **Abhängigkeit des *cis*/*trans*-Verhältnisses vom organischen Rest R**
  Für Verbindung **24** mit R = CH_2CMe_3 liegt das Verhältnis im Vergleich zu Verbindung **23** mit R = CH_2SiMe_3 für jede andere Änderung eines Parameters um 10% mehr auf der Seite des *trans*-Isomers. Der Übergang von Verbindung **23** zu Verbindung **24** besteht in einer Substitution der Siliciumatome in den organischen Resten R gegen Kohlenstoffatome, woraus eine geringfügige Erhöhung der Elektronendichte an den Zinnatomen durch das Wegfallen des α-Effektes der Siliciumatome folgt. Dies wird in der Änderung der ^{119}Sn-NMR-Signale zum höheren Feld deutlich.
- **Abhängigkeit des *cis*/*trans*-Verhältnisses vom Lösungsmittel**
  Bei Raumtemperatur liegt das Verhältnis für beide Verbindungen **23** und **24** in $CDCl_3$ um 5% mehr auf der Seite des *trans*-Isomers als in Toluol-D_8.
- **Abhängigkeit des *cis*/*trans*-Verhältnisses von der Temperatur**
  Bei einer Verringerung der Temperatur um ca. 100°C in Toluol-D_8 liegt das Verhältnis für beide Verbindungen **23** und **24** um 10% mehr auf der Seite des *trans*-Isomers. Bei einer Erniedrigung der Temperatur wird der Lösung Energie entzogen, die vor allem in Form von Schwingungsenergie vorlag. Das System wird dem Zustand im Festkörper ähnlicher. Diese Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit verifizieren auch die Zuordnung der ^{119}Sn-NMR-Signale zu den

Isomeren. Für Verbindung **23** wurden weiterhin Hochtemperatur-Untersuchungen bei 80°C in Toluol-D_8 sowie in Tetrachlorethan-D_2 durchgeführt, die beide ein Isomerenverhältnis von 50:50 zeigen.

Verbindung **23** ist ebenfalls durch eine langsame Hydrolysereaktion von Verbindung **21a** in einem Dichlormethan/Wasser-Gemisch innerhalb von 14 Tagen in einer Ausbeute von 85% zugänglich (Gl. 19).

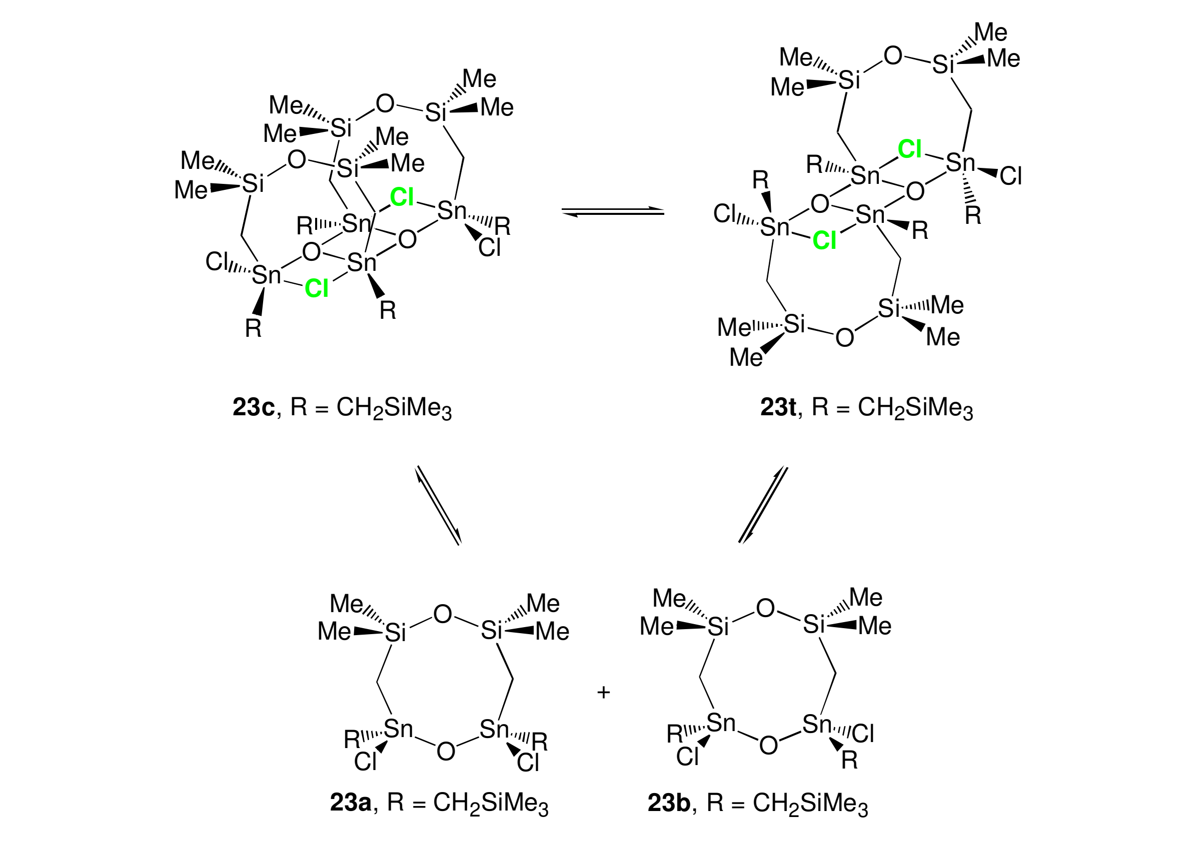


(19)

Die einzige Verunreinigung des Produktes ist die Ausgangsverbindung **21a**, die durch Auswaschen mit *n*-Hexan abgetrennt werden kann. Die Reaktion ist selektiv bezüglich der Produktbildung, d. h. eine längere Reaktionszeit sollte eine quantitative Produktbildung bewirken. Diese Reaktion ist ein seltenes Beispiel für die Hydrolyse einer Diorganozinndichlor-Verbindung ausgehend von neutralen Bedingungen. Diorganozinndichlor-Verbindungen sind üblicherweise hydrolysestabil im neutralen wässrigen Medium.[153] Eine solche Hydrolysestabilität wird ebenfalls für Verbindung **22** sowie für die in *Kapitel 1.2* beschriebenen Verbindungen **8a** und **9** beobachtet. Der Grund für die Reaktivität von Verbindung **21a** gegenüber Wasser ist bisher unklar. Diese Beobachtung ist interessant im Zusammenhang mit dem katalytischen Potential von Tetraorganodistannoxanen. Durch Kontakt von Verbindung

21a mit Wasser erfolgt die Reaktion zur potentiell katalytisch aktiven Verbindung **23**, weshalb dieses System als potentieller "latenter Katalysator"[154,155] bezeichnet werden kann.

Für die *cis*- und *trans*-Isomere der in diesem Kapitel beschriebenen Tetraorganodistannoxane liegt in Lösung ein Gleichgewicht vor, das hinsichtlich der dirigierenden Parameter oben ausführlich beschrieben wurde. Es ist weiterhin von Interesse, die Dynamik und den Mechanismus dieses Gleichgewichtes näher zu beschreiben. Untersuchungen hierzu wurden anhand von Verbindung **23** durchgeführt. Im ESMS-Spektrum (negativer Modus, Acetonitril) von Verbindung **23** findet man Massencluster (695.1 [½M+Cl]$^-$, 713.1 [½M+H_2O+Cl]$^-$, 731.1 [½M+H+2Cl]$^-$, 749.1 [½M-O+3Cl]$^-$, 767.1 [½M+2H+3Cl]$^-$), die auf die Existenz von monomeren Tetraorganodistannoxanen **23a** und/oder **23b** in Lösung hinweisen (Schema 8).



Schema 8 Gleichgewicht der *cis*- und *trans*-Konfigurationen in Lösung, Postulierung einer freien monomeren Spezies in Lösung.

Auch für die monomeren Spezies von Verbindung **23** ist die Bildung von zwei Konfigurationsisomeren **23a** und **23b** möglich. Ein weiterer Hinweis für die Existenz von Monomeren wird durch eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung von Verbindung **23** bei 59°C in Chloroform erhalten (berechnet für **23**: M = 1318 $g \cdot mol^{-1}$, gefunden in $CHCl_3$: M = 756 $g \cdot mol^{-1}$). Es konnte keine monomere Spezies **23a** bzw. **23b** direkt NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Bei ^{119}Sn-Hochtemperatur-NMR-Untersuchungen in Tetrachlorethan-D_2 bei 120°C waren allerdings auch keine Signale der dimeren Spezies **23c** und **23t** mehr sichtbar, was auf einen schnellen Austausch innerhalb der ^{119}Sn-NMR-Zeitskala bei dieser Temperatur schließen läßt.

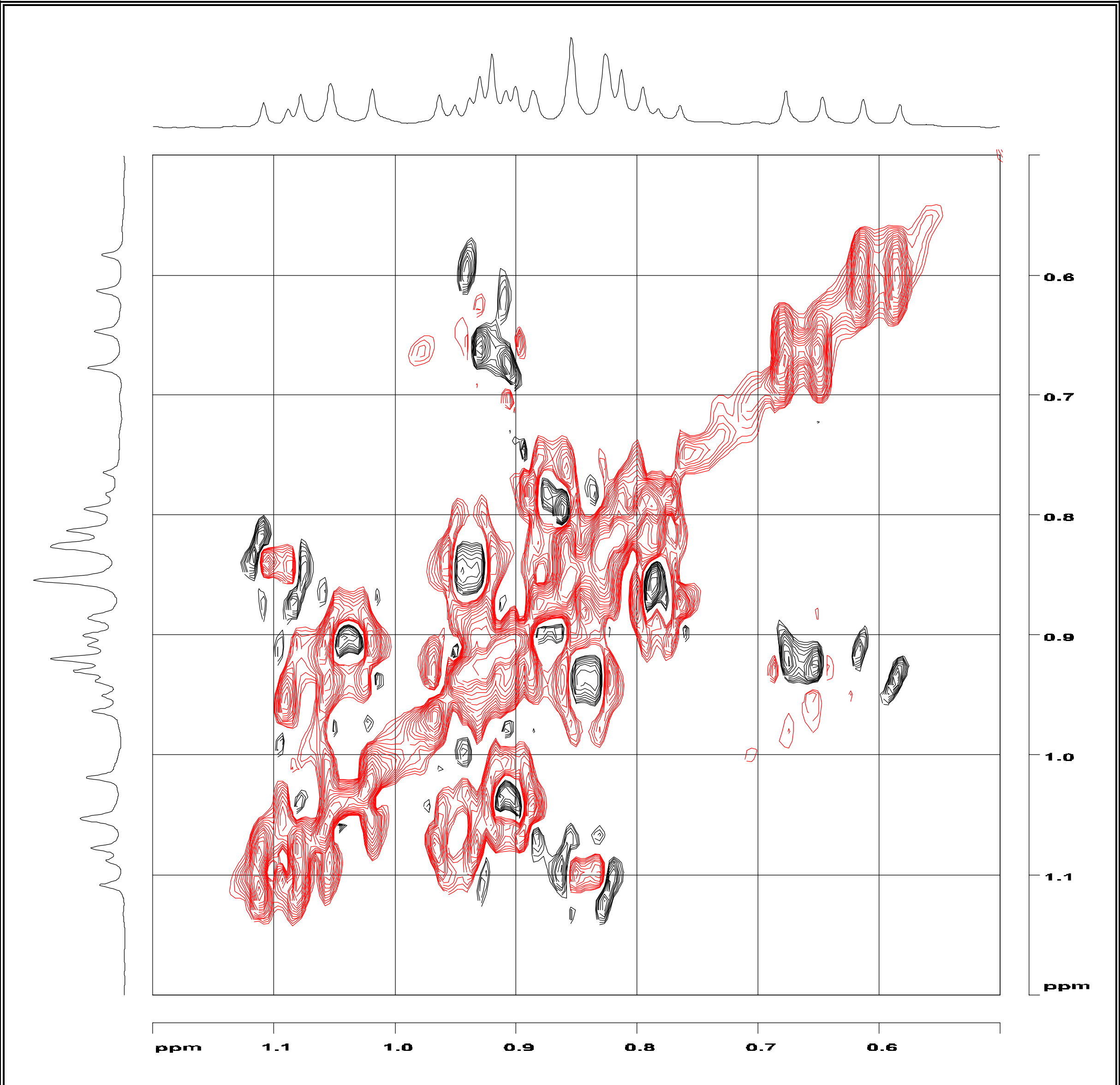
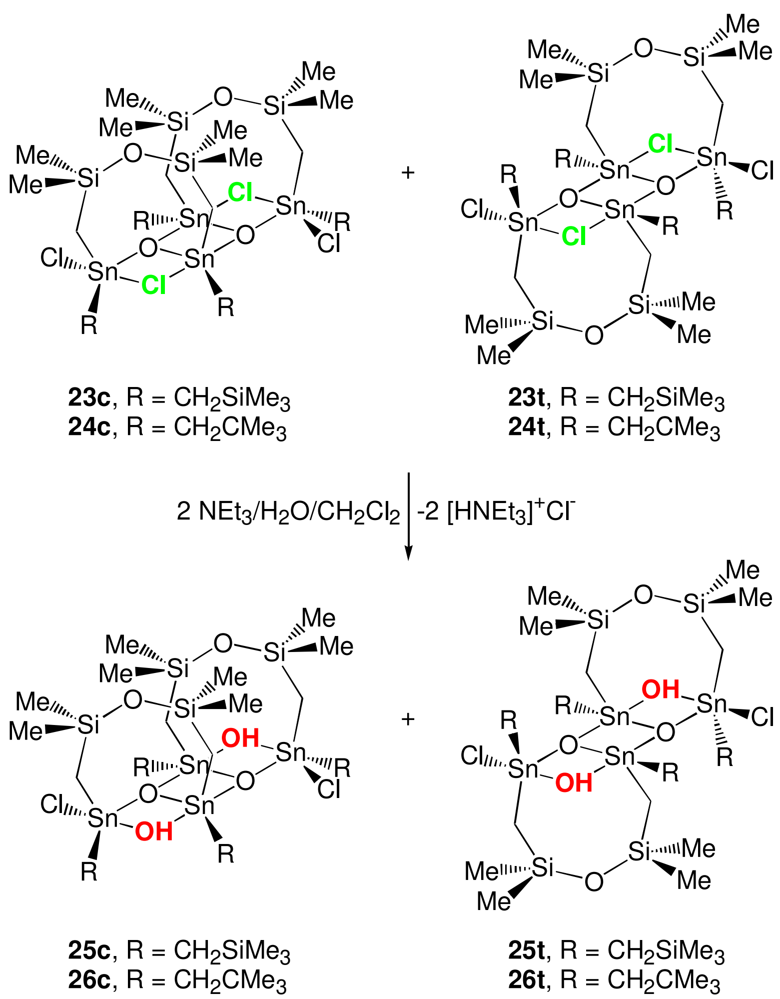


Abb. 11 ^{1}H,^{1}H-ROESY-NMR-Spektrum von Verbindung **23**.

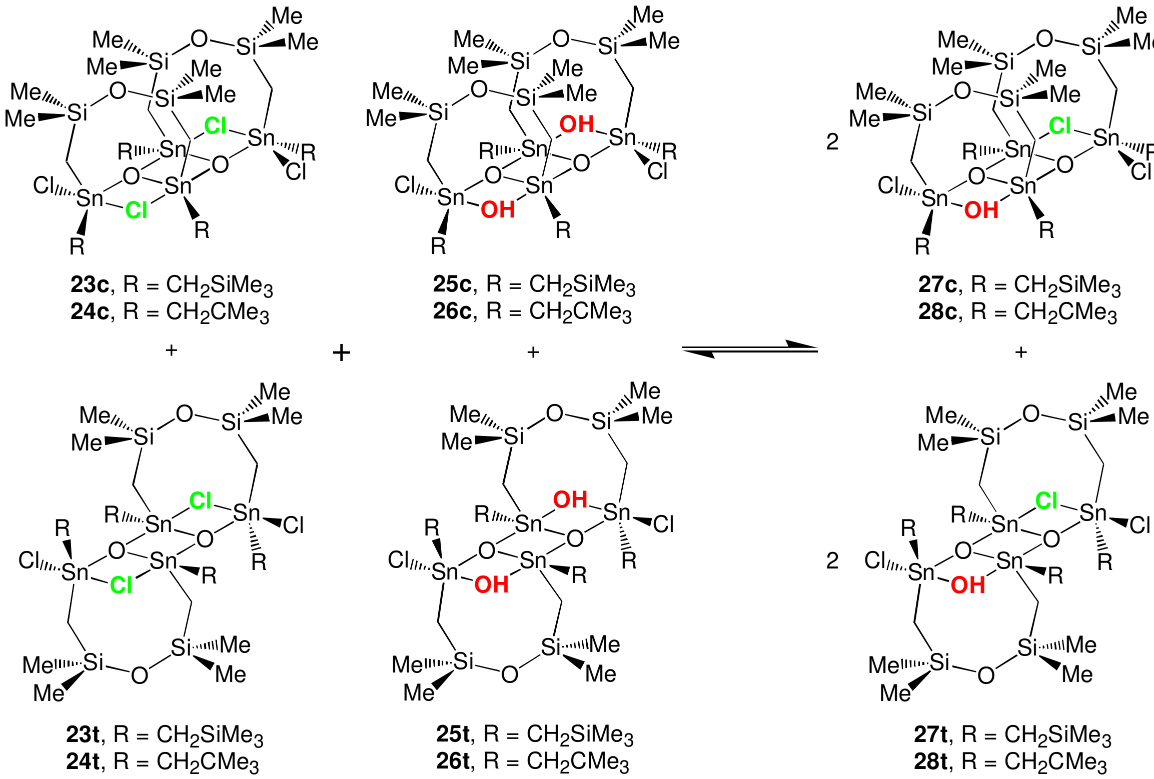
Die Dynamik des Gleichgewichtes der beiden Isomere **23c** und **23t** kann durch ein ^{1}H,^{1}H-ROESY-NMR-Spektrum direkt sichtbar gemacht werden (Abb. 11). Beim ROESY- oder auch "Camelspin"-Experiment können durch die Beobachtung von Crosspeaks Verbindungen erkannt werden, die innerhalb der Mischzeit ("spin lock time") im Gleichgewicht miteinander stehen.[156-160] Die in Abb. 11 rot dargestellten Crosspeaks sind Austauschpeaks mit negativer Phase. Die schwarz dargestellten Crosspeaks sind NOE-Peaks mit positiver Phase. Für die Aufnahme des ROESY-Spektrums von Verbindung **23** wurde der Bereich von δ 0.5 bis 1.2 ppm ausgewählt, der alle CH_2-Gruppen der beiden Moleküle einschließt. Die Mischzeit betrug 300 ms. Auch wenn keine genaue Zuordnung aller Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum zu CH_2-Gruppen möglich ist, kann durch das Auftreten der rot eingefärbten, negativen Crosspeaks eindeutig ein dynamisches Gleichgewicht der Verbindungen **23c** und **23t** innerhalb der Mischzeit belegt werden.



(20)

Die Verbindungen **23** und **24** sind durch kontrollierte basische Hydrolyse mit Triethylamin/Wasser-Gemischen in Ausbeuten von 94 bzw 84% in die dihydroxyverbrückten Tetraorganodistannoxane **25** und **26** überführbar (Gl. 20). Alle in diesem Kapitel dargestellten Tetraorganodistannoxane sind farblose, kristalline Feststoffe mit guter Löslichkeit in Aceton, Diethylether und chlorierten Lösungsmitteln sowie mäßiger Löslichkeit in Toluol und *n*-Hexan. Von Verbindung **25** wurde ebenfalls eine Einkristallröntgenstruktur erhalten, die zusammen mit den Verbindungen **23t** und **24t** in *Kapitel 1.3.4* diskutiert wird. Auch für Verbindung **25** wurde im Festkörper eine *trans*-Konfiguration der Verbrückungen gefunden. Die Verbindungen **25** und **26** liegen in Lösung ebenfalls in einem Gemisch verbrückter Dimere mit *cis*- und *trans*-Konfiguration der Verbrückungen vor (berechnet für **25**: M = 1281 $g{\cdot}mol^{-1}$, gefunden in CH_2Cl_2: M = 1260 $g{\cdot}mol^{-1}$). Die *cis*-/*trans*-Isomerenverteilung beträgt bei Raumtemperatur in $CDCl_3$ 35:65 für Verbindung **25** und 30:70 für Verbindung **26**.

Durch Mischexperimente der dichlorverbrückten Tetraorganodistannoxane **23** bzw. **24** und der dihydroxyverbrückten Tetraorganodistannoxane **25** bzw. **26** können die gemischten Tetraorganodistannoxane **27** und **28** mit asymmetrischer Substitution der Distannoxanebene *in situ* dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Verbindungen **27** und **28** sind kinetisch labiler als das in *Kapitel 1.2.4* beschriebene asymmetrische Tetraorganodistannoxan **12** mit acetylenhaltiger Verbrückung und somit nicht isolierbar. Die kinetische Labilität ist ähnlich der Labilität, die von GROSS für unverbrückte dimere Tetraorganodistannoxane berichtet wurde.[42] Die Mischexperimente zeigen, daß die Verbindungen **27** und **28** im statistischen Verhältnis gebildet werden. Die ^{119}Sn-NMR-Spektren der beiden Mischexperimente mit Zuordnungen der Signale sind in den Abbildungen 12 und 13 dargestellt. Die *cis*-/*trans*-Isomerenverteilung beträgt bei Raumtemperatur in Toluol-D_8 40:60 für Verbindung **27** und in $CDCl_3$ 35:65 für Verbindung **28**. Alle Isomerenverteilungen der Verbindungen **23** - **28** bei Raumtemperatur in Lösung sind noch einmal in Tabelle 11 zusammengefaßt.



(21)

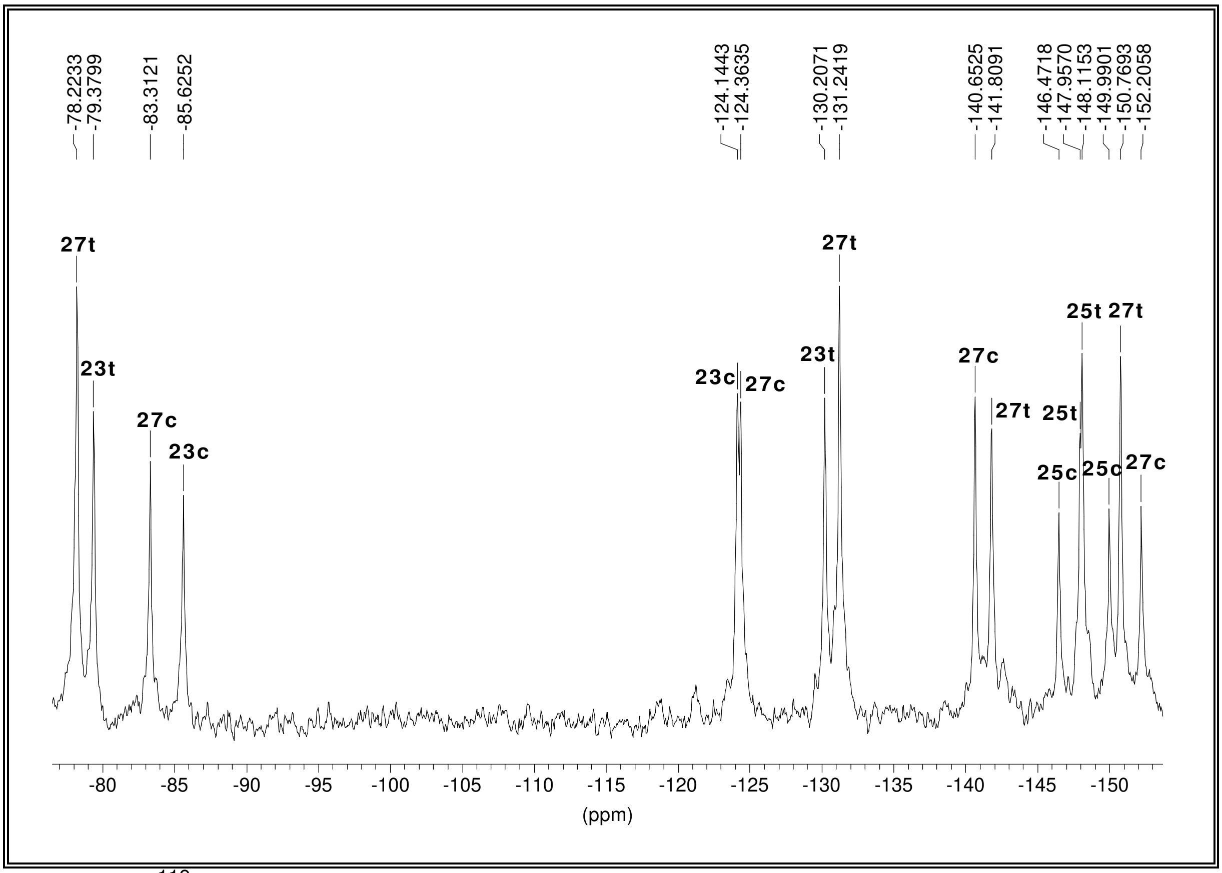


Abb. 12 ^{119}Sn-NMR-Spektrum der Reaktion von **23** und **25** (Toluol-D_8).

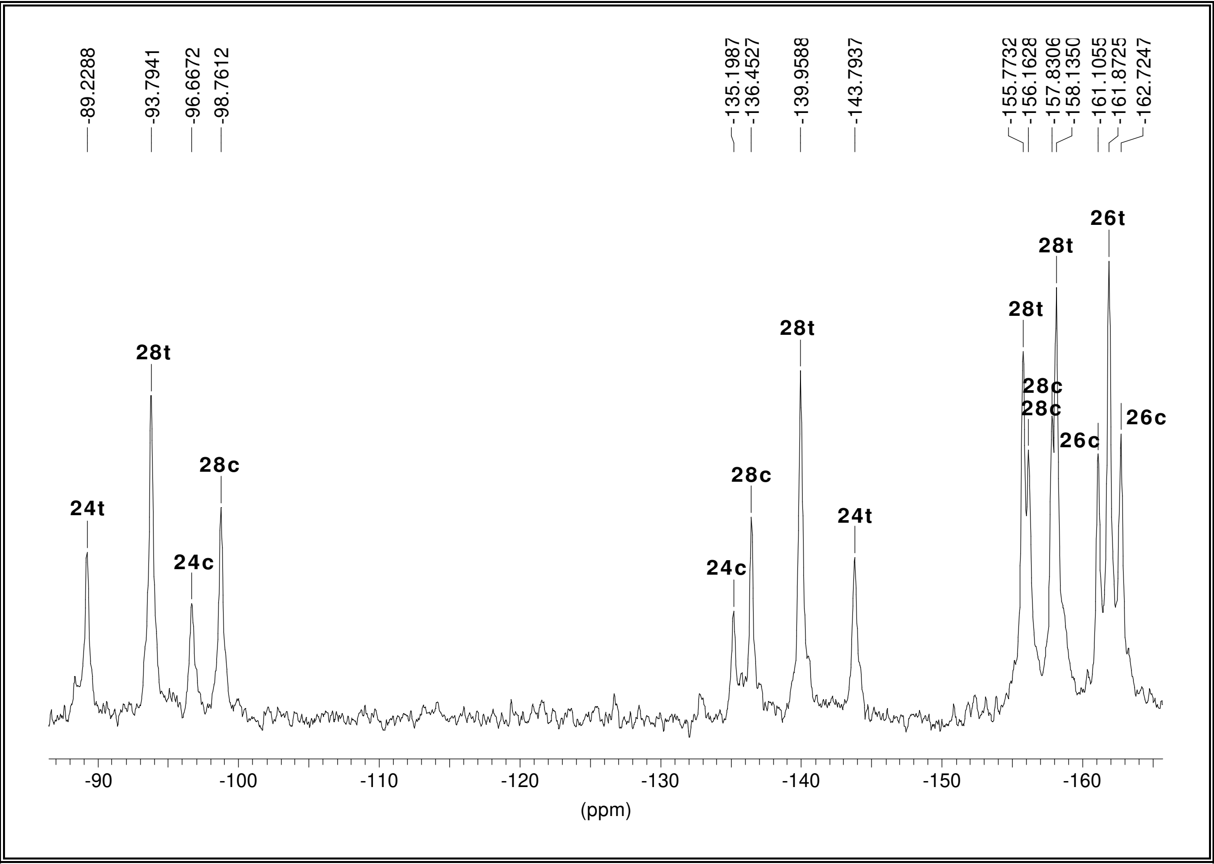


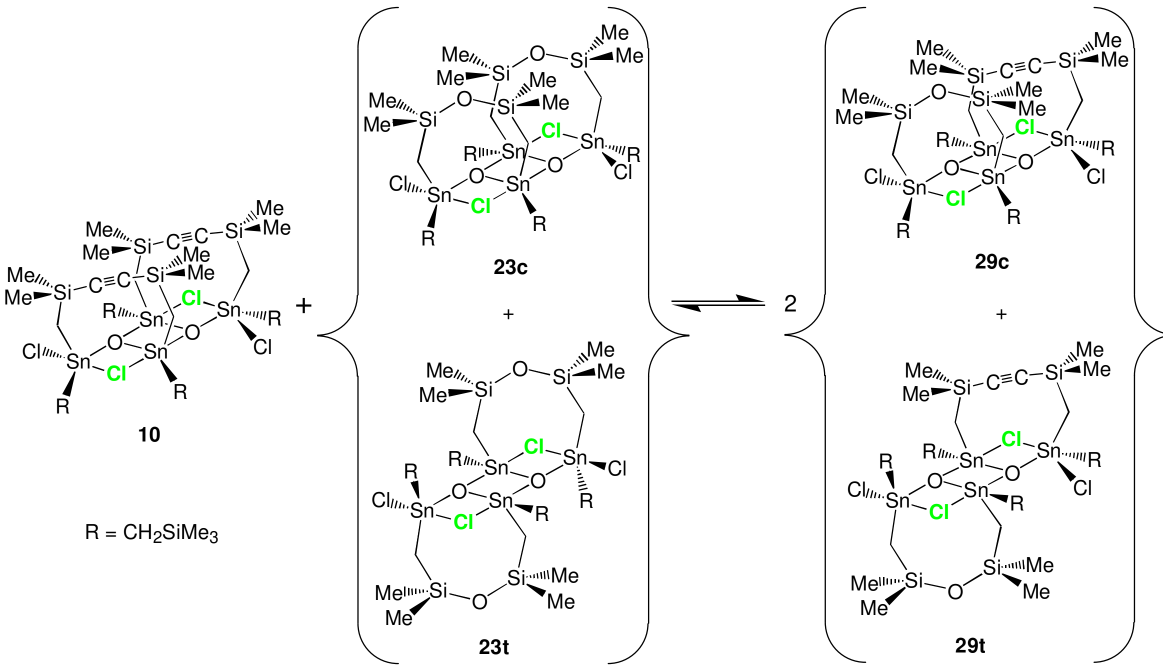
Abb. 13 ^{119}Sn-NMR-Spektrum der Reaktion von **24** und **26** ($CDCl_3$).

In Tabelle 11 ist noch einmal die Isomerenverteilung der in diesem Kapitel dargestellten Tetraorganodistannoxane **23** - **28** bei Raumtemperatur in $CDCl_3$ (bzw. in Toluol-D_8 für **27**) zusammengefaßt. Man erkennt, daß mit zunehmender Hydroxy-verbrückung der Distannoxane der Anteil des *trans*-Isomers in Lösung zunimmt.

Tabelle 11 Isomerenverteilung der Tetraorganodistannoxane *cis,trans*-{[R(Cl)SnCH$_2$(Me$_2$)SiOSi(Me$_2$)CH$_2$Sn(X)R]O}$_2$ (**23** - **28**) in $CDCl_3$ bei 22°C (für **27** in Toluol-D_8).

Verbindung	***cis*-Isomer c**	***trans*-Isomer t**
23, X = **Cl**/**Cl**, R = CH$_2$**Si**Me$_3$	50%	50%
24, X = **Cl**/**Cl**, R = CH$_2$**C**Me$_3$	40%	60%
27, X = **Cl**/**OH**, R = CH$_2$**Si**Me$_3$	40%	60%
28, X = **Cl**/**OH**, R = CH$_2$**C**Me$_3$	35%	65%
25, X = **OH**/**OH**, R = CH$_2$**Si**Me$_3$	35%	65%
26, X = **OH**/**OH**, R = CH$_2$**C**Me$_3$	30%	70%

Zusätzlich wird ein Mischexperiment von Verbindung **10** mit acetylenhaltiger Verbrückung und R = CH_2SiMe_3 sowie Verbindung **23** mit disiloxanhaltiger Verbrückung und R = CH_2SiMe_3 in $CDCl_3$ durchgeführt (Gl. 22). Man erkennt im ^{119}Sn-NMR-Spektrum der Reaktion (Abb. 14) acht Signalen für Verbindung **29** mit gemischten Verbrückungen, was auf die Bildung von *cis*- und *trans*-Isomeren schließen läßt. Das *cis*-/*trans*-Isomerenverhältnis beträgt bei Raumtemperatur in $CDCl_3$ 40:60 für die Annahme, daß das *trans*-Isomer **29t** die dominierende Spezies in Lösung ist. Verbindung **29** wird im statistischen Verhältnis gebildet.



(22)

Dieses Experiment zeigt, daß die Kombination der monomeren Einheit von Verbindung **10** mit einem anderen monomeren verbrückten Tetraorganodistannoxan möglich ist, und daß in diesem Fall keine ausschließliche Bildung einer dimeren Struktur mit *cis*-Konfiguration der Verbrückungen auftritt.

Als Verunreinigung bei diesem Experiment ist die asymmetrische Verbindung **12** mit acetylenhaltigen Verbrückungen mit δ -149.1, -145.3, -128.3 und -89.1 ppm (Gesamtintegral 8%) zu beobachten. Verbindung **12** wird wahrscheinlich durch Hydrolyse von Verbindung **10** mit im $CDCl_3$ anwesenden Wasser gebildet. Es fällt auf, daß keine Signale für eine Reaktion von Verbindung **12** entweder mit Verbindung **10** oder mit Verbindung **23** zu beobachten sind, die bei einem statistischen

Reaktionsverlauf das gleiche integrale Verhältnis besitzen würden. Diese Beobachtung belegt erneut die schon in Kapitel 1.2.4 dokumentierte höhere Stabilität von Verbindung **12** im Vergleich zu Verbindung **10**.

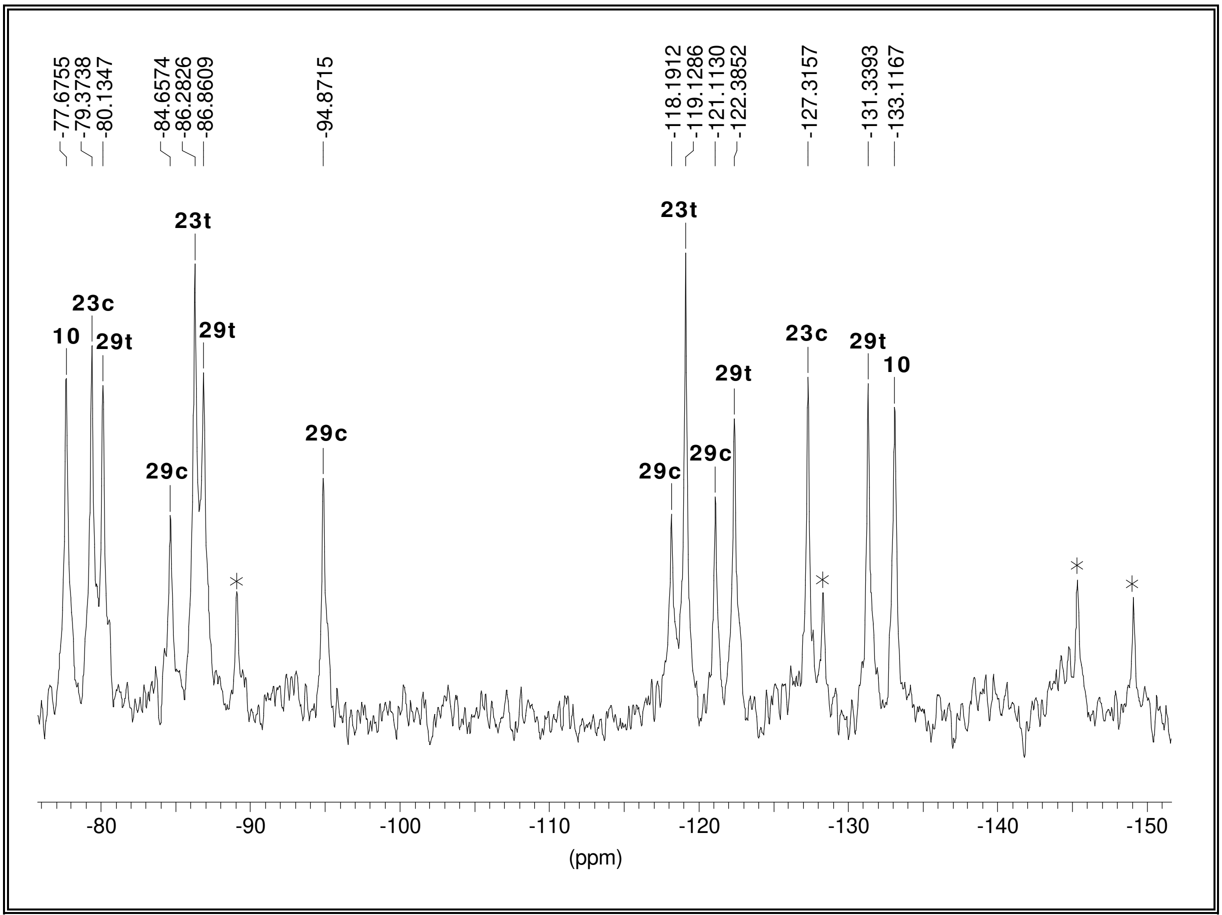


Abb. 14 ^{119}Sn-NMR-Spektrum der Reaktion von **10** und **23** ($CDCl_3$).

1.3.4 Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen von *trans*-{[Me_3SiCH_2-Sn(Cl)$CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2$Sn(Cl)$CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (23t), *trans*-{[Me_3CCH_2Sn(Cl)$CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2$Sn(Cl)-$CH_2CMe_3$]O}$_2$ (24t) und *trans*-{[Me_3SiCH_2Sn(Cl)$CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2$Sn(OH)-$CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (25t)

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **23t** erhält man durch langsames Verdampfen des Diethylethers aus einer Diethylether/*n*-Hexan-Lösung (1:1) dieser Verbindung bei Raumtemperatur. Geeignete

Einkristalle der Verbindungen **24t** und **25t** erhält man jeweils durch Kristallisation aus Dichlormethan bei 5°C. Verbindung **23t** kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül in der Elementarzelle. Verbindung **24t** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Verbindung **25t** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe *C*2/*c* mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **23t**, **24t** und **25t** sind in den Abbildungen 15, 16 und 17 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel sowie Auslenkungen von Atomen aus der Distannoxan-Leiterebene für die drei Verbindungen sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

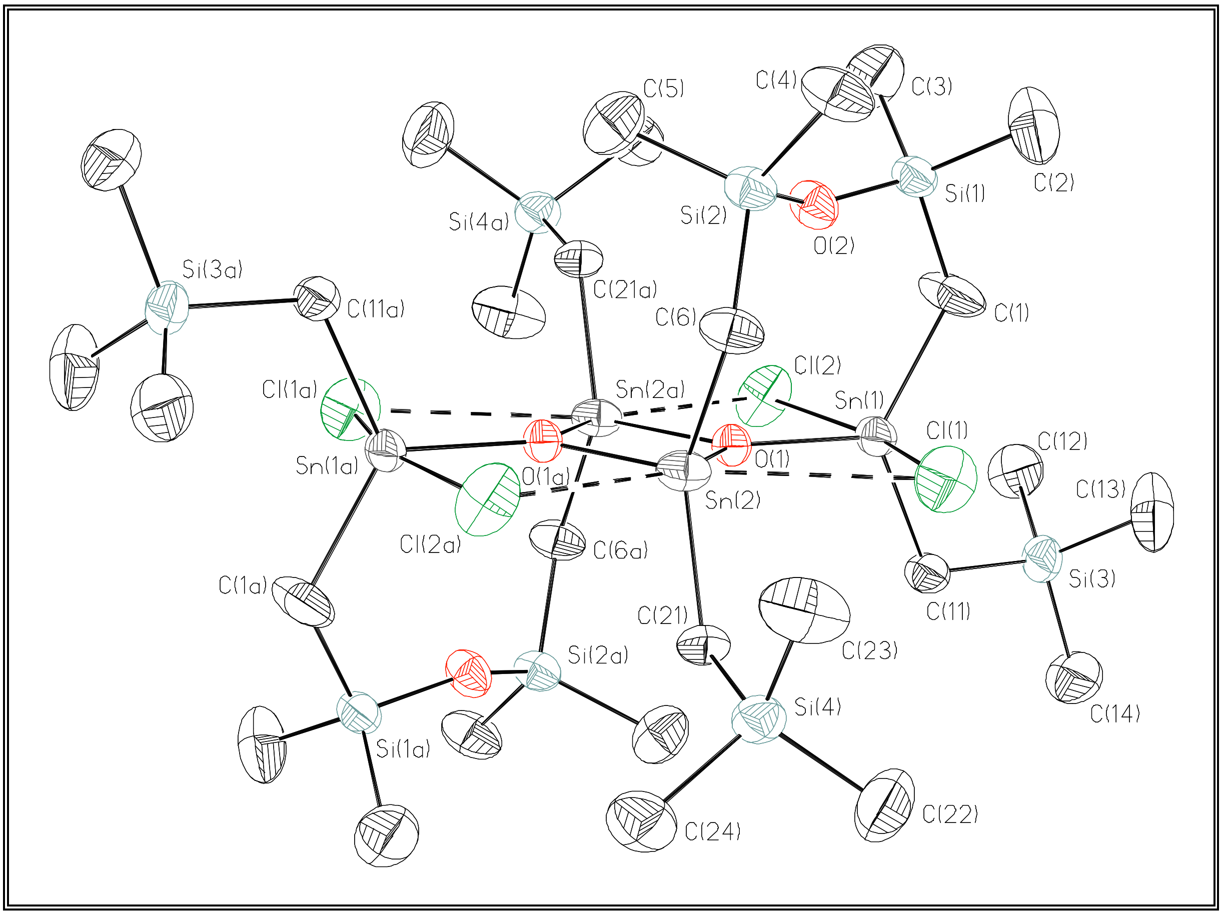


Abb. 15 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **23t**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x+1, y, -z+1).

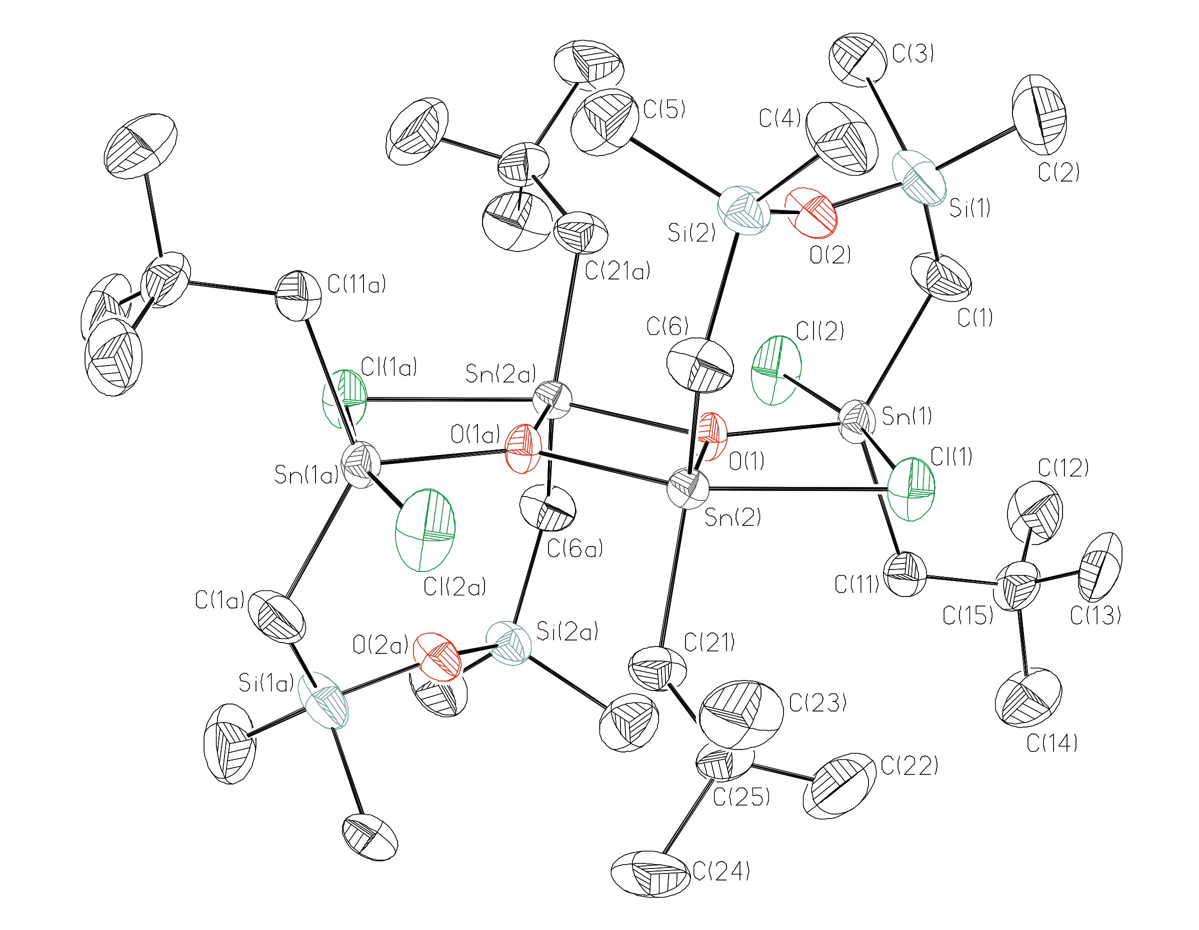


Abb. 16 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **24t**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x, -y, -z+1).

Tabelle 12 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°], Torsionswinkel [°] und Auslenkungen aus der Distannoxan-Leiterebene [Å] von **23t**, **24t** und **25t**.

Bindungslängen [Å]	**23t**, X = Cl(1)	**24t**, X = Cl(1)	**25t**, X = O(3)
Sn(1)-X	2.519(1)	2.770(1)	2.205(4)
Sn(1)-Cl(2)	2.633(1)	2.453(1)	2.475(2)
Sn(1)-O(1)	2.013(2)	2.025(3)	2.016(3)
Sn(2)-X	3.199(2)	2.607(1)	2.181(4)
Sn(2)-Cl(2a)	2.907(1)	3.646(2)	3.747(2)
Sn(2)-O(1)	2.099(2)	2.043(3)	2.050(3)
Sn(2)-O(1a)	2.069(3)	2.157(2)	2.132(3)

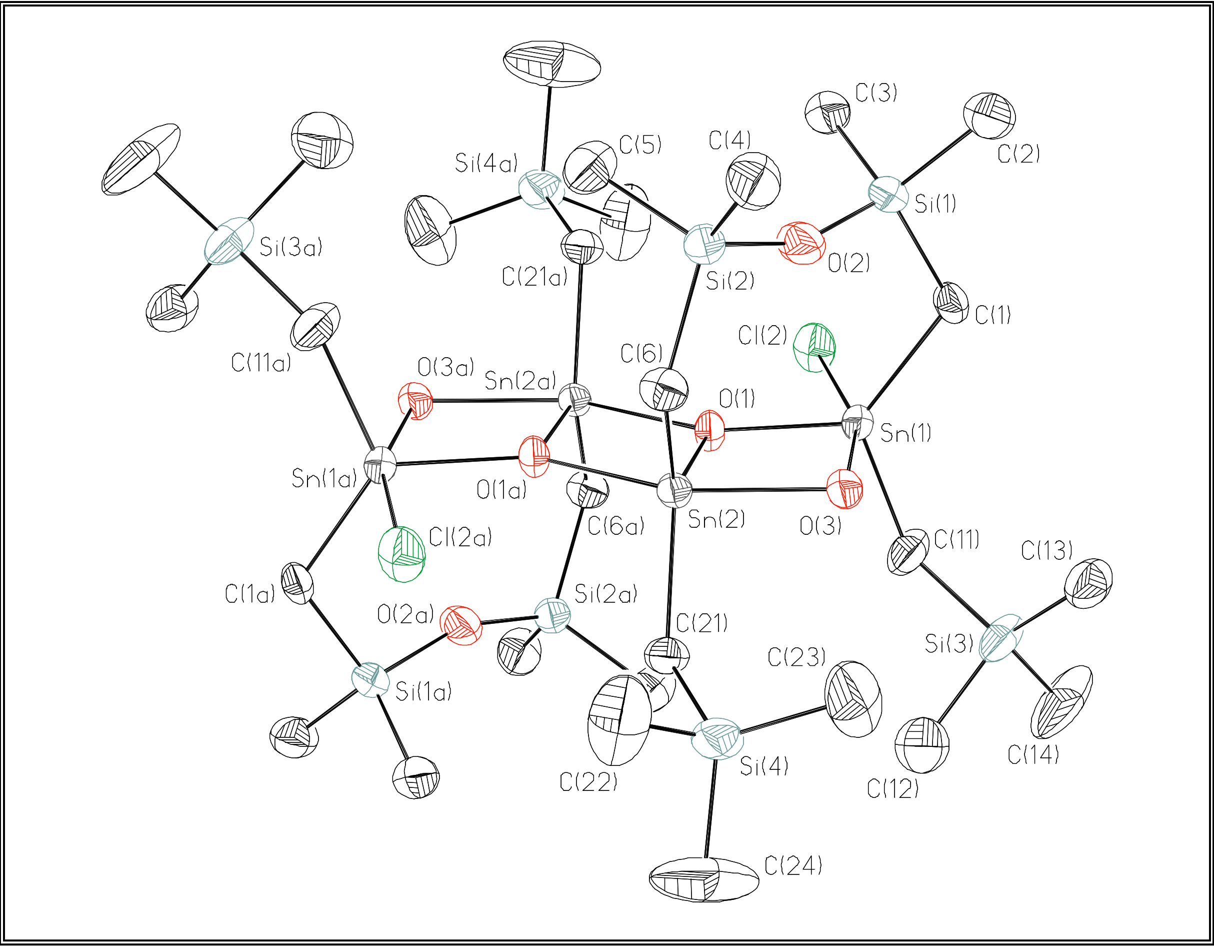


Abb. 17 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **25t**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x+1/2, -y+3/2, -z).

Tabelle 12 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°], Torsionswinkel [°] und Auslenkungen aus der Distannoxan-Leiterebene [Å] von **23t**, **24t** und **25t** (**Fortsetzung**).

Bindungswinkel [°]	**23t**, X = Cl(1)	**24t**, X = Cl(1)	**25t**, X = O(3)
C(1)-Sn(1)-C(11)	124.7(2)	132.3(2)	125.3(3)
C(1)-Sn(1)-X	95.0(2)	90.3(2)	91.1(2)
C(1)-Sn(1)-Cl(2)	92.0(2)	95.2(2)	96.7(2)
C(1)-Sn(1)-O(1)	120.4(2)	117.5(2)	122.6(2)
C(11)-Sn(1)-X	95.5(1)	87.3(1)	94.9(2)
C(11)-Sn(1)-Cl(2)	92.2(1)	97.1(2)	94.7(2)

Tabelle 12 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°], Torsionswinkel [°] und Auslenkungen aus der Distannoxan-Leiterebene [Å] von **23t**, **24t** und **25t** (**Fortsetzung**).

Bindungswinkel [°]	**23t**, X = Cl(1)	**24t**, X = Cl(1)	**25t**, X = O(3)
C(11)-Sn(1)-O(1)	114.6(1)	108.1(2)	111.2(2)
X-Sn(1)-Cl(2)	164.11(5)	167.62(5)	161.1(2)
X-Sn(1)-O(1)	84.74(8)	76.36(8)	74.1(2)
Cl(2)-Sn(1)-O(1)	79.41(8)	91.26(8)	87.3(1)
C(6)-Sn(2)-C(21)	133.8(2)	130.2(2)	123.6(2)
C(6)-Sn(2)-X	79.6(2)	88.6(2)	95.7(2)
C(6)-Sn(2)-Cl(2a)	86.2(1)	71.0(2)	75.5(2)
C(6)-Sn(2)-O(1)	110.0(1)	120.3(2)	121.0(2)
C(6)-Sn(2)-O(1a)	112.2(2)	100.3(2)	101.4(2)
C(21)-Sn(2)-X	82.2(1)	99.5(2)	93.2(2)
C(21)-Sn(2)-Cl(2a)	85.6(1)	75.0(2)	74.8(2)
C(21)-Sn(2)-O(1)	101.3(1)	109.5(2)	115.0(2)
C(21)-Sn(2)-O(1a)	108.3(1)	93.8(2)	100.3(2)
X-Sn(2)-Cl(2a)	145.81(4)	144.83(4)	156.5(1)
X-Sn(2)-O(1)	67.36(8)	80.03(8)	73.9(1)
X-Sn(2)-O(1a)	142.07(7)	153.43(8)	147.1(1)
Cl(2a)-Sn(2)-O(1)	146.70(8)	134.91(8)	129.41(9)
Cl(2a)-Sn(2)-O(1a)	72.12(7)	61.07(7)	56.29(9)
O(1)-Sn(2)-O(1a)	74.8(1)	73.8(1)	73.2(1)
Si(1)-O(2)-Si(2)	148.2(2)	147.9(2)	157.7(3)
Torsionswinkel [°]	**23t**, X = Cl(1)	**24t**, X = Cl(1)	**25t**, X = O(3)
X-Sn(1)-O(1)-Sn(2)	3.8(1)	-1.0(1)	0.7(2)
Cl(2)-Sn(1)-O(1)-Sn(2a)	-1.9(1)	-5.6(2)	-3.2(3)
Auslenkungen [Å]*	**23t**, X = Cl(1) X(a) = Cl(1a)	**24t**, X = Cl(1) X(a) = Cl(1a)	**25t**, X = O(3) X(a) = O(3a)
Sn(1)	0.002(1)	0.006(1)	-0.041(2)
Sn(2)	-0.020(1)	-0.068(1)	0.044(1)

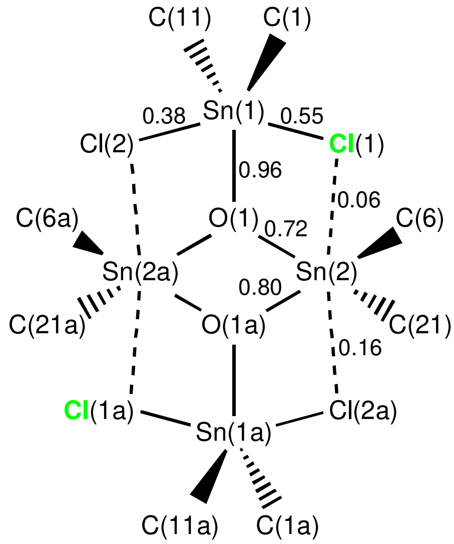
Tabelle 12 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°], Torsionswinkel [°] und Auslenkungen aus der Distannoxan-Leiterebene [Å] von **23t**, **24t** und **25t** (**Fortsetzung**).

Auslenkungen [Å]*	**23t**, X = Cl(1) X(a) = Cl(1a)	**24t**, X = Cl(1) X(a) = Cl(1a)	**25t**, X = O(3) X(a) = O(3a)
Sn(1a)	-0.002(1)	-0.006(1)	0.041(2)
Sn(2a)	0.020(1)	0.068(1)	-0.044(1)
X	-0.009(1)	0.031(1)	0.009(2)
Cl(2)	-0.021(1)	-0.011(1)	0.038(1)
X(a)	0.009(1)	-0.031(1)	-0.009(2)
Cl(2a)	0.021(1)	0.011(1)	-0.038(1)
O(1)	0.062(2)	-0.041(3)	-0.025(4)
O(1a)	-0.062(2)	0.041(3)	0.025(4)

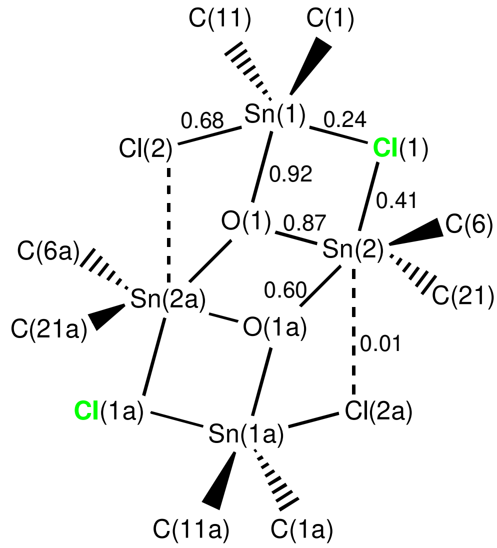
* Die ideal planaren Ebenen werden durch alle zur Leiterebene gehörenden Atome definiert und sind nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in den Kristallkoordinaten x, y, z berechnet.
Es ergibt sich für **23t**: - 3.560(4) x + 11.500(2) y + 5.567(4) z = 1.004(4),
für **24t**: - 11.969(1) x + 0.805(7) y + 4.410(4) z = 2.205(2),
und für **25t**: 12.789(10) x + 11.178(8) y - 4.054(12) z = 11.580(4).

Die Tetraorganodistannoxane **23t**, **24t** und **25t** besitzen die für diese Verbindungsklasse typische Leiterstruktur mit $Sn_4O_2X_4$-Strukturmotiven (X_4 = Cl_4 für **23t** und **24t**; X_4 = $(OH)_2Cl_2$ für **25t**) und zentralem Sn_2O_2-Vierring. Die Abbildungen 15 - 17 der drei Verbindungen zeigen, daß sich die Verbrückungen jeweils auf der gegenüberliegenden Seite der Distannoxan-Leiterebenen befinden. Wie schon in *Kapitel 1.3.3* beschrieben wurde, liegen die drei Verbindungen damit in der *trans*-Konfiguration vor. Alle drei Verbindungen besitzen ein kristallographisches Inversionszentrum. Die Molekülstruktur von Verbindung **23t** unterscheidet sich von den anderen beiden hier dargestellten Verbindungen. Neben den trigonal bipyramidal koordinierten exocyclischen Zinnatomen mit zwei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom in den äquatorialen Positionen sowie zwei Chloratomen in den axialen Positionen liegen die endocyclischen Zinnatome in einer [4+2]-Koordination vor. Neben den jeweils zwei gebundenen Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen liegen Wechselwirkungen Sn(2)···Cl(1) und Sn(2)···Cl(2a) von 3.199(2) bzw. 2.907(1) Å vor. Für die Verbindungen **24t** und **25t** besitzen alle Zinnatome eine verzerrt trigonal bipyramidale Koordinationsgeometrie mit zwei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom in den äquatorialen Positionen sowie je nach Substitutionsmuster einem Sauerstoffatom, Chloratomen bzw. einer Hydroxygruppe in den axialen Positionen. Die Koordinationszahlerhöhung bewirkt eine Verlängerung aller Sn-O-Bindungsabstände. Die kürzesten Sn-O-Bindungslängen werden für äquatoriale Positionen an exocyclischen Zinnatomen mit 2.013(2) (**23t**), 2.025(3) (**24t**) bzw. 2.016(3) (**25t**) Å für Sn(1)-O(1) gefunden. Im Vergleich zu den Verbindungen **24t** und **25t**, die innerhalb des zentralen Sn_2O_2-Ringes zwei kürzere Abstände mit 2.043(3) (**24t**) bzw. 2.050(3) (**25t**) Å für Sn(2)-O(1) und zwei längere Abstände mit 2.157(2) (**24t**) bzw. 2.132(3) (**25t**) Å für Sn(2)-O(1a) besitzen, werden diese Bindungsabstände für Verbindung **23t** durch die [4+2]-Koordination der endocyclischen Zinnatome symmetrischer mit 2.099(2) Å für Sn(2)-O(1) und 2.069(3) Å für Sn(2)-O(1a). Für die Verbindungen **24t** und **25t** sind die Chloratome Cl(2) und Cl(2a) nicht verbrückend mit Sn-Cl-Abständen von 3.646(2) (**24t**) und 3.747(2) (**25t**) Å. Die Beträge der Torsionswinkel, die die verbrückenden Chloratome Cl(1), Cl(1a) bzw. Hydroxygruppen O(3), O(3a) beinhalten, liegen im Bereich von 0.7(2)° bis 3.8(1)° und zeigen eine stark verringerte Verzerrung der Leiterebene von der idealen Planarität verglichen mit den größeren Torsionswinkeln, die in *Kapitel 1.2.5* für die Verbindungen **10**, **12**, **14** und **15** berichtet wurden. Diese geringere Verzerrung wird weiterhin durch die Auslenkung der zur Leiterebene gehörenden Atome aus einer berechneten, idealen Ebene dokumentiert. Es wird hier ein maximaler Wert für Sn(2) (**24t**) von 0.068(1) Å gefunden. Die geringeren Verzerrungen können mit den kleineren Ringspannungen in den jeweils zwei achtgliedrigen SnOSnCSiOSiC-Ringen begründet werden. Gegenüber den in *Kapitel 1.2.5* beschriebenen Verbindungen wurden die starren Acetylenfunktionen durch flexiblere Disiloxanfunktionen substituiert. Verbindung **25t** besitzt die kleinste Spannung in den achtgliedrigen Ringen, was durch den größeren Si-O-Si-Winkel von 157.7(3)° gegenüber analogen Winkeln von 148.2(2)° (**23t**) und 147.9(2)° (**24t**) dokumentiert wird.

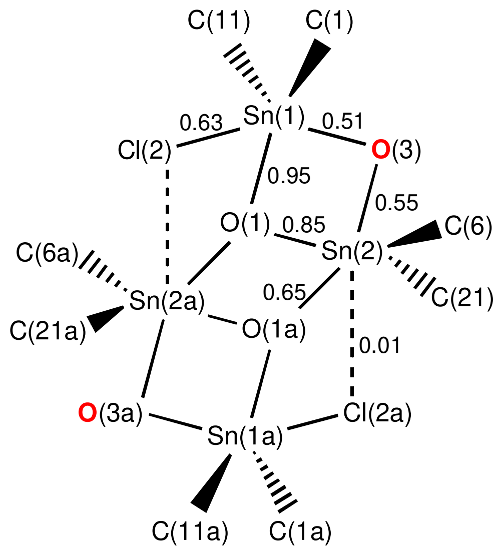
Um die drei unterschiedlich substituierten Tetraorganodistannoxane qualitativ miteinander vergleichen zu können, werden die Bindungslängen in den Leiterschichten in Bindungsordnungen nach Pauling umgerechnet. Dieses Verfahren wurde bereits in *Kapitel 1.2.5* erläutert. Ausgewählte Bindungsordnungen für die Verbindungen **23t**, **24t** und **25t** sind in Abb. 18 zusammengefaßt.



23t, R = CH_2SiMe_3



24t, R = CH_2CMe_3



25t, R = CH_2SiMe_3

Abb. 18 Ausgewählte Bindungsordnungen der Distannoxane **23t**, **24t**, und **25t**.

Die Summe der Bindungsordnungen sollte für alle Zinnatome den Wert vier annehmen. Für die beiden tetrachlorsubstituierten Verbindungen **23t** und **24t** werden Werte zwischen 3.74 (Sn(2), **23t**) und 3.89 (Sn(1), **23t**; Sn(2), **24t**) beobachtet, die leicht unterhalb des Idealwertes liegen. In diesen Verbindungen liegen Elektronenunterschußumgebungen der Zinnatome vor. Für die dihydroxysubstituierte Verbindung **25t** werden Werte von 4.06 für Sn(2) und 4.09 für Sn(1) ermittelt, die geringfügig oberhalb des Idealwertes liegen. In Verbindung **25t** liegt eine Elektronenüberschußumgebung der Zinnatome vor.

Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in Verbindung **23t** im Vergleich zu den Verbindungen **24t** und **25t** werden auch in der Darstellung der Bindungsordnungen dokumentiert. In **23t** ergeben sich für die endocyclischen Zinnatome Bindungsordnungen zu den Chloratomen von 0.06 und 0.16, die nur schwache Wechselwirkungen wiederspiegeln. Die Distannoxanebene kann hier besser als Sn_2O_2-Vierring mit sauerstoffkoordinierten C_2SnCl_2-Einheiten interpretiert werden und nicht als Leiterebene, da zwei der "Leiterholme" nahezu wegfallen. Diese Beobachtungen korrelieren auch mit den Ergebnissen der ^{119}Sn-MAS-NMR-Spektroskopie für die Verbindungen **23t** und **24t**. Für die exocyclischen Zinnatome wurden nahezu gleiche chemische Verschiebungen von δ -94 ppm für **23t** und δ -92 ppm für **24t** erhalten, wohingegen die chemischen Verschiebungen der endocyclischen Zinnatome mit δ -121 ppm für **23t** und δ -139 ppm für **24t** einen signifikanten Unterschied aufweisen und die Änderung der Koordination von der trigonalen Bipyramide in **24t** zur [4+2]-Koordination in **23t** dokumentieren. Der einzige konstitutionelle Unterschied zwischen den Verbindungen **23t** und **24t** besteht aus einer Substitution der Siliciumatome in den organischen Resten R gegen Kohlenstoffatome von **23** zu **24**.

Bei der Betrachtung der exocyclischen Zinnatome für **24t** und **25t** fällt auf, daß im Fall einer axialen Dichlorsubstitution die Bindungsordnung der nicht verbrückenden Chloratome wesentlich größer ist als die Bindungsordnung der verbrückenden Chloratome. Im Fall von verbrückenden Hydroxygruppen sind diese beiden Bindungsordnungen annähernd gleich. Aus dieser Beobachtung folgt eine zunehmende Stabilität bei einem Austausch der verbrückenden Chloratome gegen Hydroxygruppen, die auch schon für die Tetraorganodistannoxane mit acetylenhaltiger Verbrückung in *Kapitel 1.2.5* dokumentiert wurde.

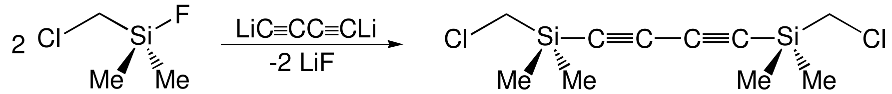
1.4 Untersuchungen zur Darstellung von Tetraorganodistannoxanen mit der Verbrückung $-CH_2Me_2SiC{\equiv}CC{\equiv}CSiMe_2CH_2-$

1.4.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die Synthese der Ausgangsverbindung $R(Cl_2)SnCH_2(Me_2)SiC{\equiv}CC{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl_2)R$ ($R = CH_2SiMe_3$) beschrieben, die gegenüber den in *Kapitel 1.2* beschriebenen Verbindungen eine um eine zusätzliche Acetylenfunktion verlängerte Verbrückung besitzt. Die Verbrückung beinhaltet hier eine starre Einheit $SiC{\equiv}CC{\equiv}CSi$ von sechs Atomen. Bei einer Umsetzung der Ausgangsverbindung mit *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ ist die Bildung eines dimeren verbrückten Tetraorganodistannoxans nicht möglich. Es soll untersucht werden, ob die Bildung eines Tetraorganodistannoxans mit Doppelleiterstruktur und verlängertem Abstand der Leiterschichten durch die Implementierung dieser Verbrückung "erzwungen" werden kann.

1.4.2 Synthese der Ausgangsverbindung

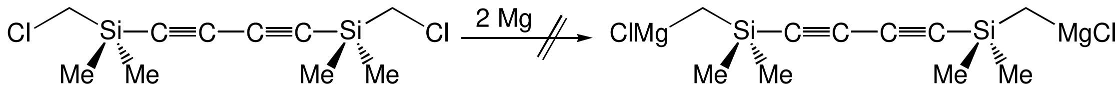
Die Synthese der Ausgangsverbindung **34** mit zentraler Butadiinfunktion erfolgt weitgehend analog zur Darstellung der Ausgangsverbindungen mit zentraler Acetylenfunktion *in Kapitel 1.2.2*. Der Aufbau des verbrückenden Fragmentes $-CH_2Me_2SiC{\equiv}CC{\equiv}CSiMe_2CH_2-$ erfolgt durch Umsetzung von Verbindung **1** mit $LiC{\equiv}CC{\equiv}CLi$ (Gl. 23), das aus Perchlorbutadien und *n*-Butyllithium zugänglich ist.[126,127] Nach Destillation liegt 1,4-Bis[(chlormethyl)dimethylsilyl]butadiin (**30**) als farbloser, niedrig schmelzender Feststoff in sehr guter Ausbeute von 91% vor.



(23)

1 **30**

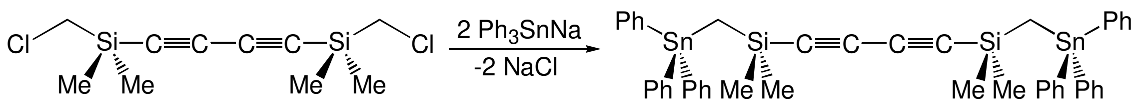
Die Umsetzung von Verbindung **30** mit Magnesium zur Bildung des korrespondierenden Di-Grignard-Reagenzes **30a** gelang nicht (Gl. 24), was durch Titration eines aliquoten, hydrolysierten Teils der Reaktionslösung mit verdünnter Salzsäure gezeigt werden konnte. Zur Aktivierung des Magnesiums wurden 1,2-Dibromethan sowie Ultraschall eingesetzt.



(24)

30 **30a**

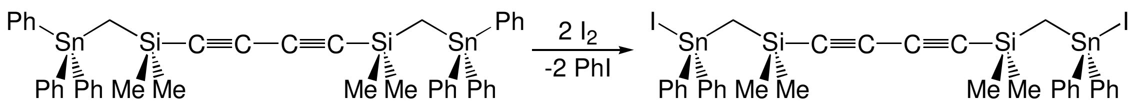
Stattdessen ist 1,4-Bis{dimethyl[(triphenylstannyl)methyl]silyl}butadiin (**31**) durch Umsetzung von Verbindung **30** mit zwei Moläquivalenten Triphenylnatriumstannid nach säulenchromatographischer Reinigung in sehr guter Ausbeute von 90% sowie einer Reinheit von 93% als gelbes Öl zugänglich (Gl. 25). Als Verunreinigung von 7% kann 1,3-Bis[(triphenylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**16**) NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Eine weitere Anreicherung von Verbindung **31** in diesem Stoffgemenge gelang nicht.



(25)

30 **31**

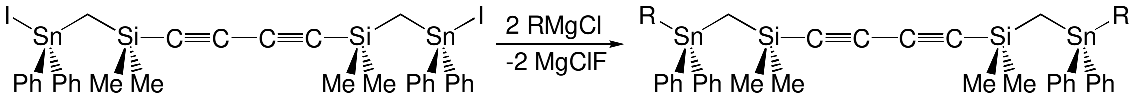
1,4-Bis{dimethyl[(diphenyliodstannyl)methyl]silyl}butadiin (**32**) ist durch Umsetzung von Verbindung **31** mit zwei Moläquivalenten Iod in quantitativer Ausbeute und einer Reinheit von 93% als braunes, lichtempfindliches Öl zugänglich (Gl. 26). Als Verunreinigung von 7% kann 1,3-Bis[(diphenyliodstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**17**) NMR-spektroskopisch identifiziert werden.



(26)

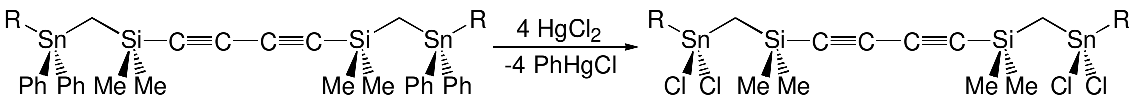
31 **32**

Verbindung **32** kann durch die Reaktion mit zwei Moläquivalenten Trimethylsilylmagnesiumchlorid nahezu quantitativ in die Verbindung **33** mit Tetraorganoumgebung der Zinnatome überführt werden (Gl. 27). Verbindung **33** ist ein braunes Öl mit einer Reinheit von 93%. Als Verunreinigung von 7% liegt Verbindung **19** vor.



32 **33**, R = CH_2SiMe_3 (27)

Verbindung **33** kann durch eine quantitative Substitution der Phenylgruppen gegen Chloratome mit vier Moläquivalenten Quecksilber(II)-chlorid zu der bis(dichlor)substituierten Dizinnverbindung **34** in einer Ausbeute von 56% umgesetzt werden (Gl. 28). Durch Kristallisation aus *n*-Hexan gelingt die Abtrennung von der analogen disiloxanverbrückten Verbindung **21**.



33, R = CH_2SiMe_3 **34**, R = CH_2SiMe_3 (28)

Verbindung **34** ist ein farbloser, niedrig schmelzender Feststoff, der keinen Komplex mit Wasser bildet wie die in *Kapitel 1.2.2* beschriebene acetylenverbrückte Verbindung **8** mit sehr ähnlicher chemischer Umgebung der Zinnatome. Dies konnte durch IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und DTA gezeigt werden.

In Tabelle 13 sind die ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Verschiebungen der Verbindungen **31**, **32**, **33** und **34** zusammengefaßt. Die ^{29}Si-NMR-Verschiebungen der an die zentrale Butadiineinheit gebundenen Siliciumatome liegen im Bereich von δ -13.7 bis -15.5 ppm und dokumentieren die geringere magnetische Anisotropie der Butadiinfunktion durch die Delokalisierung von π-Elektronendichte im Vergleich zur in *Kapitel 1.2.2* beschriebenen Acetylenfunktion. Die Siliciumatome liegen im Bereich niedriger Abschirmung.[134] Die ^{119}Sn-NMR-Verschiebungen liegen im Bereich bekannter Verbindungen mit ähnlichem Substitutionsmuster am Zinn.[108,135] Die $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$-Kopplungen nehmen bei der Einführung von elektronenziehenden Substituenten (Verbindung **34**) leicht zu.

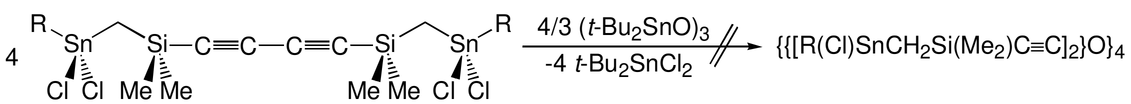
Tabelle 13 ^{29}Si-NMR- und ^{119}Sn-NMR-Daten der Verbindungen **31**, **32**, **33**, und **34** in $CDCl_3$ (Angabe von δ in ppm und J in Hz).

Verbindung	δ (^{29}Si)*	δ (^{119}Sn)	$^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$*
$[Ph_3SnCH_2Si(Me_2)]_2C_4$ (**31**)	-13.7	-94.0	19
$[I(Ph_2)SnCH_2Si(Me_2)]_2C_2$ (**32**)	-14.3	-70.8	22
$[Me_3SiCH_2Sn(Ph_2)CH_2Si(Me_2)]_2C_2$ (**33**)	-13.8 3.0	-52.5	19 24
$[Me_3SiCH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2C_2$ (**34**)	-15.5 2.9	133.6	28 42

* Für die Verbindungen **33** und **34** ist der erste Wert *Si*C≡C und der zweite Wert *Si*Me_3 zuzuordnen.

1.4.3 Umsetzung der Ausgangsverbindung mit *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$

Bei der Umsetzung von Verbindung **34** mit 1/3 Moläquivalenten *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ erhält man ein ^{119}Sn-NMR-Rohproduktspektrum, das neben dem Signal für nicht umgesetztes Edukt **34** bei δ 133.9 ppm (I = 16%) und dem Signal für bei der Reaktion entstandenes *t*-Bu_2SnCl_2 bei δ 53.8 ppm (I = 38%) sechs weitere Signale bei δ -164.8 (I = 6%), -156.5 (I = 3%), -149.4 (I = 7%), -137.1 (I = 7%), -76.8 (I = 11%) und -65.7 (I = 12%) ppm mit sehr großen Halbwertsbreiten im Bereich von 150 bis 600 Hz aufweist. Die Breite der Signale deutet auf die Bildung oligomerer bzw. polymerer Produkte hin. Die Bildung eines Tetraorganodistannoxans mit Doppelleiterstruktur **34a** nach Gl. 29 wird nicht beobachtet. Für Verbindung **34a** würden im ^{119}Sn-NMR-Spektrum zwei Signale gleicher Intensität im Bereich von -80 sowie -130 ppm mit $^2J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$-Kopplungen von ca. 60 und 110 Hz erwartet. Wie bereits oben beschrieben, findet keine quantitative Umsetzung der Ausgangsverbindung **34** statt. Für diesen Befund liegt bisher keine Erklärung vor.



(29)

34, R = CH_2SiMe_3 **34a**, R = CH_2SiMe_3

Das Rohproduktgemenge wird drei Tage in Toluol auf 80°C erwärmt, wobei eine klare bräunliche Lösung entsteht. Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum dieser Reaktion zeigt neben dem Signal für das Edukt **34** bei δ 131.8 ppm (I = 29%) und dem Signal für t-Bu_2SnCl_2 bei δ 53.8 ppm (I = 46%) neunzehn weitere Signale im Bereich von -145.2 bis -2.7 ppm mit Halbwertsbreiten bis zu 200 Hz. Die genauen chemischen Verschiebungen und integralen Verhältnisse sind im experimentellen Teil (*Kapitel 1.8*) aufgeführt. Durch die Temperaturerhöhung ist ein komplexeres Gemisch oligomerer bzw. polymerer Verbindungen entstanden. Die Bildung des Tetraorganodistannoxans **34a** konnte auch hier nicht nachgewiesen werden. Auffällig ist die Zunahme des Integrals für die Ausgangsverbindung **34**, die auf eine Eliminierung von **34** bei dieser Reaktion hindeutet. Für diesen Befund liegt bisher keine Erklärung vor. Das ^{29}Si-NMR-Spektrum dieser Reaktion zeigt, daß nur eine untergeordnete Bildung (I = 9%) von Produkten mit Disiloxanfunktion in der Verbrückung durch Reaktion der Silicium-Butadiin-Bindungen stattgefunden hat. Es gelang keine weitere Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte.

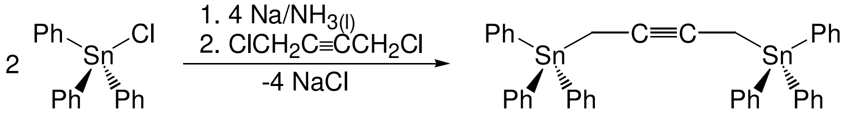
1.5 Untersuchungen zur Darstellung von Tetraorganodistannoxanen mit der Verbrückung -$CH_2C{\equiv}CCH_2$-

1.5.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur Darstellung der Verbindung $R(Cl_2)SnCH_2C{\equiv}CCH_2Sn(Cl_2)R$ ($R = CH_2SiMe_3$) beschrieben, die im Vergleich zu den in den *Kapiteln 1.2 - 1.4* beschriebenen Verbindungen einen geringeren sterischen Anspruch der Verbrückung aufgrund der fehlenden Dimethylsilylgruppen besitzt. Es soll prinzipiell der Einfluß einer Acetylenfunktion auf die Produktbildung unabhängig von der Anwesenheit von Dimethylsilylgruppen untersucht werden. Die Umsetzung mit *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ sollte zur Bildung eines Tetraorganodistannoxans mit Doppelleiterstruktur führen.

1.5.2 Syntheseuntersuchungen

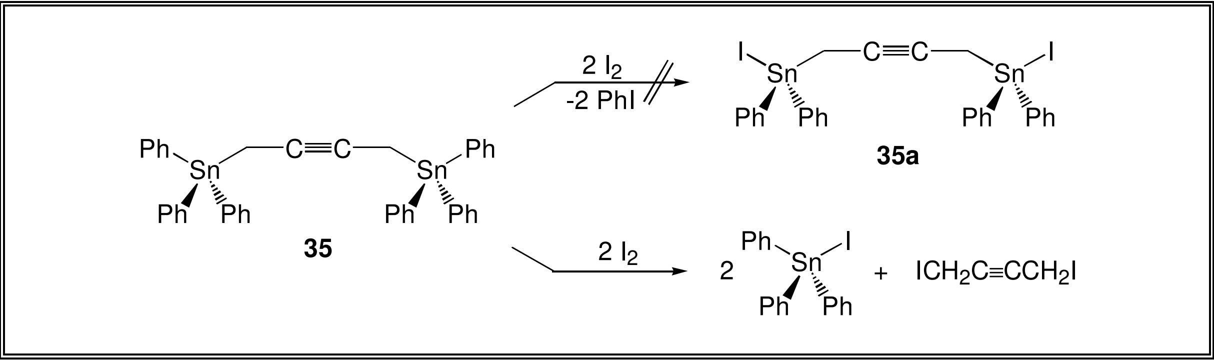
1,4-Bis(triphenylstannyl)-2-butin (**35**) ist durch die Reaktion von zwei Moläquivalenten Triphenylnatriumstannid mit 1,4-Dichlor-2-butin in flüssigem Ammoniak zugänglich (Gl. 30). Nach Kristallisation aus Diethylether/Ethanol und Abtrennung von bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehendem Hexaphenyldistannan erhält man Verbindung **35** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 21%. Die Einkristallröntgenstruktur von **35** wird in *Kapitel 1.5.3* beschrieben.



35

(30)

Bei der Umsetzung von Verbindung **35** mit zwei Moläquivalenten Iod sowohl bei 0°C als auch bei -25°C erhält man Triphenylzinniodid in quantitativer Ausbeute (Schema 9). Die Bildung der Zielverbindung **35a** wird nicht beobachtet.



Schema 9 Umsetzung von 1,4-Bis(triphenylstannyl)-2-butin (**35**) mit Iod.

Es findet eine quantitative Spaltung der Sn-CH_2-Bindung statt. Das Ergebnis dieser Reaktion zeigt, daß die Reaktivität der Sn-CH_2-Bindung für eine elektrophile Spaltung mindestens um den Faktor 100 größer ist als die Reaktivität der Sn-Ph-Bindung, da der Integrationsfehler bei der ^{1}H-NMR-Spektroskopie zu ungefähr einem Prozent angenommen wird.[134] Die höhere Spaltungstendenz der Sn-CH_2-Bindung kann durch die hohe π-Elektronendichte der Acetylenfunktion und die daraus resultierende Unterstützung des Übergangszustand bei der Reaktion mit einem Elektrophil erklärt werden.
Analoge Beobachtungen der bevorzugten Spaltung der Sn-CH_2-Bindung wurden bei der Umsetzung von Verbindung **35** mit Quecksilber(II)-chlorid gemacht. Es wurden daher keine weiteren Untersuchungen zur Darstellung der Zielverbindung R(Cl_2)Sn-$CH_2C{\equiv}CCH_2Sn(Cl_2)R$ (R = CH_2SiMe_3) durchgeführt.

1.5.3 Einkristallröntgenstrukturuntersuchung von 1,4-Bis(triphenylstannyl)-2-butin (35)

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **35** erhält man durch Kristallisation aus Aceton bei 5°C. Die Verbindung kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **35** ist in Abb. 19 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

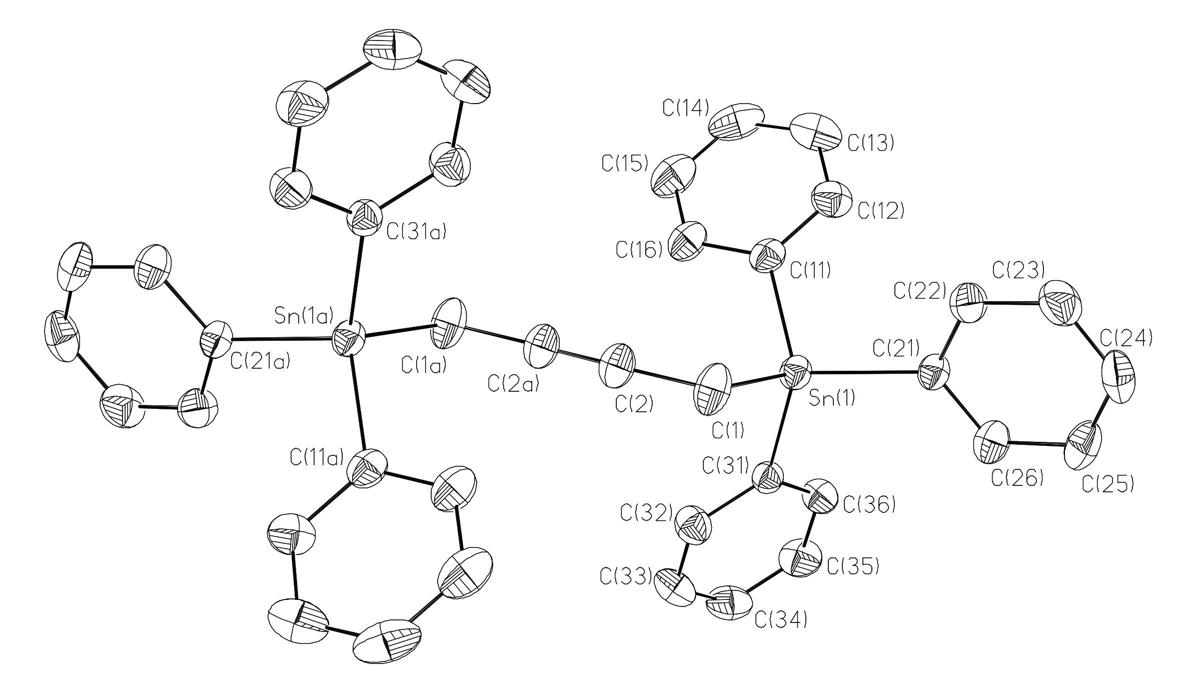


Abb. 19 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **35**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x, -y, -z).

Verbindung **35** besitzt im Festkörper ein kristallographisches Inversionszentrum. Die Zinnatome besitzen eine nahezu ideal tetraedrische Koordination mit mittleren Winkeln von 109.5°.

Tabelle 14 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **35**.

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)-C(1)	2.155(4)	Sn(1)-C(31)	2.131(3)
Sn(1)-C(11)	2.138(3)	C(1)-C(2)	1.455(5)
Sn(1)-C(21)	2.132(3)	C(2)-C(2a)	1.179(7)
Bindungswinkel [°]			
C(1)-Sn(1)-C(11)	112.8(1)	C(11)-Sn(1)-C(31)	108.1(1)
C(1)-Sn(1)-C(21)	107.0(2)	C(21)-Sn(1)-C(31)	112.1(1)
C(1)-Sn(1)-C(31)	107.5(2)	Sn(1)-C(1)-C(2)	113.3(3)
C(11)-Sn(1)-C(21)	109.5(1)	C(1)-C(2)-C(2a)	178.2(6)

1.6 Tetraorganodistannoxane mit *t*-$Bu_2Sn(Cl)O$-Substituenten - Synthese des ersten verbrückten Hexastannoxans

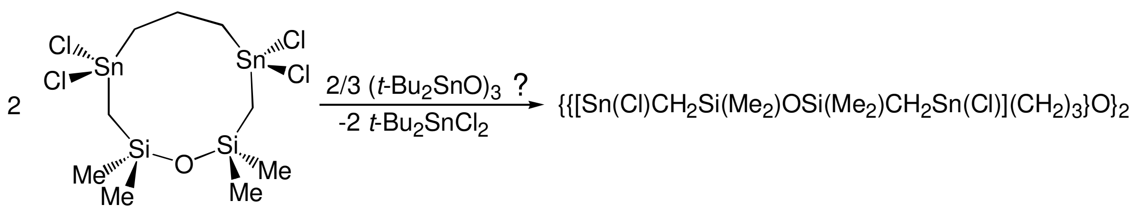
1.6.1 Einleitung

In *Kapitel 1.1* wurde beschrieben, daß die basische Hydrolyse von Diorganozinndichloriden zur Darstellung von Tetraorganodistannoxanen durch den Einsatz von *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ als Reagenz zur selektiven O^{2-}-Übertragung umgangen werden kann. Durch diese wasserfreie Reaktionsführung kann die Bildung von Nebenprodukten verringert bzw. vollständig ausgeschlossen werden. In mehreren Publikationen wurde ausgehend von verbrückten bis(dichlor)substituierten Dizinnverbindungen über die quantitative Darstellung von verschiedenen verbrückten Tetraorganodistannoxanen berichtet.[108,120,121,161] Außerdem wurde die Reaktivität von cyclo-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ gegenüber einfachen Diorganozinndichloriden R_2SnCl_2 (R = Me, Et, *i*-Pr, *n*-Bu) eingehend untersucht.[52] Bei diesen Umsetzungen entstehen gemischte Tetraorganodistannoxane. Allerdings wurden bisher keine Untersuchungen zur Umsetzung von Diorganozinndichloriden bzw. verbrückten bis(dichlor)-substituierten Dizinnverbindungen mit mehr als äquimolaren Mengen *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ durchgeführt.

In diesem Kapitel wird die Synthese des ersten verbrückten Hexastannoxans *cis*-$\{\{\{Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn[OSn(Cl)t\text{-}Bu_2]\}(CH_2)_3\}O\}_2$ durch Umsetzung von *cyclo*-$CH_2[CH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ mit zwei Moläquivalenten *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ sowie seine Umsetzung mit Dimethylzinndichlorid vorgestellt. Außerdem werden Umsetzungen von [*n*-$Bu_2(Cl)Sn\text{-}OSn(Cl)n\text{-}Bu_2]_2$ und von $[Me_3SiCH_2(Cl_2)SnCH_2]_2CH_2$ mit jeweils 2/3 Moläquivalenten *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ beschrieben. Die Darstellung der Ausgangsverbindung *cyclo*-$CH_2[CH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ wird in *Kapitel 2.2.2* beschrieben.

1.6.2 Synthese und Reaktivität eines Hexastannoxans mit *cis*-Konfiguration der Verbrückungen

Bei der Umsetzung von *cyclo*-$CH_2[CH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (**36**) mit 1/3 Moläquivalenten *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ erhält man ein komplexes ^{119}Sn-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des Rohproduktgemenges, das neben dem Signal des bei der Reaktion entstandenen *t*-Bu_2SnCl_2 bei δ 53.6 ppm (Integral 39%) 16 Signale im für Tetraorganodistannoxane typischen Bereich von δ -79.8 bis -129.6 ppm (Gesamtintegral 44%) sowie ein Signal für die teilweise nicht umgesetzte Ausgangsverbindung **36** bei δ 122.1 ppm (Integral 17%) zeigt. Die Bildung eines nach Gl. 31 erwarteten dimeren Tetraorganodistannoxans **36a** kann nicht eindeutig belegt werden.



(31)

36 **36a**

Das Vorliegen mehrerer Signale im Bereich von δ -79.8 bis -129.6 ppm im ^{119}Sn-NMR-Spektrum deutet allerdings auf die Bildung verschiedener Verbindungen mit Distannoxangrundgerüst hin. Die Isolierung einzelner Verbindungen aus diesem Produktgemenge gelingt nicht. Die Beobachtung nicht umgesetzter Ausgangsverbindung **36** bei δ 122.1 ppm weist auf eine Konkurrenz von Verbindung **36** und bereits gebildeten Distannoxanen um verfügbares *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ im Reaktionsverlauf hin, die eine einheitliche Produktbildung verhindert. Aufgrund dieser Beobachtung wird *cyclo*-$CH_2[CH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (**36**) mit 4/3 Moläquivalenten *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ zur Reaktion gebracht (Gl. 32). Man erhält ein Rohproduktgemenge, dessen ^{119}Sn-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, Abb. 20) neben dem Signal für *t*-Bu_2SnCl_2 bei δ 53.7 ppm (30% des Gesamtintegrals) sowie zwei kleinen Signalen bei δ -118.0 und -123.9 ppm (5% des Gesamtintegrals) drei Hauptsignale mit gleichem integralen Verhältnis bei δ -119.5, -121.7 und -132.5 ppm zeigt. Die

$^{2}J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$-Kopplungen der drei Signale belegen die Zugehörigkeit zu einer Verbindung.

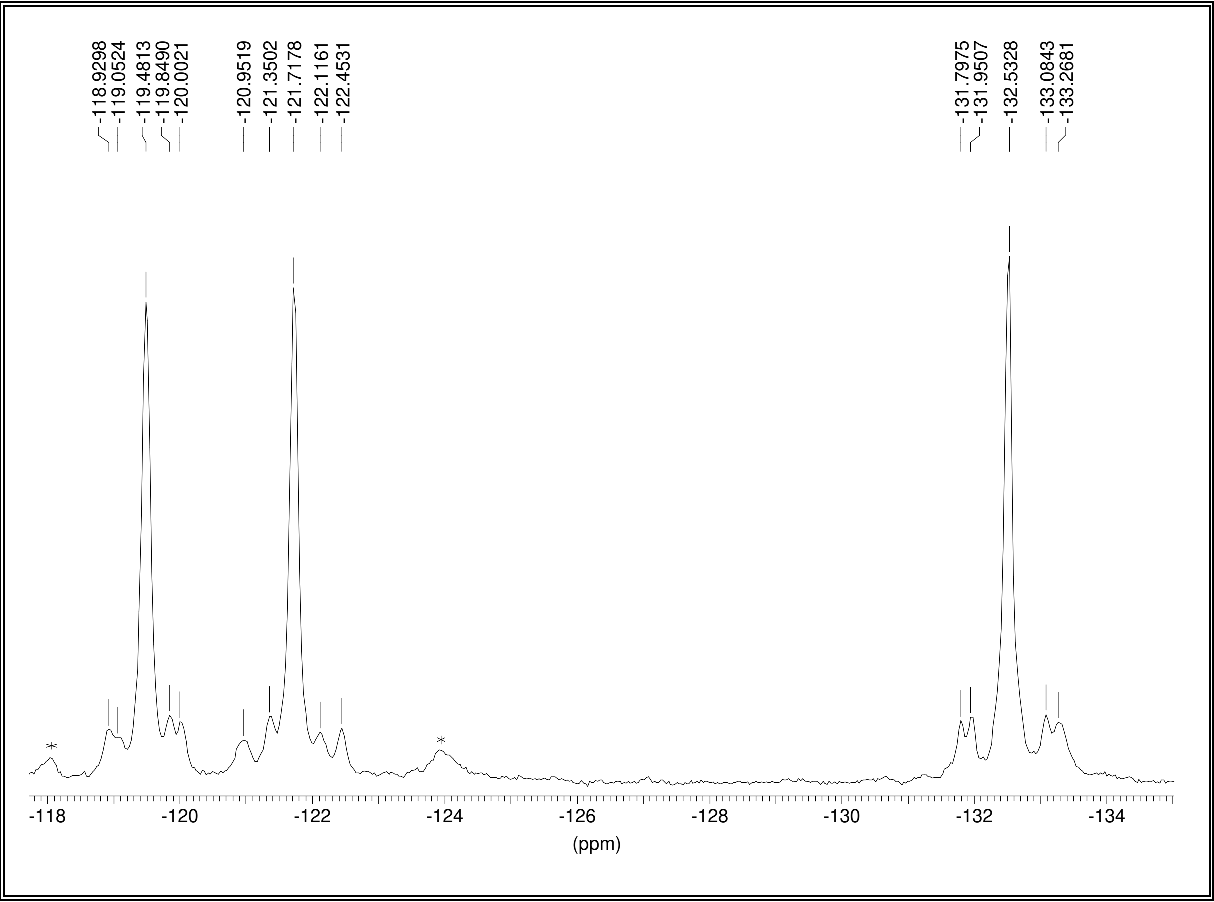
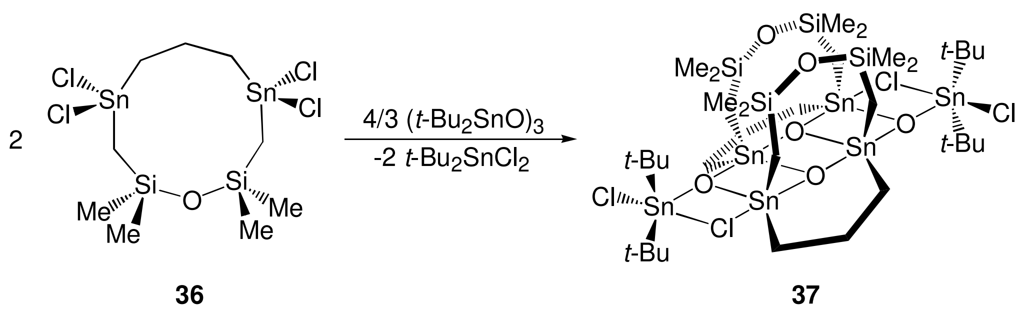


Abb. 20 ^{119}Sn-NMR-Rohproduktspektrum der Umsetzung der achtgliedrigen Ringverbindung **36** mit 4/3 *cyclo*-(t-$Bu_2SnO)_3$. Das Signal des t-Bu_2SnCl_2 bei δ 53.7 ppm ist nicht gezeigt.

Durch Auswaschen der Verunreinigungen und des t-Bu_2SnCl_2 mit *n*-Hexan ist Verbindung **37** als farbloser, amorpher Feststoff mit einer Ausbeute von 70% isolierbar. Verbindung **37** ist ein neuartiger verbrückter Sn_6-Cluster mit Tetraorgano-distannoxangrundgerüst und t-$Bu_2Sn(Cl)O$-Substituenten.



36 **37**

(32)

Ähnliche Strukturmotive mit sechs Zinnatomen in der Leiterebene und verbrückenden Substituenten, die über Stickstoffatome[162,163] bzw. Carboxylatfunktionen[12,164] an die exocyclischen Zinnatome gebunden sind, wurden bereits beschrieben. Die Einkristallröntgenstruktur von Verbindung **37** (*Kapitel 1.6.3*) zeigt, daß die Verbindung eine *cis*-Konfiguration der Verbrückungen realisiert, d. h. zwei gleiche Verbrückungen liegen auf der gleichen Seite der Distannoxanebene. Der Grund für diese Anordnung ist unklar. Es wurden keine Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur beobachtet, die diese Geometrie stabilisieren. Auch in Lösung liegt, wie bereits oben beschrieben wurde, nur ein Isomer vor.

Trotz mehrmaligem Waschen des Produktes mit *n*-Hexan gelingt es nicht, das bei der Reaktion entstehende $t\text{-}Bu_2SnCl_2$ vollständig abzutrennen. Im ^{119}Sn-Spektrum bleibt ein Signal für $t\text{-}Bu_2SnCl_2$ bei δ 53.7 ppm mit einem Integral von 6% sichtbar. Daher kann angenommen werden, daß Verbindung **37** in Lösung partiell dissoziiert vorliegt. Allerdings sind im ^{119}Sn-NMR-Spektrum von Verbindung **37** keine weiteren Signale für Fragmente, die die endocyclischen Zinnatome enthalten, zu beobachten. Zur weiteren Untersuchung der kinetischen Labilität der exocyclischen Zinnfragmente von Verbindung **37** wird diese mit zwei Moläquivalenten Me_2SnCl_2 zur Reaktion gebracht. Man erhält ein ^{119}Sn-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) , das ein integrales Verhältnis der Signale für Me_2SnCl_2 und $t\text{-}Bu_2SnCl_2$ von 1:4 zeigt. Diese Beobachtung weist auf einen überwiegenden Austausch der exocyclischen $t\text{-}Bu_2Sn(Cl)$-Fragamente gegen $Me_2Sn(Cl)$-Fragmente hin. Allerdings ist aus den weiteren Signalen des Spektrums im Bereich von δ -62.5 bis -127.0 ppm nicht die Bildung einer zu Verbindung **37** analogen Verbindung mit Mono- bzw. Disubstitution der $t\text{-}Bu_2Sn(Cl)$-Fragmente gegen $Me_2Sn(Cl)$-Fragmente zu erkennen. Für diese Verbindungen wären im ^{119}Sn-NMR-Spektrum Signalsätze mit sechs bzw. drei Signalen gleicher Intensität zu erwarten. Die stattdessen beobachteten Signale mit unterschiedlichen integralen Verhältnisse deuten auf die Bildung weiterer Produkte hin. Die Zugabe weiterer zwei Moläquivalente Me_2SnCl_2 führt zur Bildung eines komplexeren Produktgemisches, dessen ^{119}Sn-NMR-Spektrum zusätzliche Signale bei δ 111.2 und 131.9 ppm enthält, die auf Umlagerungsreaktionen der Methylgruppen schließen lassen. Die genaue Auflistung der NMR-spektroskopischen

Ergebnisse für die letzten beiden Reaktionen ist im experimentellen Teil (*Kapitel 1.8*) dargestellt.

1.6.3 Einkristallröntgenstrukturuntersuchung von *cis*-{{{Sn(Cl)CH$_2$Si(Me$_2$)OSi(Me$_2$)CH$_2$Sn[OSn(Cl)*t*-Bu$_2$]}(CH$_2$)$_3$}O}$_2$

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **37** erhält man durch langsames Verdampfen des Dichlormethans aus einer Dichlormethan/Hexan-Lösung (1:1) dieser Verbindung bei Raumtemperatur. Die Verbindung kristallisiert *orthorhombisch* in der Raumgruppe *Pna*2$_1$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **37** ist in Abb. 21 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Auslenkungen von Atomen aus der Distannoxan-Leiterebene sind in Tabelle 15 zusammengefaßt.

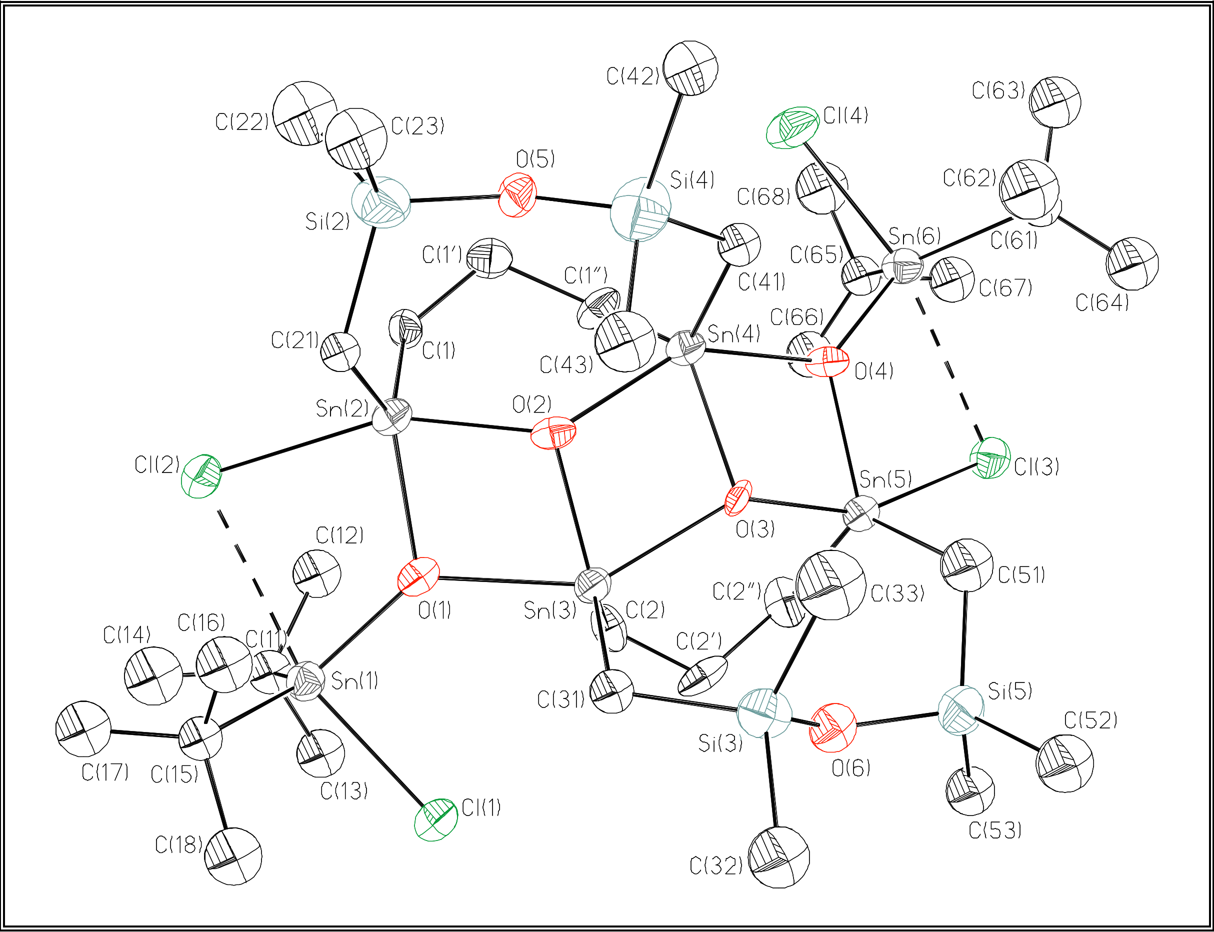


Abb. 21 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **37**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 15 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **37**.

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)-Cl(1)	2.440(4)	Sn(4)-Cl(4)	3.650(4)
Sn(1)-Cl(2)	2.928(4)	Sn(4)-O(2)	2.16(1)
Sn(1)-O(1)	2.024(9)	Sn(4)-O(3)	2.034(9)
Sn(2)-Cl(2)	2.598(4)	Sn(4)-O(4)	2.226(9)
Sn(2)-O(1)	2.063(8)	Sn(4)-O(5)	3.580(9)
Sn(2)-O(2)	2.06(1)	Sn(5)-Cl(3)	2.599(4)
Sn(2)-O(5)	3.565(9)	Sn(5)-O(3)	2.07(1)
Sn(3)-Cl(1)	3.664(4)	Sn(5)-O(4)	2.047(8)
Sn(3)-O(1)	2.207(9)	Sn(5)-O(6)	3.554(9)
Sn(3)-O(2)	2.037(9)	Sn(6)-Cl(3)	2.907(4)
Sn(3)-O(3)	2.15(1)	Sn(6)-Cl(4)	2.453(4)
Sn(3)-O(6)	3.567(9)	Sn(6)-O(4)	2.011(8)
Bindungswinkel [°]			
C(11)-Sn(1)-C(15)	129.6(6)	C(1")-Sn(4)-Cl(4)	69.7(4)
C(11)-Sn(1)-Cl(1)	100.2(4)	C(1")-Sn(4)-O(2)	92.1(5)
C(11)-Sn(1)-Cl(2)	86.4(4)	C(1")-Sn(4)-O(3)	121.4(4)
C(11)-Sn(1)-O(1)	114.4(5)	C(1")-Sn(4)-O(4)	93.0(4)
C(15)-Sn(1)-Cl(1)	100.0(4)	C(41)-Sn(4)-Cl(4)	74.7(4)
C(15)-Sn(1)-Cl(2)	87.1(4)	C(41)-Sn(4)-O(2)	102.6(4)
C(15)-Sn(1)-O(1)	111.3(5)	C(41)-Sn(4)-O(3)	111.1(4)
Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	163.3(1)	C(41)-Sn(4)-O(4)	101.0(4)
Cl(1)-Sn(1)-O(1)	90.0(3)	Cl(4)-Sn(4)-O(2)	151.8(3)
Cl(2)-Sn(1)-O(1)	73.4(2)	Cl(4)-Sn(4)-O(3)	133.1(4)
C(1)-Sn(2)-C(21)	124.5(5)	Cl(4)-Sn(4)-O(4)	59.6(2)
C(1)-Sn(2)-Cl(2)	92.7(3)	O(2)-Sn(4)-O(3)	74.6(4)
C(1)-Sn(2)-O(1)	116.1(4)	O(2)-Sn(4)-O(4)	145.6(3)
C(1)-Sn(2)-O(2)	98.0(4)	O(3)-Sn(4)-O(4)	73.8(4)
C(21)-Sn(2)-Cl(2)	92.7(3)	C(2")-Sn(5)-C(51)	126.1(6)
C(21)-Sn(2)-O(1)	119.3(4)	C(2")-Sn(5)-Cl(3)	91.6(4)

Tabelle 15 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **37** (**Fortsetzung**).

Bindungswinkel [°]			
C(21)-Sn(2)-O(2)	97.6(4)	C(2")-Sn(5)-O(3)	98.0(5)
Cl(2)-Sn(2)-O(1)	80.7(3)	C(2")-Sn(5)-O(4)	114.3(5)
Cl(2)-Sn(2)-O(2)	157.2(3)	C(51)-Sn(5)-Cl(3)	95.6(5)
O(1)-Sn(2)-O(2)	76.5(4)	C(51)-Sn(5)-O(3)	95.4(6)
C(2)-Sn(3)-C(31)	125.3(5)	C(51)-Sn(5)-O(4)	119.6(5)
C(2)-Sn(3)-Cl(1)	71.0(4)	Cl(3)-Sn(5)-O(3)	157.2(3)
C(2)-Sn(3)-O(1)	95.0(4)	Cl(3)-Sn(5)-O(4)	80.2(2)
C(2)-Sn(3)-O(2)	122.0(4)	O(3)-Sn(5)-O(4)	77.0(4)
C(2)-Sn(3)-O(3)	91.0(4)	C(61)-Sn(6)-C(65)	130.1(6)
C(31)-Sn(3)-Cl(1)	72.1(4)	C(61)-Sn(6)-Cl(3)	92.0(4)
C(31)-Sn(3)-O(1)	99.3(4)	C(61)-Sn(6)-Cl(4)	95.9(4)
C(31)-Sn(3)-O(2)	112.6(4)	C(61)-Sn(6)-O(4)	112.6(5)
C(31)-Sn(3)-O(3)	104.3(4)	C(65)-Sn(6)-Cl(3)	86.4(4)
Cl(1)-Sn(3)-O(1)	59.3(2)	C(65)-Sn(6)-Cl(4)	99.6(4)
Cl(1)-Sn(3)-O(2)	132.7(4)	C(65)-Sn(6)-O(4)	114.6(5)
Cl(1)-Sn(3)-O(3)	152.2(2)	Cl(3)-Sn(6)-Cl(4)	163.3(1)
O(1)-Sn(3)-O(2)	73.8(4)	Cl(3)-Sn(6)-O(4)	73.3(2)
O(1)-Sn(3)-O(3)	146.0(3)	Cl(4)-Sn(6)-O(4)	90.0(3)
O(2)-Sn(3)-O(3)	74.7(4)	Si(2)-O(5)-Si(4)	141.8(6)
C(1")-Sn(4)-C(41)	127.5(5)	Si(3)-O(6)-Si(5)	136.0(6)

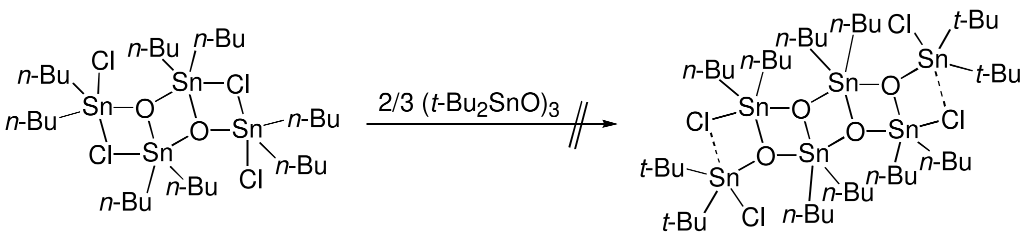
Die Molekülstruktur von Verbindung **37** zeigt, daß zwei gleiche Verbrückungen auf der gleichen Seite der Distannoxanebene angeordnet sind, d. h. es liegt eine *cis*-Konfiguration vor. Alle sechs Zinnatome sind kristallographisch inäquivalent und zeigen eine verzerrt trigonal bipyramidale Koordination. Sn(1) und Sn(6) besitzen ein C_2SnCl_2O-Substitutionsmuster mit zwei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom in den äquatorialen Positionen und zwei Chloratomen in den axialen Positionen. Sn(2) und Sn(5) besitzen ein C_2SnClO_2-Substitutionsmuster mit zwei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom in den äquatorialen Positionen sowie einem Chloratom und einem Sauerstoffstom in den axialen Positionen. Sn(3) und

Sn(4) besitzen ein *C_2SnO_3*-Substitutionsmuster mit zwei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom in den äquatorialen Positionen und zwei Sauerstoffatomen in den axialen Positionen. Die kürzesten Sn-O-Bindungslängen werden für die exocyclischen Zinnatome mit 2.024(9) Å für Sn(1)-O(1) und 2.011(8) Å für Sn(6)-O(4) gefunden. Die längsten Sn-O-Bindungslängen werden für die äußeren Sn_2O_2-Vierringe mit 2.207(9) Å für Sn(3)-O(1) und 2.226(9) Å für Sn(4)-O(4) gefunden. Die Chloratome Cl(1) und Cl(4) sind nicht verbrückend (Sn(3)···Cl(1) 3.664(4) Å, Sn(4)···Cl(4) 3.650(4) Å). Die Abstände der Sauerstoffatome O(5) bzw. O(6) zu den Zinnatomen Sn(2) und Sn(4) bzw. Sn(3) und Sn(5) in den achtgliedrigen Ringen liegen zwischen 3.554(9) Å für Sn(5)···O(6) und 3.580(9) Å für Sn(4)···O(5) und sind deutlich länger als die Sn···O-Wechselwirkung, die für die Ausgangsverbindung **36** mit 3.312(2) Å gefunden wurden (*Kapitel 2.2.4*)

1.6.4 Reaktionen von verbrückten und unverbrückten Tetraorganodistannoxanen mit *cyclo*-(*t*-Bu_2SnO)$_3$

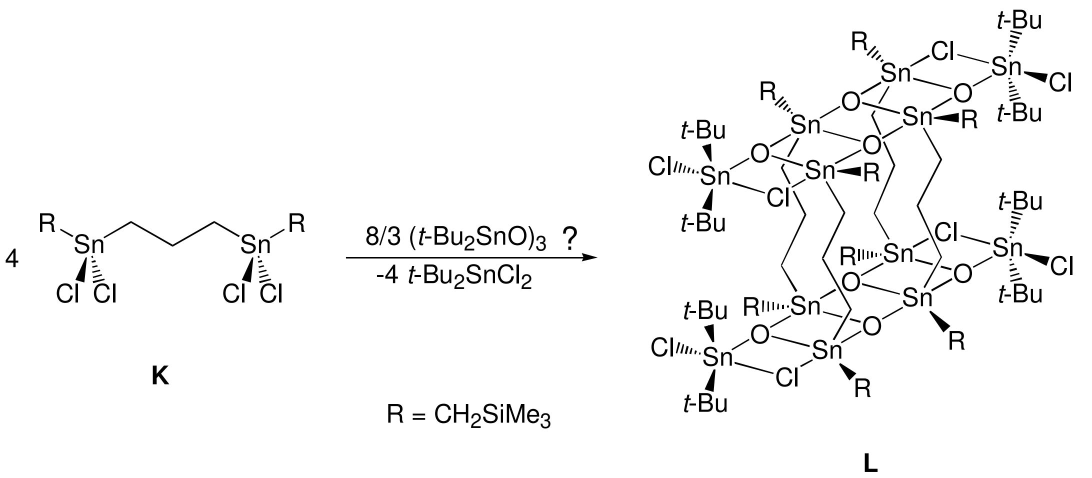
Es sollte im folgenden untersucht werden, ob die Darstellung von zu **37** analogen Verbindungen mit zusätzlichen *t*-Bu_2Sn(Cl)O-Substituenten in der Distannoxanebene auch für einfache Tetraorganodistannoxane wie Verbindung **I** oder für Tetraorganodistannoxane mit Doppelleiterstruktur ausgehend von Verbindung **K** möglich ist.

Bei der Umsetzung des einfachen Tetraorganodistannoxans **I** mit 2/3 Mol-äquivalenten *cyclo*-(*t*-Bu_2SnO)$_3$ (Gl. 33) erhält man ein komplexes ^{119}Sn-NMR-Rohproduktspektrum ($CDCl_3$), das 26 Signale im Bereich von δ -223.3 bis -89.2 ppm zeigt. Es gelang weder, die Bildung eines Tetraorganodustannoxans **J** nachzuweisen, noch, Signale des Spektrums diskreten Strukturen zuzuordnen.



I **J** (33)

Bei der Umsetzung der trimethylenverbrückten Tetrachlordizinnverbindung **K** mit 2/3 Moläquivalenten *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ (Gl. 34) erhält man ein ^{119}Sn-NMR-Rohproduktspektrum ($CDCl_3$), das neben dem Signal für *t*-Bu_2SnCl_2 bei δ 53.8 ppm (23% des Gesamtintegrals), einem Signal bei δ -31.3 ppm (13% des Gesamtintegrals) mit einer $^{2}J(^{117}Sn-^{119}Sn)$-Kopplung von 865 Hz, das [*t*-$Bu_2(Cl)Sn]_2O$ zugeordnet werden kann, sowie 11 kleinen Signalen im Bereich von δ -220.8 bis -95.3 ppm (20% des Gesamtintegrals) drei Hauptsignale mit gleichem integralen Verhältnis bei δ -128.2, -122.1 und -116.8 ppm zeigt. Die $^{2}J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$-Kopplungen der drei Signale belegen die Zugehörigkeit zu einer Verbindung.



(34)

Aus dem Vergleich dieser Beobachtung mit dem Ergebnis für die Umsetzung von Verbindung **36** werden diese drei Signale unter Vorbehalt dem Doppelleiterderivat **L** zugeordnet. Die Annahme einer Doppelleiterstruktur für Verbindung **L** erfolgt in Anlehnung an die Struktur, die für die analoge Verbindung mit Dichlorsubstitution der exocyclischen Zinnatome gefunden wurde.[120] Die Isolierung von Verbindung **L** gelang nicht.

Aus den bisherigen Ergebnissen folgt, daß die Darstellung von Hexastannoxanen mit einem zentralen $Sn_6O_4Cl_4$-Fragment nur durch den stabilisierenden Einsatz von sterisch anspruchsvollen organischen Resten an den exocyclischen Zinnatomen sowie Verbrückungen der endocyclischen Zinnatome möglich ist. Zukünftige Untersuchungen sollten die Variationsmöglichkeiten dieser beiden Parameter analysieren.

1.7 Synthese der ersten Organozinn-Vierfachleiter

1.7.1 Einleitung

Die Synthese des ersten Tetraorganodistannoxans mit Dreifachleiterstruktur $\{[R(Cl)Sn(CH_2)_3Sn(Cl)(CH_2)_3Sn(Cl)R]O_{3/2}\}_4$ (R = CH_2SiMe_3) ausgehend von der Trizinnverbindung **M** (Abb. 22) wurde 1997 von JURKSCHAT vorgestellt.[124] Die Umsetzung der Tetrazinnverbindung **N** (Abb. 22) mit *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ ergab dagegen kein Tetraorganodistannoxan mit Vierfachleiterstruktur sondern eine überbrückte Doppelleiterstruktur $\{\{[R(Cl)Sn(CH_2)_3Sn(Cl)CH_2]_2SiMe_2\}O\}_2$ (R = CH_2SiMe_3), die im Rohprodukt aus einem Gemisch zweier Isomere mit Kopf-Kopf- bzw. Kopf-Schwanz-Verknüpfung besteht.[124] Durch Kristallisation gelang die Isolierung des Kopf-Schwanz-Isomers. Nach dem derzeitigen Erkenntnisstand wird angenommen, daß die Bildung einer Vierfachleiterstruktur durch den zu großen sterischen Anspruch der zentralen Dimethylsilylgruppe in Verbindung **N** verhindert wird.

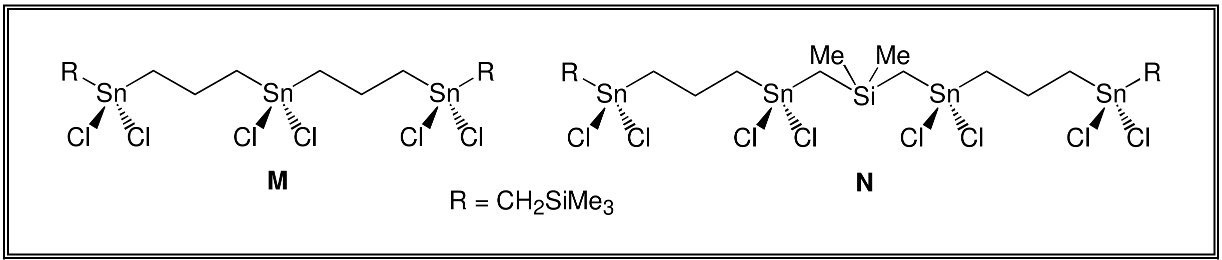


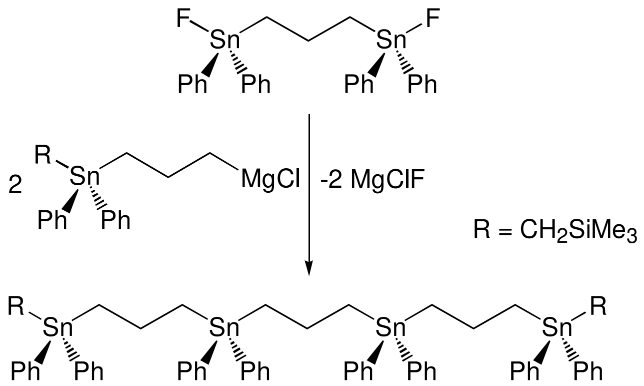
Abb. 22 Trizinnverbindung **M** und Tetrazinnverbindung **N**.

Es sollten daher die zu Verbindung **N** analoge Verbindung $[R(Cl_2)Sn(CH_2)_3$-$Sn(Cl_2)CH_2]_2CH_2$ sowie ihr korrespondierendes Organozinnoxid $\{[R(O)Sn(CH_2)_3$-$Sn(O)CH_2]_2CH_2\}n$ (R = CH_2SiMe_3) dargestellt und miteinander umgesetzt werden.

1.7.2 Synthese der Ausgangsverbindungen

Der Aufbau der Tetrazinneinheit gelingt durch die Reaktion von 1,3-Bis(diphenylfluorstannyl)propan[129,135,165-167] mit zwei Moläquivalenten 3-{Diphenyl-

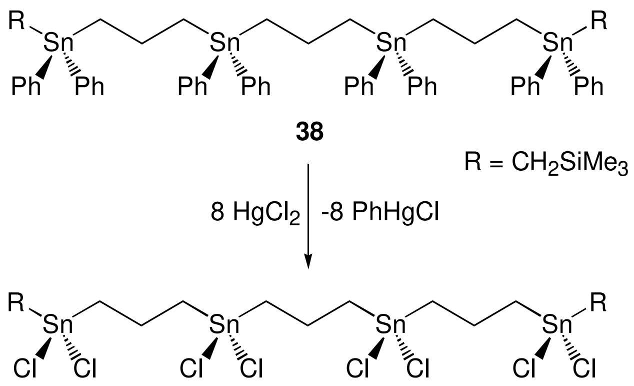
[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}propylmagnesiumchlorid (Gl. 35).[135,168-172] Verbindung **38** wird als hochviskoses Öl mit guter Ausbeute von 78% isoliert.



38

(35)

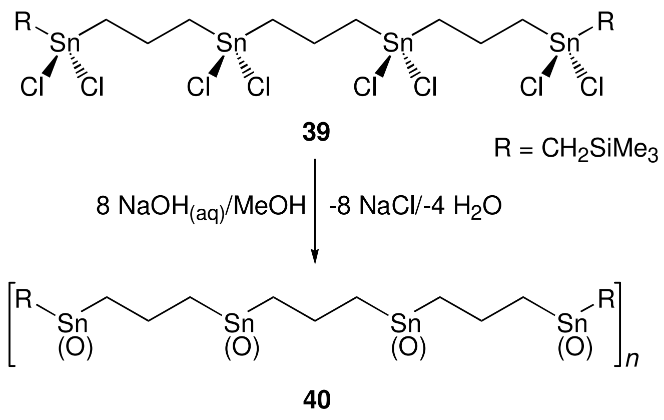
Verbindung **38** wird durch Umsetzung mit acht Moläquivalenten Quecksilber(II)-chlorid in die Octachlortetrazinnverbindung **39** überführt (Gl. 36). Aus dem Rohprodukt kann Verbindung **39** durch Kristallisation nur als Gemenge mit Phenylquecksilberchlorid erhalten werden. Die Abtrennung des Phenylquecksilberchlorids gelingt durch Sublimation im Vakuum. Verbindung **39** bleibt mit einer Ausbeute von 47% als farbloser, amorpher Feststoff mit guter Löslichkeit in Acetonitril und Methanol und mäßiger Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln zurück.



39

(36)

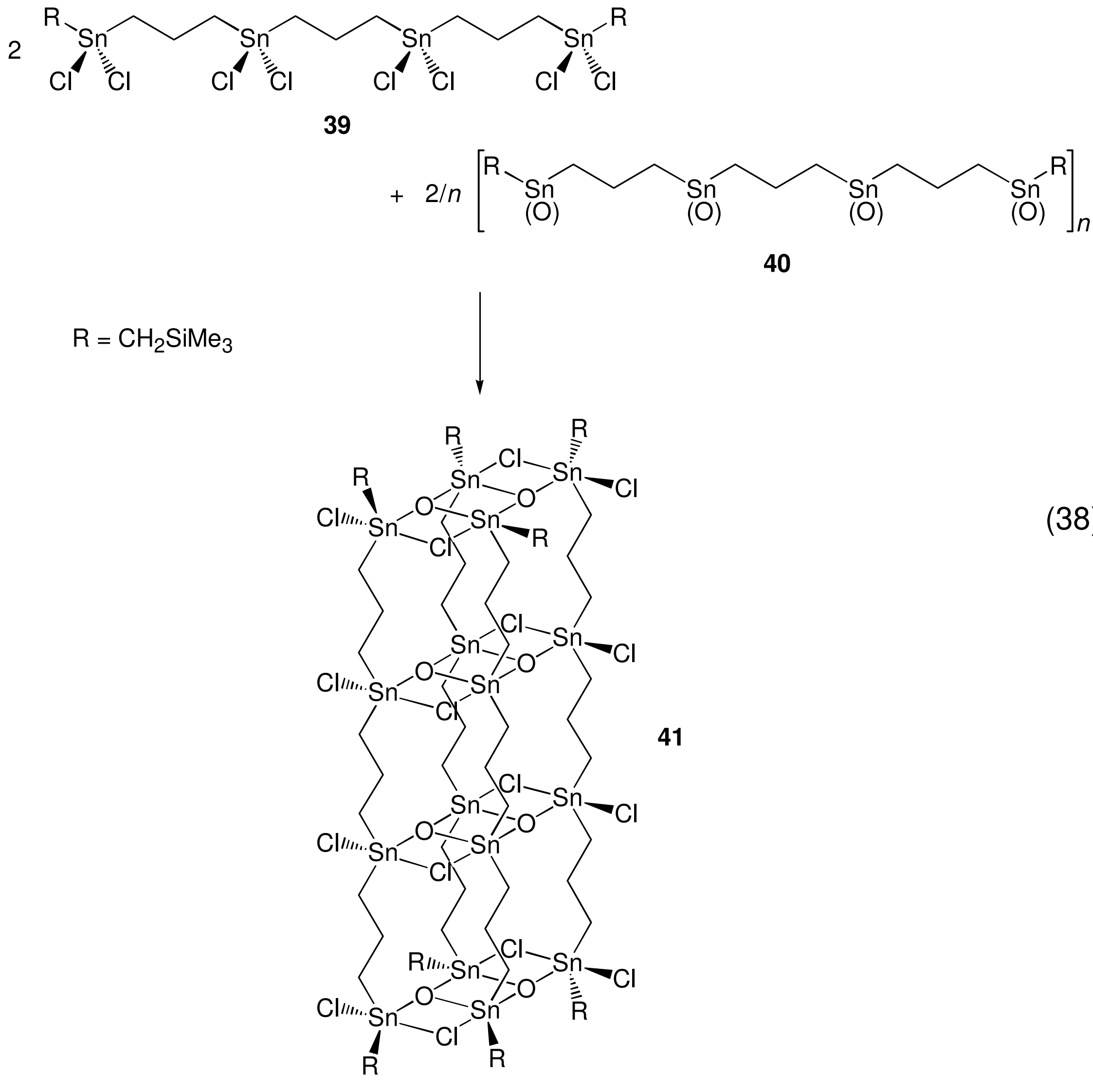
Verbindung **39** wird durch die vollständige basische Hydrolyse mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung zum korrespondierenden Organozinnoxid **40** umgesetzt (Gl. 37). Man erhält Verbindung **40** in sehr guter Ausbeute von 95% als farblosen, hoch schmelzenden Feststoff, der nahezu unlöslich ist in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln.



(37)

1.7.3 Synthese der Organozinn-Vierfachleiter

Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen der Verbindungen **39** und **40** in heißem Toluol erhält man nach einer Reaktionszeit von drei Tagen eine Suspension, deren ungelöste Bestandteile wahrscheinlich oligomere bzw. polymere Tetraorganodistannoxane sind, die nicht näher untersucht wurden (Gl. 38). Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmitteln bleibt mit einer Ausbeute von 60% eine farblose, hoch schmelzende Verbindung zurück, deren ^{119}Sn-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) vier Signale gleicher Intensität bei δ -140.0, -137.3, -99.0 und -96.6 ppm zeigt. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der erfolgreichen Darstellung des ersten Tetraorganodistannoxans mit Vierfachleiterstruktur **41**. Bei der Bildung einer überbrückten Doppelleiterstruktur wäre analog zu den Beobachtungen von JURKSCHAT[124] das Auftreten von zwei Isomeren mit statistischer Verteilung in Lösung zu erwarten, die im ^{119}Sn-NMR-Spektrum zwei Sätze mit je vier Signalen geben würden. Die ausschließliche Bildung eines Isomers der überbrückten Doppelleiter ist unwahrscheinlich und mit den Ergebnissen von JURKSCHAT nicht zu vereinbaren. Auch das ^{13}C-NMR-Spektrum, in dem zwei Sätze mit je sieben Signalen auftreten, und das ^{29}Si-NMR-Spektrum, in dem zwei Signale bei δ 1.1 und 1.4 ppm sichtbar sind, sowie die $^2J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$-Kopplungskonstanten (54-58 Hz) sind mit der Vierfachleiterstruktur in Einklang. Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **41** wurden bisher nicht erhalten.



(38)

1.8 Experimenteller Teil

1.8.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Darstellung und Handhabung oxidations- und hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte in einer Inertgasatmosphäre. Als Schutzgas diente Argon, das in einer Gasreinigungsapparatur mit Molekularsieb 4Å getrocknet wurde. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet[173] und vor der Verwendung frisch destilliert.

1.8.2 Spektroskopische und analytische Untersuchungsmethoden

Die *^{1}H-, $^{13}C\{1H\}$-, $^{19}F\{1H\}$-, $^{29}Si\{1H\}$- und $^{119}Sn\{1H\}$-NMR-Spektren* wurden mit Spektrometern DPX 300 und DRX 400 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm angegeben, wobei Me_4Si, $CFCl_3$, und Me_4Sn als externe Standards zur Kalibrierung bei δ 0.00 verwendet wurden. Die Angaben der spektroskopischen Daten beziehen sich auf Messungen bei Raumtemperatur (295-298 K). Wurden Messungen bei anderen Temperaturen durchgeführt, so wird die Temperatur angegeben. Die Kopplungen J werden in Hz angegeben.

Die *^{119}Sn-MAS-NMR-Spektren* wurden mit einem Spektrometer MSL 400 der Firma Bruker aufgenommen. Dabei diente Cy_4Sn als sekundäre Standardreferenz und zur Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingungen für die Kreuzpolarisation (Recycle-Delay 8.0 s, 90° Puls 5.0 µs, Kontaktzeit 3.5 ms). Die Rotationsfrequenzen wurden so gewählt, daß ca. 15 intensive Rotationsseitenbanden auftreten. Die Messungen wurden bei mindestens zwei unabhängigen Rotationsfrequenzen durchgeführt, um die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} zu ermitteln.

Elementaranalysen zur Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte wurden mit einem Elemental Analyzer MOD 1106 der Firma Carlo Erba Strumentatione durchgeführt. Chlorgehalte wurden nach Aufschluß der Substanzen mit Natriumperoxid und Ethylenglykol argentometrisch bestimmt.

Die Aufnahme der *IR-Spektren* erfolgte auf einem Bruker IFS 28 Spektrometer im Bereich von 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}.

Massenspektren wurden mit einem MAT 8230 der Firma Finnigan aufgenommen. Bei Spektren mit elementspezifischem Isotopenmuster wird dieses zum intensivsten Peak angegeben. Die Aufnahme der *ESMS-Spektren* erfolgte mit einem Platform II Single-Quadrupole-Massenspektrometer der Firma Micromass (Altrincham, GB) mit Acetonitril und Wasser als mobiler Phase. Die Spektren werden relativ zum intensivsten angegebenen Peak kalibriert.

Zur Bestimmung der *Schmelzpunkte* wurde ein Büchi 510 der Firma Büchi verwendet. Die beobachteten Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Für die Verbindungen **8a**, **21a** und **34** wurden die Schmelzpunkte mittels DTA bestimmt. *DTA-Thermogramme* wurden mit einem Thermoanalyzer der Firma Mettler mit einem PID-Modul 200 aufgenommen.

Die *Dichte* kristalliner Substanzen wurde mit einem Micromeritics AccuPyc 1330 und die *Molekulargewichte* osmometrisch auf einem Knauer Dampfdruckosmometer bestimmt.

Einkristallröntgenstrukturanalysen erfolgten auf Diffraktometern KappaCCD und Mach3 der Firma Enraf-Nonius.

1.8.3 Synthese der neuen Verbindungen

Die im experimentellen Teil dieser Arbeit nicht näher beschriebenen Ausgangsstoffe Ph_3SnF,[167] *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$,[20] {{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2]_2CH_2$}O}$_4$,[120] [*n*-$Bu_2(Cl)SnOSn(Cl)$*n*-$Bu_2]_2$,[47] $[F(Ph_2)SnCH_2]_2CH_2$[129,135,165-167] und $Me_3SiCH_2Ph_2Sn$-$(CH_2)_3Cl$[135,168-172] wurden nach in der Literatur beschriebenen Verfahren dargestellt. Alle weiteren im experimentellen Teil erwähnten Edukte waren kommerziell zu erwerben (Aldrich, Fluka, Gelest, Merck).

Für das in der Literatur beschriebene (Chlormethyl)dimethylfluorsilan (**1**)[125] wurde eine ausgewählte Synthese modifiziert und die Verbindung vollständig charakterisiert. Für das in der Literatur erwähnte 1,2-Bis[(chlormethyl)dimethylsilyl]-ethin (**2**)[128] wurde eine neue Synthese entwickelt.

(Chlormethyl)dimethylfluorsilan (1)

Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (100.59 g, 703 mmol) und Triphenylzinnfluorid (450.00 g, 1.22 mol) werden 20 h bei einer Badtemperatur von 100°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 10 Torr in eine Kühlfalle kondensiert. Durch fraktionierende Destillation bei Normaldruck erhält man im Siedebereich von 80-84°C 79.24 g (626 mmol, 89%) (Chlormethyl)dimethylfluorsilan (**1**) als farblose Flüssigkeit.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.34 (d, 6H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 121, $^{3}J(^{19}F-^{1}H)$ 7, CH_3), 2.82 (d, 2H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 138, $^{3}J(^{19}F-^{1}H)$ 3, CH_2Cl). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -3.17 (d, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 64, $^{2}J(^{19}F-^{13}C)$ 15, CH_3), 28.28 (d, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 63, $^{2}J(^{19}F-^{13}C)$ 19, CH_2Cl). **^{19}F NMR** ($CDCl_3$, 282.36 MHz): δ -161.9 (m, $^{1}J(^{29}Si-^{19}F)$ 282). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (neat/$D_2O_{Kap.}$, 59.63 MHz): δ 25.3 (d, $^{1}J(^{19}F-^{29}Si)$ 282, $^{1}J(^{13}C-^{29}Si)$ 64).

1,2-Bis[(chlormethyl)dimethylsilyl]ethin (2)

Eine Lösung von *n*-Butyllithium (296 ml, 465 mmol, 1.57 M in *n*-Hexan) wird in 240 ml Diethylether/THF (1:1) bei -78°C vorgelegt. Eine Lösung von Trichlorethylen (20.37 g, 13.92 ml, 155 mmol) in 80 ml Diethylether wird innerhalb von 1 h zugetropft. Man rührt die hellrote Lösung 1 h bei -78°C, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 3 h. Es entsteht eine weiße Suspension, die wieder auf -78°C gekühlt wird. (Chlormethyl)dimethylfluorsilan (**1**) (40.52 g, 38.96 ml, 320 mmol) wird innerhalb von 1 h zugetropft. Man rührt 1 h bei -78°C, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 15 h. Das Lösungsmittelgemisch wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand dreimal mit 100 ml *n*-Hexan/Chloroform (1:1) extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches erhält man durch fraktionierende Destillation bei 10 Torr im Siedebereich von 90-93°C 35.45 g (148 mmol, 96%) 1,2-Bis[(chlormethyl)dimethylsilyl]ethin (**2**) als farblose Flüssigkeit.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.27 (s, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H.)$ 122, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, CH_3), 2.82 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 140, CH_2). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -3.42 (s,

$^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 59, *C*H_3), 29.71 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 59, *C*H_2), 112.13 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 80, *C*≡C). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (neat/$D_2O_{Kap.}$, 59.63 MHz): δ -19.1 (s, $^{1}J(^{13}CH_3/^{13}CH_2-^{29}Si)$ 59, $^{1}J(C\equiv^{13}C-^{29}Si)$ 80). **Elementaranalyse**: ber. für $C_8H_{16}Cl_2Si_2$ (239.29): C 40.16, H 6.74, gef.: C 40.10, H 6.75%. **MS**: *m/z* 43 (%) (100.00, CH_3Si^+), 58 (35.30, $(CH_3)_2Si^+$), 73 (51.77, $CH_2(CH_3)_2Si^+$+H), 83 (44.08, C≡$C(CH_3)_2Si^+$+H), 161 (39.74, M^+-2CH_3-CH_2Cl+2H, ^{35}Cl), 163 (14.71, M^+-2CH_3-CH_2Cl+2H, ^{37}Cl), 189 (41.98, M^+-CH_2Cl, ^{35}Cl), 191 (17.18, M^+-CH_2Cl, ^{37}Cl), 195 (70.51, $C_6H_{11}Si_4^+$ Dimer), 202 (3.79, M^+-H-Cl, ^{35}Cl), 223 (2.87, M^+-CH_3, $^{35}Cl_2$).

1,2-Bis{dimethyl[(triphenylstannyl)methyl]silyl}ethin (3)

Magnesium (6.80 g, 280 mmol) wird in 20 ml THF vorgelegt und nach Zugabe von wenigen Tropfen 1,2-Dibromethan mit einer Lösung von 1,2-Bis[(chlormethyl)-dimethylsilyl]ethin (**2**) (33.40 g, 140 mmol) in 250 ml THF innerhalb von 1 h versetzt. Die dunkelbraune Lösung wird zur vollständigen Reaktion des Magnesiums 2 h zum Rückfluß erhitzt und mit 200 ml THF verdünnt. Zu dem Di-Grignard-Reagenz gibt man bei 0°C innerhalb von 2 h portionsweise Triphenylzinnchlorid (107.93 g, 280 mmol) und erhitzt die Reaktionsmischung 15 h zum Rückfluß. Das THF wird im Vakuum abdestilliert und der beige Rückstand mittels einer Soxhlet-Apparatur mit 1500 ml Diethylether 3 d extrahiert. Man engt das organische Extrakt auf 700 ml ein, rührt 15 min mit einer Lösung von Kaliumfluorid (20.00 g, 344 mmol) in 300 ml Wasser und filtriert das Zweiphasengemisch. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase mit 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und auf 400 ml eingeengt. Nach Zugabe von 500 ml Ethanol wird der ausgefallene Feststoff über eine Fritte abgesaugt, mit 50 ml Ethanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 89.20 g (103 mmol, 74%) 1,2-Bis{dimethyl[(triphenylstannyl)methyl]silyl}ethin (**3**) als farblosen Feststoff mit Schmp. 119-120°C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ -0.02 (s, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 120, C*H_3*), 0.48 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 120, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 72/75, C*H_2*), 7.33 (m, 18H, *$H_{m,p}$*), 7.56 (m, 12H,

$^3J(^{117/119}Sn-^1H)$ 49, *H*$_o$). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -5.41 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 264/277, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 54, *C*H_2), 1.14 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 57, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 13, *C*H_3), 114.91 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 79, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 11, *C*≡C), 128.36 (s, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 49/51, C_m), 128.81 (s, $^4J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 11, C_p), 136.98 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 38, C_o), 139.37 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 491/512, C_i). **$^{29}Si\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ -17.2 (s, $^1J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 54, $^1J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 57, $^1J(C\equiv^{13}C-^{29}Si)$ 77, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 21). **$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR** ($CH_2Cl_2/D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ -95.3 (s, $^1J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 513, $^1J(^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 279, $^2J(^{13}C_o-^{119}Sn)$ 38, $^2J(^{29}Si-^{119}Sn)$ 22, $^3J(^{13}C_m-^{119}Sn)$ 52). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{44}H_{46}Sn_2Si_2$ (868.44): C 60.85, H 5.34, gef.: C 60.80, H 5.50%. **MS**: *m*/*z* (%) 197 (34.60, $C_6H_5Sn^+$, ^{120}Sn), 351 (77.33, $(C_6H_5)_3Sn^+$, ^{120}Sn), 365 (100.00, $(C_6H_5)_3SnCH_2^+$, ^{120}Sn), 423 (22.21, $(C_6H_5)_3SnCH_2Si(CH_3)_2^+$, ^{120}Sn), 447 (23.40, $(C_6H_5)_3SnCH_2Si(CH_3)_2C\equiv C^+$, ^{120}Sn), 519 (23.45, $M^+-(C_6H_5)_3Sn$, ^{120}Sn), 791 (69.78, $M^+-C_6H_5$, $^{118}Sn^{120}Sn$), 868 (5.64, M^+, $^{118}Sn^{120}Sn$).

1,2-Bis{dimethyl[(diphenyliodstannyl)methyl]silyl}ethin (4)

Zu einer Lösung von 1,2-Bis{dimethyl[(triphenylstannyl)methyl]silyl}ethin (**3**) (20.00 g, 23.0 mmol) in 100 ml Dichlormethan wird bei 0°C innerhalb von 2 h portionsweise Iod (11.69 g, 46.1 mmol) gegeben. Man rührt 15 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß und destilliert das Dichlormethan bei 10 Torr sowie das entstandene Iodbenzol bei 10^{-3} Torr ab. Man erhält 22.29 g (23.0 mmol, 100%) 1,2-Bis{dimethyl[(diphenyliodstannyl)methyl]silyl}ethin (**4**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 116-117°C, der unter Lichtausschluß und Schutzgas aufbewahrt wird.

^1H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.07 (s, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 121, C*H*$_3$), 0.88 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 123, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 80/83, C*H*$_2$), 7.36 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.61 (m, 8H, $^3J(^{117/119}Sn-^1H)$ 62, H_o). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 0.82 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 58, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 17, *C*H_3), 1.88 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 262/273, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 52, *C*H_2), 115.09 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 77, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 19, *C*≡C), 128.76 (s, *3J*$(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 61, C_m), 129.94 (s, $^4J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 14, C_p), 135.98 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 49, C_o), 137.76 (s,

$^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 524/548, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CH_2Cl_2/D_2O_{Kap.}$, 59.63 MHz): δ -17.4 (s, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 52, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 57, $^{1}J(C{\equiv}^{13}C-^{29}Si)$ 77, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 24). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -69.4 (s, $^{1}J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 550, $^{1}J(^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 273, $^{2}J(^{13}C_o-^{119}Sn)$ 49), $^{2}J(^{29}Si-^{119}Sn)$ 25, $^{3}J(^{13}C_m-^{119}Sn)$ 62). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{32}H_{36}I_2Sn_2Si_2$ (968.03): C 39.70, H 3.75, gef.: C 39.60, H 3.60%. **MS**: *m*/*z* (%) 197 (28.22, $C_6H_5Sn^+$, ^{120}Sn), 351 (20.45, $(C_6H_5)_3Sn^+$, ^{120}Sn, nach Umlagerung), 365 (100.00, $(C_6H_5)_3SnCH_2^+$, ^{120}Sn, nach Umlagerung), 840 (61.64, M^+-I-H, $^{118}Sn^{120}Sn$), 891 (12.97, $M^+-C_6H_5$, $^{118}Sn^{120}Sn$).

1,2-Bis{dimethyl[(diphenylfluorstannyl)methyl]silyl}ethin (5)

Zu einer Lösung von Kaliumfluorid (20.00 g, 344 mmol) in 100 ml Wasser wird eine Lösung von 1,2-Bis{dimethyl[(diphenyliodstannyl)methyl]silyl}ethin (**4**) (22.00 g, 22.7 mmol) in 100 ml Dichlormethan innerhalb von 30 min bei Raumtemperatur getropft. Man gibt 50 ml Diethylether zum Reaktionsgemisch und rührt 2 h. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Fritte abgesaugt, zweimal mit je 100 ml Wasser sowie zweimal mit je 100 ml Diethylether gewaschen und getrocknet. Man erhält 16.73 g (22.2 mmol, 98%) 1,2-Bis{dimethyl[(diphenylfluorstannyl)methyl]silyl}-ethin (**5**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 228-229°C.

Elementaranalyse: ber. für $C_{32}H_{36}F_2Sn_2Si_2$ (752.23): C 51.09, H 4.82, gef.: C 48.70, H 4.85%.

1,2-Bis{dimethyl{{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}silyl}-ethin (6)

Zu einer Suspension von 1,2-Bis{dimethyl[(diphenylfluorstannyl)methyl]silyl}ethin (**5**) (16.00 g, 21.3 mmol) in 100 ml THF wird bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von (Trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid (42.6 mmol) in 80 ml THF, hergestellt aus (Chlormethyl)trimethylsilan und Magnesium, getropft und die Reaktions-

mischung 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand viermal mit je 100 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 18.15 g (20.4 mmol, 96%) 1,2-Bis{dimethyl{{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}silyl}ethin (**6**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 45-47°C.
In einer analogen Reaktion kann **6** auch ausgehend von 1,2-Bis{dimethyl[(diphenyliodstannyl)methyl]silyl}ethin (**4**) in vergleichbarer Ausbeute dargestellt werden.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ -0.10 (s, 18H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 118, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 6, $Si(CH_3)_3$), 0.00 (s, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 120, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, $Si(CH_3)_2$), 0.28 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 120, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 70/73, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, CH_2), 0.29 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 113, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 74/77, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 6, CH_2), 7.30 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.51 (m, 8H, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 46, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -4.12 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 246/256, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 54, $CH_2Si(CH_3)_3$), -3.49 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 260/273, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 47, $CH_2Si(CH_3)_2$), 1.47 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 56, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 14, $Si(CH_3)_2$), 1.75 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 51, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 17, $Si(CH_3)_3$), 115.19 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 78, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 19, $C\equiv C$), 128.20 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 48, C_m), 128.54 (s, $^{4}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 11, C_p), 136.67 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 38, C_o), 141.05 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 463/486, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CHCl_3/D_2O_{Kap.}$, 59.63 MHz): δ -17.2 (s, 2Si, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 55, $^{1}J(C\equiv^{13}C-^{29}Si)$ 79, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 20/22, $Si(CH_3)_2$), 2.8 (s, 2Si, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 51, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 23/25, $Si(CH_3)_3$). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CHCl_3/D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ -52.8 (s, $^{1}J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 484, $^{1}J(^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 256 + 271, $^{2}J(^{13}C_o-^{119}Sn)$ 40, $^{2}J(^{29}Si-^{119}Sn)$ 24, $^{3}J(^{13}C_m-^{119}Sn)$ 50). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{40}H_{58}Sn_2Si_4$ (888.66): C 54.06, H 6.58, gef.: C 53.90, H 6.80%.

1,2-Bis{dimethyl[(diphenyl-*neo*-pentylstannyl)methyl]silyl}ethin (7)

Zu einer Suspension von 1,2-Bis{dimethyl[(diphenylfluorstannyl)methyl]silyl}ethin (**5**) (10.00 g, 13.3 mmol) in 60 ml THF wird bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von *neo*-Pentylmagnesiumbromid (26.6 mmol) in 60 ml THF, hergestellt aus *neo*-Pentylbromid und Magnesium, getropft und die Reaktionsmischung 15 h bei

Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand viermal mit je 100 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 11.27 g (13.2 mmol, 99%) 1,2-Bis{dimethyl[(diphenyl-*neo*-pentylstannyl)methyl]silyl}ethin (**7**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 67-68°C.
In einer analogen Reaktion kann **7** auch ausgehend von Bis{dimethyl[(diphenyliod-stannyl)methyl]silyl}ethin (**4**) in vergleichbarer Ausbeute dargestellt werden.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ -0.02 (s, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 120, $SiCH_3$), 0.28 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 122, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 68/71, $SiCH_2Sn$), 0.96 (s, 18H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 124, CCH_3), 1.56 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 125, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 57, CCH_2Sn), 7.30 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.53 (m, 8H, $^3J(^{117/119}Sn-^1H)$ 46, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -4.05 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 232/242, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 53, $SiCH_2Sn$), 1.42 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 55, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 13, $SiCH_3$), 31.91 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 372/389, CCH_2Sn), 32.02 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 22, CCH_3), 33.46 (s, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 38, CCH_3), 115.11 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 76, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 22, $C\equiv C$), 128.15 (s, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 47, C_m), 128.33 (s, $^4J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 9, C_p), 136.67 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 36, C_o), 141.60 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 433/454, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (*n*-Hexan/$D_2O_{Kap.}$, 59.63 MHz): δ -17.0 (s, $^1J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 53, $^1J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 57, $^1J(C\equiv^{13}C-^{29}Si)$ 77, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 22). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (*n*-Hexan/$D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ -75.7 (s, $^1J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 460, $^1J(C^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 387, $^1J(Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 244, $^2J(^{13}C_o-^{119}Sn)$ 36). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{42}H_{58}Sn_2Si_2$ (856.51): C 58.89, H 6.83, gef.: C 58.70, H 6.80%.

1,2-Bis{{{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}dimethylsilyl}-ethin-Dihydrat (8a)

Zu einer Lösung von 1,2-Bis{dimethyl{{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}-methyl}silyl}ethin (**6**) (18.00 g, 20.3 mmol) in 90 ml Aceton wird bei 0°C innerhalb von 2 h eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid (22.05 g, 81.2 mmol) in 90 ml Aceton getropft. Man rührt 15 h bei Raumtemperatur und filtriert vom gebildeten Phenylquecksilberchlorid ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und

der Rückstand mit 150 ml Diethylether digeriert. Man filtriert erneut vom ungelösten Phenylquecksilberchlorid und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 200 ml *n*-Hexan digeriert, kurzzeitig zum Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Man setzt zum Filtrat 10 ml Diethylether zu und läßt über Nacht auskristallisieren: Nach Absaugen und Trocknen an der Luft erhält man 13.07 g (17.2 mmol, 85%) 1,2-Bis{{{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}dimethylsilyl}ethin-Dihydrat (**8a**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 108°C.
Verbindung **8a** kann durch azeotrope Destillation von zugesetztem Toluol in die wasserfreie Verbindung **8** überführt werden.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.19 (s, 18H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 120, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, $Si(CH_3)_3$), 0.33 (s, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 119, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, $Si(CH_3)_2$), 0.88 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 123, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 90/94, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 6, CH_2), 0.91 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 125, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 90/94, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, CH_2). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz, 313 K): δ 0.79 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 58, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 25, $Si(CH_3)_2$), 1.13 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 51, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 27, $Si(CH_3)_3$), 12.40 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 316/331, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 62, $CH_2Si(CH_3)_3$), 12.93 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 335/351, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 59, $CH_2Si(CH_3)_2$), 115.11 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 77, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 30, $C\equiv C$). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz, 313 K): δ -18.3 (s, 2Si, $^{1}J(^{13}CH_2/^{13}CH_3-^{29}Si)$ 58, $^{1}J(C\equiv{}^{13}C-^{29}Si)$ 76, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 31, $Si(CH_3)_2$), 2.9 (s, 2Si, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 62, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 52, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 42, $Si(CH_3)_3$). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CH_2Cl_2/D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ 134.4 (s, $^{1}J(^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 333/352, $W^{1}/_{2}$ = 51 Hz). **^{119}Sn{^{1}H} MAS NMR**: δ -63. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (O-H) 3394, 3509 cm^{-1}. **Elementaranalyse**: ber. für $C_{16}H_{42}Cl_4O_2Sn_2Si_4$ (758.08): C 25.35, H 5.58, Cl 18.71, gef.: C 25.60, H 5.70, Cl 18.55%. **MS**: *m*/*z* (%) 59 (16.72, $Si(CH_3)_2^{+}$+H), 73 (31.45, $Si(CH_3)_2CH_2^{+}$+H), 153 (36.58, $CH_2Si(CH_3)_2C\equiv CSi(CH_3)CH_2^{+}$), 303 (45.69, $(CH_3)_3SiCH_2SnCH_2Si(CH_3)_2C\equiv C^{+}$, ^{120}Sn), 322 (62.22, $(CH_3)_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(CH_3)_2C\equiv C^{+}$-$CH_3$-H, $^{35}Cl^{120}Sn$), 349 (33.43, $(CH_3)_3SiCH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(CH_3)_2$, $^{35}Cl_2{}^{120}Sn$), 394 (41.59, $(CH_3)_3SiCH_2Sn(Cl)$-$CH_2Si(CH_3)_2C\equiv CSi(CH_3)_2^{+}$-2H, $^{35}Cl^{120}Sn$), 414 (12.17, M^{+}-2H_2O-2CH_3-H-$Sn(Cl_2)CH_2$-$Si(CH_3)_3$, $^{35}Cl_2{}^{120}Sn$), 444 (14.58, M^{+}-2H_2O-H-$Sn(Cl_2)CH_2Si(CH_3)_3$, $^{35}Cl_2{}^{120}Sn$), 634 (24.55, M^{+}-2H_2O-$CH_2Si(CH_3)_3$-H, $^{35}Cl_3{}^{37}Cl^{118}Sn^{120}Sn$), 706 (100.00, M^{+}-2H_2O-CH_3-H, $^{35}Cl_3{}^{37}Cl^{118}Sn^{120}Sn$), 756 (0.58, M^{+}, $^{35}Cl_4{}^{118}Sn^{120}Sn$). **DTA**: Massenverlust ber. für 2 H_2O: 4.75% d. E., gef. ($T \leq$ 387 K): 4.43% d. E. (7% Abweichung).

1,2-Bis{[(dichlor-*neo*-pentylstannyl)methyl]dimethylsilyl}ethin (9)

Zu einer Lösung von 1,2-Bis{dimethyl[(diphenyl-*neo*-pentylstannyl)methyl]silyl}ethin (**6**) (10.00 g, 11.7 mmol) in 60 ml Aceton wird bei 0°C innerhalb von 2 h eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid (12.71 g, 46.8 mmol) in 60 ml Aceton getropft. Man rührt 15 h bei Raumtemperatur und filtriert vom gebildeten Phenylquecksilberchlorid ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 100 ml Diethylether digeriert. Man filtriert erneut vom ungelösten Phenylquecksilberchlorid und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 100 ml *n*-Hexan digeriert, kurzzeitig zum Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Man läßt über Nacht bei -30°C auskristallisieren: Nach Absaugen und Trocknen erhält man 6.04 g (8.76 mmol, 75%) 1,2-Bis{[(dichlor-*neo*-pentylstannyl)methyl]dimethylsilyl}ethin (**9**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 63°C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.35 (s, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 121, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 8, SiCH_3), 0.94 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 124, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 79/83, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, SiCH_2Sn), 1.15 (s, 18H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 125, $^{4}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 7, CCH_3), 2.04 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 132, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 67, CCH_2Sn). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 0.82 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 58, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 21, SiCH_3), 12.66 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 279/291, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 50, SiCH_2Sn), 32.35 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 29, CCH$_3$), 32.88 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 64, CCH_3), 46.63 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 453/475, CCH_2Sn), 114.90 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 78, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 30, $C\equiv$C). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ -18.3 (s, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 50, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 59, $^{1}J(C\equiv^{13}C-^{29}Si)$ 77, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 33). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ 111.8 (s, $^{1}J(C^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 472, $^{1}J(Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 291, $W^{1}/_{2}$ = 33 Hz). **^{119}Sn{^{1}H} MAS NMR**: δ 113. **Elementaranalyse**: ber. für $C_{18}H_{38}Cl_4Sn_2Si_2$ (689.90): C 31.34, H 5.55, gef.: C 31.30, H 5.30%. **MS**: *m*/*z* (%) 43 (100.00, $SiCH_3^+$), 71 (46.13, $Si(CH_3)_2CH_2^+$-H), 153 (27.48, $CH_2Si(CH_3)_2C\equiv CSi(CH_3)CH_2^+$), 618 (91.48, M^+-$(CH_3)_3CCH_2$-H, $^{35}Cl_3{}^{37}Cl^{118}Sn^{120}Sn$).

cis-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3]O$}$_2$ (10)

Zu einer Lösung von 1,2-Bis{{{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}dimethylsilyl}ethin (**8**) (500 mg, 0.69 mmol) in 10 ml Dichlormethan wird innerhalb von 30 min eine Lösung von *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ (172 mg, 0.23 mmol) in 10 ml Dichlormethan getropft und die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das entstandene *t*-Bu_2SnCl_2 bei 10^{-3} Torr in eine Kühlfalle sublimiert. Man erhält 461 mg (0.35 mmol, 100%) *cis*-{[Me_3SiCH_2-$Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3]O$}$_2$ (**10**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 158-160°C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.13 (s, 18H, Si(CH_3)$_3$), 0.18 (s, 18H, Si(CH_3)$_3$), 0.26 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.31 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.32 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.34 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.63 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.81 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.92 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.93 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 0.94 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 1.02 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 1.05 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 1.19 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 0.00 (s, Si(*C*H_3)$_2$), 0.95 (s, Si(*C*H_3)$_2$), 1.22 (s, Si(*C*H_3)$_3$), 1.61 (s, Si(*C*H_3)$_2$), 1.82 (s, Si(*C*H_3)$_3$), 2.18 (s, Si(*C*H_3)$_2$), 17.32 (s, *C*H_2), 19.45 (s, *C*H_2), 20.23 (s, *C*H_2), 20.58 (s, *C*H_2), 114.54 (s, *C*≡C), 117.81 (s, *C*≡C). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ -19.4 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 67, *Si*(CH_3)$_2$), -19.2 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 72, *Si*(CH_3)$_2$), 1.1 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 19, *Si*(CH_3)$_3$), 1.2 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 24, *Si*(CH_3)$_3$). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -132.4 (s, 2Sn, $^2J(^{117/119}Sn_{exo}-^{119}Sn)$ 63 + 109/114, Sn_{endo}), -75.8 (s, 2Sn, $^2J(^{117/119}Sn_{endo}-^{119}Sn)$ 63 + 111/116, Sn_{exo}). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{32}H_{76}Cl_4O_2Sn_4Si_8$ (1334.29): C 28.80, H 5.74, gef.: C 29.10, H 5.60%. **ESMS** (313 K, negativer Modus): *m/z* (%) 703.3 (40, [½M+Cl]$^-$), 721.3 (100, [½M+H_2O+Cl]$^-$), 739.3 (5, [½M+H+2Cl]$^-$), 775.2 (25, [½M+2H+3Cl]$^-$), 1351.3 (5, [M+OH]$^-$), 1369.2 (10, [M+Cl]$^-$), (333 K, negativer Modus): m/z (%) 703.2 (75, [½M+Cl]$^-$), 721.3 (100, [½M+H_2O+Cl]$^-$), 739.3 (25, [½M+H+2Cl]$^-$), 775.2 (40, [½M+2H+3Cl]$^-$), 1351.3 (5, [M+OH]$^-$), 1369.2 (10, [M+Cl]$^-$). **Mol.gew.bestimmung**: ber. für $C_{32}H_{76}Cl_4O_2Sn_4Si_8$: M = 1334 g·mol^{-1}, gef. (CH_2Cl_2, 29 mg, 312 K): M = 1383 g·mol^{-1}.

cis-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2CMe_3$]O}$_2$ (11) und _cis_-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2CMe_3$]O}-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2CMe_3$]O} (13)

Zu einer Lösung von 1,2-Bis{[(dichlor-*neo*-pentylstannyl)methyl]dimethylsilyl}ethin (**9**) (500 mg, 0.72 mmol) in 10 ml Dichlormethan wird innerhalb von 30 min eine Lösung von *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ (180 mg, 0.24 mmol) in 10 ml Dichlormethan getropft und die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das entstandene *t*-Bu_2SnCl_2 zweimal mit je 20 ml *n*-Hexan auf einer Fritte ausgewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 340 mg eines Gemenges von *cis*-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2$-$CMe_3$]O}$_2$ (**11**) (25%) und *cis*-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)$-$CH_2CMe_3$]O}{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2CMe_3$]O} (**13**) (75%) als amorphen, farblosen Feststoff. Eine Trennung der beiden Verbindungen gelingt nicht.

$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -165.5 (s, 1Sn, *I* = 18%, **13**), -164.9. (s, 1Sn, *I* = 20%, **13**), -150.2 (s, 2Sn, *I* = 13%, Sn_{endo}, **11**), -148.1 (s, 1Sn, *I* = 19%, $C_2Sn_{endo}ClO_2$, **13**), -103.6 (s, 1Sn, *I* = 18%, $C_2Sn_{exo}Cl_2O$, **13**), -87.4 (s, 2Sn, *I* = 12%, Sn_{exo}, **11**).

cis-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3$]O}-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2SiMe_3$]O} (12)

Zu einer Lösung von *cis*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2$-$SiMe_3$]O}$_2$ (**10**) (300 mg, 0.22 mmol) in 20 ml Dichlormethan gibt man 20 ml Wasser und rührt 15 h bei Raumtemperatur. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Als Rohprodukt erhält man 277 mg eines Gemenges von *cis*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2$-$Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (**10**) (13%), *cis*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2$-$Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3$]O}{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)$-

$CH_2Sn(OH)CH_2SiMe_3]O\}$ (**12**) (72%) und *cis*-$\{[Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}C$-$Si(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2SiMe_3]O\}_2$ (**14**) (15%) als amorphen, weißen Feststoff. Durch fraktionierende Kristallisation aus einer Diethylether/*n*-Hexan-Lösung (1:1) dieses Gemenges lassen sich 7 mg (2%) *cis*-$\{[Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2$-$Sn(Cl)CH_2SiMe_3]O\}\{[Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2SiMe_3]$-$O\}$ (**12**) als einkristalliner, farbloser Feststoff mit Schmp. 181-182°C isolieren.
Die Aufnahme des ^{1}H-NMR-Spektrums und die Anfertigung der Elementaranalyse wurden von der isolierten Substanz durchgeführt. Die ^{29}Si{^{1}H}- und ^{119}Sn{^{1}H}-NMR-Verschiebungen wurden von dem oben beschriebenen Rohprodukt-Gemenge ermittelt.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.12 (s, 9H, Si(CH_3)$_3$), 0.15 (s, 9H, Si(CH_3)$_3$), 0.17 (s, 9H, Si(CH_3)$_3$), 0.18 (s, 9H, Si(CH_3)$_3$), 0.25 (s, 3H, Si(CH_3)$_2$), 0.26 (s, 3H, Si(CH_3)$_2$), 0.27 (s, 3H, Si(CH_3)$_2$), 0.29 (s, 3H, Si(CH_3)$_2$), 0.31 (s, 3H, Si(CH_3)$_2$), 0.32 (s, 3H, Si(CH_3)$_2$), 0.33 (s, 3H, Si(CH_3)$_2$), 0.34 (s, 3H, Si(CH_3)$_2$), 0.57 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.58 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.63 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.69 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, CH_2), 0.71 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, CH_2), 0.77 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 0.79 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, CH_2), 0.84 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 0.85 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 0.92 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.98 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, CH_2), 1.05 (d,1H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 1.16 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 1.19 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 1.25 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 1.27 (d, 1H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 2.96 (s, 2H, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 8, OH). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CH_2Cl_2/D_2O_{Kap.}$, 59.63 MHz): δ -19.6 (s, 1Si, *Si*(CH$_3$)$_2$), -19.2 (s, 1Si, *Si*(CH$_3$)$_2$), -18.9 (s, 1Si, *Si*(CH$_3$)$_2$), -18.5 (s, 1Si, *Si*(CH$_3$)$_2$), 1.3 (s, 1Si, *Si*(CH$_3$)$_3$), 1.4 (s, 1Si, *Si*(CH$_3$)$_3$). 1.5 (s, 1Si, *Si*(CH$_3$)$_3$), 1.7 (s, 1Si, *Si*(CH$_3$)$_3$). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CH_2Cl_2/D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ -149.0 (s, 1Sn, $^2J(^{117/119}Sn_{exo}-^{119}Sn)$ 131, $C_2Sn_{endo}O_3$), -145.7 (s, 1Sn, $^2J(^{117/119}Sn_{endo}-^{119}Sn)$ 195/206, $C_2Sn_{exo}ClO_2$), -130.1 (s, 1Sn, $^2J(^{117/119}Sn_{exo}-^{119}Sn)$ 66 + 195/207, $C_2Sn_{endo}ClO_2$), -88.3 (s, 1Sn, $^2J(^{117/119}Sn_{endo}-^{119}Sn)$ 68 + 128/134, $C_2Sn_{exo}Cl_2O$). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{32}H_{77}Cl_3O_3Sn_4Si_8$ (1315.8477): C 29.21, H 5.90, gef.: C 29.30, H 6.00%.

cis-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (14)

Methode A: Zu einer Lösung von *cis*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2$-$Sn(Cl)CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (**10**) (400 mg, 0.30 mmol) in 10 ml Dichlormethan werden Triethylamin (61 mg, 0.60 mmol) und 10 ml Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von weiteren 20 ml Dichlormethan und 20 ml Wasser trennt man die Phasen. Die organische Phase wird mit 20 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung sowie mit 20 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 378 mg (0.29 mmol, 97%) *cis*-{[Me_3SiCH_2-$Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (**14**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 207-208°C.

Methode B: Zu einer Lösung von 1,2-Bis{{{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}-methyl}dimethylsilyl}ethin-Dihydrat (**8a**) (500 mg, 0.66 mmol) in 20 ml Dichlormethan werden Triethylamin (200 mg, 1.98 mmol) und 20 ml Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 20 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung sowie mit 20 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in einer Dichlormethan/*n*-Hexan-Mischung (1:1) gelöst und bei -25°C kristallisiert. Man erhält 320 mg (0.25 mmol, 75%) *cis*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (**14**) als kristallinen, farblosen Feststoff mit Schmp. 208°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.11 (s, 18H, Si(CH_3)$_3$), 0.12 (s, 18H, Si(CH_3)$_3$), 0.21 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.24 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.33 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.39 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.40 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.44 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.50 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.58 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 0.59 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 0.66 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 0.77 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 1.02 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 2.96 (s, 2H, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 8, OH). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 0.32 (s, Si(CH$_3$)$_2$), 1.28 (s, Si(CH$_3$)$_2$), 1.33 (s, Si(CH$_3$)$_2$), 1.40 (s, Si(CH$_3$)$_3$), 1.61 (s, Si(CH$_3$)$_2$), 1.85 (s, Si(CH$_3$)$_3$), 11.44 (s, CH$_2$), 13.17 (s, CH$_2$), 15.29 (s, CH$_2$), 15.57 (s, *C*H_2), 117.65 (s, *C*≡C), 117.74 (s, *C*≡C). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ -19.1 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 55, *Si*$(CH_3)_2$), -18.7 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 49, *Si*$(CH_3)_2$), 1.2 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 52, *Si*$(CH_3)_3$), 1.4 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 52, *Si*$(CH_3)_3$). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -153.1 (s, 2Sn, $^2J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 50 + 88/92), -152.2 (s, 2Sn, $^2J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 50 + 90/94). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (O-H) 3480, 3612 cm^{-1}. **Elementaranalyse**: ber. für $C_{32}H_{78}Cl_2O_4Sn_4Si_8$ (1297.40): C 29.62, H 6.06, gef.: C 29.60, H 6.10%. **ESMS** (313 K, negativer Modus): *m/z* (%) 703.2 (60, $[½M-OH+2Cl]^-$), 721.3 (100, $[½M+H+2Cl]^-$), 775.2 (75, $[½M-O+H+4Cl]^-$), 1332.2 (60, $[M+Cl]^-$), 1351.2 (35, $[M+H_2O+Cl]^-$), (333 K, negativer Modus): m/z (%) 703.2 (70, $[½M-OH+2Cl]^-$), 721.2 (90, $[½M+H+2Cl]^-$), 775.2 (55, $[½M-O+H+4Cl]^-$), 1333.2 (100, $[M+Cl]^-$), 1351.1 (40, $[M+H_2O+Cl]^-$). **Mol.gew.bestimmung**: ber. für $C_{32}H_{78}Cl_2O_4Sn_4Si_8$: M = 1297 g·mol^{-1}, gef. (CH_2Cl_2, 16 mg, 312 K): M = 1349 g·mol^{-1}.

***cis*-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2CMe_3$]O}$_2$ (15)**

Zu einer Lösung von 1,2-Bis{[(dichlor-*neo*-pentylstannyl)methyl]dimethylsilyl}ethin (**9**) (500 mg, 0.72 mmol) in 20 ml Dichlormethan werden Triethylamin (220 mg, 2.17 mmol) und 20 ml Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 20 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung sowie mit 20 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in einer Chloroform/*n*-Hexan-Mischung (1:2) gelöst und bei -25°C kristallisiert. Man erhält 309 mg (0.25 mmol, 69%) *cis*-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)$-$C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2CMe_3$]O}$_2$ (**15**) als kristallinen, farblosen Feststoff mit Schmp. 192-194°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.21 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.24 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.32 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.38 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.51 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, SiC*H*$_2$), 0.73 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, SiC*H*$_2$), 0.74 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, SiC*H*$_2$), 1.01 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, SiC*H*$_2$), 1.08 (s, 18H, C(C*H*$_3$)$_3$), 1.14 (s, 18H, C(C*H*$_3$)$_3$), 1.56 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CC*H*$_2$), 1.67 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CC*H*$_2$), 1.77 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CC*H*$_2$), 1.89 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CCH_2), 3.17 (s, 2H, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 8, O*H*). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 0.43 (s, Si(CH_3)$_2$), 1.14 (s, Si(CH_3)$_2$), 1.33 (s, Si(CH_3)$_2$), 1.53 (s, Si(CH_3)$_2$), 12.97 (s, SiCH_2), 17.52 (s, SiCH_2), 31.93 (s, CCH$_2$), 32.00 (s, CCH$_2$), 33.12 (s, C(CH_3)$_3$), 33.84 (s, C(CH_3)$_3$), 44.42 (s, CCH_2), 48.47 (s, CCH_2), 117.77 (s, C≡C), 118.03 (s, C≡C). **$^{29}Si\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ -19.0 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 58), -18.8 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 52). **$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -170.7 (s, 2Sn, $^2J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 101), -170.3 (s, 2Sn, $^2J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 53 + 101). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{36}H_{78}Cl_2O_4Sn_4Si_4$ (1233.10): C 35.06, H 6.38, gef.: C 35.20, H 6.20%.

Umsetzung von *cis*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)$-$CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (10) mit Dicobaltoctacarbonyl

Zu einer Lösung von *cis*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2$-$SiMe_3$]O}$_2$ (**10**) (403 mg, 0.30 mmol) in 10 ml THF gibt man bei 0°C portionsweise Dicobaltoctacarbonyl (207 mg, 0.61 mmol) und rührt 15 h bei Raumtemperatur. Das THF wird im Vakuum bis auf 2 ml abdestilliert und die verbleibende Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{29}Si\{^1H\}$ NMR (THF/$D_2O_{Kap.}$, 59.63 MHz): δ -19.2 (I = 36%, $W^1/_2$ = 17 Hz), -16.8 (I = 5%), -15.8 (I = 7%), 4.2 (I = 30%, $W^1/_2$ = 19 Hz), 5.4 (I = 22%, $W^1/_2$ = 20 Hz). **$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR** (THF/$D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ -150.0 (s, I = 2%), -148.3 (s, I = 3%), -133.9 (s, I = 4%), -132.3 (s, I = 7%), -84.9 (s, I = 10%), -70.7 (s, I = 16%), 251.9 (s, I = 30%), 253.0 (s, I = 10%), 260.0 (s, I = 17%).

1,3-Bis[(triphenylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (16)

Zu einer Lösung von 1,2-Bis{dimethyl[(triphenylstannyl)methyl]silyl}ethin (**3**) (20.00 g, 23.0 mmol) in 100 ml Aceton wird eine Lösung von Kaliumhydroxid (20.00 g, 356 mmol) und Kaliumfluorid (5.00 g, 86 mmol) in 100 ml Wasser gegeben und das Reaktionsgemisch 40 h bei 50°C gerührt. Das Aceton wird im Vakuum abdestilliert, und zu der Reaktionsmischung werden 100 ml Diethylether gegeben. Man separiert die Phasen, wäscht die organische Phase mit 100 ml Wasser und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 100 ml Aceton digeriert und 40 h bei 50°C mit 100 ml 0.5 N Schwefelsäure gerührt. Man destiliiert das Aceton im Vakuum ab und gibt zu der Reaktionsmischung 100 ml Diethylether. Die Phasen werden separiert, die organische Phase mit 100 ml Wasser gewaschen und 2 h mit einer Lösung von Kaliumfluorid (10.00 g, 172 mmol) in 100 ml Wasser bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Filtration des Zweiphasengemisches separiert man die Phasen, wäscht die organische Phase mit 100 ml Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 17.83 g (20.7 mmol, 90%) 1,3-Bis[(triphenylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**16**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 46-48°C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ -0.12 (s, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 118, CH_3), 0.39 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 118, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 76/79, CH_2), 7.32 (m, 18H, $H_{m,p}$), 7.50 (m, 12H, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 46, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -2.92 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 261/273, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 58, CH$_2$), 3.14 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 60, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 10, CH$_3$), 128.34 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 50, C_m), 128.76 (s, $^{4}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 11, C_p), 136.90 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 37, C_o), 139.51 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 487/510, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ 8.3 (s, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 58, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 60, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 12). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -89.9 (s, $^{1}J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 508, $^{1}J(^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 274, $^{2}J(^{13}C_o-^{119}Sn)$ 40, $^{3}J(^{13}C_m-^{119}Sn)$ 52). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{42}H_{46}OSn_2Si_2$ (860.42): C 58.63, H 5.39, gef.: C 58.40, H 5.40%. **MS**: *M/z* (%) 57 (33.64, $SiMe_2^+$-H), 197 (22.20, $C_6H_5Sn^+$, ^{120}Sn), 351 (76.40, $(C_6H_5)_3Sn^+$, ^{120}Sn), 357 (100.00, $C_6H_5SnCH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2^+$, ^{120}Sn), 782 (18.70, M^+-C_6H_5-H, ^{118}Sn^{120}Sn).

1,3-Bis[(diphenyliodstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (17)

Zu einer Lösung von 1,3-Bis[(triphenylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**16**) (17.00 g, 19.8 mmol) in 100 ml Dichlormethan wird bei 0°C innerhalb von 2 h portionsweise Iod (10.03 g, 39.5 mmol) gegeben. Man rührt 15 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß und destilliert das Dichlormethan bei 10 Torr sowie das entstandene Iodbenzol bei 10^{-3} Torr ab. Man erhält 18.96 g (19.8 mmol, 100%) 1,3-Bis[(diphenyliodstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**17**) als hellgelbes Öl, das unter Lichtausschluß und Schutzgas aufbewahrt wird.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.02 (s, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 118, CH_3), 0.81 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 121, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 82/85, CH_2), 7.36 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.55 (m, 8H, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 61, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 3.15 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 61, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 12, CH_3), 4.23 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 252/263, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 54, CH_2), 128.76 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 61, C_m), 129.91 (s, $^{4}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 14, C_p), 135.82 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 49, C_o), 137.87 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 522/546, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ .8.4 (s, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 55, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 61, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 16). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -65.9 (s, $^{1}J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 547, $^{1}J(^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 266, $^{3}J(^{13}C_m-^{119}Sn)$ 60). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{30}H_{36}I_2OSn_2Si_2$ (960.01): C 37.53, H 3.78, gef.: C 37.00, H 3.80%.

1,3-Bis[(diphenylfluorstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (18)

Zu einer Lösung von Kaliumfluorid (20.00 g, 344 mmol) in 100 ml Wasser wird eine Lösung von 1,3-Bis[(diphenyliodstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**17**) (18.00 g, 18.7 mmol) in 100 ml Dichlormethan innerhalb von 30 min bei Raumtemperatur getropft. Man gibt 50 ml Diethylether zum Reaktionsgemisch und rührt 20 h. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Fritte abgesaugt, zweimal mit je 100 ml Wasser sowie zweimal mit je 100 ml Diethylether gewaschen und getrocknet. Man erhält 12.84 g (17.2 mmol, 92%) 1,3-Bis[(diphenylfluorstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**18**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 243-245°C.

Elementaranalyse: ber. für $C_{30}H_{36}F_2OSn_2Si_2$ (744.20): C 48.42, H 4.88, gef.: C 48.40, H 5.00%.

1,3-Bis{{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (19)

Methode A: Zu einer Suspension von 1,3-Bis[(diphenylfluorstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**18**) (12.00 g, 16.1 mmol) in 80 ml THF wird bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von (Trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid (32.2 mmol) in 70 ml THF, hergestellt aus (Chlormethyl)trimethylsilan und Magnesium, getropft und die Reaktionsmischung 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand viermal mit je 100 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen erhält man 14.05 g (16.0 mmol, 99%) 1,3-Bis{{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**19**) als farbloses, hochviskoses Öl.
In einer analogen Reaktion kann **19** auch ausgehend von 1,3-Bis[(diphenyliod-stannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**17**) in vergleichbarer Ausbeute dargestellt werden.

Methode B: 1,3-Bis{{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**19**) ist ebenfalls durch basenkatalysierte Hydrolyse der Si-C≡C-Si-Funktion ausgehend von 1,2-Bis{dimethyl{{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}-methyl}silyl}ethin (**6**) analog zur oben beschriebenen Darstellung von 1,3-Bis[(tri-phenylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**16**) zugänglich.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ -0.03 (s, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 114, Si(CH_3)$_2$), -0.02 (s, 18H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 126, Si(CH_3)$_3$), 0.28 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 135, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 73/76, $^2J(^{29}Si-^1H)$ 7, CH_2), 0.31 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 129, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 73/76, $^2J(^{29}Si-^1H)$ 7, CH_2), 7.36 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.55 (m, 8H, $^3J(^{117/119}Sn-^1H)$ 42, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -3.78 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 259/270, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 47, *C*H$_2$Si(CH$_3$)$_3$), -1.28 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 246/255, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 57, *C*H$_2$Si(CH$_3$)$_2$), 1.60 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 52,

$^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 16, Si(CH_3)$_3$), 3.25 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 60, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 8, Si(CH_3)$_2$), 128.12 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 49, C_m), 128.44 (s, $^{4}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 12, C_p), 136.60 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 37, C_o), 141.28 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 460/482, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ .3.0 (s, 2Si, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 51, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 47, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 24, *Si*(CH_3)$_3$), 8.3 (s, 2Si, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 59, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 57, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 13, *Si*(CH_3)$_2$). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -52.5 (s, $^{1}J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 483, $^{1}J(^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 251/270, $^{2}J(^{13}C_o-^{119}Sn)$ 38, $^{2}J(^{29}Si-^{119}Sn)$ 14/24, $^{3}J(^{13}C_m-^{119}Sn)$ 49). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{38}H_{58}OSn_2Si_4$ (880.64): C 51.83, H 6.64, gef.: C 51.50, H 7.10%.

1,3-Bis[(diphenyl-*neo*-pentylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (20)

Methode A: Zu einer Suspension von 1,3-Bis[(diphenylfluorstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**18**) (12.00 g, 16.1 mmol) in 80 ml THF wird bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von *neo*-Pentylmagnesiumbromid (32.2 mmol) in 70 ml THF, hergestellt aus *neo*-Pentylbromid und Magnesium, getropft und die Reaktionsmischung 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand viermal mit je 100 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen erhält man 13.25 g (15.6 mmol, 97%) 1,3-Bis[(diphenyl-*neo*-pentylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**20**) als farbloses, hochviskoses Öl.
In einer analogen Reaktion kann **20** auch ausgehend von 1,3-Bis[(diphenyliodstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**17**) in vergleichbarer Ausbeute dargestellt werden.

Methode B: 1,3-Bis[(diphenyl-*neo*-pentylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**20**) ist ebenfalls durch basenkatalysierte Hydrolyse der Si-C≡C-Si-Funktion ausgehend von 1,2-Bis{dimethyl[(diphenyl-*neo*-pentylstannyl)methyl]silyl}ethin (**7**) analog zur oben beschriebenen Darstellung von 1,3-Bis[(triphenylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**16**) zugänglich.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ -0.08 (s, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 118, $SiCH_3$), 0.27 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 118, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 72, $SiCH_2Sn$), 1.00 (s, 18H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 124, CCH_3), 1.53 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 125, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 57, CCH_2Sn), 7.33 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.54 (m, 8H, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 45, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -1.26 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 232/242, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 57, $SiCH_2$), 3.31 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 59, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 8, $SiCH_3$), 31.71 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 369/386, CCH_2), 31.95 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 21, CCH_3), 33.42 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 37, CCH_3), 128.12 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 47, C_m), 128.27 (s, $^{4}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 10, C_p), 136.78 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 35, C_o), 141.74 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 437/457, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (*n*-Hexan/$D_2O_{Kap.}$, 59.63 MHz): δ 8.2 (s, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 57, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 59, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 15). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (*n*-Hexan/$D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ -75.1 (s, $^{1}J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 463, $^{1}J(C^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 383, $^{1}J(Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 245). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{40}H_{58}OSn_2Si_2$ (848.49): C 56.62, H 6.89, gef.: C 56.40, H 7.00%.

1,3-Bis{{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Dihydrat (21a)

Zu einer Lösung von 1,3-Bis{{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**19**) (13.50 g, 15.3 mmol) in 80 ml Aceton wird bei 0°C innerhalb von 1 h eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid (16.65 g, 61.3 mmol) in 80 ml Aceton getropft. Man rührt 15 h bei Raumtemperatur und filtriert vom gebildeten Phenylquecksilberchlorid ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 150 ml Diethylether digeriert. Man filtriert erneut vom ungelösten Phenylquecksilberchlorid und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 200 ml *n*-Hexan digeriert, kurzzeitig zum Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen an der Luft erhält man 10.69 g (14.3 mmol, 93%) 1,3-Bis{{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Dihydrat (**21a**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 95°C.

Verbindung **21a** kann durch azeotrope Destillation von zugesetztem Toluol in die wasserfreie Verbindung **21** überführt werden.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.17 (s, 18H, $^1J(^{13}C\text{-}^1H)$ 122, Si(CH_3)$_3$), 0.26 (s, 12H, $^1J(^{13}C\text{-}^1H)$ 119, Si(CH_3)$_2$), 0.83 (s, 4H, $^1J(^{13}C\text{-}^1H)$ 124, $^2J(^{117/119}Sn\text{-}^1H)$ 91/94, CH_2), 0.88 (s, 4H, $^1J(^{13}C\text{-}^1H)$ 127, $^2J(^{117/119}Sn\text{-}^1H)$ 88/91, CH_2). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 1.06 (s, $^1J(^{29}Si\text{-}^{13}C)$ 52, $^3J(^{117/119}Sn\text{-}^{13}C)$ 27, Si(CH$_3$)$_3$), 3.04 (s, $^1J(^{29}Si\text{-}^{13}C)$ 61, $^3J(^{117/119}Sn\text{-}^{13}C)$ 19, Si(CH$_3$)$_2$), 12.94 (s, $^1J(^{117/119}Sn\text{-}^{13}C)$ 328/341, $^1J(^{29}Si\text{-}^{13}C)$ 70, CH$_2$Si(CH$_3$)$_3$), 14.57 (s, $^1J(^{117/119}Sn\text{-}^{13}C)$ 309/322, $^1J(^{29}Si\text{-}^{13}C)$ 59, CH$_2$Si(CH$_3$)$_2$). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ .2.7 (s, 2Si, $^1J(^{13}CH_2\text{-}^{29}Si)$ 69, $^1J(^{13}CH_3\text{-}^{29}Si)$ 53, $^2J(^{117/119}Sn\text{-}^{29}Si)$ 37/39, Si(CH$_3$)$_3$), 7.6 (s, 2Si, $^1J(^{13}CH_2\text{-}^{29}Si)$ 59, $^1J(^{13}CH_3\text{-}^{29}Si)$ 61, $^2J(^{117/119}Sn\text{-}^{29}Si)$ 35/37, Si(CH$_3$)$_2$). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ 136.6 (s, $^1J(^{13}CH_2\text{-}^{119}Sn)$ 320/344, $W^1/_2$ = 50 Hz). **^{119}Sn{^{1}H} MAS NMR**: δ -60. **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (O-H) 3407, 3520 cm^{-1}. **Elementaranalyse**: ber. für $C_{14}H_{42}O_3Cl_4Sn_2Si_4$ (750.06): C 22.42, H 5.64, gef.: C 22.50, H 5.80%. **MS**: M/z (%) 59 (23.26, $Si(CH_3)_2^+$+H), 73 (38.70, $Si(CH_3)_2CH_2^+$+H), 315 (28.12, $(CH_3)_3SiCH_2SnClCH_2Si(CH_3)O^+$-$CH_3$, $^{35}Cl^{120}Sn$), 387 (100.00, $(CH_3)_3SiCH_2SnClCH_2Si(CH_3)_2OSiCH_2^+$-$CH_3$, $^{35}Cl^{120}Sn$), 407 (69.46, $(CH_3)_3SiCH_2SnCl_2CH_2Si(CH_3)_2OSiCH_2^+-2CH_3$, $^{35}Cl_2{}^{120}Sn$), 627 (12.62, M^+-2H_2O-$(CH_3)_3SiCH_2$, $^{35}Cl_3{}^{37}Cl^{118}Sn^{120}Sn$), 699 (94.12, M^+-2H_2O-CH_3, $^{35}Cl_3{}^{37}Cl^{118}Sn^{120}Sn$), 713 (1.02, M^+-2H_2O-H, $^{35}Cl_3{}^{37}Cl^{118}Sn^{120}Sn$), 748 (0.47, M^+, $^{35}Cl_4{}^{118}Sn^{120}Sn$). **DTA**: Massenverlust ber. für 2 H_2O: 4.80% d. E., gef. ($T \leq$ 380 K): 4.04% d. E. (16% Abweichung).

1,3-Bis[(dichlor-*neo*-pentylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (22)

Zu einer Lösung von 1,3-Bis[(diphenyl-*neo*-pentylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**20**) (12.50 g, 14.7 mmol) in 80 ml Aceton wird bei 0°C innerhalb von 1 h eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid (16.00 g, 58.9 mmol) in 80 ml Aceton getropft. Man rührt 15 h bei Raumtemperatur und filtriert vom gebildeten Phenylquecksilberchlorid ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 150 ml Diethylether digeriert. Man filtriert erneut vom ungelösten Phenylquecksilberchlorid und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 200 ml *n*-Hexan digeriert, kurzzeitig zum Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen erhält man 9.95 g (14.6 mmol, 99%) 1,3-Bis[(dichlor-*neo*-pentylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan (**22**) als wachsartigen, farblosen Feststoff mit Schmp. 35-37°C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.27 (s, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 118, SiCH_3), 0.90 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 122, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 77/80, SiCH_2Sn), 1.12 (s, 18H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 126, CCH_3), 1.99 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 127, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 69, CCH_2Sn). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 3.12 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 61, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 16, SiCH_3), 15.03 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 276/288, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 48, SiCH_2Sn), 32.28 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 25, CCH_3), 32.88 (s, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 63, CCH_3), 46.94 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 453/474, CCH_2Sn). **$^{29}Si\{^1H\}$ NMR** ($CHCl_3$/$D_2O_{Kap.}$, 59.63 MHz): δ 7.4 (s, $^1J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 52, $^1J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 62, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 40). **$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR** ($CHCl_3$/$D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ 114.8 (s, $^1J(C^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 479, $^1J(Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 292, $W^1/_2$ = 46 Hz). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{16}H_{38}Cl_4OSn_2Si_2$ (681.88): C 28.18, H 5.62, gef.: C 29.20, H 5.90%.

cis,trans-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (23)

Methode A: Zu einer Lösung von 1,3-Bis{{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}-methyl}-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**21**) (1.360 g, 1.90 mmol) in 20 ml Dichlormethan wird innerhalb von 30 min eine Lösung von *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ (474 mg, 0.63 mmol) in 20 ml Dichlormethan getropft und die Reaktionsmischung 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das entstandene *t*-Bu_2SnCl_2 bei 10^{-3} Torr in eine Kühlfalle sublimiert. Man erhält 1.254 g (0.95 mmol, 100%) *trans*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2$-$SiMe_3$]O}$_2$ (**23t**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 208°C.

Methode B: Zu einer Lösung von 1,3-Bis{{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}-methyl}-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Dihydrat (**21a**) (500 mg, 0.67 mmol) in 20 ml Dichlormethan gibt man 20 ml Wasser und rührt 14 d bei Raumtemperatur. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende Feststoff wird auf einer Fritte zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan ausgewaschen und getrocknet. Man erhält 373 mg (0.28 mmol, 85%) *trans*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2$-$Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (**23t**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 208°C.

In Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen dem *cis*-Isomer **23c** und dem *trans*-Isomer **23t** vor, dessen Lage von der Temperatur und dem Lösungsmittel beeinflußt wird.

Die angegebenen NMR-Spektren wurden in $CDCl_3$ bei einer Temperatur von 295 K aufgenommen. Bei diesen Bedingungen liegt laut ^{119}Sn NMR das *cis*-Isomer **23c** zu 50% und das *trans*-Isomer **23t** zu 50% vor.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.11 (s, 18H, Si(CH_3)$_3$), 0.12 (s, 18H, Si(CH_3)$_3$), 0.17 (s, 18H, Si(CH_3)$_3$), 0.17 (s, 18H, Si(CH_3)$_3$), 0.20 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.21 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.21 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.23 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.26 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.27 (s, 12H, Si(CH_3)$_2$), 0.28 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.59 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.66 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.78 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.79 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.83 (d, 4H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.86 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 0.91 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.92 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.93 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 0.94 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CH_2), 1.03 (d, 4H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, CH_2), 1.07 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, CH_2), 1.09 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CH_2), 1.23 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, CH_2). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 1.11 (s, Si(*C*H_3)$_3$), 1.25 (s, Si(*C*H_3)$_3$), 1.84 (s, Si(*C*H_3)$_3$), 1.91 (s, Si(*C*H_3)$_3$), 3.27 (s, Si(*C*H_3)$_2$), 3.40 (s, Si(*C*H_3)$_2$), 3.58 (s, Si(*C*H_3)$_2$), 3.87 (s, Si(*C*H_3)$_2$), 3.99 (s, Si(*C*H_3)$_2$), 4.17 (s, Si(*C*H_3)$_2$), 4.49 (s, 2 x Si(*C*H_3)$_2$), 19.09 (s, *C*H_2), 19.66 (s, *C*H_2), 19.81 (s, *C*H_2), 20.12 (s, *C*H_2), 20.15 (s, 2 x *C*H_2), 20.28 (s, *C*H_2), 20.79 (s, *C*H_2). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ 1.0 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 23, *Si*(CH_3)$_3$), 1.1 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 25, *Si*(CH_3)$_3$), 1.2 (s, 4Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 23, *Si*(CH_3)$_3$), 6.5 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 61, *Si*(CH_3)$_2$), 7.2 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 60, *Si*(CH_3)$_2$), 7.2 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 60, *Si*(CH_3)$_2$), 7.4 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 59, *Si*(CH_3)$_2$). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -128.3 (s, 2Sn, $^2J(^{117/119}Sn_{exo}-^{119}Sn)$ 54 + 108, Sn_{endo}, **23t**), -120.2 (s, 2Sn, $^2J(^{117/119}Sn_{exo}-^{119}Sn)$ 53 + 109, Sn_{endo}, **23c**), -86.9 (s, 2Sn, $^2J(^{117/119}Sn_{endo}-^{119}Sn)$ 54 + 109, Sn_{exo}, **23c**), -80.0 (s, 2Sn,

$^{2}J(^{117/119}Sn_{endo}-^{119}Sn)$ 53 + 107, *Sn*$_{exo}$, **23t**). **^{119}Sn{^{1}H} MAS NMR**: δ -121 (*Sn*$_{endo}$), -94 (*Sn*$_{exo}$). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{28}H_{76}Cl_4O_4Sn_4Si_8$ (1318.25): C 25.51, H 5.81, gef.: C 25.37, H 5.59%. **ESMS** (313 K, negativer Modus): *m/z* (%) 695.1 (55, [½M+Cl]$^-$), 713.1 (100, [½M+H_2O+Cl]$^-$), 731.1 (10, [½M+H+2Cl]$^-$), 749.1 (15, [½M-O+3Cl]$^-$), 767.1 (10, [½M+2H+3Cl]$^-$), 1317.1 (10, [M-Cl+2OH]$^-$), 1335.1 (45, [M+OH]$^-$), 1353.1 (15, [M+Cl]$^-$), (333 K, negativer Modus): m/z (%) 695.1 (85, [½M+Cl]$^-$), 713.1 (100, [½M+H_2O+Cl]$^-$), 731.1 (20, [½M+H+2Cl]$^-$), 749.1 (20, [½M-O+3Cl]$^-$), 767.1 (10, [½M+2H+3Cl]$^-$), 1317.1 (10, [M-Cl+2OH]$^-$), 1335.1 (40, [M+OH]$^-$), 1353.1 (20, [M+Cl]$^-$). **Mol.gew.bestimmung**: ber. für $C_{28}H_{76}Cl_4O_4Sn_4Si_8$: *M* = 1318 g·mol^{-1}, gef. (CH_2Cl_2, 18 mg, 303 K): *M* = 1308 g·mol^{-1}.

cis,trans-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2CMe_3$]O}$_2$ (24)

Zu einer Lösung von 1,3-Bis[(dichlor-*neo*-pentylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan (**22**) (2.190 g, 3.21 mmol) in 30 ml Dichlormethan wird innerhalb von 60 min eine Lösung von *cyclo*-(*t*-Bu_2SnO)$_3$ (800 mg, 1.07 mmol) in 40 ml Dichlormethan getropft und die Reaktionsmischung 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das entstandene *t*-Bu_2SnCl_2 bei 10^{-3} Torr in eine Kühlfalle sublimiert. Der verbleibende Feststoff wird in 10 ml einer Dichlormethan/*n*-Hexan-Mischung (1:1) gelöst und bei -25°C kristallisiert. Man erhält 1.651 g (1.31 mmol, 82%) *trans*-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)$-$CH_2CMe_3$]O}$_2$ (**24t**) als kristallinen, farblosen Feststoff mit Schmp. 207-208°C.

In Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen dem *cis*-Isomer **24c** und dem *trans*-Isomer **24t** vor, dessen Lage von der Temperatur und dem Lösungsmittel beeinflußt wird.
Die angegebenen NMR-Spektren wurden in $CDCl_3$ bei einer Temperatur von 295 K aufgenommen. Bei diesen Bedingungen liegt laut ^{119}Sn NMR das *cis*-Isomer **24c** zu 40% und das *trans*-Isomer **24t** zu 60% vor.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.20 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 0.22 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 0.23 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 0.24 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 0.27 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 0.28 (s, 18H, $Si(CH_3)_2$), 0.53 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 13, $SiCH_2$), 0.61 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 12, $SiCH_2$), 0.70 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 12, $SiCH_2$), 0.82 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 13, $SiCH_2$), 0.95 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 13, $SiCH_2$), 0.98 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 12, $SiCH_2$), 1.00 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 13, $SiCH_2$), 1.05 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 12, $SiCH_2$), 1.09 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.10 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.21 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.22 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.72 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 12, CCH_2), 1.79 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 13, CCH_2), 1.86 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 12, CCH_2), 1.88 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 12, CCH_2), 1.92 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 14, CCH_2), 1.95 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 12, CCH_2), 1.98 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 13, CCH_2), 2.05 (d, 2H, $^{2}J(^{1}H-^{1}H)$ 12, CCH_2). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 3.41 (s, $Si(CH_3)_2$), 3.59 (s, $Si(CH_3)_2$), 3.92 (s, $Si(CH_3)_2$), 3.99 (s, $Si(CH_3)_2$), 4.26 (s, 2 x $Si(CH_3)_2$), 4.60 (s, $Si(CH_3)_2$), 4.64 (s, $Si(CH_3)_2$), 19.85 (s, $SiCH_2$), 20.92 (s, $SiCH_2$), 21.16 (s, $SiCH_2$), 22.19 (s, $SiCH_2$), 31.77 (s, CCH_2), 32.02 (s, CCH_2), 32.39 (s, 2 x CCH_2), 33.01 (s, $C(CH_3)_3$), 33.13 (s, $C(CH_3)_3$), 33.56 (s, $C(CH_3)_3$), 33.63 (s, $C(CH_3)_3$), 49.45 (s, CCH_2), 50.57 (s, CCH_2), 52.77 (s, CCH_2), 53.85 (s, CCH_2). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ 6.7 (s, 2Si, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 70, **24c**), 7.0 (s, 2Si, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 65, **24t**), 7.1 (s, 2Si, **24c**), 7.5 (s, 2Si, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 64, **24t**). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -144.8 (s, 2Sn, $^{2}J(^{117/119}Sn_{exo}-^{119}Sn)$ 49 + 112, Sn_{endo}, **24t**), -136.3 (s, 2Sn, $^{2}J(^{117/119}Sn_{exo}-^{119}Sn)$ 50 + 110, Sn_{endo}, **24c**), -97.0 (s, 2Sn, $^{2}J(^{117/119}Sn_{endo}-^{119}Sn)$ 50 + 109, Sn_{exo}, **24c**), -89.8 (s, 2Sn, $^{2}J(^{117/119}Sn_{endo}-^{119}Sn)$ 48 + 113, Sn_{exo}, **24t**). **^{119}Sn{^{1}H} MAS NMR**: δ -139 (Sn_{endo}), -92 (Sn_{exo}). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{32}H_{76}Cl_4O_4Sn_4Si_4$ (1253.95): C 30.65, H 6.11, gef.: C 30.50, H 6.20%.

***cis,trans*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (25)**

Zu einer Lösung von {[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (**23**) (600 mg, 0.45 mmol) in 10 ml Dichlormethan werden Triethylamin (92 mg, 0.91 mmol) und 10 ml Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von weiteren 20 ml Dichlormethan und 20 ml

Wasser trennt man die Phasen. Die organische Phase wird mit 20 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung sowie mit 20 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 550 mg (0.43 mmol, 94%) *trans*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2$-$Sn(OH)CH_2SiMe_3]O\}_2$ (**25t**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 191-192°C.

In Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen dem *cis*-Isomer **25c** und dem *trans*-Isomer **25t** vor, dessen Lage von der Temperatur und dem Lösungsmittel beeinflußt wird.

Die angegebenen NMR-Spektren wurden in $CDCl_3$ bei einer Temperatur von 295 K aufgenommen. Bei diesen Bedingungen liegt laut ^{119}Sn NMR das *cis*-Isomer **25c** zu 35% und das *trans*-Isomer **25t** zu 65% vor.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.08 (s, 18H, Si(C*H*$_3$)$_3$), 0.09 (s, 36H, Si(C*H*$_3$)$_3$), 0.11 (s, 18H, Si(C*H*$_3$)$_3$), 0.12 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.14 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.15 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.16 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.23 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.28 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.30 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.31 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.41 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, C*H*$_2$), 0.44 (d, 4H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, C*H*$_2$), 0.45 (d, 4H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, C*H*$_2$), 0.46 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, C*H*$_2$), 0.49 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, C*H*$_2$), 0.50 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, C*H*$_2$), 0.53 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, C*H*$_2$), 0.55 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, C*H*$_2$), 0.58 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, C*H*$_2$), 0.62 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, C*H*$_2$), 0.65 (d, 4H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, C*H*$_2$), 0.74 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, C*H*$_2$), 0.86 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, C*H*$_2$), 0.90 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, C*H*$_2$), 1.46 (s, 2H, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 8, O*H*), 1.53 (s, 2H, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 7, O*H*). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 1.16 (s, Si(*C*H$_3$)$_3$), 1.28 (s, Si(*C*H$_3$)$_3$), 1.66 (s, Si(*C*H$_3$)$_3$), 1.81 (s, Si(*C*H$_3$)$_3$), 3.03 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 3.08 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 3.51 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 3.67 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 3.81 (s, 2 x Si(*C*H$_3$)$_2$), 4.05 (s, 2 x Si(*C*H$_3$)$_2$), 13.06 (s, *C*H$_2$), 13.17 (s, 2 x *C*H$_2$), 13.52 (s, *C*H$_2$), 15.85 (s, *C*H$_2$), 16.12 (s, *C*H$_2$), 16.40 (s, *C*H$_2$), 16.58 (s, *C*H$_2$). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ 0.9 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 23, *Si*(CH$_3$)$_3$), 1.0 (s, 2Si, *Si*(CH$_3$)$_3$), 1.1 (s, 2Si, *Si*(CH$_3$)$_3$), 1.2 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 23, *Si*(CH$_3$)$_3$), 7.8 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 67, *Si*(CH$_3$)$_2$), 7.8 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 60, *Si*(CH$_3$)$_2$), 8.2 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 73, *Si*(CH$_3$)$_2$), 8.4 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 62, *Si*(CH$_3$)$_2$). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -148.6 (s, 2Sn, $^2J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 50 + 98, **25c**), -147.5 (s, 2Sn, $^2J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 98, **25t**), -147.1 (s, 2Sn, $^2J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 50, **25t**), -146.0

(s, 2Sn, $^2J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 50 + 98, **25c**). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (O-H) 3619 cm^{-1}. **Elementaranalyse**: ber. für $C_{28}H_{78}Cl_2O_6Sn_4Si_8$ (1281.36): C 26.24, H 6.14, gef.: C 26.10, H 6.10%. **ESMS** (313 K, negativer Modus): *m/z* (%) 695.2 (20, [½M-OH+2Cl]$^-$), 713.2 (30, [½M+H+2Cl]$^-$), 1317.2 (100, [M+Cl]$^-$), 1335.2 (25, [M-OH+2Cl]$^-$), (333 K, negativer Modus): m/z (%) 695.1 (10, [½M-OH+2Cl]$^-$), 713.1 (20, [½M+H+2Cl]$^-$), 1317.1 (100, [M+Cl]$^-$), 1335.1 (55, [M-OH+2Cl]$^-$). **Mol.gew.bestimmung**: ber. für $C_{28}H_{78}Cl_2O_6Sn_4Si_8$: *M* = 1281 g·mol^{-1}, gef. (CH_2Cl_2, 24 mg, 312 K): *M* = 1260 g·mol^{-1}.

cis,trans-**{[Me$_3$CCH$_2$Sn(Cl)CH$_2$Si(Me$_2$)OSi(Me$_2$)CH$_2$Sn(OH)CH$_2$CMe$_3$]O}$_2$ (26)**

Zu einer Lösung von {[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2CMe_3$]O}$_2$ (**24**) (540 mg, 0.43 mmol) in 20 ml Dichlormethan werden Triethylamin (87 mg, 0.86 mmol) und 20 ml Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Separierung der Phasen wird die organische Phase mit 20 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung sowie mit 20 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 440 mg (0.36 mmol, 84%) *trans*-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)$-$OSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2CMe_3$]O}$_2$ (**26t**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 220-221°C.

In Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen dem *cis*-Isomer **26c** und dem *trans*-Isomer **26t** vor, dessen Lage von der Temperatur und dem Lösungsmittel beeinflußt wird.
Die angegebenen NMR-Spektren wurden in $CDCl_3$ bei einer Temperatur von 295 K aufgenommen. Bei diesen Bedingungen liegt laut ^{119}Sn NMR das *cis*-Isomer **26c** zu 30% und das *trans*-Isomer **26t** zu 70% vor.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.14 (s, 12H, Si(CH_3)$_2$), 0.15 (s, 12H, Si(CH_3)$_2$), 0.24 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.28 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.31 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.34 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$), 0.51 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, SiCH_2), 0.54 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, SiCH_2), 0.55

(d, 6H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, SiC*H*$_2$), 0.56 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, SiC*H*$_2$), 0.71 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, SiC*H*$_2$), 0.74 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, SiC*H*$_2$), 1.06 (s, 18H, C(C*H*$_3$)$_3$), 1.07 (s, 18H, C(C*H*$_3$)$_3$), 1.11 (s, 18H, C(C*H*$_3$)$_3$), 1.12 (s, 18H, C(C*H*$_3$)$_3$), 1.54 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CC*H*$_2$), 1.58 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CC*H*$_2$), 1.61 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 13, CC*H*$_2$), 1.63 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CC*H*$_2$), 1.65 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CC*H*$_2$), 1.69 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, CC*H*$_2$), 1.72 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 12, CC*H*$_2$), 1.74 (d, 2H, $^2J(^1H-^1H)$ 14, CC*H*$_2$), 1.77 (s, 2H, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 8, O*H*), 1.83 (s, 2H, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 8, O*H*). **^{13}C{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 100.63 MHz): δ 3.12 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 3.26 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 3.46 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 3.69 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 3.76 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 3.84 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 3.98 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 4.02 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 14.07 (s, Si*C*H$_2$), 14.35 (s, Si*C*H$_2$), 17.89 (s, Si*C*H$_2$), 18.17 (s, Si*C*H$_2$), 31.73 (s, *C*CH$_2$), 31.89 (s, *C*CH$_2$), 31.91 (s, 2 x *C*CH$_2$), 33.04 (s, C(*C*H$_3$)$_3$), 33.13 (s, C(*C*H$_3$)$_3$), 33.64 (s, C(*C*H$_3$)$_3$), 33.71 (s, C(*C*H$_3$)$_3$), 44.65 (s, C*C*H$_2$), 45.36 (s, C*C*H$_2$), 49.76 (s, C*C*H$_2$), 49.81 (s, C*C*H$_2$). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 79.49 MHz): δ 7.9 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 74), 8.0 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 71), 8.0 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 60), 8.2 (s, 2Si, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 79). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 149.21 MHz): δ -163.6 (s, 2Sn, **26c**), -162.8 (s, 4Sn, **26t**), -162.0 (s, 2Sn, **26c**). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (O-H) 3620 cm^{-1}. **Elementaranalyse**: ber. für $C_{32}H_{78}Cl_2O_6Sn_4Si_4$ (1217.06): C 31.58, H 6.46, gef.: C 31.60, H 6.80%.

Mischexperiment von {[Me$_3$SiCH$_2$Sn(Cl)CH$_2$Si(Me$_2$)OSi(Me$_2$)CH$_2$Sn(Cl)-CH$_2$SiMe$_3$]O}$_2$ (23) und {[Me$_3$SiCH$_2$Sn(Cl)CH$_2$Si(Me$_2$)OSi(Me$_2$)CH$_2$Sn(OH)-CH$_2$SiMe$_3$]O}$_2$ (25) - Darstellung von *cis,trans*-{[Me$_3$SiCH$_2$Sn(Cl)CH$_2$-Si(Me$_2$)OSi(Me$_2$)CH$_2$Sn(Cl)CH$_2$SiMe$_3$]O}$_2${[Me$_3$SiCH$_2$Sn(Cl)CH$_2$Si(Me$_2$)O-Si(Me$_2$)CH$_2$Sn(OH)CH$_2$SiMe$_3$]O}$_2$ (27) im Gleichgewicht mit den Verbindungen 23 und 25

trans-{[Me$_3$SiCH$_2$Sn(Cl)CH$_2$Si(Me$_2$)OSi(Me$_2$)CH$_2$Sn(Cl)CH$_2$SiMe$_3$]O}$_2$ (**23t**) (29.27 mg, 0.0222 mmol) und *trans*-{[Me$_3$SiCH$_2$Sn(Cl)CH$_2$Si(Me$_2$)OSi(Me$_2$)CH$_2$-Sn(OH)CH$_2$SiMe$_3$]O}$_2$ (**25t**) (28.45 mg, 0.0222 mmol) werden in 0.4 ml Toluol-D$_8$ in einem 5 mm-NMR-Röhrchen gelöst und 2 h auf 60°C erwärmt.

Das $^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum wurde in Toluol-D_8 bei einer Temperatur von 295 K aufgenommen. Bei diesen Bedingungen liegt laut ^{119}Sn NMR das *cis*-Isomer **27c** zu 40% und das *trans*-Isomer **27t** zu 60% vor.

$^{119}Sn\{^{1}H\}$ NMR (Toluol-D_8, 149.21 MHz): δ -152.2 (*I* = 5%, **27c**), -150.8 (*I* = 7%, **27t**), -150.0 (*I* = 5%, **25c**), -148.1 (*I* = 7%, **25t**), -148.0 (*I* = 5%, **25t**), -146.5 (*I* = 4%, **25c**), -141.8 (*I* = 8%, **27t**), -140.7 (*I* = 6%, **27c**), -131.2 (*I* = 10%, **27t**), -130.2 (*I* = 7%, **23t**), -124.4 (*I* = 5%, **27c**), -124.1 (*I* = 6%, **23c**), -85.6 (*I* = 4%, **23c**), -83.3 (*I* = 5%, **27c**), -79.4 (*I* = 6%, **23t**), -78.2 (*I* = 10%, **27t**).

Mischexperiment von {[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)$-$CH_2CMe_3]O\}_2$ (24) und {[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(OH)$-$CH_2CMe_3]O\}_2$ (26) - Darstellung von *cis,trans*-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2$-$Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2CMe_3]O\}_2\{[Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)O$-$Si(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2CMe_3]O\}_2$ (28) im Gleichgewicht mit den Verbindungen 24 und 26

trans-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2CMe_3]O\}_2$ (**24t**) (49.82 mg, 0.0397 mmol) und *trans*-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2$-$CMe_3]O\}_2$ (**26t**) (48.35 mg, 0.0397 mmol) werden in 0.4 ml $CDCl_3$ in einem 5 mm-NMR-Röhrchen gelöst und 20 min auf 50°C erwärmt.

Das $^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum wurde in $CDCl_3$ bei einer Temperatur von 295 K aufgenommen. Bei diesen Bedingungen liegt laut ^{119}Sn NMR das *cis*-Isomer **28c** zu 35% und das *trans*-Isomer **28t** zu 65% vor.

$^{119}Sn\{^{1}H\}$ NMR ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -162.7 (*I* = 7%, **26c**), -161.9 (2Sn, *I* = 13%, **26t**), -161.1 (*I* = 5%, **26c**), -158.1 (*I* = 10%, **28t**), -157.8 (*I* = 6%, **28c**), -156.2 (*I* = 7%, **28c**), -155.8 (*I* = 8%, **28t**), -143.8 (*I* = 4%, **24t**), -140.0 (*I* = 9%, **28t**), -136.5 (*I* = 5%, **28c**), -135.2 (*I* = 3%, **24c**), -98.8 (*I* = 5%, **28c**), -96.7 (*I* = 4%, **24c**), -93.8 (*I* = 9%, **28t**), -89.2 (*I* = 6%, **24t**).

Mischexperiment von *cis*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C\equiv CSi(Me_2)CH_2$-$Sn(Cl)CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (10) und {[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2$-$Sn(Cl)CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (23) - Darstellung von *cis,trans*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)$-$CH_2Si(Me_2)C\equiv CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3$]O}$_2${[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2$-$Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (29) im Gleichgewicht mit den Verbindungen 10 und 23

cis-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C\equiv CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3$]O}$_2$ (**10**) (10.93 mg, 0.0082 mmol) und *trans*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2$-$SiMe_3$]O}$_2$ (**23t**) (10.80 mg, 0.0082 mmol) werden in 0.4 ml $CDCl_3$ in einem 5 mm-NMR-Röhrchen gelöst.

$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -133.12 (I = 7%, **10**), -131.3 (I = 7%, **29t**), -127.3 (I = 7%, **23c**), -122.4 (I = 7%, **29t**), -121.1 (I = 4%, **29c**), -119.1 (I = 9%, **23t**), -118.2 (I = 5%, **29c**), -94.9 (I = 5%, **29c**), -86.9 (I = 9%, **29t**), -86.3 (I = 11%, **23t**), -84.7 (I = 5%, **29c**), -80.1 (I = 7%, **29t**), -79.4 (I = 9%, **23c**), -77.7 (I = 8%, **10**).
Als Verunreinigung mit einem Gesamtintegral von I = 8% kann das monohydroxy-substituierte Distannoxan **12** identifiziert werden (δ -149.1, -145.3, -128.3, -89.1).

1,4-Bis[(chlormethyl)dimethylsilyl]butadiin (30)

Eine Lösung von *n*-Butyllithium (235 ml, 368 mmol, 1.57 M in *n*-Hexan) wird in 200 ml Diethylether/THF (1:1) bei -78°C vorgelegt. Eine Lösung von Trichlorethylen (24.00 g, 14.41 ml, 92.0 mmol) in 50 ml Diethylether wird innerhalb von 1 h zugetropft. Man rührt die violette Lösung 1 h bei -78°C, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 3 h. Es entsteht eine hellgraue Suspension, die wieder auf -78°C gekühlt wird. (Chlormethyl)dimethylfluorsilan (**1**) (24.06 g, 23.13 ml, 190 mmol) wird innerhalb von 1 h zugetropft. Man rührt 1 h bei -78°C, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 15 h. Das Lösungsmittelgemisch wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand dreimal mit 100 ml *n*-Hexan/Chloroform (1:1) extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches erhält man durch fraktionierende Destillation bei 10 Torr im Siedebereich von 140-144°C 22.09 g (83.9 mmol, 91%) 1,4-Bis[(chlormethyl)dimethylsilyl]butadiin (**30**), das beim Abkühlen als farbloser Feststoff mit Schmp. 45-48°C erstarrt.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.29 (s, 12H, $^1J(^{13}C-^1H.)$ 122, C*H$_3$*), 2.82 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 140, C*H$_2$*). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -3.67 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 60, *C*H$_3$), 29.15 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 59, *C*H$_2$), 83.00 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 83, Si*C*≡C), 89.21 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 17, SiC≡*C*). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CH_2Cl_2/D_2O_{Kap.}$, 59.63 MHz): δ -16.1 (s, $^1J(^{13}CH_3/^{13}CH_2-^{29}Si)$ 59, $^1J(C\equiv^{13}C-^{29}Si)$ 83). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{10}H_{16}Cl_2Si_2$ (263.31): C 45.61, H 6.12, gef.: C 45.80, H 6.30%. **MS**: *M/z* 73 (24.25, $CH_2(CH_3)_2Si^+$), 93 (12.02, $ClCH_2(CH_3)_2Si^+$+H, ^{35}Cl), 107 (33.21, $(CH_3)_2SiC\equiv CC\equiv C^+$+H), 120 (31.65, $CH_2(CH_3)_2SiC\equiv CC\equiv C^+$), 185 (73.58, M^+-CH_2Cl-2CH_3+2H, ^{35}Cl), 213 (100.00, M^+-CH_2Cl, ^{35}Cl), 262 (5.33, M^+, $^{35}Cl_2$).

1,4-Bis{dimethyl[(triphenylstannyl)methyl]silyl}butadiin (31)

Eine Suspension von Hexaphenyldistannan (26.59 g, 38.0 mmol) in 300 ml THF wird nach Zugabe von Natrium (1.75 g, 76.0 mmol) und einer katalytischen Menge Naphthalin 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert inert in einen Tropftrichter und tropft die schwarz-braune Triphenylnatriumstannid-Lösung bei -70°C innerhalb von 2 h zu einer Lösung von 1,4-Bis[(chlormethyl)dimethylsilyl]butadiin (**30**) (10.00 g, 38.0 mmol) in 100 ml THF. Die Reaktionsmischung wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt und das THF im Vakuum abdestilliert. Man gibt zu dem braunen, öligen Rohprodukt 400 ml Diethylether, 50 ml Chloroform, 200 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung sowie eine Lösung von 15.00 g Kaliumfluorid in 100 ml Wasser, rührt 15 min bei Raumtemperatur und filtriert vom Niederschlag ab. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 150 ml Wasser gewaschen. Man trocknet mit Natriumsulfat, filtriert und destilliert das Lösungsmittelgemisch im Vakuum ab. Der gelbe, ölige Rückstand mit R_f = 0.00, 0.75 (Aluminiumoxid/Dichlormethan) wird säulenchromatographisch gereinigt (d = 3 cm, l = 10 cm, Aluminiumoxid Aktivitätsstufe I, 400 ml Dichlormethan). Man erhält 30.50 g (34.2 mmol, 90%) 1,4-Bis{dimethyl[(triphenylstannyl)methyl]silyl}butadiin (**31**) als gelbes Öl mit R_f = 0.77 (Aluminiumoxid/Dichlormethan) und einer Reinheit von 93%. Als Verunreinigung von 7% kann 1,3-Bis[(triphenylstannyl)methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**16**) NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.15 (s, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 120, $^2J(^{29}Si-^1H)$ 7, CH_3), 0.64 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 120, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 71/74, CH_2), 7.41 (m, 18H, $H_{m,p}$), 7.64 (m, 12H, $^3J(^{117/119}Sn-^1H)$ 47, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -5.76 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 256/268, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 54, CH_2), 0.92 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 57, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 12, CH_3), 86.76 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 80, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 26, Si$C\equiv$C), 88.84 (s, $^2J(^{29}Si-^{13}C)$ 15, SiC$\equiv C$), 128.47 (s, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 51, C_m), 128.93 (s, $^4J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 12, C_p), 136.91 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 38, C_o), 138.95 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 494/517, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ -13.7 (s, $^1J(^{13}CH_2/^{13}CH_3-^{29}Si)$ 56, $^1J(C\equiv^{13}C-^{29}Si)$ 78, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 19). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -94.0 (s, $^1J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 515, $^1J(^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 269, $^2J(^{13}C_o-^{119}Sn)$ 36), $^3J(^{13}C_m-^{119}Sn)$ 51.

1,4-Bis{dimethyl[(diphenyliodstannyl)methyl]silyl}butadiin (32)

Zu einer Lösung von 1,4-Bis{dimethyl[(triphenylstannyl)methyl]silyl}butadiin (**31**) (30.00 g, 33.6 mmol) in 200 ml Dichlormethan wird bei 0°C innerhalb von 2 h portionsweise Iod (17.06 g, 67.2 mmol) gegeben. Man rührt 16 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß und destilliert das Dichlormethan bei 10 Torr sowie das entstandene Iodbenzol bei 10^{-3} Torr ab. Man erhält 33.34 g (33.6 mmol, 100%) 1,4-Bis{dimethyl[(diphenyliodstannyl)methyl]silyl}butadiin (**32**) als braunes Öl mit einer Reinheit von 93%. Als Verunreinigung von 7% kann 1,3-Bis[(diphenyliodstannyl)-methyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**17**) NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.21 (s, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 121, CH_3), 1.00 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 123, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 79, CH_2), 7.41 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.64 (m, 8H, $^3J(^{117/119}Sn-^1H)$ 62, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 0.77 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 58, $^3J(^{117/119}$Sn-

^{13}C) 16, CH_3), 1.39 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 253/265, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 53, CH_2), 86.03 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 79, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 27, Si*C*≡C), 89.59 (s, $^2J(^{29}Si-^{13}C)$ 14, SiC≡*C*), 128.72 (s, $3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 62, C_m), 129.88 (s, $^4J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 13, C_p), 135.71 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 49, C_o), 137.12 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 531/553, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 79.49 MHz): δ -14.3 (s, $^1J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 52, $^1J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 60, $^1J(C{\equiv}^{13}C-^{29}Si)$ 79, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 22). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 149.21 MHz): δ -70.8 (s, $^1J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 553, $^1J(^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 264, $^2J(^{13}C_o-^{119}Sn)$ 49), $^3J(^{13}C_m-^{119}Sn)$ 63).

1,4-Bis{dimethyl{{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}silyl}-butadiin (33)

Zu einer Lösung von 1,4-Bis{dimethyl[(diphenyliodstannyl)methyl]silyl}ethin (**32**) (33.00 g, 33.3 mmol) in 100 ml THF wird bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von (Trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid (66.5 mmol) in 120 ml THF, hergestellt aus (Chlormethyl)trimetylsilan und Magnesium, getropft und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand viermal mit je 150 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen erhält man 29.75 g (32.6 mmol, 98%) 1,4-Bis{dimethyl{{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}silyl}butadiin (**33**) als braunes Öl mit einer Reinheit von 93%. Als Verunreinigung von 7% kann 1,3-Bis{{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**19**) NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

^{1}H NMR (CDCl$_3$, 400.13 MHz): δ -0.06 (s, 18H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 120, Si(C*H*$_3$)$_3$), 0.05 (s, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 126, $^2J(^{29}Si-^1H)$ 7, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.33 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 118, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 69/72, $^2J(^{29}Si-^1H)$ 7, C*H*$_2$), 0.33 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 116, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 74/77, $^2J(^{29}Si-^1H)$ 6, C*H*$_2$), 7.33 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.52 (m, 8H, $^3J(^{117/119}Sn-^1H)$ 47, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 100.63 MHz): δ -4.63 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 240/250, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 55, *C*H$_2$Si(CH$_3$)$_2$), -3.73 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 265/277, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 49, *C*H$_2$Si(CH$_3$)$_3$), 0.99 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 57, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 12, Si(*C*H$_3$)$_2$), 1.59 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 52, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 17, Si(*C*H$_3$)$_3$), 87.07 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 78, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 24, Si*C*≡C), 88.91 (s,

$^2J(^{29}Si-^{13}C)$ 15, SiC≡*C*), 128.24 (s, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 48, C_m), 128.61 (s, $^4J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 11, C_p), 136.59 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 38, C_o), 140.80 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 466/486, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$ 79,49 MHz): δ -13.8 (s, 2Si, $^1J(^{13}CH_2/^{13}CH_3-^{29}Si)$ 55, $^1J(C{\equiv}^{13}C-^{29}Si)$ 79, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 19, Si(CH$_3$)$_2$), 3.0 (s, 2Si, $^1J(^{13}CH_2/^{13}CH_3-^{29}Si)$ 49, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 24, *Si*(CH$_3$)$_3$). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 149.21 MHz): δ -52.5 (s, $^1J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 486, $^1J((CH_3)_3Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 278, $^1J((CH_3)_2Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 250).

1,4-Bis{{{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}dimethylsilyl}-butadiin (34)

Zu einer Lösung von 1,4-Bis{dimethyl{{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}-methyl}silyl}butadiin (**33**) (29.30 g, 32.1 mmol) in 150 ml Aceton wird bei 0°C innerhalb von 2 h eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid (34.86 g, 128.4 mmol) in 150 ml Aceton getropft. Man rührt 15 h bei Raumtemperatur und filtriert vom gebildeten Phenylquecksilberchlorid ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 150 ml Diethylether digeriert. Man filtriert erneut vom ungelösten Phenylquecksilberchlorid und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 200 ml *n*-Hexan digeriert, kurzzeitig zum Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Man läßt über Nacht bei 4°C auskristallisieren: Nach Absaugen und Waschen mit 20 ml *n*-Hexan erhält man 13.41 g (18.0 mmol, 56%) 1,4-Bis{{{dichlor-[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}dimethylsilyl}butadiin (**34**) als amorphen, hellgrauen Feststoff mit Schmp. 73°C.

^{1}H NMR (CDCl$_3$, 400.13 MHz): δ 0.20 (s, 18H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 119, $^2J(^{29}Si-^1H)$ 6, Si(C*H$_3$*)$_3$), 0.36 (s, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 121, $^2J(^{29}Si-^1H)$ 7, Si(C*H$_3$*)$_2$), 0.90 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 125, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 90/94, $^2J(^{29}Si-^1H)$ 7, C*H$_2$*), 0.92 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 123, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 91/95, $^2J(^{29}Si-^1H)$ 6, C*H$_2$*). **^{13}C{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 100.63 MHz): δ 0.48 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 59, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 22, Si(*C*H$_3$)$_2$), 1.05 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 52, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 28, Si(*C*H$_3$)$_3$), 11.62 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 312/326, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 51, *C*H$_2$Si(CH$_3$)$_2$), 12.62 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 335/351, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 42, *C*H$_2$Si(CH$_3$)$_3$), 85.81 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 81, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 33, Si*C*≡C), 89.84 (s, $^2J(^{29}Si-^{13}C)$ 15, SiC≡*C*). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 79.49 MHz): δ -15.5 (s, 2Si, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 50, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 57, $^{1}J(C\equiv^{13}C-^{29}Si)$ 83, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 28, *Si*$(CH_3)_2$), 2.9 (s, 2Si, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 53, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 42, *Si*$(CH_3)_3$). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CH_2Cl_2/D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ 133.6 (s, $W^{1}/_{2}$ = 56 Hz). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{18}H_{38}Cl_4Sn_2Si_4$ (746.07): C 28.98, H 5.13, gef.: C 28.30, H 5.20%. **MS**: *M*/*z* (%) 59 (24.56, $Si(CH_3)_2^{+}$+H), 73 (47.16, $Si(CH_3)_2CH_2^{+}$+H), 177 (46.37, $CH_2Si(CH_3)_2C\equiv CC\equiv CSi(CH_3)CH_2^{+}$), 191 (30.51, $CH_2Si(CH_3)_2C\equiv CC\equiv C$-$Si(CH_3)_2CH_2^{+}$-H), 347 (70.36, $(CH_3)_3SiCH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(CH_3)_2$, $^{35}Cl_2{}^{118}Sn$), 730 (100.00, M^{+}-CH_3-H, $^{35}Cl_3{}^{37}Cl^{118}Sn^{120}Sn$), 731 (62.05, M^{+}-CH_3, $^{35}Cl_3{}^{37}Cl^{118}Sn^{120}Sn$).

Umsetzung von 1,4-Bis{{{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}-dimethylsilyl}butadiin (34) mit *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$

Zu einer Lösung von 1,4-Bis{{{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}methyl}dimethylsilyl}butadiin (**34**) (910 mg, 1.22 mmol) in 30 ml Dichlormethan wird innerhalb von 60 min eine Lösung von *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ (304 mg, 0.41 mmol) in 30 ml Dichlormethan getropft und die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Man erhält 1.21 g eines beigefarbenen Feststoffs.

^{119}Sn{^{1}H} NMR ($CH_2Cl_2/D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ -164.8 (*I* = 6%, $W^{1}/_{2}$ ≈ 500 Hz), -156.5 (*I* = 3%, $W^{1}/_{2}$ ≈ 150 Hz), -149.4 (*I* = 7%, $W^{1}/_{2}$ ≈ 550 Hz), -137.1 (*I* = 7%, $W^{1}/_{2}$ ≈ 600 Hz), -76.8 (*I* = 11%, $W^{1}/_{2}$ ≈ 600 Hz), -65.7 (*I* = 12%, $W^{1}/_{2}$ ≈ 500 Hz), 53.8 (s, *I* = 38%, *t*-Bu_2SnCl_2), 133.9 (s, *I* = 16%, **34**).

Das gesamte Feststoff-Gemenge (1.21 g) wird in 30 ml Toluol 3 d auf 80°C erwärmt. Es entsteht eine klare braune Lösung. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 1.18 g eines braunen hochviskosen Öls.

^{29}Si{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ -16.7-(-14.3) (m, *I* = 31%), 0.4-4.5 (m, *I* = 60%), 7.5-9.2 (m, *I* = 9%). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CH_2Cl_2/D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ -145.2 (*I* = 1%, $W^{1}/_{2}$ ≈ 150 Hz), -138.1 (*I* = 1%, $W^{1}/_{2}$ ≈ 150 Hz), -133.4 (*I* = 1%, $W^{1}/_{2}$ ≈ 200 Hz),

-131.3 (*I* = 1%, $W^1/_2 \approx$ 200 Hz), -125.4 (s, *I* = 3%), -118.9 (s, *I* = 3%), -111.5 (s, *I* = 1%), -109.8 (s, *I* = 1%), -99.6 (*I* = 1%, $W^1/_2 \approx$ 100 Hz), -82.9 (s, *I* = 2%), -74.8 (*I* = 1%, $W^1/_2 \approx$ 200 Hz), -70.8 (*I* = 1%, $W^1/_2 \approx$ 200 Hz), -66.1 (*I* = 1%, $W^1/_2 \approx$ 150 Hz), -64.1 (*I* = 1%, $W^1/_2 \approx$ 150 Hz), -58.4 (*I* = 1%, $W^1/_2 \approx$ 200 Hz), -55.5 (*I* = 1%, $W^1/_2 \approx$ 200 Hz), -22.5 (*I* = 2%, $W^1/_2 \approx$ 200 Hz), -17.7 (s, *I* = 2%), -2.7 (s, *I* = 2%), 53.8 (s, *I* = 46%, *t*-Bu_2SnCl_2), 131.8 (s, *I* = 29%, **34**).

1,4-Bis(triphenylstannyl)-2-butin (35)

Man kondensiert bei -78°C 500 ml Ammoniak zu Triphenylzinnchlorid (150.10 g, 389 mmol) und gibt zu der mechanisch gerührten Suspension portionsweise Natrium (17.92 g, 779 mmol). Nach 90 min Reaktionszeit bei -78°C tropft man innerhalb von 45 min eine Lösung von 1,4-Dichlor-2-butin (23.94 g, 195 mmol) in 50 ml THF zu. Nach weiteren 2 h bei -78°C wird die Kühlung entfernt und der Ammoniak über Nacht abgedampft. Der Rückstand wird 4 h im Vakuum getrocknet und in einem Soxhlet-Extraktor 3 d mit 800 ml Diethylether extrahiert. Zu der etherischen Lösung setzt man 100 ml Ethanol zu und läßt auskristallisieren. Man erhält 50.21 g eines Gemisches aus 1,4-Bis(triphenylstannyl)-2-butin (**35**) (65%) und Hexaphenyldistannan (35%) als amorphen, farblosen Feststoff.

Zur Abtrennung des Hexaphenyldistannans wird dieses Gemisch in 700 ml Aceton gelöst und nach Zugabe von 50 ml 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung zum Rückfluß erhitzt. Man gibt eine Lösung von Kaliumfluorid (50 g) in 200 ml Wasser zu und läßt auf Raumtemperatur abkühlen. Nach 12 h wird das Aceton im Vakuum abdestilliert. Man gibt 600 ml Diethylether zu und filtriert vom Niederschlag in einen Scheidetrichter. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 150 ml Wasser gewaschen. Man trocknet mit Natriumsulfat, filtriert und destilliert das Lösungsmittelgemisch im Vakuum ab. Nach dem Trocknen erhält man 30.74 g (40.9 mmol, 21%) 1,4-Bis(triphenylstannyl)-2-butin (**35**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 125°C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 2.26 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 136, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 65, $^5J(^{117/119}Sn-^1H)$ 28, C*H₂*), 7.35 (m, 18H, $H_{m,p}$), 7.56 (dd, 12H, $^3J(^1H-^1H)$ 7, $^4J(^1H-^1H)$ 1, $^3J(^{117/119}Sn-^1H)$ 47, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -1.05 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 324/340, $^4J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 13, CH_2), 77.49 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 36, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 61, *C*≡C), 128.46 (s, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 51, C_m), 129.03 (s, $^4J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 11, C_p), 136.93 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 37, C_o), 138.03 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 491/512, C_i). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -123.3 (s, $^1J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 513, $^1J(^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 341, $^5J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 147). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{40}H_{34}Sn_2$ (752.13): C 63.87, H 4.56, gef.: C 62.10, H 4.50%.

Umsetzung von 1,4-Bis(triphenylstannyl)-2-butin (35) mit Iod

Zu einer Lösung von 1,4-Bis(triphenylstannyl)-2-butin (**35**) (1.03 g, 1.37 mmol) in 30 ml Dichlormethan wird bei -25°C innerhalb von 30 min portionsweise Iod (0.70 g, 2.74 mmol) gegeben. Man rührt 15 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß und destilliert das Dichlormethan bei 10 Torr sowie weitere flüchtige Bestandteile bei 10^{-3} Torr ab. Man erhält 1.30 g Triphenylzinniodid als hellgelben Feststoff mit Schmp. 108-110°C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 7.42 (m, 9H, $H_{m,p}$), 7.63 (m, 6H, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 129.01 (s, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 63, C_m), 130.17 (s, $^4J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 14, C_p), 136.26 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 49, C_o), 136.26 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 544/570, C_i). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -114.7 (s, $^1J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 569).

cis-{{{Sn(Cl)CH₂Si(Me₂)OSi(Me₂)CH₂Sn[OSn(Cl)*t*-Bu₂]}(CH₂)₃}O}₂ (37)

Zu einer Lösung von 1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-1,5-distanna-7,9-disila-8-oxacyclodecan (**36**) (200 mg, 0.34 mmol) in 10 ml Dichlormethan gibt man *cyclo*-(t-$Bu_2SnO)_3$ (86 mg, 0.11 mmol) und rührt die Reaktionsmischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das entstandene *t*-Bu_2SnCl_2 auf einer Fritte viermal mit 5 ml *n*-Hexan ausgewaschen. Man erhält nach dem Trocknen 187 mg (0.12 mmol, 70%) *cis*-{{{Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)-CH_2Sn[OSn(Cl)*t*-Bu_2]}(CH_2)$_3$}O}$_2$ (**37**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 195°C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.16 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.22 (s, 12H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.25 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.45 (d, 2H, ^2J(^{1}H-^{1}H) 13, SiC*H*$_2$), 0.57 (d, 2H, ^2J(^{1}H-^{1}H) 13, SiC*H*$_2$), 0.65 (d, 2H, ^2J(^{1}H-^{1}H) 13, SiC*H*$_2$), 0.81 (d, 2H, ^2J(^{1}H-^{1}H) 13, SiC*H*$_2$), 1.38 (s, 18H, ^3J($^{117/119}$Sn-^{1}H) 110/115, C(C*H*$_3$)$_2$), 1.42 (s, 18H, ^3J($^{117/119}$-^{1}H) 115/120, C(C*H*$_3$)$_2$), 1.44 (s, 18H, ^3J($^{117/119}$Sn-^{1}H) 114/120, *t*-Bu_2SnCl_2), 1.67 (t, 4H, SnC*H*$_2$CH$_2$), 2.10 (t, 4H, SnC*H*$_2$CH$_2$), 2.35 (m, 2H, SnCH$_2$C*H*$_2$), 2.72 (m, 2H, SnCH$_2$C*H*$_2$). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 2.90 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 3.32 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 3.44 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 3.75 (s, Si(*C*H$_3$)$_2$), 12.09 (s, Si*C*H$_2$Sn), 14.11 (s, SnCH$_2$*C*H$_2$), 15.90 (s, Si*C*H$_2$Sn), 22.22 (s, Sn*C*H$_2$CH$_2$), 29.24 (s, [(*C*H$_3$)$_3$C]$_2$SnCl$_2$), 29.92 (s, Sn*C*H$_2$CH$_2$), 30.79 (s, C(*C*H$_3$)$_3$), 30.86 (s, C(*C*H$_3$)$_3$), 45.13 (s, *C*(CH$_3$)$_3$), 45.25 (s, [(CH$_3$)$_3$*C*]$_2$SnCl$_2$), 46.62 (s, *C*(CH$_3$)$_3$). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ 7.7 (s, 2Si, ^2J($^{117/119}$Sn-^{29}Si) 36), 8.9 (s, 2Si, ^2J($^{117/119}$Sn-^{29}Si) 34). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -132.5 (s, 2Sn, ^2J($^{117/119}$Sn-^{119}Sn) 124 + 164), -121.7 (s, 2Sn, ^2J($^{117/119}$Sn-^{119}Sn) 85 + 164), -119.5 (s, 2Sn, ^2J($^{117/119}$Sn-^{119}Sn) 85 + 124), 53.8 (s, *I* = 6%, *t*-Bu_2SnCl_2).

Umsetzungen von *cis*-{{{Sn(Cl)CH$_2$Si(Me$_2$)OSi(Me$_2$)CH$_2$-Sn[OSn(Cl)*t*-Bu$_2$]}(CH$_2$)$_3$}O}$_2$ (37) mit Dimethylzinndichlorid

Umsetzung mit zwei Moläquivalenten Dimethylzinndichlorid: *cis*-{{{Sn(Cl)CH$_2$Si(Me$_2$)-OSi(Me$_2$)CH$_2$Sn[OSn(Cl)*t*-Bu$_2$]} (**37**) (48.12 mg, 0.031 mmol) und Dimethylzinndichlorid (13.63 mg, 0.062 mmol) werden in 0.4 ml $CDCl_3$ gelöst, 20 min auf 50°C erwärmt und ^{119}Sn{^{1}H}-NMR-spektroskopisch untersucht.

^{119}Sn{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -126.2 (*I* = 3%), -120.0 (*I* = 19%), -116.9 (*I* = 5%), -116.5 (*I* = 9%), -115.7 (*I* = 4%), -111.8 (*I* = 3%), -111.1 (*I* = 3%), -88.5

(*I* = 1%), -87.3 (*I* = 2%), -67.2 (*I* = 1%), -65.9 (*I* = 4%), -63.1 (*I* = 2%), -61.7 (*I* = 6%), -55.1 (*I* = 3%), -39.7 (*I* = 1%), 54.6 (*I* = 28%, *t*-Bu_2SnCl_2), 123.1 (*I* = 7%, Me_2SnCl_2).

Umsetzung mit vier Moläquivalenten Dimethylzinndichlorid: *cis*-{{{Sn(Cl)$CH_2Si(Me_2)$-OSi(Me_2)CH_2Sn[OSn(Cl)*t*-Bu_2]} (**37**) (48.12 mg, 0.031 mmol) und Dimethylzinndichlorid (27.26 mg, 0.062 mmol) werden in 0.4 ml $CDCl_3$ gelöst, 20 min auf 50°C erwärmt und $^{119}Sn\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch untersucht.

^{119}Sn{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -127.0 (*I* = 1%), -120.8 (*I* = 5%), -117.6 (*I* = 8%), -117.3 (*I* = 18%), -89.4 (*I* = 2%), -88.1 (*I* = 5%), -76.1 (*I* = 2%), -66.8 (*I* = 2%), -63.8 (*I* = 5%), -62.5 (*I* = 12%), 53.7 (*I* = 15%, *t*-Bu_2SnCl_2), 111.2 (*I* = 5%), 123.0 (*I* = 9%, Me_2SnCl_2), 131.9 (*I* = 12%).

Umsetzung von [*n*-Bu_2(Cl)SnOSn(Cl)*n*-Bu_2]$_2$ mit $^2/_3$ Moläquivalenten *cyclo*-(*t*-Bu_2SnO)$_3$

[*n*-Bu_2(Cl)SnOSn(Cl)*n*-Bu_2]$_2$ (104.21 mg, 0.094 mmol) und *cyclo*-(*t*-Bu_2SnO)$_3$ (46.93 mg, 0.063 mmol) werden in 0.4 ml CDCl3 gelöst, 5 h auf 45°C erwärmt und $^{119}Sn\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch untersucht.

^{119}Sn{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -223.3 (*I* = 7%), -222.0 (*I* = 4%), -221.3 (*I* = 4%), -219.3 (*I* = 9%), -200.3 (*I* = 5%), -194.5 (*I* = 1%), -185.9 (*I* = 7%), -184.2 (*I* = 8%), -180.0 (*I* = 3%), -179.6 (*I* = 3%), -160.6 (*I* = 3%), -160.3 (*I* = 3%), -155.8 (*I* = 1%), -153.2 (*I* = 4%), -152.6 (*I* = 1%), -149.7 (*I* = 5%), -145.7 (*I* = 3%), -143.1 (*I* = 5%), -140.1 (*I* = 6%), -138.0 (*I* = 1%), -137.2 (*I* = 1%), -132.8 (*I* = 6%), -102.6 (*I* = 2%), -95.7 (*I* = 6%), -92.0 (*I* = 1%), -89.2 (*I* = 1%).

Umsetzung von $[Me_3SiCH_2(Cl_2)SnCH_2]_2CH_2$ mit $^2/_3$ Moläquivalenten *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$

1,3-Bis{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}propan (195.00 mg, 0.327 mmol) und *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ (162.97 mg, 0.218 mmol) werden in 2 ml Dichlormethan gelöst, 30 min auf 30°C erwärmt und $^{119}Sn\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR ($CH_2Cl_2/D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ -220.8 (I = 2%), -155.2 (I = 2%), -153.6 (I = 1%), -147.1 (I = 4%), -143.7 (I = 2%), -134.5 (I = 1%), -130.1 (I = 2%), -129,2 (I = 3%), -128.2 (s, 4Sn, $^2J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 118 + 167, I = 14%), -122.9 (I = 2%), -122.1 (s, 4Sn, $^2J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 88 + 118, I = 13%), -116.8 (s, 4Sn, $^2J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 88 + 167, I = 13%), -116.1 (I = 3%), -108.6 (I = 1%), -95.3 (I = 1%), -31.3 (s, 2Sn, $^2J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 865, I = 13%, [*t*-$Bu_2(Cl)Sn]_2O$), 53.8 (s, I = 23%, *t*-Bu_2SnCl_2).
Die Signale bei δ -128.2, -122.1 und -116.1 ppm können $\{\{Me_3SiCH_2(Cl)Sn(CH_2)_3Sn$-$[OSn(Cl)t$-$Bu_2]CH_2SiMe_3\}O\}_4$ zugeordnet werden.

1,3-Bis{diphenyl{3'-{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}propyl}-stannyl}propan (38)

Magnesiumspäne (2.22 g, 91.3 mmol) werden in 5 ml Diethylether vorgelegt. Man aktiviert das Magnesium durch Zugabe von 0.3 ml 1,2-Dibromethan und tropft innerhalb von 15 min eine Lösung von Diphenyl(3-chlorpropyl)[(trimethylsilyl)-methyl]stannan (10.00 g, 22.8 mmol) in 70 ml Diethylether zu. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei einer Badtemperatur von 37°C gerührt, wobei eine Gelbfärbung und leichte Trübung auftritt. Nach Zugabe von weiterem Magnesium (1.11 g, 45.7 mmol) rührt man weitere 15 h bei einer Badtemperatur von 36°C und filtriert inert vom Niederschlag und überschüssigen Magnesium in einen Tropftrichter. Durch Titration eines aliquoten Teils mit 0.1 M wäßriger HCl ergibt sich eine Bildungsrate des Grignard-Reagenzes von 90%.

Zu einer Suspension von 1,3-Bis(diphenylfluorstannyl)propan (5.95 g, 9.51 mmol) in 100 ml Diethylether wird bei 0°C innerhalb von 1 h die oben beschriebene Grignard-Lösung (19.1 mmol) in 67 ml Diethylether getropft und die Reaktionsmischung 40 h bei einer Badtemperatur von 40°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand dreimal mit je 100 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das resultierende farblose Öl in 50 ml Aceton aufgenommen. Man gibt 3 ml 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung und eine Lösung von 10.00 g Kaliumfluorid in 50 ml Wasser zu und rührt 14 h bei Raumtemperatur. Das Aceton wird im Vakuum abdestilliert, und nach Zugabe von 200 ml Diethylether wird die wäßrige Phase abgetrennt und zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 150 ml Wasser gewaschen. Man trocknet mit Natriumsulfat, filtriert und destilliert das Lösungsmittelgemisch im Vakuum ab. Das resultierende farblose Öl wird 4 h in einer Kugelrohrdestillationsapparatur bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr auf 160°C erhitzt. Dabei destillieren alle flüchtigen Bestandteile über. Als Rückstand erhält man 10.35 g (7.43 mmol, 78%) 1,3-Bis{diphenyl{3'-{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]-stannyl}propyl}stannyl}propan (**38**) als hellgelbes Öl.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ -0.09 (s, 18H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 119, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 6, CH_3), 0.12 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 117, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 71/74, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 6, $SiCH_2Sn$), 1.17-1.39 (m, 12H, $SnCH_2CH_2$), 1.76-1.99 (m, 6H, $SnCH_2CH_2$), 7.25-7.57 (m, 40H, $H_{o,m,p}$). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -5.40 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 241/251, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 49, $SiCH_2Sn$), 1.55 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 50, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 15, CH_3), 15.85 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 338/353, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 61, $Sn^{gem}CH_2CH_2$), 15.90 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 337/353, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 68, $Sn^{gem}CH_2CH_2$), 17.14 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 350/367, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 60, $Sn^{ter}CH_2CH_2$), 24.37 (2s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 19, $Sn^{ter}CH_2CH_2$ + $Sn^{gem}CH_2CH_2$), 128.17 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 45, C_m), 128.22 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 44, C_m), 128.36 (s, $^{4}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 11, C_p), 128.38 (s, $^{4}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 12, C_p), 136.60 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 35, C_o), 136.75 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 33, C_o), 140.00 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 417/436, $^{5}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 18, $Sn^{gem}-C_i$), 140.72 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 435/456, $^{5}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 18, $Sn^{ter}-C_i$). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ 3.0 (s, $^{1}J(^{13}CH_2/^{13}CH_3-^{29}Si)$ 51, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 23). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -78.4 (s, 2Sn, $^{1}J(^{13}C_i$-

^{119}Sn) 440, $^{1}J(^{13}CH_2$-^{119}Sn) 355, $^{4}J(^{117/119}Sn^{ter}/^{117}Sn^{gem}$-^{119}Sn) 36, Sn^{gem}), -63.4 (s, 2Sn, $^{1}J(^{13}C_i$-^{119}Sn) 462, $^{1}J(CH_2{}^{13}CH_2$-^{119}Sn) 370, $^{1}J(Si^{13}CH_2$-^{119}Sn) 250, $^{2}J(^{29}$Si-^{119}Sn) 24, $^{4}J(^{117/119}Sn^{gem}$-^{119}Sn) 37, Sn^{ter}). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{65}H_{80}Sn_4Si_2$ (1392.36): C 56.07, H 5.79, gef.: C 55.66, H 5.82%.

1,3-Bis{dichlor{3'-{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}propyl}-stannyl}propan (39)

Zu einer Lösung von 1,3-Bis{diphenyl{3'-{diphenyl[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}-propyl}stannyl}propan (**38**) (10.21 g, 7.33 mmol) in 80 ml Aceton wird bei 0°C innerhalb von 2 h eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid (15.93 g, 58.7 mmol) in 80 ml Aceton getropft. Man rührt 15 h bei Raumtemperatur und filtriert vom gebildeten Phenylquecksilberchlorid ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 100 ml Diethylether digeriert. Dabei bleiben 5.4 g eines Gemisches aus 1,3-Bis{dichlor{3'-{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}propyl}-stannyl}propan (**39**) und Phenylquecksilberchlorid ungelöst, die durch Filtration abgetrennt werden. Aus diesem Gemisch wird das Phenylquecksilberchlorid innerhalb von 5 Einheiten zu je 8 h bei $2{\cdot}10^{-3}$ Torr und einer Badtemperatur von 100°C absublimiert. Man erhält 3.62 g (3.42 mmol, 47%) 1,3-Bis{dichlor{3'-{dichlor-[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}propyl}-stannyl}propan (**39**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 116-117°C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.18 (s, 18H, $^{1}J(^{13}C$-$^{1}H)$ 119, C*H₃*), 0.90 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C$-$^{1}H)$ 124, $^{2}J(^{117/119}Sn$-$^{1}H)$ 89/93, SiC*H₂*Sn), 1.82 (t, 4H, $^{1}J(^{13}C$-$^{1}H)$ 136, $^{2}J(^{117/119}Sn$-$^{1}H)$ 49, $^{3}J(^{1}H$-$^{1}H)$ 8, SnC*H₂*CH₂), 1.94 (t, 4H, $^{1}J(^{13}C$-$^{1}H)$ 136, $^{2}J(^{117/119}Sn$-$^{1}H)$ 50, $^{3}J(^{1}H$-$^{1}H)$ 8, SnC*H₂*CH₂), 1.96 (t, 4H, $^{1}J(^{13}C$-$^{1}H)$ 134, $^{2}J(^{117/119}Sn$-$^{1}H)$ 49, $^{3}J(^{1}H$-$^{1}H)$ 8, SnC*H₂*CH₂), 2.19-2.52 (m, 6H, SnCH₂C*H₂*). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 1.08 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn$-$^{13}C)$ 27, *C*H₃), 12.09 (s, Si*C*H₂Sn), 20.91 (s, Sn^{ter}CH₂*C*H₂), 20.98 (s, Sn^{gem}CH₂*C*H₂), 29.28 (s, Sn*C*H₂CH₂), 29.35 (2s, 2x Sn*C*H₂CH₂). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ 2.7 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn$-$^{29}Si)$ 34). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ 106.1 (s, 2Sn, $W^1/_2$ = 80 Hz, Sn^{gem}), 131.6 (s, 2Sn, $W^1/_2$ = 53 Hz, Sn^{ter}). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{17}H_{40}Cl_8Sn_4Si_2$ (1059.14): C 19.28, H 3.81, gef.: C 19.20, H 3.90%.

1,3-Bis{oxo{3'-{oxo[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}propyl}-stannyl}propan (40)

Zu einer Lösung von Natriumhydroxid (5.00 g, 125 mmol mmol) in 40 ml Wasser tropft man bei 0°C innerhalb von 1 h eine Lösung von 1,3-Bis{dichlor{3'-{dichlor-[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}propyl}-stannyl}propan (**39**) (400 mg, 0.38 mmol) in 20 ml Methanol. Die Reaktionsmischung wird 14 d bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene Niederschlag abgesaugt und dreimal mit je 10 ml Wasser sowie mit 10 ml Methanol und 10 ml Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 303 mg (0.36 mmol, 95%) 1,3-Bis{oxo{3'-{oxo[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}propyl}-stannyl}propan (**40**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. > 250°C.

Elementaranalyse: ber. für $C_{17}H_{40}O_4Sn_4Si_2$ (839.51): C 24.32, H 4.80, gef.: C 23.40, H 4.80%.

{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)(CH_2)_3Sn(Cl)(CH_2)_3Sn(Cl)(CH_2)_3Sn(Cl)CH_2SiMe_3]O_2$}$_4$ (41)

1,3-Bis{dichlor{3'-{dichlor[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}propyl}-stannyl}propan (**39**) (63 mg, 0.06 mmol) und 1,3-Bis{oxo{3'-{oxo[(trimethylsilyl)methyl]stannyl}propyl}-stannyl}propan (**40**) (50 mg, 0.06 mmol) werden in einer Mischung aus 2 ml Chloroform und 10 ml Toluol suspensiert und 3 d bei bei 70°C gerührt. Man filtriert vom Ungelösten ab und erhält nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum 68 mg (0.02 mmol, 60%) {[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)(CH_2)_3Sn(Cl)(CH_2)_3Sn(Cl)(CH_2)_3Sn(Cl)$-$CH_2SiMe_3]O_2$}$_4$ (**41**) als farblosen Feststoff mit Schmp. > 250°C

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.13 (s, 36H, CH_3), 0.18 (s, 36H, CH_3), 1.54 ($^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 41), 2.34 ($^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 40). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz):

δ 1.33 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 29, CH_3), 1.82 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 31, CH_3), 17.11 (s), 20.24 (s), 20.44 (s), 21.26 (s), 23.28 (s), 29.70 (s), 31.92 (s, Sn*C*H_2CH_2), 34.15 (s, Sn*C*H_2CH_2), 35.32 (s, Sn*C*H_2CH_2), 36.06 (s, Sn*C*H_2CH_2), 37.23 (s, Sn*C*H_2CH_2), 39.04 (s, Sn*C*H_2CH_2). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ 1.1 (s, 4Si), 1.4 (s, 4Si). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -140.0 (s, 4Sn, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 55, Sn_{endo}, geminale Ebene), -137.3 (s, 4Sn, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 58, Sn_{endo}, terminale Ebene), -99.0 (s, 4Sn, *W½* = 54 Hz, Sn_{exo}, geminale Ebene), -96.6 (s, 4Sn, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{119}Sn)$ 55, Sn_{exo}, terminale Ebene). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{68}H_{160}Cl_{16}O_8Sn_{16}Si_8$ (3797.30): C 21.51, H 4.25, gef.: C 20.80, H 4.10%.

1.9 Literaturverzeichnis

(1) Bloodworth, A. J.; Davies, A. G. in: *Organotin Compounds*, Sawyer, A. K.(Ed.), Marcel Dekker, New York **1971**.

(2) Davies, A. G. *Organotin Chemistry*; VCH, Weinheim **1997**.

(3) Okawara, R.; Yasuda, K. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 356.

(4) Armitage, D. A.; Robinson, R. N.; Abel, E. W. *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 181.

(5) Brown, J. M.; Chapman, A. C.; Harper, R.; Mowthorpe, D. J.; Davies, A. G.; Smith, P. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 338.

(6) Puff, H.; Reuter, H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 57.

(7) Luijten, J. G. A. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1966**, *85*, 873.

(8) Lecompte, C.; Protas, J.; Devaud, M. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1976**, *32*, 923.

(9) Holmes, R. R.; Shafieezad, S.; Chandrasekhar, V.; Holmes, J. M.; Day, R. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1174.

(10) Dakternieks, D.; Zhu, H.; Tiekink, E. R. T.; Colton, R. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 33.

(11) Chandrasekhar, V.; Day, R. O.; Holmes, R. R. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1970.

(12) Chandrasekhar, V.; Schmid, C. G.; Burton, S. D.; Holmes, J. M.; Day, R. O.; Holmes, R. R. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1050.

(13) Day, R. O.; Chandrasekhar, V.; Swamy, K. C. K.; Holmes, J. M.; Burton, S. D.; Holmes, R. R. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2887.

(14) Lohmann, L. H. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 382.

(15) Harrison, P. G.; Phillips, R. C.; Thornton, E. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 603.

(16) Harris, R. K.; Sebald, A. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, C9.

(17) Puff, H.; Schuh, W.; Sievers, R.; Zimmern, R. *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 622.

(18) Weber, U.; Pauls, N.; Winter, W.; Stegmann, H. B. *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1316.

(19) Belsky, V. K.; Zemlyansky, I. V.; Borisova, I. V.; Kolosova, N. D.; Beletskaya, I. P. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 189.

(20) Puff, H.; Schuh, W.; Sievers, R.; Wald, W.; Zimmer, R. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 271.

(21) Masamune, S.; Sita, L. R.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 630.

(22) Masamune, S.; Sita, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390.

(23) Grützmacher, H.; Pritzkow, H. *Chem. Ber.* **1993**, *116*, 2409.

(24) Van der Maelen Uria, J. F.; Belay, M.; Edelmann, F. T.; Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1994**, *50*, 403.

(25) Puff, H.; Hevendehl, H.; Höfer, K.; Reuter, H.; Schuh, W. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 163.

(26) Yasuda, K. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 528.

(27) Yasuda, K.; Okawara, R. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 76.

(28) Domingos, A. M.; Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc. D* **1974**, 475.

(29) Mokal, V. B.; Jain, V. K.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, 283.

(30) Alleston, D. L.; Davies, A. G.; Hancock, M.; White, R. F. M. *J. Chem. Soc.* **1963**, 5469.

(31) Okawara, R.; Wada, M. in: *Advances in Organometallic Chemistry*; Stone, F. G. A., West, R. (Eds.), Academic Press, New York **1967**, *Vol. 5*.

(32) Pfeiffer, P.; Brack, O. *Z. Anorg. Chem.* **1914**, *87*, 229.

(33) Okawara, R.; Wada, M. *J. Organomet. Chem.* **1963**, *1*, 81.

(34) Okawara, R.; White, D. G.; Fujitani, K.; Sato, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1342.

(35) Wada, M.; Nishino, M.; Okawara, R. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 70.

(36) Considine, W. J.; Ventura, J. J. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 221.

(37) Considine, W. J.; Ventura, J. J.; Gibbons, A. J.; Ross, A. *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 1239.

(38) Poller, R. C. *J. Chem. Soc.* **1963**, 706.

(39) Alleston, D. L.; Davies, A. G.; Hancock, M. *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 457.

(40) Okawara, R. *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 383.

(41) Otera, J. in: *Frontiers of Organogermanium, -tin and -lead chemistry*; Lukevics, E., Ignatovich, L. (Eds.), Latvian Institute of Organic Synthesis, Riga **1993**.

(42) Gross, D. C. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2355.

(43) Ribot, F.; Sanchez, C.; Meddour, A.; Gielen, M.; Tiekink, E. R. T.; Biesemans, M.; Willem, R. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 177.

(44) Primel, O.; Llauro, M.-F.; Pétiaud, R.; Michel, A. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 19.

(45) Gimenez, J.; Michel, A.; Pétiaud, R.; Llauro, M.-F. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 286.

(46) Vollano, J. F.; Day, R. O.; Holmes, R. R. *Organometallics* **1984**, *3*, 745.

(47) Hämäläinen, R.; Turpeinen, U. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 323.

(48) Harrison, P. G.; Begley, M. J.; Molloy, K. C. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 213.

(49) Graziani, R.; Casellato, U.; Plazzogna, G. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1983**, *39*, 1188.

(50) Dakternieks, D.; Gable, R. W.; Hoskins, B. F. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *85*, L43.

(51) Romeo, R.; Monsù, L.; Nastasi, N.; Mann, B. E.; Bruno, G.; Nicolò, F. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7691.

(52) Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; Dreumel, S. v.; Tiekink, E. R. T. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2023.

(53) Puff, H.; Friedrichs, E.; Visel, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *477*, 50.

(54) Graziani, R.; Bombieri, G.; Forsellini, E.; Furlan, P.; Peruzzo, V.; Tagliavini, G. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *125*, 43.

(55) Valle, G.; Peruzzo, V.; Tagliavini, G.; Ganis, P. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 325.

(56) Lockhart, T. P.; Manders, W. F.; Holt, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6611.

(57) Birchall, T.; Frampton, C. S.; Johnson, J. P. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1987**, *43*, 1492.

(58) Chandrasekhar, V.; Day, R. O.; Holmes, J. M.; Holmes, R. R. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 958.

(59) Narula, S. P.; Bharadwaj, S. K.; Sharma, H. K.; Mairesse, G.; Barbier, P.; Nowogrocki, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1719.

(60) Gielen, M.; Biesemans, M.; Khloufi, A. E.; Meunier-Piret, J.; Kayser, F.; Willem, R. *J. Fluorine Chem.* **1993**, *64*, 279.

(61) Vatsa, C.; Jain, V. K.; Das, T. K.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, 9.

(62) Vatsa, C.; Jain, V. K.; Kesavadas, T.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 157.

(63) Vatsa, C.; Jain, V. K.; Das, T. K.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 21.

(64) Vatsa, C.; Jain, V. K.; Das, T. K. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 329.

(65) Gielen, M.; Meunier-Piret, J.; Biesemans, M.; Willem, R.; Khloufi, A. E. *Appl. Organometal. Chem.* **1992**, *6*, 59.

(66) Agarwal, B. K.; Singh, Y. P.; Bohra, R.; Srivastava, G.; Rai, A. K. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 47.

(67) Alcock, N. W.; Roe, S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1589.

(68) Ng, S. W.; Wei, C.; Das, V. G. K. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, 39.

(69) Narula, S. P.; Bharadwaj, S. K.; Sharda, Y.; Povey, D. C.; Smith, G. W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 167.

(70) Bouâlam, M.; Willem, R.; Biesemans, M.; Mahieu, B.; Meunier-Piret, J.; Gielen, M. *Main Group Metal Chem.* **1991**, *14*, 41.

(71) Mokal, V. B.; Jain, V. K.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 173.

(72) Danish, M.; Ali, S.; Mazhar, M.; Badshah, A.; Tiekink, E. R. T. *Main Group Metal Chem.* **1995**, *18*, 697.

(73) Tao, J.; Xiao, W.; Yang, Q. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 223.

(74) Ng, S. W. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1998**, *54*, 752.

(75) Faggiani, R.; Johnson, J. P.; Brown, I. D.; Birchall, T. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 3742.

(76) Khoo, L. E.; Zhou, Z.-H.; Mak, T. C. W. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1993**, *23*, 153.

(77) Ng, S. W.; Kumar-Das, V. G. *Malays. J. Sci.* **1991**, *13*, 61.

(78) Petrosyan, V. S.; Yashina, N. S.; Drovetskaia, T. V.; Yatsenko, A. V.; Aslanov, L. A.; Pellerito, L. *Appl. Organometal. Chem.* **1996**, *10*, 523.

(79) Blair, J. A.; Howie, R. A.; Wardell, J. L.; Cox, P. J. *Polyhedron* **1997**, *16*, 881.

(80) Tiekink, E. R. T.; Gielen, M.; Bouhdid, A.; Willem, R.; Bregadze, V. I.; Ermanson, L. V.; Glazun, S. A. *Metal Based Drugs* **1997**, *4*, 75.

(81) Gielen, M.; Tiekink, E. R. T.; Bouhdid, A.; de Vos, D.; Biesemans, M.; Verbruggen, I.; Willem, R. *Appl. Organometal. Chem.* **1995**, *9*, 639.

(82) Parulekar, C. S.; Jain, V. K.; Das, T. K.; Gupta, A. R.; Hoskins, B. F.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 193.

(83) Parulekar, C. S.; Jain, V. K.; Kesavadas, T.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 163.

(84) Sandhu, G. K.; Sharma, N.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 119.

(85) Puff, H.; Bung, I.; Friedrichs, E.; Jansen, A. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 23.

(86) Tiekink, E. R. T. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1991**, *47*, 661.

(87) Cox, M. J.; Tiekink, E. R. T. *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 622.

(88) Tiekink, E. R. T. *Appl. Organometal. Chem.* **1991**, *5*, 1.

(89) Beckmann, J.; Biesemans, M.; Hassler, K.; Jurkschat, K.; Martins, J. C.; Schürmann, M.; Willem, R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4891.

(90) Otera, J.; Yano, T.; Okawara, R. *Chem. Lett.* **1985**, 901.

(91) Houghton, R. P.; Mulvaney, A. W. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 21.

(92) Houghton, R. P.; Mulvaney, A. W. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 107.

(93) van der Weij, F. W. *J. Polym. Sci.* **1981**, *19*, 3063.

(94) Otera, J.; Yano, T.; Okawara, R. *Organometallics* **1986**, *5*, 1167.

(95) Otera, J.; Fujita, Y.; Sato, T. *Synlett* **1995**, 433.

(96) Otera, J.; Mizutani, T.; Nozaki, H. *Organometallics* **1989**, *8*, 2063.

(97) Otera, J.; Dan-oh, N.; Nozaki, H. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1449.

(98) Otera, J.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5743.

(99) Otera, J.; Kawada, K.; Yano, T. *Chem. Lett.* **1996**, 225.

(100) Otera, J.; Dan-oh, N.; Nozaki, H. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5307.

(101) Roelens, S. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5257.

(102) Sakamoto, K.; Hamada, Y.; Akashi, H.; Orita, A.; Otera, J. *Organometallics* **1999**, *18*, 3555.

(103) Otera, J.; Yano, T.; Himeno, Y.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4501.

(104) Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1449.

(105) Otera, J.; Dan-oh, N.; Nozaki, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1742.

(106) Otera, J.; Ioka, S.; Nozaki, H. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4013.

(107) Orita, A.; Mitsutome, A.; Otera, J. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2420.

(108) Mehring, M.; Schürmann, M.; Paulus, I.; Horn, D.; Jurkschat, K.; Orita, A.; Otera, J.; Dakternieks, D.; Duthie, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 176.

(109) Otera, J.; Dan-oh, N.; Nozaki, H. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3065.

(110) Orita, A.; Sakamoto, K.; Hamada, Y.; Mitsutome, A.; Otera, J. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 2899.

(111) Otera, J.; Yano, T.; Kawabata, A.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2383.

(112) Hori, Y.; Hagiwara, T. *Int. J. Bio. Macromolecules* **1999**, *25*, 237.

(113) Morcuende, A.; Ors, M.; Valverde, S.; Herradón, B. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5264.

(114) Suciu, E. N.; Kuhlmann, B.; Knudsen, G. A.; Michaelson, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *556*, 41.

(115) Fierens, P.; Vandendunghen, G.; Segers, W.; Elsuwe, R. v. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1978**, *8*, 179.

(116) Gielen, M. in: *Antitumor Active Organotin Compounds*, Cardarelli, N. F. (Ed.), CRC Press, **1986**.

(117) Gielen, M.; Khloufi, A. E.; Biesemans, M.; Willem, R.; Meunier-Piret, J. *Polyhedron* **1992**, *11*, 1861.

(118) Xueqing, S.; Zhiqiang, Y.; Qinglan, X.; Jinshan, L. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *566*, 103.

(119) Gielen, M.; Dalil, H.; Biesemans, M.; Mahieu, B.; de Vos, D.; Willem, R. *Appl. Organometal. Chem.* **1999**, *13*, 515.

(120) Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; Schollmeyer, D.; Wu, H. *Organometallics* **1994**, *13*, 4121.

(121) Schulte, M.; Mehring, M.; Paulus, I.; Schürmann, M.; Jurkschat, K.; Dakternieks, D.; Duthie, A.; Orita, A.; Otera, J. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1999**, *150-151*, 201.

(122) Mehring, M. *Diplomarbeit*, Universität Dortmund **1995**.

(123) Zobel, B.; Schürmann, M.; Jurkschat, K.; Dakternieks, D.; Duthie, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 4096.

(124) Mehring, M.; Schürmann, M.; Reuter, H.; Dakternieks, D.; Jurkschat, K. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1150.

(125) Roesky, H. W.; Herzog, A.; Keller, K. *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 981.

(126) Tretner, C.; Zobel, B.; Hummeltenberg, R.; Uhlig, W. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 63.

(127) Ijadi-Maghsoodi, S.; Pang, Y.; Barton, T. J. *J. Polym. Sci.* **1990**, *28*, 955.

(128) Fritz, G.; Schober, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *372*, 21.

(129) Jurkschat, K.; Hesselbarth, F.; Dargatz, M.; Lehmann, J.; Kleinpeter, E.; Tzschach, A.; Meunier-Piret, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 259.

(130) Haiduc, I.; Edelmann, F. T. *Supramolecular Organometallic Chemistry*; Wiley-VCH, Weinheim **1999**.

(131) Glockling, F.; Sweeney, J. J. *J. Chem. Res. Miniprint* **1977**, 615.

(132) Mironov, V. F.; Stepina, É. M.; Shiryaev, V. I. *J. Gen. Chem. USSR* **1972**, *42*, 627.

(133) Beckmann, J. *Dissertation*, Universität Dortmund **1999**.

(134) Friebolin, H. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim **1992**.

(135) Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; Zhu, H.; Tiekink, E. R. T. *Organometallics* **1995**, *14*, 2512.

(136) Schoop, T.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G. *Organometallics* **1993**, *12*, 571.

(137) Tao, J.; Xiao, W. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 21.

(138) Kuhnen, T.; Stradiotto, M.; Ruffolo, R.; Ulbrich, D.; McGlinchey, M. J.; Brook, M. A. *Organometallics* **1997**, *16*, 5048.

(139) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edition, Cornell University Press, Ithaca **1960**.

(140) Britton, D.; Dunitz, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2971.

(141) Dräger, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 53.

(142) Kolb, U.; Dräger, M.; Jousseaume, B. *Organometallics* **1991**, *10*, 2737.

(143) Kolb, U.; Beuter, M.; Dräger, M. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4522.

(144) Zickgraf, A.; Beuter, M.; Kolb, U.; Dräger, M.; Tozer, R.; Dakternieks, D.; Jurkschat, K. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *275*, 203.

(145) Tudela, D.; Puebla, E. G.; Monge, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1069.

(146) Tudela, D.; Fernandez, R.; Belsky, V. K.; Zavodnik, V. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2123.

(147) Reuter, H.; Puff, H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 223.

(148) Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; Tiekink, E. R. T. *Main Group Metal Chem.* **1994**, *17*, 471.

(149) Beuter, M.; Kolb, U.; Zickgraf, A.; Bräu, E.; Bletz, M.; Dräger, M. *Polyhedron* **1997**, *16*, 4005.

(150) Allcock, N. W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *15*, 1.

(151) Molloy, K. C.; Blunden, S. J.; Hill, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1259.

(152) Suzuki, M.; Son, I. H.; Noyori, R.; Masuda, H. *Organometallics* **1990**, *9*, 3043.

(153) Zobel, B.; Lim, A. E. K.; Dunn, K.; Dakternieks, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 4889.

(154) Jousseaume, B.; Gouron, V.; Maillard, B.; Pereyre, M.; Francès, J.-M. *Organometallics* **1990**, *9*, 1330.

(155) Jousseaume, B.; Noiret, N.; Pereyre, M.; Saux, A.; Francès, J.-M. *Organometallics* **1994**, *13*, 1034.

(156) Bothner-By, A. A.; Stephens, R. L.; Lee, J.-M.; Warren, C. D.; Jeanloz, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 811.

(157) Bax, A.; Davis, D. G. *J. Magn. Reson.* **1985**, *63*, 207.

(158) Hwang, T.-L.; Shaka, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3157.

(159) Hwang, T.-L.; Kadkhodaei, M.; Mohebbi, A.; Shaka, A. J. *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, S24.

(160) Neuhaus, D.; Williamson, M. *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*; VCH: Weinehim, 1989.

(161) Schulte, M.; Schürmann, M.; Dakternieks, D.; Jurkschat, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1291.

(162) Veith, M.; Recktenwald, O. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *459*, 208.

(163) Hill, M.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C. *Main Group Chemistry* **1996**, *1*, 309.

(164) Holmes, R. R.; Schmid, C. G.; Chandrasekhar, V.; Day, R. O.; Holmes, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1408.

(165) Weichmann, H.; Rensch, B. *Z. Chem.* **1989**, *29*, 184.

(166) Gielen, M.; Jurkschat, K.; Meunier-Piret, J.; Meerssche, M. V. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 379.

(167) Gielen, M.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 303.

(168) Sommer, L. H.; Murch, R. M.; Mitch, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *76*, 1619.

(169) Anderson, R. *Synthesis* **1985**, *8*, 717.

(170) Van der Kerk, G. J. M.; Luijten, J. G. A.; Noltes, J. G. *J. Appl. Chem.* **1957**, *7*, 356.

(171) Van der Kerk, G. J. M.; Luijten, J. G. A.; Noltes, J. G. *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 298.

(172) Gielen, M.; Topart, J. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1971**, *80*, 655.

(173) Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York **1988**.

2 Neue multidentate Organozinn(IV)-Lewis-Säuren

2.1 Komplexierung von Anionen mit molekularen Rezeptoren - Einleitung und Problemstellung

Einleitung

Ein Grundstein für die Entwicklung der Komplexchemie multidentater Liganden war die Beobachtung der komplexierenden Eigenschaften von Ethylendiamin-Derivaten durch SPIKE und PARRY 1953 (Abb. 1).[1] Einen neuen Impuls für die weitere Entwicklung der Wirt-Gast-Chemie gab PEDERSEN 1967 mit der Synthese der Kronenether (Abb. 1).[2] Es folgten die Darstellungen der Kryptanden (LEHN 1968, Abb. 1) und Spheranden (CRAM 1986, Abb. 1). Je nach Funktionalitäten und Ringgröße sind diese multidentaten Lewis-Basen in der Lage, bestimmte Kationen (Kryptanden) und auch Neutralteilchen (Spheranden) mit hoher Selektivität zu komplexieren.

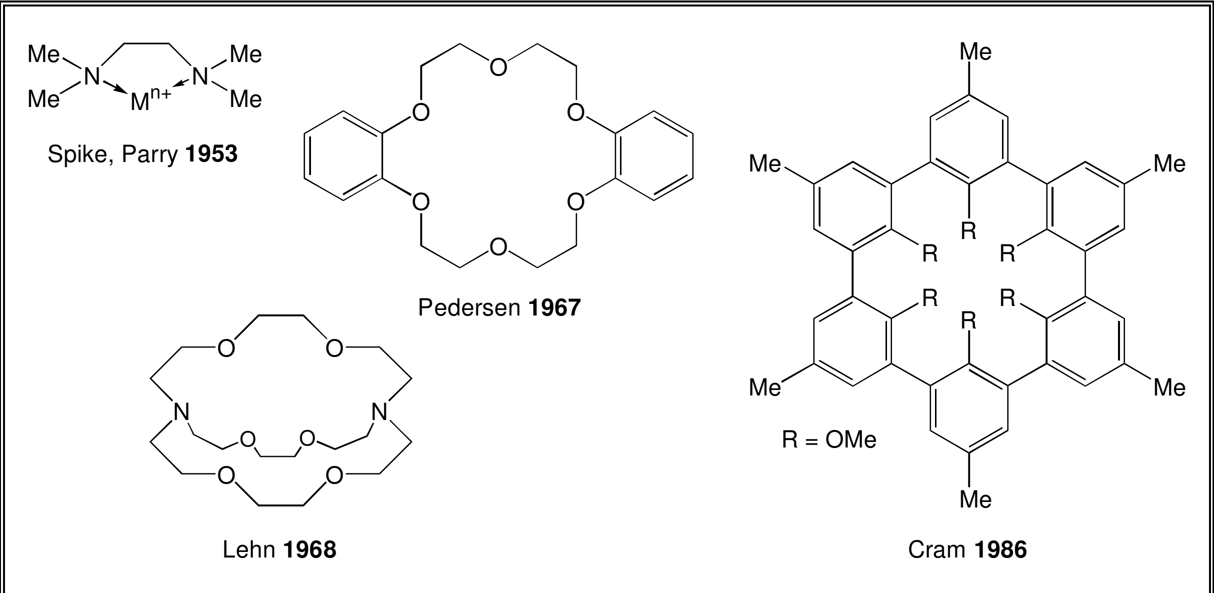


Abb. 1 Chelat, Kronenether, Kryptand und Spherand.

Die spezifische Untersuchung dieser Einlagerungsvorgänge half, ein Verständnis für Prozesse der molekularen Erkennung in lebenden Organismen zu entwickeln.[3] CRAM, LEHN und PEDERSEN erhielten gemeinsam für ihre grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Wirt-Gast-Chemie 1988 den Nobelpreis.[4-6]

Die ersten molekularen Wirte für Anionen wurden 1968 von PARK und SIMMONS beschrieben (Abb. 2).[7] Obwohl viele biologische Prozesse die enzymatische Erkennung anionischer Substrate beinhalten,[3] erlangte die Wirt-Gast-Chemie von Anionen erst seit Beginn der achtziger Jahre vermehrte Aufmerksamkeit.[8-15]

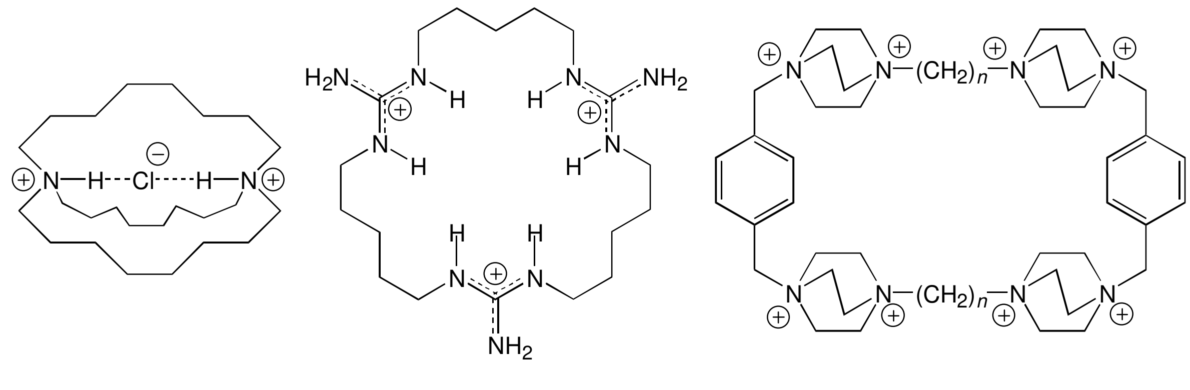


Abb. 2 Kationische Anionenrezeptoren.

Relevante Gebiete, die in den letzten zwanzig Jahren im Bereich der Komplexchemie mit Anionen Gegenstand der Forschung waren, sind die stickstoffhaltigen Oligo- und Makrocyclen, wie z. B. Polyammoniummakrocyclen (Abb. 2),[11,12,14,16-22] Azacyclophane,[12,14,23-25] Polypyrrolsysteme[14,26-29] sowie Rezeptoren mit Guanidinium-Einheiten (Abb. 2).[14,30-33] Diese Verbindungsklassen besitzen durch die hohe positive Ladungsdichte ein starkes, aber oftmals unselektives Komplexierungsverhalten. Beispielsweise kann eine von MENGER und CATLIN 1995 vorgestellte cyclische Polyammoniumverbindung(Abb. 2) im wässrigen Medium biologisch relevante Moleküle, wie z. B. ATP, über einen effizienten Ionenaustausch-Mechanismus binden.[34]

Hohe positive Ladungsdichten in den Rezeptormolekülen konnten auch durch den Einbau von kationischen Übergangsmetallfragmenten erreicht werden. Diese Verbindungen mit Metallocenium- (Fe, Co) oder Bipyridylmetalleinheiten (Pd, Pt, Cd, Re) komplexieren über elektrostatische Wechselwirkungen und besitzen teilweise Redoxempfindlichkeit.[9,10,14,35-56]

Als weiteres Beispiel für elektrostatische Wechselwirkungen in der Anionenkomplexierung können Cyclodextrine angeführt werden, die am Rand des Hohlraumes mit positiv geladenen, hydrophilen Gruppen substituiert sind.[14] In Zusammenwirkung mit dem hydrophoben Teil können organische Anionen, wie z. B. Benzylphosphat, selektiv komplexiert werden.[57] Hohe Selektivitäten für Sulfat- und Hydrogensulfationen weisen dagegen einige Rezeptoren mit Calixaren-Grundgerüst auf.[14,58,59]

Eine weitere intensiv untersuchte Möglichkeit zur Koordination von Anionen und auch neutralen Donormolekülen liefern die Wechselwirkungspaare aus Lewis-Säuren und Lewis-Basen. Durch den gezielten Einbau von Lewis-Säure-Zentren in geeignete organische Grundgerüste sind sowohl cyclische als auch offenkettige neutrale Wirtmoleküle für die spezifische molekulare Erkennung zugänglich (Abb 3).

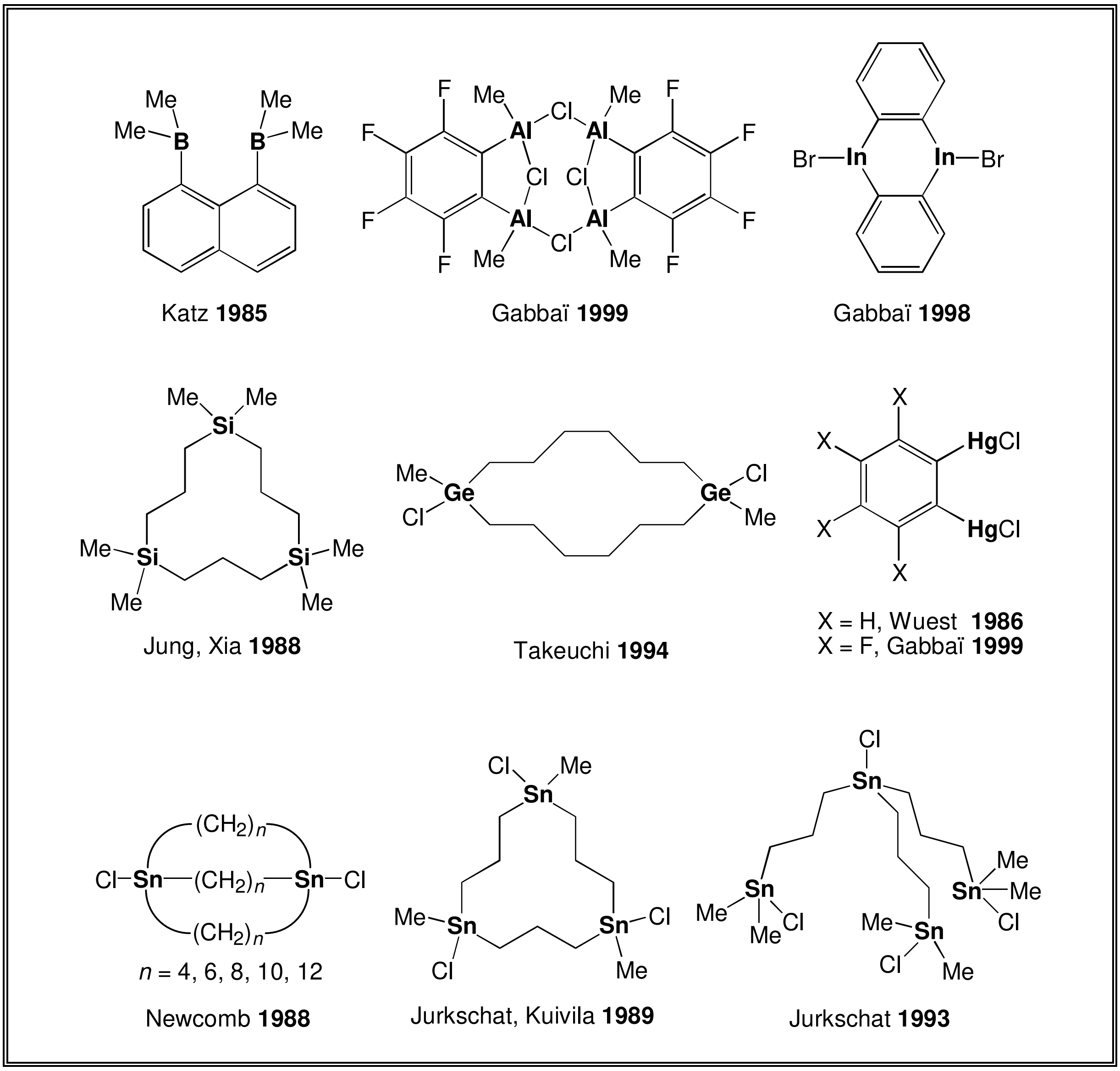


Abb. 3 Neutrale Wirtverbindungen mit Lewis-Säure-Zentren.

Als Lewis-Säure-Zentren dienen vornehmlich die Elemente B,[60-64] Al,[65-69] In,[70-75] Si,[76-80] Ge,[81] Sn[82-102] und Hg.[15,70,71,103-113] In den meisten Fällen werden bi- oder multidentate Rezeptoren eingesetzt, deren Komplexierungsstärke durch Chelateffekte drastisch erhöht wird (Abb. 3).

Neben der selektiven Komplexierung von Anionen wurden auch die Transporteigenschaften von silicium-, germanium- und zinnhaltigen Verbindungen untersucht.[77,81,93] Außerdem sind Anwendungen von multidentaten Lewis-Säuren in der Aktivierung organischer Reaktionen,[114-116] wie z. B. der Diels-Alder-Reaktion, sowie als Zusatz zu Olefin-Polymerisationskatalysatoren bekannt.[68,117]

Problemstellung

In den letzten Jahren gelang die Darstellung verschiedener bidentater und multidentater cyclischer Lewis-Säuren, die neben halogensubstituierten Zinnzentren auch Siliciumatome als Ringglieder besitzen (Abb. 4).[118-120] Bei diesen Verbindungen dient das Silicium allerdings nur zur Substitution des Kohlenstoffs zur leichteren synthetischen Zugänglichkeit großer Ringsysteme.

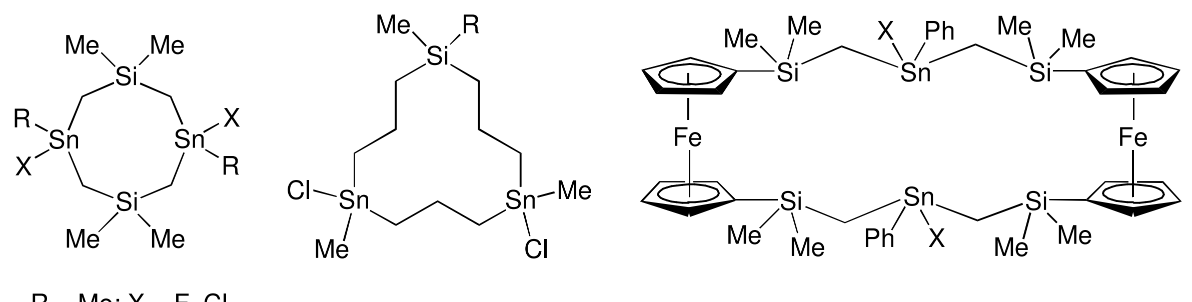


Abb. 4 Zinn- und siliciumhaltige Anionenrezeptoren.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue Ringverbindungen des Typs **A** dargestellt werden, die neben halogensubstituierten Zinnzentren Disiloxanfunktionen enthalten (Abb. 5). Gespannte Ringe mit Disiloxanfunktion sind sowohl nukleophil[121-124] als auch elektrophil[124] angreifbar und polymerisieren unter Ringöffnung. Es sollte daher weiterhin untersucht werden, ob diese Ringverbindungen **A** elektrophil (R = Cl) oder nukleophil (R = Ph) geöffnet und in die zinn- und siliciumhaltigen Polymere des Typs **B** überführt werden können (Abb. 5). Verbindungen des Typs **B** sind Lewis-acide Polymere (R = Cl) bzw. leicht durch Phenyl/Chlor-Austausch (R = Ph) in solche Verbindungen überführbar. Weiterhin sollten alle dargestellten Ring- und Polymerverbindungen hinsichtlich ihres Komplexierungspotentials gegenüber kleinen Anionen wie Fluorid und Chlorid untersucht werden.

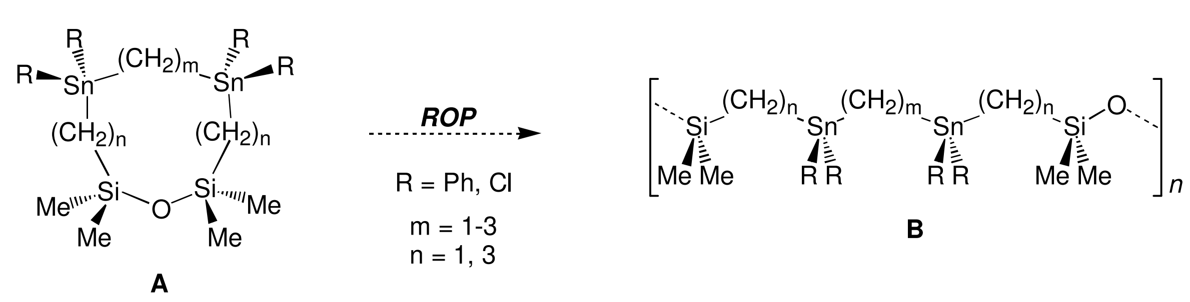


Abb. 5 Zielmoleküle und Untersuchungen zur *ROP*.

Multidentate zinnhaltige Lewis-Säuren werden seit einigen Jahren hinsichtlich eines Einsatzes in ionensensitiven Elektroden (*ISE*) untersucht.[94-96,125] So zeigen Verbindungen mit kurzen Verbrückungen zwischen zwei Zinnzentren eine hohe Selektivität für Dihydrogenphosphationen. Jedoch besteht in diesen Elektroden das Problem der Auswaschung der Zinnverbindung und eines damit verbundenen Aktivitätsverlustes. Für polymere zinnhaltige Lewis-Säuren besteht daher ein hohes Anwendungspotential.

Es sind bisher nur wenige zinnhaltige Polymere beschrieben worden. BECKMANN und JURKSCHAT[126] berichteten 1997 über ein im Festkörper definiertes Polymer, das aus Stannasiloxan-Einheiten aufgebaut ist und in Lösung entropiekontrolliert als sechsgliedriger Ring vorliegt. Weiterhin wurden von MANNERS[121,127,128] und von PANNELL[129] einige zinnhaltige Polymere durch *ROP* dargestellt, die von 1,1'-bisferrocenylsubstituierten Cyclophanen ausgehen. Ein zinnhaltiges, Lewis-acides Polymer ist bisher nicht bekannt. Ein borhaltiges, Lewis-acides Polymer, das ebenfalls durch ROP eines 1,1'-bisferrocenylsubstituierten Cyclophans zugänglich ist, wurde 1997 von MANNERS[130] beschrieben.

Es sind bisher 52 Verbindungen mit dem Fragment -SnCSiO- bekannt,[131-151] darunter 30 cyclische und 22 offenkettige Verbindungen; 22 der cyclischen Verbindungen sind sechsgliedrige Ringe, die von MIRONOV und SHIRYAEV in den siebziger und achtziger Jahren intensiv untersucht aber nach dem heutigen Kenntnisstand unzureichend charakterisiert wurden. Außerdem sind zwei Verbindungen mit dem Fragment -SnC_3SiO- dargestellt worden (Abb. 4).[119]. Analoge Verbindungen mit Dimethylenverbrückung zwischen Zinn und Silicium bzw. mit Verbrückungen mit mehr als drei Kohlenstoffatomen sind bisher nicht beschrieben worden. Einige ausgewählte Ringverbindungen mit dem Fragment -SnCSiO- sind in Abb. 6 dargestellt.

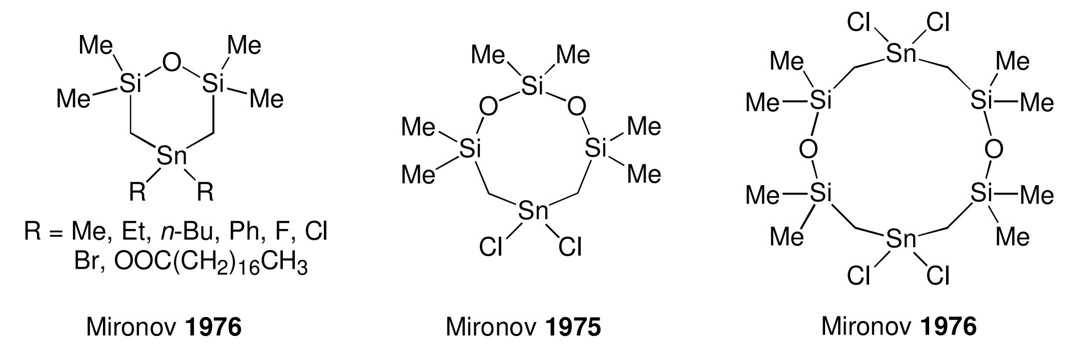


Abb. 6 Ausgewählte Ringverbindungen mit dem Fragment -SnCSiO-.

Keine der bekannten Verbindungen mit dem Fragment -SnCSiO- wurde bisher hinsichtlich ihres Komplexierungspotentials bzw. ihrer Polymerisationsfähigkeit untersucht.

Es ist außerdem von besonderem Interesse, die Molekülstrukturen der dargestellten Ringverbindungen hinsichtlich ihres intramolekularen Sn···O-Abstandes zu analysieren. Bisher wurden verhältnismäßig wenige Verbindungen dargestellt, die Koordinationsaufweitungen am Zinn durch intramolekulare Sn···O-Wechselwirkungen besitzen. Hierunter befinden sich sowohl Moleküle mit tri-[152-158], di-[154,158-162] und monohalogensubstituierten[158,159,163-168] Zinnzentren als auch Zinnspezies ohne Halogensubstitution.[154,158-160,163-165,169-176] Nur ein Molekül ist bisher im Festkörper beschrieben worden, bei dem die Koordinationsphäre am Zinn durch eine Wechselwirkung mit dem Sauerstoff einer Disiloxanfunktion aufgeweitet ist.[138] Einige Beispiele für Verbindungen mit intramolekularer Sn···O-Koordination sind in Abb. 7 dargestellt.

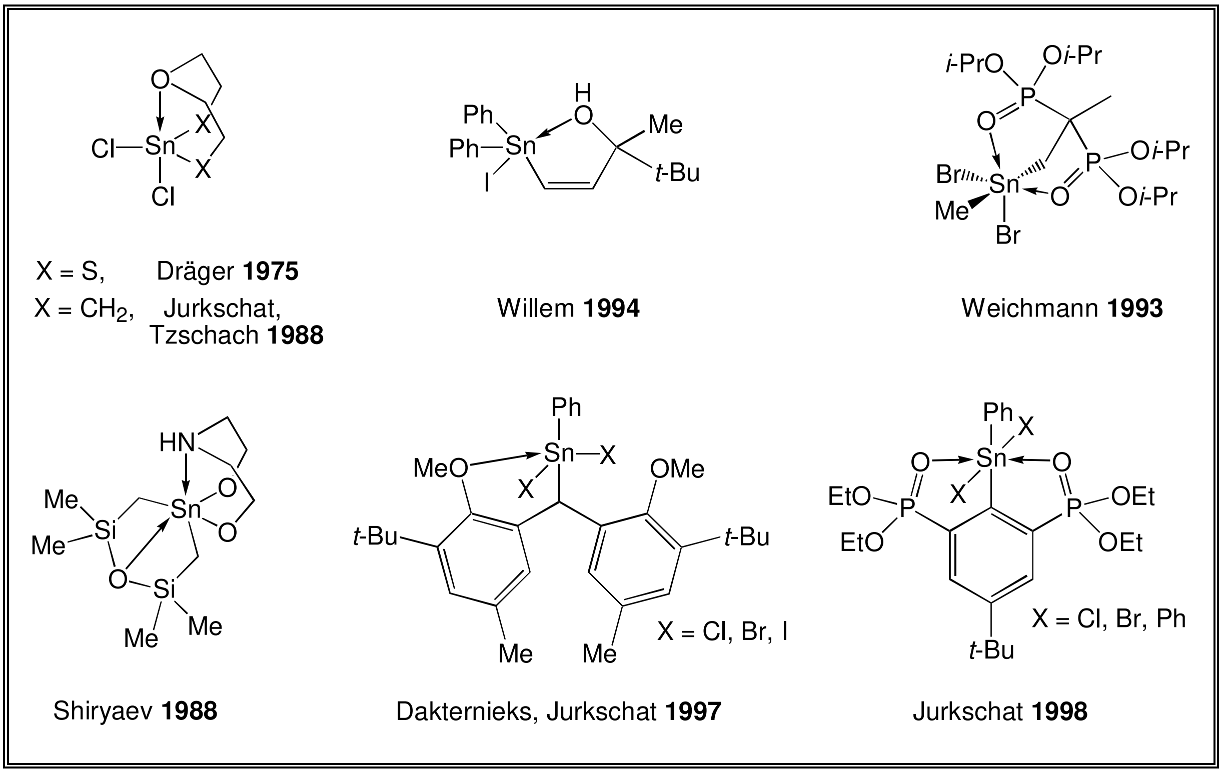


Abb. 7 Beispiele für Organozinnverbindungen mit intramolekularer Sn···O-Koordination und bekannter Festkörperstruktur.

2.2 Cyclische und acyclische Verbindungen mit der Einheit -$SiMe_2CH_2SnR_2(CH_2)_3SnR_2CH_2SiMe_2$- (R = Halogen, Ph)

2.2.1 Einleitung

Die Komplexierungseigenschaften von offenkettigen, bidentaten Dizinnverbindungen mit Trimethylenverbrückung sind von GIELEN und JURKSCHAT[88,89] sowie von DAKTERNIEKS und JURKSCHAT[90] intensiv untersucht worden. ALTMANN berichtete 1998 über das Komplexierungsverhalten einer offenkettigen trimethylenverbrückten Trizinnverbindung gegenüber Chloridionen.[120] Weiterhin stellten JURKSCHAT und KUIVILA 1989 die Synthese und das Komplexierungsverhalten von cyclischen tridentaten Zinnverbindungen mit Trimethylenverbrückung vor.[91] Die ersten siliciumhaltigen Ringverbindungen mit Trimethylen- bzw. -$CH_2SiMe_2CH_2$-Verbrückung der Zinnatome wurden 1997 von HUMMELTENBERG[119] und von KÜHN[118] dargestellt.

In diesem Kapitel wird die Synthese der zehn- bzw. zwanziggliedrigen Ringverbindungen *cyclo*-$CH_2[CH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ und *cyclo*-$CH_2[CH_2Sn(Cl_2)CH_2$-$Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl_2)CH_2]_2CH_2$ sowie der Polymere *poly*-[$Si(Me_2)CH_2Sn(R_2)$-$(CH_2)_3Sn(R_2)CH_2Si(Me_2)O$] (R = Cl, Ph) beschrieben. Die zehn- und zwanziggliedrigen Ringverbindungen werden hinsichtlich ihres Komplexierungsverhaltens gegenüber Chlorid- und Fluoridionen untersucht. Außerdem wird über orientierende Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen mit Trimethylenverbrückung zwischen Zinn und Silicium berichtet.

Die in diesem Kapitel beschriebene Chemie der cyclischen multidentaten Zinnrezeptoren mit Disiloxanfunktionen als Bestandteil des Ringes ist aus einer Fortsetzung der Untersuchungen an verbrückten Tetraorganodistannoxanen[177-182] (vgl. *Kapitel 1*) entwickelt worden. Ursprünglich sollten die Vorstufen 1,3-Bis{dichlor-[(dimethylsilyl)methyl]stannyl}propan (**C**) und 1,3-Bis{dichlor[(dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methyl]stannyl}propan (**D**) dargestellt werden (Abb. 8).

Die nach Umsetzung mit *cyclo*-(t-$Bu_2SnO)_3$ resultierenden Tetraorganodistannoxane besitzen Si-H- bzw. SiO*i*-Pr-Funktionen als Bestandteil der organischen Reste, die weitere Reaktionsmöglichkeiten eröffnen, wie z. B. Hydrosilylierungsreaktionen im Fall der Si-H-Funktion oder die säurekatalysierte Hydrolyse im Fall der

SiO*i*-Pr-Funktion. Dabei können je nach Reaktionsbedingungen unlösliche, polymer vernetzte Organozinn-Leitern entstehen, die für Anwendungen in der heterogenen Katalyse von Interesse sind. Untersuchungen zur Polymerisation oder Vernetzung von Tetraorganodistannoxanen sind bisher nicht bekannt.

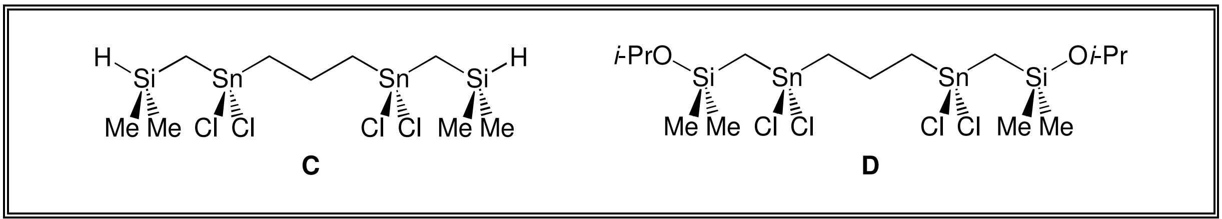
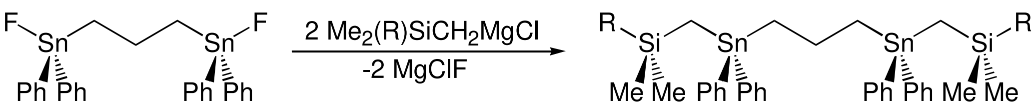


Abb. 8 Ausgangsverbindungen für funktionalisierbare Tetraorganodistannoxane.

2.2.2 Synthese der Ring- und Polymerverbindungen

1,3-Bis{[(dimethylsilyl)methyl]diphenylstannyl}propan (**1**) und 1,3-Bis{[(dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methyl]diphenylstannyl}propan (**2**) sind durch Reaktion von 1,3-Bis(diphenylfluorstannyl)propan[88-90,92,183] mit zwei Moläquivalenten (Dimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid[184] bzw. (Dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methylmagnesiumchlorid[185] in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich (Gl. 1). Beide Verbindungen **1** und **2** sind farblose Öle mit sehr guter Löslichkeit in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln.

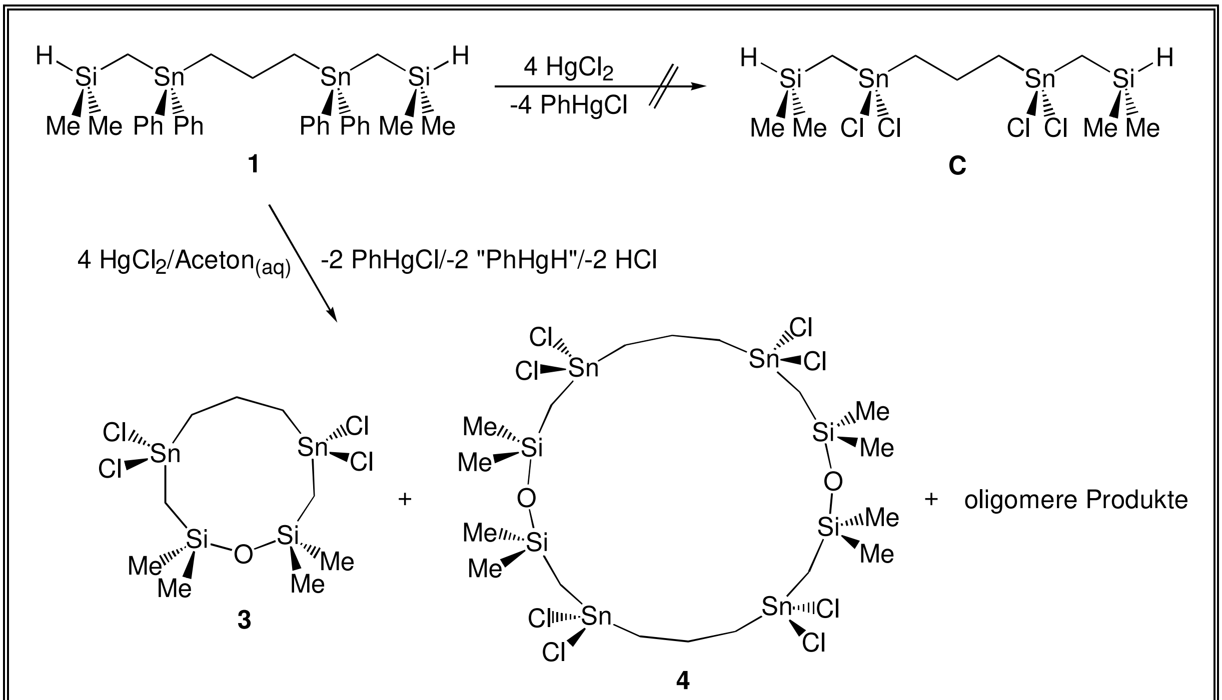


1, R = H
2, R = O*i*-Pr

(1)

Bei der Umsetzung von Verbindung **1** mit vier Moläquivalenten Quecksilber(II)-chlorid in ungetrocknetem Aceton erhält man nach Filtration des Niederschlages ein Rohprodukt, dessen ^{119}Sn-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zwei Hauptsignale bei δ 115.9 und 110.2 ppm mit einem integralen Verhältnis von 1:1 sowie vier kleinere Signale bei δ 118.2, 114.8, 107.5 und 81.9 ppm (Gesamtintegral ca. 15% der beiden Hauptsignale) zeigt. Das ^{29}Si-NMR-Spektrum der gleichen Probe zeigt 6

Signale bei δ 12.3 ($^{2}J(^{119}Sn-^{29}Si)$ = 36 Hz), 10.4 ($^{2}J(^{119}Sn-^{29}Si)$ = 31 Hz), 9.2, 8.6, 8.3 und -3.2 ppm. Die Signale bei 115.9 (^{119}Sn) sowie 12.3 (^{29}Si) ppm können der zehngliedrigen Ringverbindung 1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan (**3**) und die Signale bei 110.2 (^{119}Sn) sowie 10.4 (^{29}Si) ppm der homologen zwanziggliedrigen Ringverbindung 1,1,5,5,11,11,15,15-Octachlor-7,7,9,9,17,17,19,19-octamethyl-8,18-dioxa-7,9,17,19-tetrasila-1,5,11,15-tetrastannacycloeicosan (**4**) zugeordnet werden (Schema 1). Die übrigen Signale bei 118.2, 114.8 und 107.5 (^{119}Sn) sowie 9.2, 8.6 und 8.3 (^{29}Si) ppm gehören zu oligomeren Spezies mit analoger monomerer Einheit. Die Signale bei 81.9 (^{119}Sn) und -3.2 (^{29}Si) ppm konnten bisher keiner konkreten Struktur zugeordnet werden.



Schema 1 Darstellung des Zehnringes **3** und des Zwanzigringes **4**.

Der zehngliedrige Ring **3** wird durch Kristallisation aus *n*-Hexan in einer Ausbeute von 15% isoliert. Weitere 17% der Verbindung **3** lassen sich durch Size-Exclusion-Chromatographie mit Dichlormethan als Elutionsmittel aus dem Rohprodukt-Gemenge abtrennen. Der zwanziggliedrige Ring **4** kann durch Kristallisation aus Dichlormethan in einer Ausbeute von 14% rein gewonnen werden. Weitere oligomere Verbindungen konnten nicht aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Die Verbindungen **3** und **4** sind farblose, amorphe Feststoffe. Der zehngliedrige Ring **3** ist gut löslich in chlorierten Lösungsmitteln, Diethylether, Benzol und Aceton, aber nur mäßig löslich in *n*-Hexan. Der zwanziggliedrige Ring **4** ist dagegen gut löslich in Aceton, mäßig löslich in chlorierten Lösungsmitteln und nahezu unlöslich in Diethylether und *n*-Hexan.

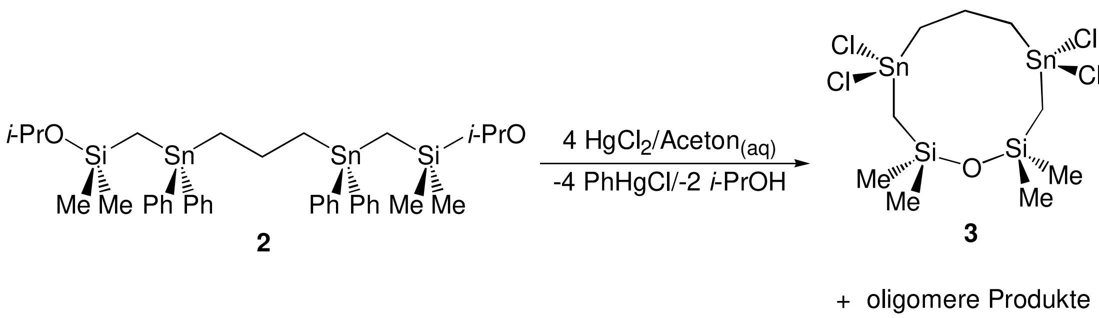
Wie die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, läuft die Bildung dieser Verbindungen in drei Schritten ab. Im ersten Reaktionsschritt erfolgt mittels $HgCl_2$ die quantitative Substitution der Phenylgruppen am Zinn durch Chloratome. Im zweiten Reaktionsschritt reagiert die Hälfte des dabei entstehenden Phenylquecksilberchlorids mit den Si-H-Funktionen zu Si-Cl-Funktionen und *in situ* gebildetem Phenylquecksilberhydrid "PhHgH", das zu Benzol und elementarem Quecksilber zerfällt. Die Bildung von Hg^0 kann aufgrund der Graufärbung der Reaktionssuspension angenommen werden. Im dritten Reaktionsschritt erfolgt die Hydrolyse der Si-Cl-Funktionen mit anschließender Kondensation zur Disiloxanfunktion. Die Gesamtreaktion stellt eine neue Eintopfreaktion zur gleichzeitigen spezifischen Funktionalisierung von Sn-Ph- und Si-H-Funktionen dar.

Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus wird durch Untersuchungen an Verbindung **1**, bzw. Ph_3SnCl und $MeSi(CH_2SiMe_2H)_3$[186,187] als Modellsubstanzen unterstützt. Die Ergebnisse werden im folgenden stichpunktartig dargestellt:

- Die Substitution der Phenylgruppen in Verbindung **1** gegen Chlor mit vier Moläquivalenten $HgCl_2$ in Aceton verläuft stöchiometrisch und quantitativ. Es konnte ^{1}H-, ^{13}C-, und ^{119}Sn-NMR-spektroskopisch gezeigt werden, daß keine SnPh-Funktionen zurückbleiben. Ein Unterschuß an $HgCl_2$ bedingt eine unvollständige Abspaltung der Phenylgruppen.
- Die Reaktion von $MeSi(CH_2SiMe_2H)_3$ mit drei Moläquivalenten $HgCl_2$ in Aceton verläuft stöchiometrisch und quantitativ unter Si-H-Bindungsspaltung zu Verbindungen mit SiOSi-Funktionen als einzigen Silicium-Funktionalitäten. Ein Unterschuß an $HgCl_2$ bedingt eine unvollständige Umsetzung der SiH-Funktionen.
- Ph_3SnCl zeigt sowohl in Aceton als auch in THF keine Reaktion mit PhHgCl.
- Aus diesen drei Punkten ergibt sich, daß im ersten Reaktionsschritt die quantitative Substitution der Phenylgruppen am Zinn durch Chloratome erfolgt, wobei die Reaktion der SnPh-Funktionen mit $HgCl_2$ wesentlich schneller als die Reaktion der SiH-Funktionen ist.

- Die Reaktion von $MeSi(CH_2SiMe_2H)_3$ mit drei Moläquivalenten PhHgCl in Aceton verläuft ebenfalls stöchiometrisch und quantitativ zu Verbindungen mit SiOSi-Funktionen als einzigen Silicium-Funktionalitäten. Ein Unterschuß an PhHgCl bedingt auch hier eine unvollständige Umsetzung der SiH-Funktionen, d. h. dieser Reaktionsschritt ist keine Lewis-Säure-katalysierte Silan-Hydrolyse.
- Bei keiner durchgeführten Testreaktion konnten mittels ^{29}Si-NMR-Spektroskopie Spezies mit SiOH-Funktionen nachgewiesen werden, d. h. es kann eine abschließende Lewissäure-katalysierte Kondensation zu SiOSi-Funktionen durch Hg-Spezies angenommen werden.
- Ein Gemisch aus $MeSi(CH_2SiMe_2H)_3$ und drei Moläquivalenten PhHgCl in trockenem THF zeigt keine Reaktion. Die Reaktion setzt erst beim Eintritt von Luftfeuchtigkeit ein. Im Rohproduktgemisch konnten Verbindungen mit SiCl-Funktion ^{29}Si-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, was die Chlorsubstitution als ersten Reaktionsschritt der SiH-Funktion ausweist. Es konnte bisher nicht ermittelt werden, warum Wasser essentiell bei dieser Reaktion ist. Prinzipiell sollte eine quantitative Substitution des Wasserstoffs gegen Chlor mit PhHgCl unter wasserfreien Bedingungen möglich sein.
- Eine Graufärbung der Reaktionssuspensionen bei der Umsetzung der Silane deutet auf die Bildung von Hg^0 hin. Es konnten keine anderen Hg-Spezies außer PhHgCl direkt NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die zehngliedrige Ringverbindung **3** ist ebenfalls durch die Reaktion von 1,3-Bis{[(dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methyl]diphenylstannyl}propan (**2**) mit vier Moläquivalenten Quecksilber(II)-chlorid in Aceton zugänglich (Gl. 2). Hier liegt die Ausbeute von Verbindung **3** mit 41% höher als bei der oben vorgestellten Umsetzung des Silans **1**. Auch bei dieser Reaktion erfolgt sowohl eine quantitative Phenylgruppenabspaltung am Zinn als auch eine vollständige Abspaltung der *Iso*-propoxygruppen am Silicium gefolgt von einer Kondensation zu Disiloxanfunktionen. Im Fall der Umsetzung von **2** kann eine Lewis-Säure-katalysierte Hydrolyse der SiO*i*-Pr-Funktionen angenommen werden,[188-191] da keine Graufärbung der Reaktionssuspension auftritt, die auf eine weitere Reaktion des gebildeten Phenylquecksilberchlorids zu elementarem Quecksilber hindeutet. Bei dieser Reaktion wurden keine zu **3** homologen Oligomere isoliert.



(2)

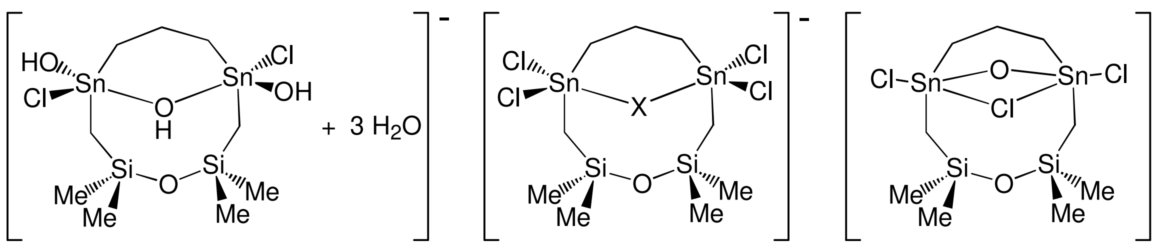
Bei keiner der durchgeführten Umsetzungen der Ausgangsverbindungen **1** und **2** wurde die Bildung der in Abb. 8 gezeigten Zielverbindungen 1,3-Bis{dichlor-[(dimethylsilyl)methyl]stannyl}propan (**C**) bzw. 1,3-Bis{dichlor[(dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methyl]stannyl}propan (**D**) beobachtet. Weitere Untersuchungen zur Synthese von **C** und **D** wurden bisher nicht durchgeführt.

Die NMR-Spektren des zehngliedrigen Ringes **3** in $CDCl_3$ mit δ 115.9 (^{119}Sn) und 12.3 (^{29}Si) ppm mit einer $^{2}J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si})$-Kopplung von 36 Hz sowie des zwanziggliedrigen Ringes **4** mit δ 110.2 (^{119}Sn) und 10.4 (^{29}Si) ppm mit einer $^{2}J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si})$-Kopplung von 31 Hz zeigen für beide Verbindungen jeweils ein Signal für alle Silicium- und Zinnatome. Hieraus folgt eine chemische Äquivalenz der Silicium- und Zinnzentren von **3** bzw. **4** auf der NMR-Zeitskala. Zum größeren Homologen **4** ändern sich die ^{119}Sn- und ^{29}Si-NMR-Verschiebungen zum höheren Feld mit einer abnehmenden $^{2}J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si})$-Kopplungskonstante. Die Zinnzentren beider Verbindungen liegen in unpolaren Lösungsmitteln tetrakoordiniert vor. Für den zehngliedrigen Ring **3** wurden temperaturabhängige NMR-spektroskopische Untersuchungen in CD_2Cl_2 durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen ändern sich mit δ 120.9 (^{119}Sn) und 12.5 (^{29}Si) ppm bei 22°C zu δ 118.8 (^{119}Sn) und 14.1 (^{29}Si) ppm bei -85°C nur unwesentlich. Auch bei -85°C sind beide Zinn- und Siliciumatome äquivalent auf der NMR-Zeitskala.

Dagegen zeigen die ^{119}Sn-MAS-NMR-Spektren der beiden Ringverbindungen mit δ 98 und 158 ppm für den zehngliedrigen Ring **3** sowie δ 58 und 119 ppm für den zwanziggliedrigen Ring **4** eine Inäquivalenz der Zinnatome im Festkörper. Die chemischen Verschiebungen für Verbindung **3** weisen ein Zinnatom als tetrakoordiniert und das andere Zinnatom mit einer höheren Koordination als vier aus. Dieses Ergebnis wird durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **3** bestätigt. Die Diskussion der Einkristallröntgenstruktur erfolgt zusammen mit dem Chloridkomplex **8** in *Kapitel 2.2.4*. Die chemischen Verschiebungen für Verbindung **4** deuten auf eine höhere Koordinationszahl als vier für alle vier Zinnatome hin. Es konnten bisher keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle des zwanziggliedrigen Ringes **4** erhalten werden.

Die Ringgrößen der Verbindungen **3** und **4** wurden durch osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt (berechnet für **3**: $M = 582\ \mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$, gefunden in CH_2Cl_2: $M = 673\ \mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$; berechnet für **4**: $M = 1163\ \mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$, gefunden in Aceton: $M = 1205\ \mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$). Die Verbindungen **3** und **4** stellen die ersten zehn- bzw. zwanziggliedrigen Ringe mit dem Fragment -SnCSiO- dar.

Im negativen Modus des ESMS-Spektrums einer Lösung von Verbindung **3** in Acetonitril sind bei einer Spannung von 20 V hauptsächlich die vier in Abb. 9 dargestellten Massencluster zu beobachten. Im positiven Modus treten keine relevanten Massencluster auf.



m/z 563 *m/z* 599 (X = OH) *m/z* 617 (X = Cl) *m/z* 635

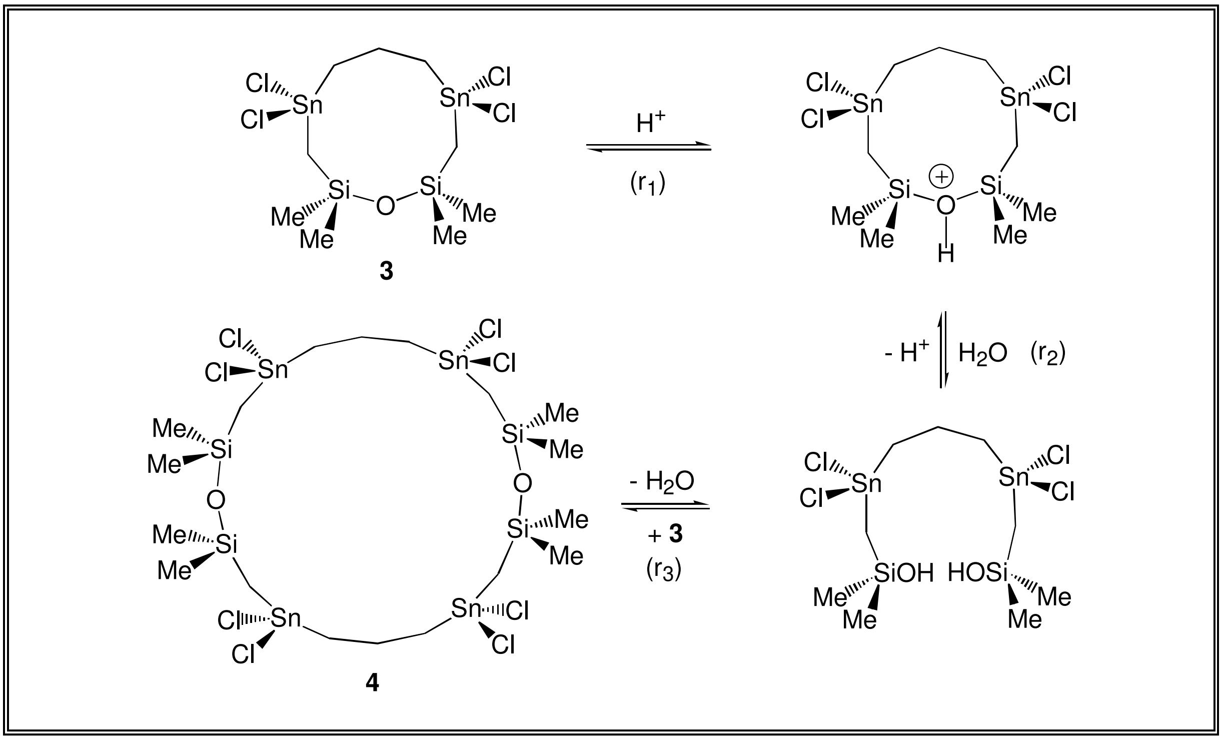
Abb. 9 Massencluster und mögliche Strukturen im ESMS-Spektrum des zehngliedrigen Ringes **3** (negativer Modus, Acetonitril).

Bei einer Erhöhung der Spannung auf 60 V sind dagegen Massencluster im Bereich der zweifachen und dreifachen Masse sichtbar. Diese Beobachtung kann entweder durch eine reversible Assoziation von zwei bzw. drei Molekülen der Verbindung **3** oder durch eine Oligomerisierungsreaktion des zehngliedrigen Ringes **3** zum zwanziggliedrigen Ring **4** und zum nächstgrößeren, homologen dreißiggliedrigen Ring erklärt werden.

Im negativen Modus des ESMS-Spektrums einer Lösung von **4** in Acetonitril ist bei einer Spannung von 20 V hauptsächlich der Massencluster $[\mathbf{4}\cdot Cl]^-$ bei *m/z* = 1199 zu beobachten. Im positiven Modus treten keine relevanten Massencluster auf.

Diese Ergebnisse der ESMS-Spektroskopie konnten in einem Experiment unter ähnlichen Bedingungen bestätigt werden. Löst man eine analytisch reine Probe des zehngliedrigen Ringes **3** in einem hinreichend polaren Lösungsmittel, so kann je nach Polarität nach einigen Minuten bis Stunden eine Oligomerisierungsreaktion zum zwanziggliedrigen Ring **4** sowie zu größeren Oligomeren ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Wie bereits am Beispiel der Verbindung **4** erläutert wurde, ändern sich die chemischen Verschiebungen zu den größeren oligomeren Ringverbindungen zum höheren Feld. Da der zwanziggliedrige Ring **4** als einziges Oligomer des untersuchten Systems in Dichlormethan nur mäßig löslich ist, ist in diesem Lösungsmittel innerhalb weniger Tage nahezu quantitativ eine Oligomerisierung des zehngliedrigen Ringes **3** zum zwanziggliedrigen Ring **4** zu beobachten. Verbindung **4** fällt in analytisch reiner Form aus. Eine weitere Reaktion zu größeren Oligomeren tritt mit ca. 10% nur untergeordnet auf. In Lösungsmitteln mit größerer Polarität, wie z. B. Aceton oder Acetonitril, ist der zwanziggliedrige Ring **4** hingegen gut löslich. Hier ist innerhalb weniger Stunden eine Oligomerisierung zu einem Gemisch von größeren Oligomeren NMR-spektroskopisch zu beobachten. In unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol oder Toluol, ist auch bei leichtem Erwärmen einer Lösung von Verbindung **3** nach zwei Wochen nur eine untergeordnete Oligomerisierung von weniger als 10% zu beobachten. Eine analoge, säurekatalysierte Oligomerisierungsreaktion wurde bereits von MIRONOV für den sechsgliedrigen Ring *cyclo*-$Cl_2Sn[CH_2Si(Me_2)]_2O$ und seinen homologen zwölfgliedrigen Ring beschrieben.[148]

Diese Beobachtungen weisen den zehngliedrigen Ring **3** als thermodynamisch labile, aber im Festkörper und in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol kinetisch inerte Verbindung aus. In polaren Lösungsmitteln tritt eine Aktivierung der SiOSi-Funktion auf, die eine Ringöffnung und Oligomerisierung bewirkt. Vergleiche mit der von MIRONOV[148] bechriebenen Ringvergrößerung sowie die weiter unten beschriebene säurekatalysierte Polymerisation der Verbindungen **3** und **4** bei höherer Temperatur legen einen Mechanismus nahe, der auf der Beteiligung von Protonen basiert, die in polaren Lösungsmitteln in Spuren vorhanden sind (Schema 2) Im ersten Schritt (r_1) findet eine Protonierung am Siloxan-Sauerstoff statt. Dadurch kommt es zu einer weiteren Positivierung des Siliciumatoms, und dieses wird leichter nukleophil angreifbar.

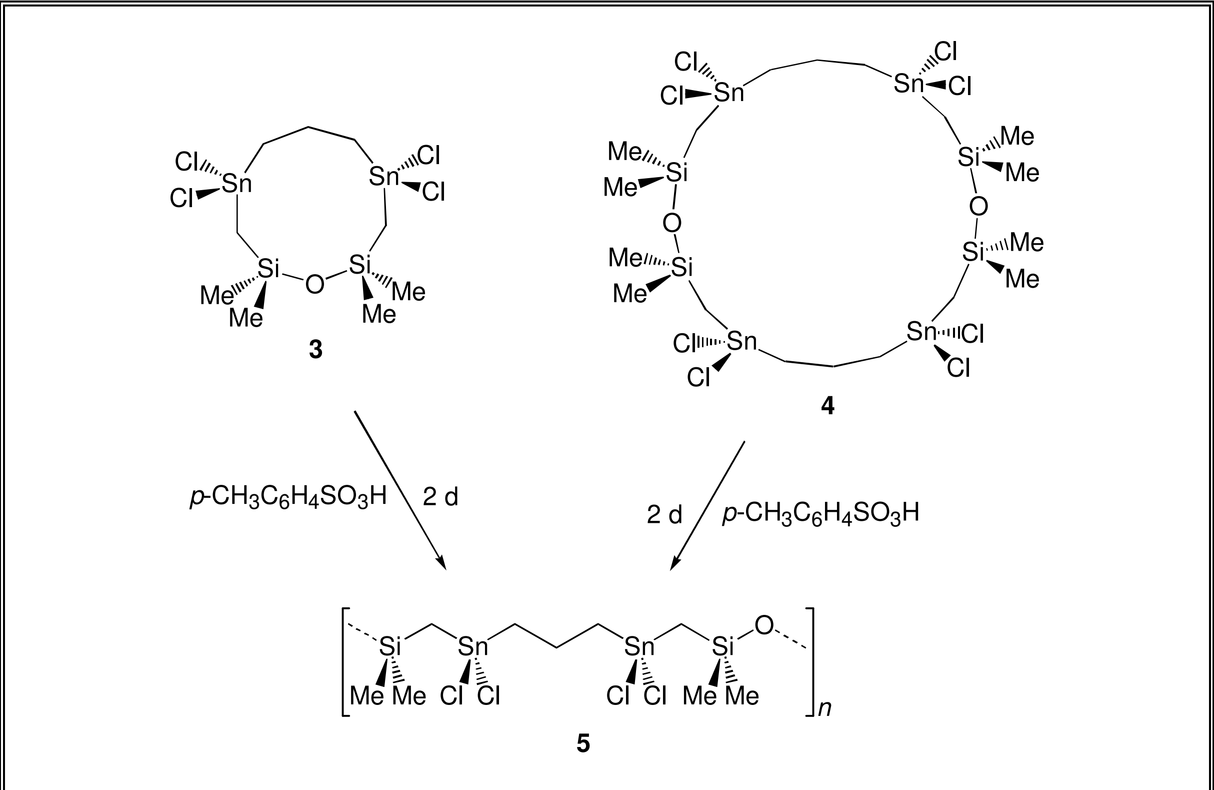


Schema 2 Vorschlag für den Mechanismus der säurekatalysierten Ringoligomerisierung von Verbindung **3**.

Im ESMS-Spektrum (negativer Modus) von Verbindung **4** sind ebenfalls Massencluster geringer Intensität zu beobachten, die Verbindung **3** zugeordnet werden können und damit den beschriebenen Mechanismus als Gleichgewichtsreaktion ausweisen. Ein ähnlicher Mechanismus wurde von JURKSCHAT für Ringumlagerungsreaktionen von Stannasiloxanen postuliert.[192]

Die thermodynamische Stabilität dieses Systems nimmt in der Reihenfolge der homologen oligomeren Ringe zu. Bei der analogen achtgliedrigen Ringverbindung *cyclo*-$CH_2[Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (**15**), die in *Kapitel 2.4.2* beschrieben wird, ist eine Oligomerisierung nicht zu beobachten. Die analoge neungliedrige Ringverbindung *cyclo*-$(CH_2)_2[Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (**11**), die in *Kapitel 2.3.2* beschrieben wird, ist kinetisch so labil, daß eine Isolierung der reinen Verbindung bisher nicht gelang. Der Vergleich der sechs-, acht-, neun- und zehngliedrigen Ringverbindungen zeigt, daß die SiOSi-Funktion nur im achtgliedrigen Ring **15** stabil gegen eine Ringöffnungsreaktion ist. Die besondere Stabilität von achtgliedrigen Ringen mit Disiloxan-Funktion gegenüber Ringen anderer Größe ist bekannt.[193,194]

Die thermodynamische Instabilität der Ringverbindungen **3** und **4** läßt sich für eine säurekatalysierte Ringöffnunspolymerisation (*ROP*)[121-124,127-130,193,195-200] ausnutzen. Sowohl der zehngliedrige Ring **3** als auch der zwanziggliedrige Ring **4** reagieren unter Katalyse mit *para*-Toluolsulfonsäure in siedendem Aceton innerhalb von zwei Tagen quantitativ zum Polymer **5**, das als farblose, wachsartige Verbindung mit einem Schmelzbereich von 93-105°C vorliegt (Abb. 10). Verbindung **5** ist gut löslich in chlorierten Lösungsmitteln sowie in THF, Aceton und Acetonitril, aber sehr schlecht löslich in *n*-Hexan.



Schema 3 Ringöffnungspolymerisation (*ROP*) des Zehnringes **3** und des Zwanzigringes **4** zum Lewis-aciden Polymer **5**.

Verbindung **5** stellt das erste Lewis-acide zinnhaltige Polymer dar. Andere zinnhaltige, durch *ROP* dargestellte Polymere wurden von JURKSCHAT,[126] von

MANNERS[127,128] sowie von PANNELL[129] beschrieben. Das von JURKSCHAT vorgestellte Polymer[126] liegt entropiekontrolliert in Lösung als sechsgliedriger Ring *cyclo-t*-$Bu_2Sn[OSi(Ph_2)]_2O$ vor. Ein weiteres Lewis-acides Polymer mit Boratomen in der Kette wurde kürzlich von MANNERS beschrieben.[130]

Das Polymer **5** wurde NMR-spektroskopisch, mittels Elementaranalyse sowie durch ESMS-Spektroskopie charakterisiert. Das ESMS-Spektrum im negativen Modus einer Lösung von **5** in Acetonitril (Abb. 10) zeigt neben den Massenclustern $[(1/n\ \mathbf{5})\cdot Cl]^-$ bei $m/z = 617$ und $[(2/n\ \mathbf{5})\cdot Cl]^-$ bei $m/z = 1199$, die sich aus der Aufnahme von genau einem bzw. 0,5 Chloridionen pro monomerer Einheit $-[Si(Me_2)CH_2Sn(Cl_2)-(CH_2)_3Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)O]-$ ergeben, eine Vielzahl von Signalen im Bereich von $m/z \approx 1000$ bis $m/z \approx 2500$. In diesem Bereich korrelieren die Signale mit der Aufnahme von 0,6 negativen Ladungen ($m/z \approx 1000$) bis zu 0.25 negativen Ladungen ($m/z \approx 2500$) pro monomerer Einheit. Da die Anzahl der Ladungen pro diskreter Masse uneinheitlich ist, läßt sich aus dem ESMS-Spektrum keine durchschnittliche Molmasse bzw. Molmassenverteilung des Polymers **5** ermitteln.

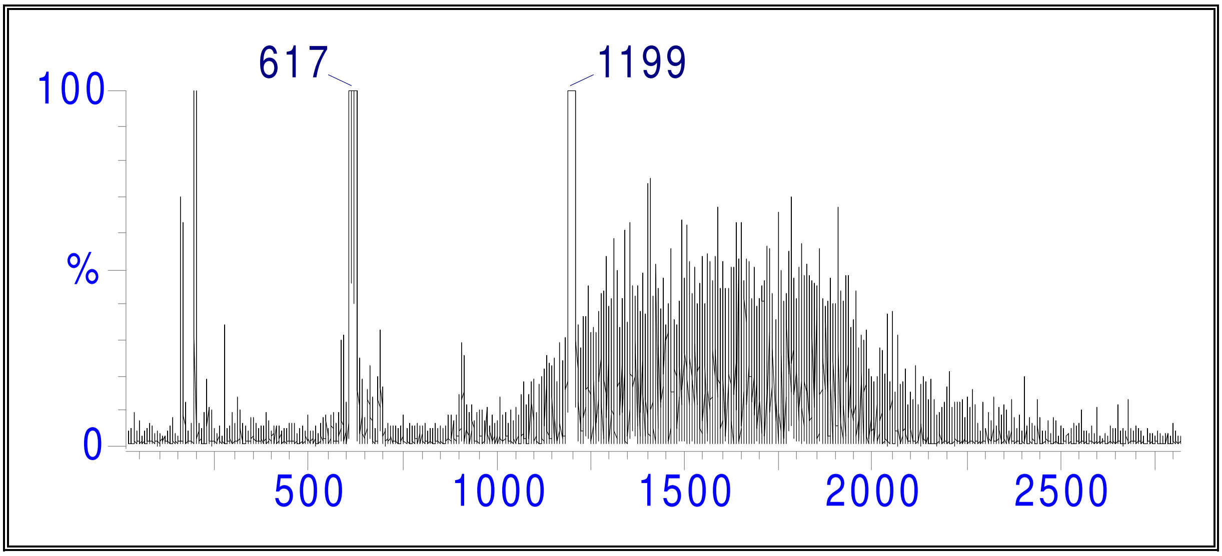
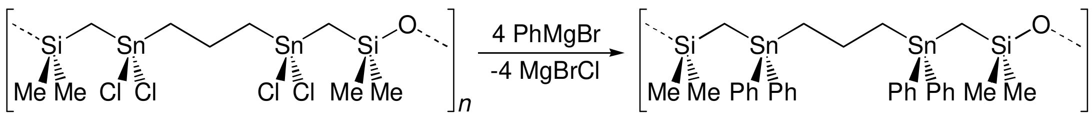


Abb. 10 ESMS-Spektrum des Polymers **5** (negativer Modus); aufgetragen ist die relative Intensität gegen den Quotienten aus Masse und Ladung *m/z*.

Eine weitere Charakterisierung von Verbindung **5** zur Bestimmung der Molmassenverteilung durch Maldi-MS sowie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gelang nicht. Bei beiden Methoden besitzen offensichtlich die $SnCl_2$-Funktionen einen störenden Einfluß. Bei der Maldi-MS ist der genaue Grund dieses

Einflusses bisher nicht bekannt. Bei der GPC erfolgt eine Reaktion der $SnCl_2$-Funktionen mit der stationären Phase.

Zur Bestimmung der Molmassenverteilung wird das Perphenyl-Derivat **6** durch Reaktion des Polymers **5** mit Phenylmagnesiumbromid in einem Diethylether/THF-Gemisch in nahezu quantitativer Ausbeute dargestellt (Gl. 3). Verbindung **6** ist ein farbloses Öl mit sehr guter Löslichkeit in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln. Die ^{29}Si-NMR-Verschiebungen der Verbindungen **5** und **6** sind nahezu gleich (δ 7.7 ppm in Aceton-D_6 für **5**, δ 8.0 ppm in $CDCl_3$ für **6**), und belegen die polymere Struktur von Verbindung **6**.



5 **6**

(3)

Auch für Verbindung **6** gelang bisher keine Charakterisierung per GPC oder Maldi-MS. Die genauen Gründe hierfür sind nicht bekannt. Es kann daher auch für Verbindung **6** keine Molmassenverteilung angegeben werden.

Neben den Ergebnissen über zinn- und siliciumhaltige Systeme mit Methylenverbrückung zwischen den Silicium- und Zinnatomen sowie Trimethylenverbrückung zwischen den beiden Zinnatomen in diesem Kapitel wird in den *Kapiteln 2.3.2* und *2.4.2* über die Synthese von Verbindungen berichtet, die eine Methylenverbrückung zwischen den Silicium- und Zinnatomen sowie eine Dimethylen- bzw. Methylenverbrückung zwischen den beiden Zinnatomen besitzen. Diese Systeme besitzen eine Triorganoumgebung am Silicium mit nur einer funktionalisierbaren Gruppe der Ausgangsverbindungen (≡SiH oder ≡SiO*i*-Pr).

Mögliche Erweiterungen des Konzeptes der zinnhaltigen cyclischen Disiloxane beinhalten eine variable Länge der Verbrückung zwischen den Silicium- und Zinnatomen sowie eine Erhöhung der Anzahl der funktionalisierbaren Gruppen an den Siliciumatomen der Cyclisierungsvorstufen (Verbindungsklasse **E**, Abb. 11). Durch Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid sollten annelierte Ringsysteme (Verbindungsklasse **F**, Abb. 11) zugänglich sein, die durch vorgegebene Molekülgeometrien neue Möglichkeiten in der spezifischen Erkennung von Anionen eröffnen.[201]

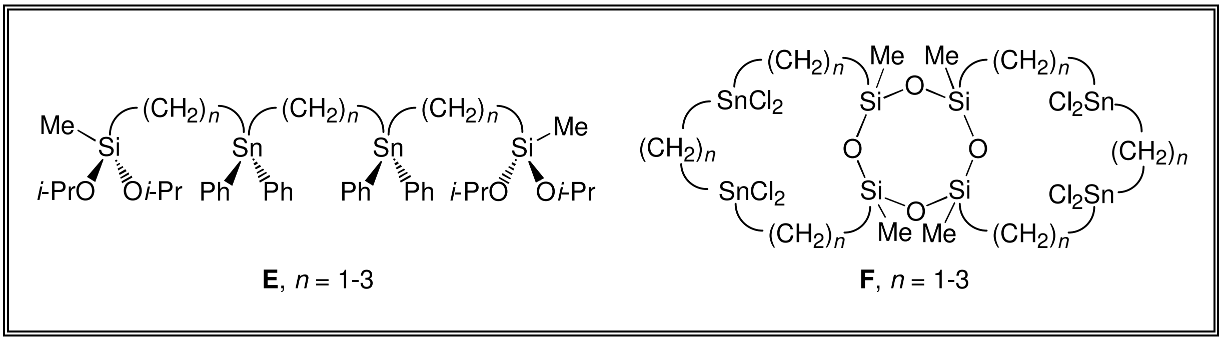
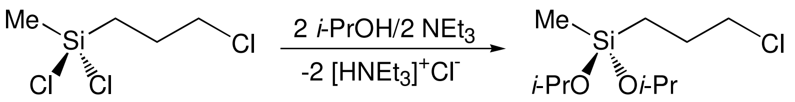


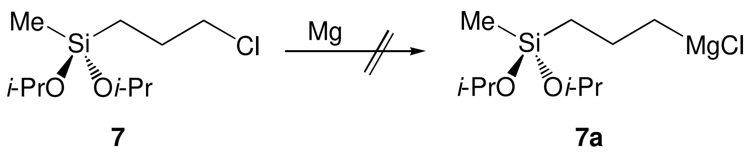
Abb. 11 Möglichkeiten der Erweiterung des Konzeptes der silicium- und zinnhaltigen Ringverbindungen auf annelierte Ringsysteme.

Es wurden erste orientierende Untersuchungen zur Darstellung von Cyclisierungsvorstufen mit zwei funktionalisierbaren Gruppen an den Siliciumatomen sowie einer Trimethylverbrückung zwischen den Silicium- und Zinnatomen durchgeführt. (3-Chlorpropyl)di-*iso*-propoxymethylsilan (**7**) ist ausgehend von (3-Chlorpropyl)dichlormethylsilan durch Reaktion mit zwei Moläquivalenten eines *Iso*-Propanol/Triethylamin-Gemisches nach Destillation als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 93% zugänglich (Gl. 4).



7 (4)

Die Umsetzung von Verbindung **7** mit Magnesium zur Bildung des korrespondierenden Grignard-Reagenzes **7a** gelang nicht (Gl. 5), was durch Titration eines aliquoten, hydrolysierten Teils der Reaktionslösung mit verdünnter Salzsäure gezeigt werden konnte. Zur Aktivierung des Magnesiums wurden 1,2-Dibromethan sowie Ultraschall eingesetzt. Weitere Möglichkeiten der Aktivierung, wie z. B. der Einsatz von Anthracen[202] oder Rieke-Magnesium,[203,204] wurden bisher nicht untersucht. In der Literatur wurden bisher nur zwei 3-Silylpropylmagnesiumhalogenide beschrieben.[141,205]



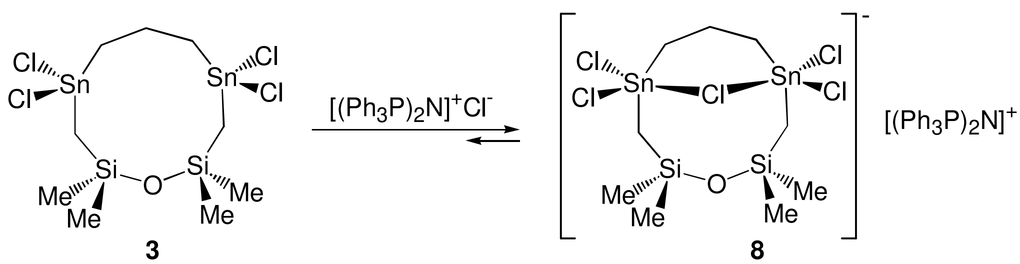
(5)

Weitere Untersuchungen zur Darstellung von Cyclisierungsvorstufen mit zwei funktionalisierbaren Gruppen an den Siliciumatomen wurden nicht durchgeführt.

2.2.3 Komplexierungsverhalten der Ringverbindungen gegenüber Chlorid- und Fluoridionen

Die Zugabe von Chloridionen zu Lösungen der zehngliedrigen Ringverbindung **3** in Chloroform oder der zwanziggliedrigen Ringverbindung **4** in Aceton bewirkt eine Hochfeldverschiebung der ^{119}Sn-NMR-Signale (Abb 12).

Die chemische Verschiebung der beiden Zinnatome von Verbindung **3** erreicht den Endwert von -54.3 ppm nach der Zugabe eines Moläquivalents an $[(Ph_3P)_2N]^+Cl^-$ (Abb. 12). Es wird ausschließlich der 1:1-Komplex [*cyclo*-$CH_2[CH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O\cdot Cl]^-[(Ph_3P)_2N]^+$ (**8**) gebildet (Gl. 6). Im gesamten Verlauf der Titration tritt für jeden Zugabeschritt nur ein Signal im ^{119}Sn-NMR auf, was auf einen bezüglich der ^{119}Sn-NMR-Zeitskala schnellen intermolekularen Chloridaustausch hindeutet.



(6)

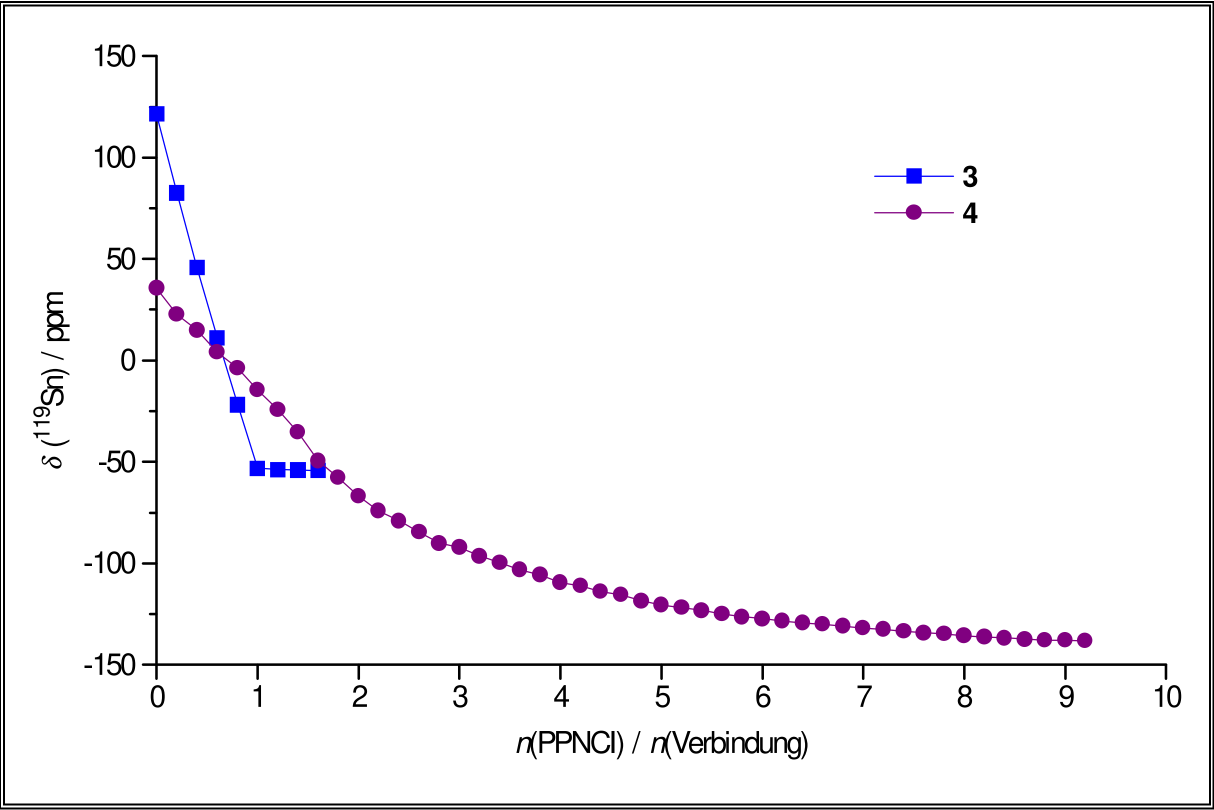


Abb. 12 Titration von **3** (CH_2Cl_2) und **4** (Aceton) mit PPNCl; Auftragung der ^{119}Sn-NMR-Verschiebung gegen das Molverhältnis *n*(PPNCl)/*n*(Verbindung).

In einer Lösung des Chlorid-Komplexes **8** in $CDCl_3$ sind die beiden Zinnatome pentakoordiniert. Dies wird aus der ^{119}Sn-NMR-Verschiebung von -55.7 ppm und ihrer Änderung zum hohen Feld gegenüber der Ausgangsverbindung **3** mit δ(^{119}Sn) 117.8 ppm deutlich. Weiterhin sind für eine Lösung von Verbindung **8** die ^{1}J($^{117/119}$Sn-^{13}C)-Kopplungen im ^{13}C-NMR-Spektrum mit 407/426 Hz für *SiCH₂Sn* und 635/669 Hz für *CH₂CH₂Sn* gegenüber 261/273 Hz für *SiCH₂Sn* und 482/504 Hz für *CH₂CH₂Sn* bei Verbindung **3** sowie die ^{2}J($^{117/119}$Sn-^{1}H)-Kopplungen im ^{1}H-NMR-Spektrum mit 125/130 Hz für *SiCH₂Sn* und 77/81 Hz für *CH₂CH₂Sn* gegenüber 101 Hz für *SiCH₂Sn* und 67 Hz für *CH₂CH₂Sn* bei Verbindung **3** stark vergrößert und weisen eine Koordinationsaufweitung aus.

Die Chlorid-Verbrückung ist bei -85°C symmetrisch auf der ^{1}H-, ^{13}C- ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Zeitskala. Dies wird aus der Äquivalenz der Methyl- und Methylengruppen sowie der Silicium- und Zinnatome in den jeweiligen NMR-Spektren deutlich. Der Chlorid-Komplex **8** ist kinetisch labil und unterliegt einem schnellen intermolekularen Chloridaustausch. Die Diskussion der Einkristallröntgenstruktur des ChloridKomplexes **8** erfolgt in *Kapitel 2.2.4*.

Das ESMS-Spektrum im negativen Modus einer Lösung des 1:1-Komplexes **8** in Acetonitril zeigt ein Hauptsignal für den Massencluster $[\mathbf{3}\cdot Cl]^-$ bei m/z = 617. Es werden keine Hinweise auf die Bildung eines 1:2-Komplexes gefunden. Eine weitere Zugabe von Chloridionen hat keine signifikante Änderung des ESMS-Spektrums zur Folge.

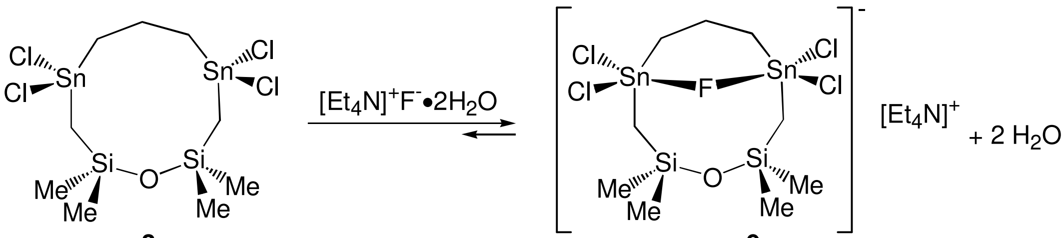
Aufgrund der zu geringen Löslichkeit des zwanziggliedrigen Ringes **4** in Chloroform wird die ^{119}Sn-NMR-spektrokopisch verfolgte Titration mit $[(Ph_3P)_2N]^+Cl^-$ in Aceton durchgeführt. Eine konstante chemische Verschiebung ist erst bei Zugabe von ungefähr acht Moläquivalenten an Chloridionen zu beobachten (Abb. 12). Der Endwert von δ -138.1 ppm deutet auf hexakoordinierte Zinnatome und die damit verbundene Bildung eines 1:8-Komplexes hin.[206-217]

Auch bei der Titration des zwanziggliedrigen Ringes **4** tritt für jeden Zugabeschritt nur ein Signal im ^{119}Sn-NMR auf, das der Verbindung **4** zuzuordnen ist, was auf einen schnellen intermolekularen Chloridaustausch hindeutet.

Ab der Zugabe von ungefähr vier Moläquivalenten $[(Ph_3P)_2N]^+Cl^-$ sind im ^{119}Sn-NMR zwei weitere Signale mit einem Gesamtintegral von ca. 15% zum Hauptsignal sichtbar. Ein Signal bei δ -130.8 ppm verändert seine Verschiebung bei weiterer Zugabe von PPNCl nicht und kann dem Chloridkomplex **8** des zehngliedrigen Ringes zugeordnet werden. Das andere Signal ist gegenüber dem Hauptsignal um ungefähr zwei ppm zu höherem Feld verschoben und ändert seine Verschiebung parallel zum Hauptsignal. Dieses Signal kann entsprechend der zugegebenen Menge an PPNCl einer größeren homologen Ringverbindung bzw. ihrem Chloridkomplex zugeordnet werden. Dieser Komplex besitzt eine konstante Endverschiebung von -139.8 ppm.

Induziert durch Chloridionen findet hier sowohl eine Oligomerisierungsreaktion zu einem größeren Ring als auch eine Ringkontraktion zum zehngliedrigen Ring statt. Ein Austausch des polaren Lösungsmittels Aceton nach dem Erreichen der Sättigungskonzentration an Chloridionen gegen weniger polares $CDCl_3$ bewirkt eine weitere drastische Zunahme der Menge des Chloridkomplexes **8** auf ca. 65%. Diese Beobachtungen weisen den Chloridkomplex **8** als thermodynamisch stabilste Verbindung in seiner homologen oligomeren Reihe aus. Als Begründung kann der Chelateffekt im 1:1-Komplex mit der intramolekularen Ausbildung eines Sechsringes angeführt werden. Außerdem kann auch hier ein Gleichgewicht zwischen den Chloridkomplexen der homologen oligomeren Ringe angenommen werden.

Bei der Zugabe von einem Moläquivalent $Et_4NF{\cdot}2H_2O$ zu einer Lösung des zehngliedrigen Ringes **3** in CD_2Cl_2 zeigt das ^{119}Sn-NMR-Spektrum sowohl bei Raumtemperatur mit δ -116.5 und -101.8 ($^1J(^{19}F-^{119}Sn)$ = 1574 Hz) ppm als auch bei -90°C mit δ -116.0 und -93.6 ($^1J(^{19}F-^{119}Sn)$ = 1662 Hz) ppm je zwei Signale mit einem integralen Verhältnis von 10:90. Das Hauptsignal weist aufgrund der Verschiebung, die im Bereich für pentakoordiniertes Zinn liegt, als auch aufgrund der Größe der Zinn/Fluor-Kopplung[102] auf die Bildung des Fluoridkomplexes **9** hin (Gl. 7). Das andere Signal kann unter Vorbehalt einem zu Verbindung **9** analogen Komplex mit Hydroxidverbrückung zugeordnet werden, der durch eine Beteiligung des Hydratwassers entsteht.



3 9 (7)

Das ^{29}Si-NMR-Spektrum der gleichen Lösung zeigt bei Raumtemperatur drei Signale bei δ 5.5, 7.1 und 32.3 ($^1J(^{19}F-^{29}Si)$ = 277 Hz) ppm mit einem integralen Verhältnis von 5:91:4. Das Hauptsignal bei 7.1 ppm kann dem Fluoridkomplex **9** und das Signal bei 5.5 ppm dem vorgeschlagenen analogen Hydroxidkomplex zugeordnet werden. Das Signal bei 32.3 ppm zeigt die untergeordnete Bildung einer offenkettigen Spezies, die aufgrund der chemischen Verschiebung und der Größe der Silicium/Fluor-Kopplung eine Si-F-Bindung besitzt und durch Spaltung der Disiloxanfunktion entstanden ist. Die genaue Struktur dieser Verbindung konnte nicht geklärt werden. Es ist ebenfalls unklar, warum diese offenkettige Verbindung im ^{119}Sn-NMR-Spektrum nicht sichtbar ist.

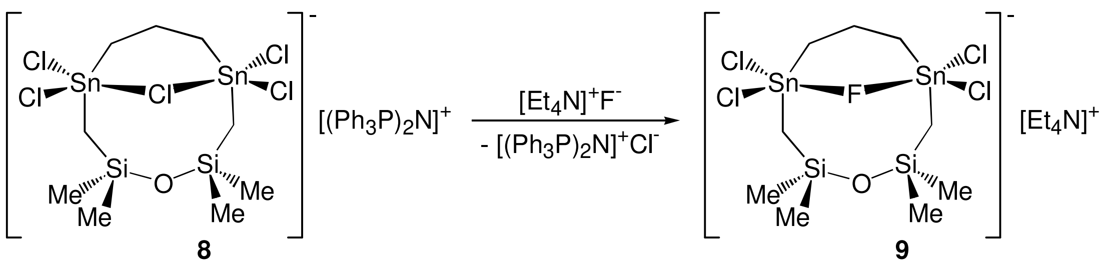
Das ^{19}F-NMR-Spektrum bei -90° zeigt zwei Signale bei δ -150 und -88 ($^1J(^{117/119}Sn-^{19}F)$ = 1610 Hz) ppm mit einem integralen Verhältnis von 10:90. Das

Hauptsignal bei -88 ppm kann dem Fluoridkomplex **9** und das kleinere Signal bei -150 ppm der beschriebenen offenkettigen Verbindung zugeordnet werden.

Es konnte keine der beschriebenen Verbindungen isoliert werden. Außerdem konnte nicht geklärt werden, ob Verbindung **9** und der postulierte Hydroxidkomplex in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegen.

Bei der Zugabe von weiteren Moläquivalenten $Et_4NF \cdot 2H_2O$ zu dieser CD_2Cl_2-Lösung erhält man komplexe ^{19}F-, ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Spektren, die neben einem Chlor/Fluor-Austausch für Verbindung **9** auf die Bildung von oligomeren Fluoridkomplexen mit unterschiedlicher Ringgröße hinweisen. Es konnten bisher keine weiteren Signale konkreten Spezies zugeordnet werden. Auf eine genauere Diskussion der NMR-Spektren wird an dieser Stelle verzichtet.

Bei der Zugabe von einem Moläquivalent $Et_4NF \cdot 2H_2O$ zu einer Lösung des Chloridkomplexes **8** in CD_2Cl_2 erhält man analoge NMR-Spektren wie bei der Zugabe von Fluoridionen zum zehngliedrigen Ring **3**. Diese Beobachtung weist auf einen quantitativen Chlorid/Fluorid-Austausch hin (Gl. 8) und zeigt die höhere Koordinationskraft von Fluoridionen im Vergleich zu Chloridionen.



(8)

Die Komplexierungseigenschaften des Lewis-aciden Polymers **5** wurden bisher nicht untersucht.

2.2.4 Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen von 1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan (3) und 1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan-bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (8)

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **3** erhält man aus einer Hexan-Lösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels und von Verbindung **8** aus einer Dichlormethan/Hexan-Lösung (1:1) durch langsames Verdampfen des Dichlormethans jeweils bei Raumtemperatur. Beide Verbindungen kristallisieren *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit jeweils vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **3** und **8** sind in den Abbildungen 14 und 15 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Der zehngliedrige Ring **3** liegt im Kristall in einer dimeren Struktur mit einem kristallographischen Inversionszentrum vor. Analoge strukturelle Motive mit einem zentralen Sn_2Cl_2- bzw. Sn_2F_2-Vierring wurden beispielsweise von EABORN[136] und von MOLLOY[218] berichtet. Die Konfiguration des Sn(1)-Atoms kann durch eine [4+2]-Koordination beschrieben werden. Neben zwei Sn(1)-C(1)- und Sn(1)-C(9)-Bindungen von 2.137(4) und 2.105(4) Å sowie zwei Sn(1)-Cl(1)- und Sn(1)-Cl(2)-Bindungen von 2.351(1) und 2.381(1) Å liegt ein intramolekularer Sn(1)···O(1)-Kontakt von 3.312(2) Å sowie ein intermolekularer Sn(1)···Cl(2a)-Kontakt von 3.441(1) Å vor. Die letzten beiden Abstände sind kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von Zinn (2.20 Å)[219] und Sauerstoff (1.50 Å)[219] bzw. Zinn und Chlor (1.70 Å).[219] Die Cl(1)-Sn(1)-Cl(2a)- und Cl(2)-Sn(1)-O(1)-Winkel betragen 177.59(4) und 144.96(5)°. Die starke Abweichung des letzten Winkels vom idealen Wert von 180° läßt sich mit der auftretenden Ringspannung aufgrund der Ausbildung eines intramolekularen Vierringes erklären.

Intramolekulare Sn···O-Kontakte von 2.884(3)-3.067(2) Å sind für Verbindungen berichtet worden, in denen Zinn und Sauerstoff ebenfalls an der Ausbildung von intramolekularen Vierringen beteiligt sind.[154,172] Für die sechsgliedrige Ringverbindung *spiro*-$MeN(CH_2CH_2O)_2Sn(CH_2SiMe_2)_2O$ wurde mittels Elektronenbeugung in der Gasphase ein Sn···O-Kontakt von 3.41(5) Å ermittelt.[133] In Abb. 13 sind die einzigen Verbindungen mit dem Fragment -SnCSiO- dargestellt, die bisher röntgenstrukturanalytisch charakterisiert worden sind.[136,138,140] Die Literatur des von SHIRYAEV 1988 dargestellten *spiro*-$HN(CH_2CH_2O)_2Sn(CH_2SiMe_2)_2O$[138] (Abb. 13) zum Vergleich des Sn···O-Abstandes war leider nicht zugänglich.

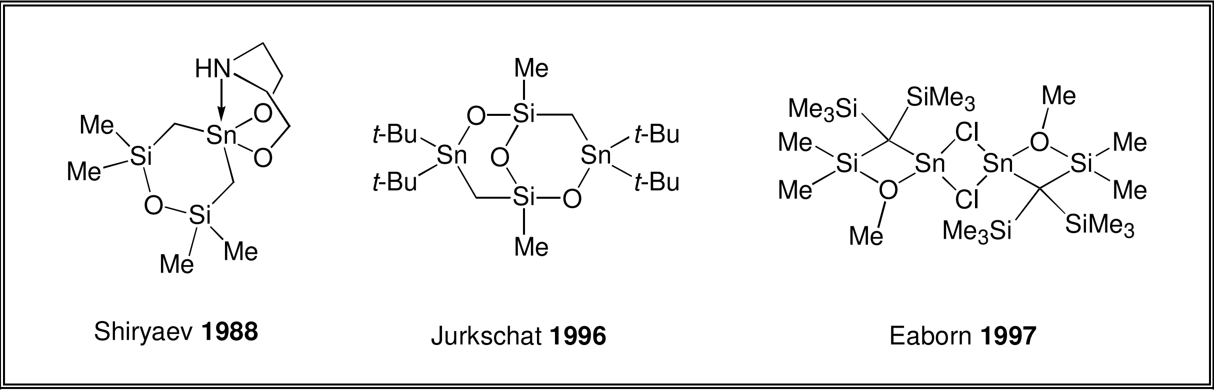


Abb. 13 Röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Verbindungen mit dem Fragment -SnCSiO-.

Im Zusammenhang mit der schwachen Sn···O-Wechselwirkung kann der Si(1)-O(1)-Si(2)-Winkel von 138.0(2)° gesehen werden. Dieser ist stark verkleinert im Vergleich zu Si-O-Si-Winkeln von 144.7(2)-169.3(1)°, die für acht- und zwölfgliedrige *cyclo*-Metallasiloxane ermittelt wurden, in denen keine intramolekularen Kontakte vorliegen.[193] Das Sn(2)-Atom kann durch eine verzerrt tetraedrische Koordination mit einem mittleren Winkel von 109.0° beschrieben werden. Der leicht verkleinerte mittlere Winkel läßt sich durch die Ringspannung und das C_2SnCl_2-Substitutionsmuster begründen. Der intramolekulare Sn(2)···O(1)-Abstand liegt mit 3.836(3) Å über der Summe der van der Waals-Radien von Zinn und Sauerstoff. Die Sn(2)-Cl-Bindungen betragen 2.355(1) Å für Sn(2)-Cl(3) und 2.341(1) Å für Sn(2)-Cl(4). Beide Siliciumatome besitzen eine nahezu ideal tetraedrische Koordination mit mittleren Winkeln von 109.5° für Si(1) und Si(2). Alle Sn-C- und Sn-Cl-Bindungslängen entsprechen den Werten literaturbekannter Organozinn(IV)-halogenide.[220] Die unterschiedliche chemische Umgebung der Sn(1)- und Sn(2)-Atome korreliert mit den ^{119}Sn-MAS-NMR-Verschiebungen von δ 98 und 158 ppm, die bereits in *Kapitel 2.2.2* erwähnt wurden.

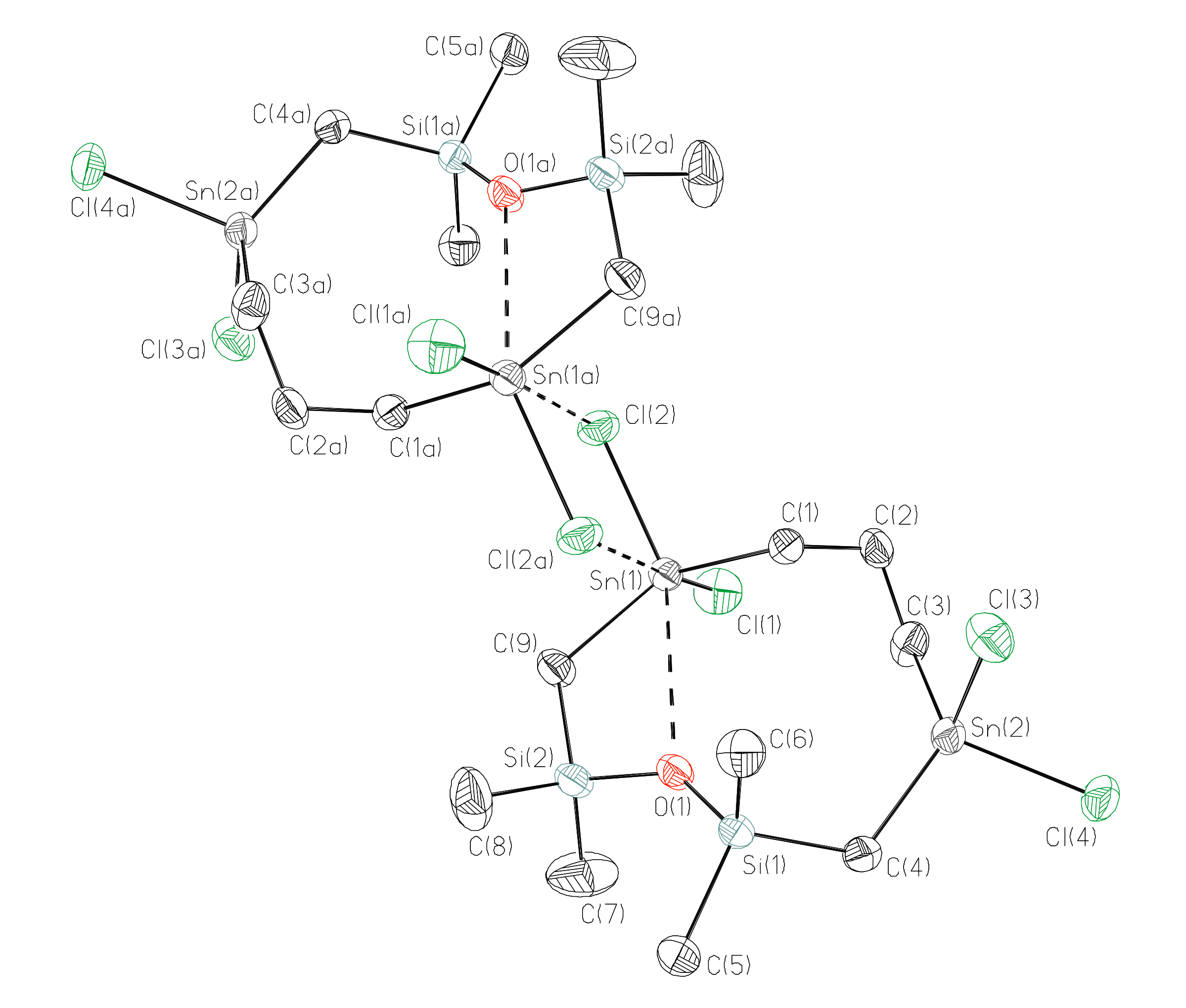


Abb. 14 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **3**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x, -y+1, -z+1).

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **3**.

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)-C(1)	2.137(4)	Sn(2)-C(3)	2.138(4)
Sn(1)-C(9)	2.105(4)	Sn(2)-C(4)	2.105(4)
Sn(1)-Cl(1)	2.351(1)	Sn(2)-Cl(3)	2.355(1)
Sn(1)-Cl(2)	2.381(1)	Sn(2)-Cl(4)	2.341(1)
Sn(1)-Cl(2a)	3.441(1)	Si(1)-O(1)	1.646(3)
Sn(1)-O(1)	3.312(2)	Si(2)-O(1)	1.642(3)

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **3** (**Fortsetzung**).

Bindungswinkel [°]			
C(1)-Sn(1)-C(9)	134.4(2)	C(4)-Si(1)-C(5)	107.8(2)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	106.4(1)	C(4)-Si(1)-C(6)	110.8(2)
C(1)-Sn(1)-Cl(2)	102.4(1)	C(4)-Si(1)-O(1)	107.9(2)
C(1)-Sn(1)-Cl(2a)	73.3(1)	C(5)-Si(1)-C(6)	109.8(2)
C(1)-Sn(1)-O(1)	78.9(1)	C(5)-Si(1)-O(1)	111.3(2)
C(9)-Sn(1)-Cl(1)	103.5(1)	C(6)-Si(1)-O(1)	109.2(2)
C(9)-Sn(1)-Cl(2)	106.0(1)	C(7)-Si(2)-C(8)	111.4(4)
C(9)-Sn(1)-Cl(2a)	78.1(1)	C(7)-Si(2)-C(9)	111.0(3)
C(9)-Sn(1)-O(1)	57.5(1)	C(7)-Si(2)-O(1)	109.2(3)
Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	99.05(5)	C(8)-Si(2)-C(9)	107.5(2)
Cl(1)-Sn(1)-Cl(2a)	177.59(4)	C(8)-Si(2)-O(1)	110.9(2)
Cl(1)-Sn(1)-O(1)	114.35(6)	C(9)-Si(2)-O(1)	106.8(2)
Cl(2)-Sn(1)-Cl(2a)	78.76(4)	Sn(1)-C(1)-C(2)	115.4(3)
Cl(2)-Sn(1)-O(1)	144.96(5)	Sn(1)-C(9)-Si(2)	117.0(2)
Cl(2a)-Sn(1)-O(1)	67.99(5)	Sn(1)-O(1)-Si(1)	142.8(1)
C(3)-Sn(2)-C(4)	124.0(2)	Sn(1)-O(1)-Si(2)	78.1(1)
C(3)-Sn(2)-Cl(3)	108.0(1)	Sn(2)-C(3)-C(2)	114.1(3)
C(3)-Sn(2)-Cl(4)	106.7(1)	Sn(2)-C(4)-Si(1)	119.7(2)
C(4)-Sn(2)-Cl(3)	108.4(1)	Si(1)-O(1)-Si(2)	138.0(2)
C(4)-Sn(2)-Cl(4)	107.0(1)	C(1)-C(2)-C(3)	114.4(3)
Cl(3)-Sn(2)-Cl(4)	100.19(5)		
Torsionswinkel [°]			
Sn(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-75.1(4)	C(4)-Si(1)-O(1)-Si(2)	130.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)-Sn(2)	-62.8(4)	Si(1)-O(1)-Si(2)-C(9)	164.1(3)
C(2)-C(3)-Sn(2)-C(4)	105.1(3)	O(1)-Si(2)-C(9)-Sn(1)	9.0(3)
C(3)-Sn(2)-C(4)-Si(1)	-65.0(3)	Si(2)-C(9)-Sn(1)-C(1)	-24.4(4)
Sn(2)-C(4)-Si(1)-O(1)	60.7(3)	C(9)-Sn(1)-C(1)-C(2)	126.4(3)

Der Chloridkomplex **8** liegt im Kristallgitter in separaten $[CH_2[CH_2Sn(Cl_2)-CH_2Si(Me_2)]_2O\cdot Cl]^-$-Anionen und $[(Ph_3P)_2N]^+$-Kationen vor, die keine signifikanten Wechselwirkungen aufweisen. Beide Zinnatome besitzen eine verzerrt trigonal bipyramidale Geometrie. Das Sn(1)-Atom besitzt zusätzlich eine schwache intramolekulare Sn···O-Wechselwirkung, weshalb hier eine [5+1]-Koordination vorliegt.

Eine Möglichkeit, die Abweichung von den beiden Strukturmotiven des Tetraeders und der trigonalen Bipyramide quantitativ zu beschreiben, bietet eine Abschätzung, die von DRÄGER vorgestellt wurde.[163,221,222] Bei dieser Methode werden nur die sechs Winkel der tetraedrischen Grundkonfiguration betrachtet. Beim Übergang zur trigonalen Bipyramide werden drei dieser Winkel zu äquatorialen Winkeln, und die Summe dieser Winkel steigt von 328.5° auf 360°. Die übrigen drei Winkel werden zu axialen Winkeln, und die Summe dieser Winkel fällt von 328.5° auf 270°. Die Differenz dieser beiden Summen ($\Delta(\Sigma\vartheta) = \Sigma\vartheta_{eq} - \Sigma\vartheta_{ax}$) beträgt 0° für den idealen Tetraeder und 90° für die ideale trigonale Bipyramide.

Für Verbindung **8** ergeben sich Summen $\Delta(\Sigma\vartheta)$ von 75.5° für Sn(1) und 86.0° für Sn(2). Die axialen Positionen der trigonalen Bipyramiden sind für Sn(1) mit Cl(1) und Cl(5) sowie für Sn(2) mit Cl(4) und Cl(5) besetzt. Die verbleibenden C(1), C(9) und Cl(2) für Sn(1) sowie C(3), C(4) und Cl(3) für Sn(2) definieren die äquatoriale Ebene. Die Auslenkung aus dieser Ebene beträgt für Sn(1) 0.162(3) Å in Richtung auf Cl(1) und für Sn(2) 0.052(2) Å in Richtung auf Cl(4). Die kürzesten Sn-Cl-Bindungslängen liegen für die äquatorialen, nicht verbrückenden Chloratome vor mit 2.362(2) Å für Sn(1)-Cl(2) und 2.359(1) Å für Sn(2)-Cl(3). Die Sn-Cl-Bindungslängen für die axialen, nicht verbrückenden Chloratome betragen 2.453(2) Å für Sn(1)-Cl(1) und 2.505(1) Å für Sn(2)-Cl(4). Die Sn(1)-Cl(5)-Sn(2)-Brücke ist stark asymmetrisch mit Sn-Cl-Bindungslängen von 2.812(1) Å für Sn(1)-Cl(5) und 2.686(1) Å für Sn(2)-Cl(5). Eine ähnliche Asymmetrie der Sn-Cl-Sn-Brücke mit Sn-Cl-Abständen von 2.906(2) und 2.700(2) Å ist für den 1:1-Chloridkomplex von 1,1,5,5,9,9-Hexachlor-1,5,9-tristannacyclododecan berichtet worden.[91] Der Si(1)-O(1)-Si(2)-Winkel ist mit 150.0(2)° größer als der für Verbindung **3** beobachtete Si-O-Si-Winkel und steht im Zusammenhang mit dem schwächeren Sn(1)···O(1)-Kontakt von 3.428(3) Å, der aber noch innerhalb der Summe der van der Waals-Radien von Zinn und Sauerstoff liegt.[219] Beide Siliciumatome besitzen eine ideal tetraedrische Koordination mit mittleren Winkeln von 109.5° für Si(1) und Si(2).

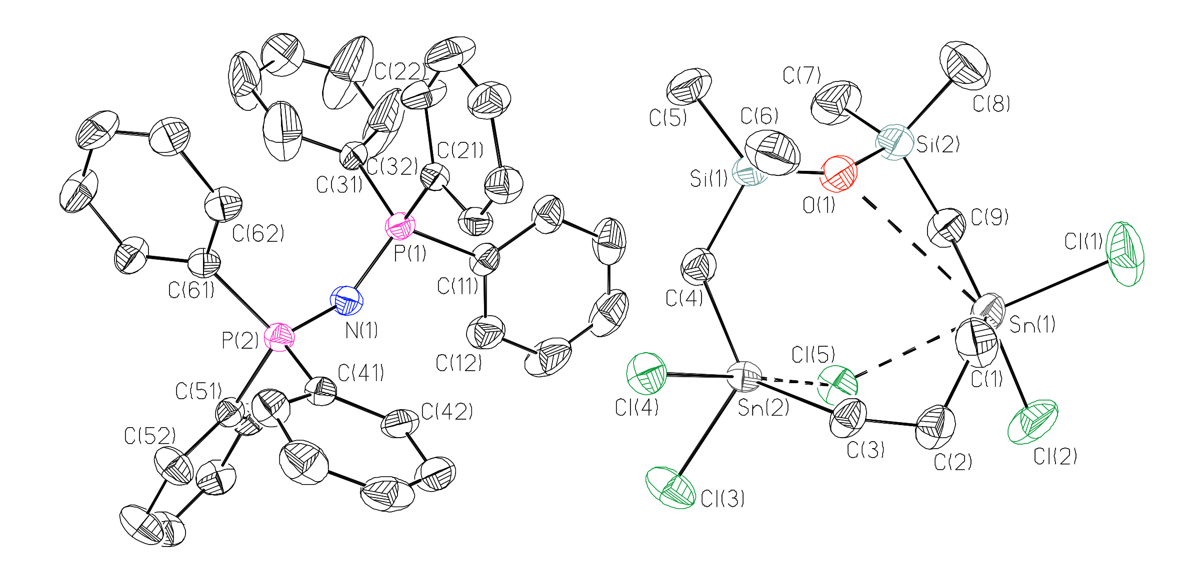


Abb. 15 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **8**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **8**.

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)-C(1)	2.118(5)	Sn(2)-C(4)	2.108(4)
Sn(1)-C(9)	2.120(4)	Sn(2)-Cl(3)	2.359(1)
Sn(1)-Cl(1)	2.453(2)	Sn(2)-Cl(4)	2.505(1)
Sn(1)-Cl(2)	2.362(2)	Sn(2)-Cl(5)	2.686(1)
Sn(1)-Cl(5)	2.812(1)	Si(1)-O(1)	1.627(3)
Sn(1)-O(1)	3.428(3)	Si(2)-O(1)	1.622(3)
Sn(2)-C(3)	2.132(4)		
Bindungswinkel [°]			
C(1)-Sn(1)-C(9)	138.2(2)	Cl(3)-Sn(2)-Cl(5)	87.40(5)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	93.5(2)	Cl(4)-Sn(2)-Cl(5)	177.74(4)
C(1)-Sn(1)-Cl(2)	111.6(2)	Sn(1)-Cl(5)-Sn(2)	109.62(4)
C(1)-Sn(1)-Cl(5)	85.8(1)	C(4)-Si(1)-C(5)	108.6(2)

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **8** (**Fortsetzung**).

Bindungswinkel [°]			
C(1)-Sn(1)-O(1)	84.4(2)	C(4)-Si(1)-C(6)	111.0(2)
C(9)-Sn(1)-Cl(1)	95.1(1)	C(4)-Si(1)-O(1)	108.0(2)
C(9)-Sn(1)-Cl(2)	108.5(1)	C(5)-Si(1)-C(6)	110.5(3)
C(9)-Sn(1)-Cl(5)	86.9(1)	C(5)-Si(1)-O(1)	110.4(2)
C(9)-Sn(1)-O(1)	54.5(1)	C(6)-Si(1)-O(1)	108.3(2)
Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	94.20(7)	C(7)-Si(2)-C(8)	110.1(3)
Cl(1)-Sn(1)-Cl(5)	177.66(5)	C(7)-Si(2)-C(9)	107.6(3)
Cl(1)-Sn(1)-O(1)	111.02(7)	C(7)-Si(2)-O(1)	111.4(2)
Cl(2)-Sn(1)-Cl(5)	84.00(5)	C(8)-Si(2)-C(9)	112.0(3)
Cl(2)-Sn(1)-O(1)	149.64(8)	C(8)-Si(2)-O(1)	108.6(3)
Cl(5)-Sn(1)-O(1)	71.15(6)	C(9)-Si(2)-O(1)	107.0(2)
C(3)-Sn(2)-C(4)	138.0(2)	Sn(1)-C(1)-C(2)	118.2(4)
C(3)-Sn(2)-Cl(3)	111.7(1)	Sn(1)-C(9)-Si(2)	114.8(2)
C(3)-Sn(2)-Cl(4)	89.4(1)	Sn(1)-O(1)-Si(1)	135.2(1)
C(3)-Sn(2)-Cl(5)	90.7(1)	Sn(1)-O(1)-Si(2)	73.3(1)
C(4)-Sn(2)-Cl(3)	110.1(1)	Sn(2)-C(3)-C(2)	120.7(3)
C(4)-Sn(2)-Cl(4)	94.0(1)	Sn(2)-C(4)-Si(1)	118.5(2)
C(4)-Sn(2)-Cl(5)	87.4(1)	Si(1)-O(1)-Si(2)	150.0(2)
Cl(3)-Sn(2)-Cl(4)	90.45(5)	C(1)-C(2)-C(3)	113.3(4)
Torsionswinkel [°]			
Sn(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-112.0(4)	C(4)-Si(1)-O(1)-Si(2)	114.2(5)
C(1)-C(2)-C(3)-Sn(2)	72.3(5)	Si(1)-O(1)-Si(2)-C(9)	-143.1(5)
C(2)-C(3)-Sn(2)-C(4)	-79.5(4)	O(1)-Si(2)-C(9)-Sn(1)	-38.6(3)
C(3)-Sn(2)-C(4)-Si(1)	-0.1(4)	Si(2)-C(9)-Sn(1)-C(1)	9.1(4)
Sn(2)-C(4)-Si(1)-O(1)	70.0(3)	C(9)-Sn(1)-C(1)-C(2)	117.9(4)

2.3 Cyclische und acyclische Verbindungen mit der Einheit -$SiMe_2CH_2SnR_2(CH_2)_2SnR_2CH_2SiMe_2$- (R = Halogen, Ph)

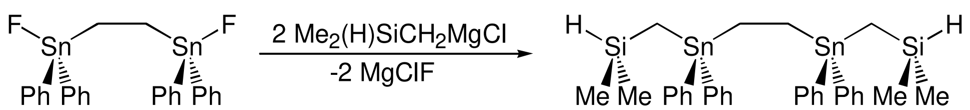
2.3.1 Einleitung

Die Komplexierungseigenschaften von offenkettigen, bidentaten Dizinnverbindungen mit Dimethylenverbrückung sind aufgrund des größeren Syntheseaufwandes bisher weniger gut untersucht worden als die der homologen Spezies mit Methylen- und Trimethylenverbrückung.[90,92] Außerdem sind keine bi- oder multidentaten Ringverbindungen mit Dimethylenverbrückung der Zinnatome bekannt.

In diesem Kapitel werden die Synthese sowie Versuche zur Isolierung der neun- bzw. achtzehngliedrigen Ringverbindungen *cyclo*-$[CH_2Sn(Cl_2)\text{-}CH_2Si(Me_2)]_2O$ und *cyclo*-$[CH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl_2)CH_2]_2$ beschrieben.

2.3.2 Synthese der Ringverbindungen

1,2-Bis{[(dimethylsilyl)methyl]diphenylstannyl}ethan (**10**) ist durch Reaktion von 1,2-Bis(diphenylfluorstannyl)ethan[88-90,92,183] mit zwei Moläquivalenten (Dimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid[184] in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich (Gl. 9). Verbindung **10** ist ein farbloses Öl mit sehr guter Löslichkeit in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln.

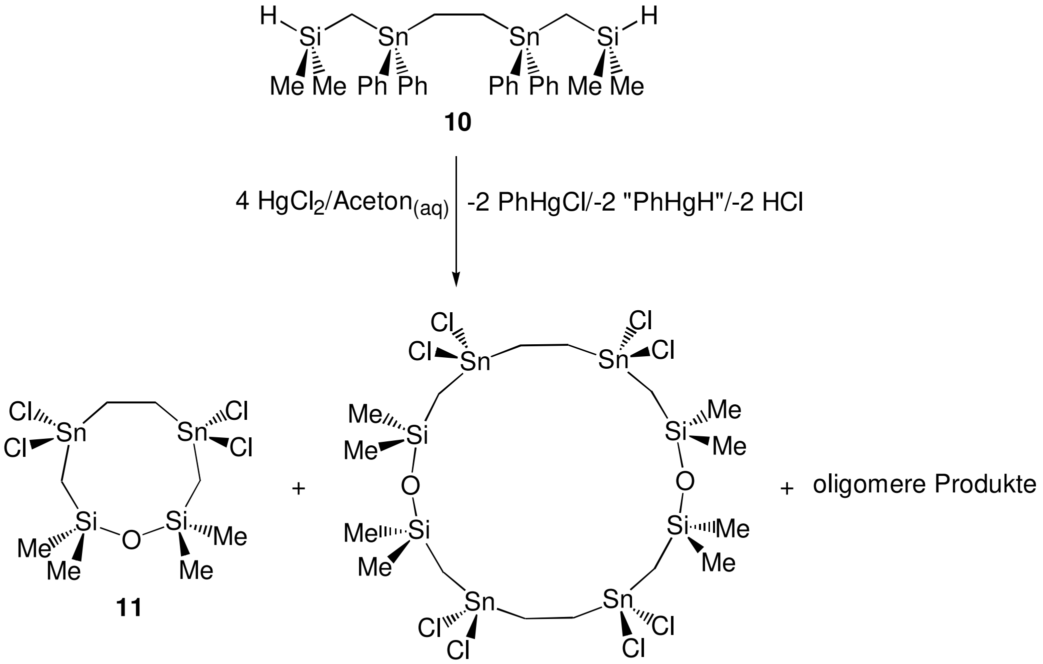


10

(9)

Die Darstellung der neungliedrigen Ringverbindung 1,1,4,4-Tetrachlor-6,6,8,8-tetramethyl-6,8-disila-1,4-distanna-7-oxacyclodecan (**11**) sowie der homologen achtzehngliedrigen Ringverbindung 1,1,4,4,10,10,13,13-Octachlor-6,6,8,8,15,15,17,17-octamethyl-7,16-dioxa-6,8,15,17-tetrasila-1,4,10,13-tetrastannacyclooctadecan (**12**) ist in einer Reaktion von Verbindung **10** mit vier

Moläquivalenten Quecksilber(II)-chlorid in ungetrocknetem Aceton möglich (Gl. 10). Diese Darstellungsmethode ist analog der Darstellung der zehn- und zwanziggliedriegen Ringverbindungen **3** und **4** in *Kapitel 2.2.2* und läuft nach dem gleichen dort diskutierten Mechanismus ab.



10, **11**, **12** (10)

Die Aufarbeitung des Rohproduktgemenges erfolgt ebenfalls analog der Aufarbeitung zur Isolierung der zehn- und achtzehngliedrigen Ringverbindungen **3** und **4**. Aus einem Ansatz mit 3.00 g (4.17 mmol) der Ausgangsverbindung **10** können durch Kristallisation aus Dichlormethan 1.83 g eines Gemenges isoliert werden, das zu 60 Mol% aus dem achtzehngliedrigen Ring **12** und zu 40 Mol% aus Phenylquecksilberchlorid besteht. Eine weitere Anreicherung von Verbindung **12** durch fraktionierende Kristallisation aus verschiedenen organischen Lösungsmittelgemischen gelang nicht. Verbindung **12** zeigt ein ähnliches Verhalten wie der zwanziggliedrige Ring **4** mit guter Löslichkeit in Aceton, geringer Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln und Unlöslichkeit in *n*-Hexan. Man findet in Aceton-D_6 chemische Verschiebungen von δ 18.3 (^{119}Sn) und 8.2 (^{29}Si) ppm mit einer Kopplung $^{2}J(^{119}Sn-^{29}Si)$ von 41 Hz. Da die Verbindung nicht rein isoliert und ihre Ringgröße weder durch Molekulargewichtsbestimmung noch durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte, basiert die Annahme, daß ein achtzehngliedriger Ring vorliegt, auf einem Analogieschluß zum zwanziggliedrigen Ring **4**, der sehr ähnliche chemische Verschiebungen in Aceton-D_6 aufweist und, wie oben beschrieben, ein analoges Löslichkeitsverhalten besitzt.

Aus dem gleichen Reaktionsansatz können durch Kristallisation aus *n*-Hexan 0.51 g eines Feststoffgemenges isoliert werden, das zu ungefähr 65 Mol% aus dem neungliedrigen Ring **11** besteht. Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum (C_6D_6) zeigt neben dem Signal für Verbindung **11** bei δ 95.0 ppm fünf weitere kleine Signale bei δ 114.3, 112.2, 110.1, 108.9 und 60.1 ppm. Das ^{29}Si-NMR-Spektrum der gleichen Lösung zeigt neben dem Signal für Verbindung **11** bei δ 12.1 ppm fünf weitere kleine Signale bei δ 9.2, 9.0, 8.8, 8.7 und -3.2 ppm. Die Kopplung $^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si})$ für Verbindung **11** beträgt in C_6D_6 43 Hz. Die Signale bei 114.3, 112.2, 110.1 und 108.9 (^{119}Sn) sowie 9.2, 9.0, 8.8 und 8.7 (^{29}Si) ppm gehören zu oligomeren Spezies mit analoger monomerer Einheit. Die Signale bei 60.1 (^{119}Sn) und -3.2 (^{29}Si) ppm konnten bisher keiner Struktur zugeordnet werden. Verbindung **11** konnte auch durch Size-Exclusion-Chromatographie dieses Gemenges mit Dichlormethan als Elutionsmittel nicht isoliert werden. Nach der Chromatographie lag der Anteil von Verbindung **11** in den vereinigten Fraktionen, die diese Verbindung enthalten, nur noch bei ca. 50 Mol%. Da die Verbindung nicht rein isoliert und ihre Ringgröße durch eine Molekulargewichtsbestimmung oder Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte, basiert die Annahme, daß ein neungliedriger Ring vorliegt, auf einem Analogieschluß zum zehngliedrigen Ring **3**, der sehr ähnliche chemische Verschiebungen in C_6D_6 aufweist und ein analoges Lösungsverhalten besitzt.

Diese Beobachtungen weisen den neungliedrigen Ring **11** als thermodynamisch instabile Verbindung aus. In Lösung laufen Oligomerisierungsreaktionen zu höheren homologen Ringen ab. Verglichen mit dem zehngliedrigen Ring **3** ist Verbindung **11** kinetisch labiler, weshalb eine Isolierung unter den beschriebenen Bedingungen nicht gelingt.

Der homologe achtzehngliedrige Ring **12** ist analog zum zwanziggliedrigen Ring **4** thermodynamisch stabiler als Verbindung **11** und kann von den Verbindungen mit anderer Ringgröße abgetrennt werden. Allerdings gelingt, wie oben beschrieben, keine vollständige Abtrennung des bei der Reaktion entstehenden Phenylquecksilberchlorids.

2.4 Cyclische und acyclische Verbindungen mit der Einheit -$SiMe_2CH_2SnR_2CH_2SnR_2CH_2SiMe_2$- (R = Halogen, Ph)

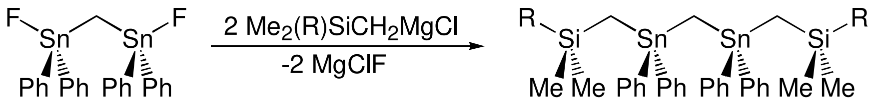
2.4.1 Einleitung

Die Komplexierungseigenschaften von offenkettigen, bidentaten Dizinnverbindungen mit Methylenverbrückung sind von GIELEN und JURKSCHAT[88,89] sowie von DAKTERNIEKS und JURKSCHAT[90] intensiv untersucht worden. JURKSCHAT berichtete 1997 über das Komplexierungsverhalten von offenkettigen methylenverbrückten Tri- und Tetrazinnverbindungen.[101] Die erste siliciumhaltige Ringverbindung mit Methylenverbrückung der Zinnatome $Me_2Sn[CH_2Sn(Me_2)CH_2]_2SiMe_2$ wurde 1997 von KÜHN[118] dargestellt. Eine Funktionalisierung mit Halogenatomen gelang allerdings nicht.

In diesem Kapitel wird die Synthese der achtgliedrigen Ringverbindungen *cyclo*-$CH_2[Sn(R_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (R = Cl, Ph) sowie der offenkettigen Verbindung $[Me_2(F)SiCH_2Sn(Cl_2)]_2CH_2$ durch eine Ringöffnungsreaktion vorgestellt. Außerdem werden Untersuchungen zur Polymerisation der Achtringverbindungen beschrieben. Die achtgliedrige Ringverbindung *cyclo*-$CH_2[Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ wird hinsichtlich ihres Komplexierungsverhaltens gegenüber Chlorid- und Fluoridionen untersucht.

2.4.2 Synthese der Ringverbindungen

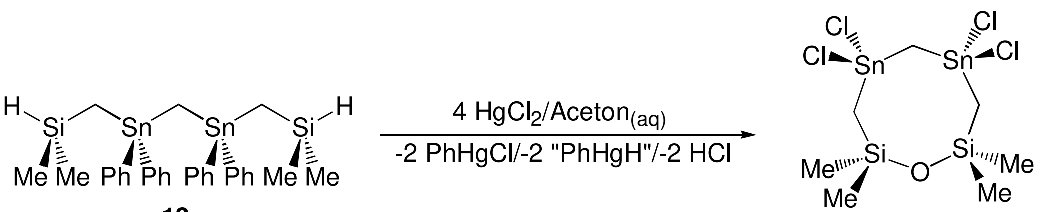
Bis{[(dimethylsilyl)methyl]diphenylstannyl}methan (**13**) und Bis{[(dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methyl]diphenylstannyl}methan (**14**) sind durch Reaktion von Bis-(diphenylfluorstannyl)methan[88-90,92,183] mit zwei Moläquivalenten (Dimethylsilyl)-methylmagnesiumchlorid[184] bzw. (Dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methylmagnesium-chlorid[185] in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich (Gl. 11). Beide Verbindungen **13** und **14** sind farblose Öle mit sehr guter Löslichkeit in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln.



13, R = H
14, R = O*i*-Pr

(11)

Bei der Umsetzung von Verbindung **13** mit vier Moläquivalenten Quecksilber(II)-Chlorid in ungetrocknetem Aceton (Gl. 12) erhält man nach Filtration des Niederschlages ein Rohprodukt, dessen ^{29}Si-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) drei Hauptsignale bei δ 13.6 (65%, $^{2}J(^{117/119}\text{Sn-}^{29}\text{Si})$ = 57 Hz), 7.7 (10%, $^{2}J(^{117/119}\text{Sn-}^{29}\text{Si})$ = 42 Hz) und -3.2 (10%, $^{2}J(^{117/119}\text{Sn-}^{29}\text{Si})$ = 39 Hz) ppm sowie acht weitere kleine Signale bei δ 12.4, 12.1, 11.5, 9.4, 8.8, 6.8, 6.3 und 6.0 ppm (zusammen ca. 15% des Gesamtintegrals) zeigt. Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum derselben Probe zeigt ein Hauptsignal bei δ 96.2 ppm sowie weitere Signale bei δ 99.9, 97.4, 96.8, 95.5, 94.4 und 89.1 ppm. Eine Integration der Signale ist aufgrund der großen Halbwertsbreiten und der daraus resultierenden Signalüberlagerungen nicht möglich. Die Durchführung und der Mechanismus dieser Reaktion sind analog der Reaktion zu den Ringverbindungen **3** und **4** in *Kapitel 2.2.2*. Die Signale bei 96,2 (^{119}Sn) sowie 13.6 (^{29}Si) ppm können der achtgliedrigen Ringverbindung 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**15**) zugeordnet werden. Die übrigen Signale gehören zu homologen oligomeren Spezies mit analoger monomerer Einheit.



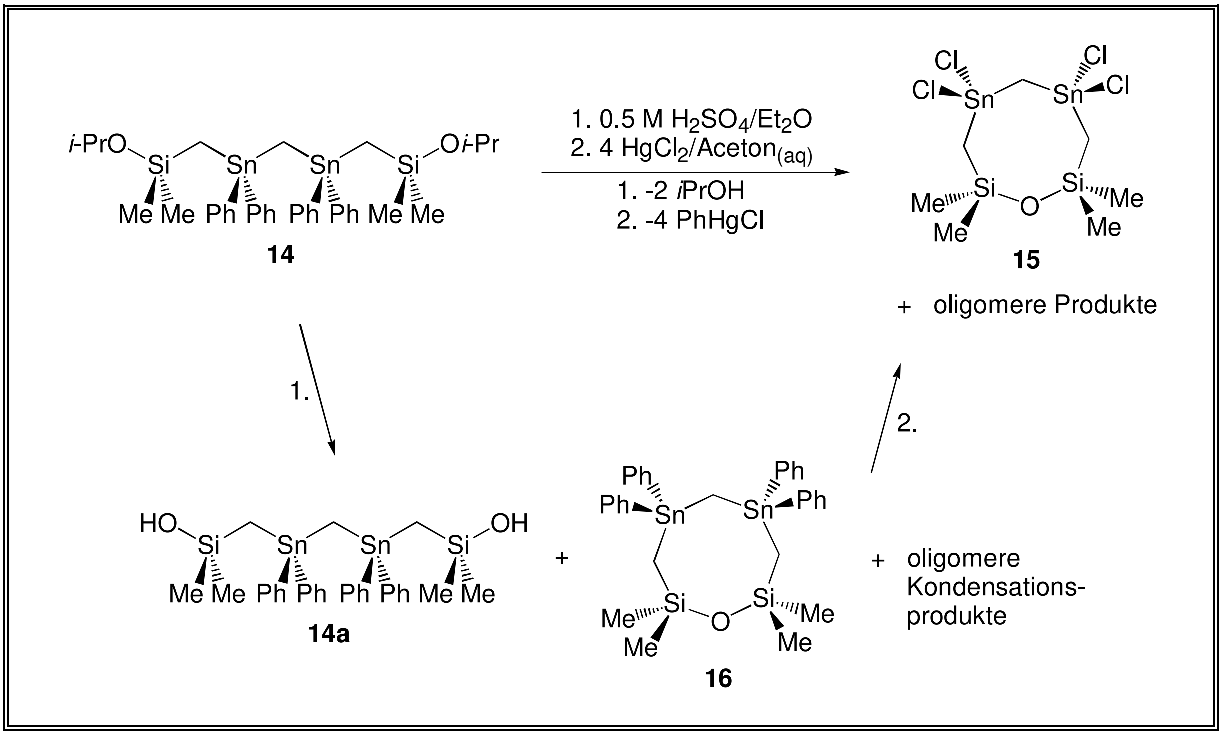
13 **15**

\+ oligomere Produkte

(12)

Der achtgliedrige Ring **15** kann durch Kristallisation aus *n*-Hexan in einer Ausbeute von 34% isoliert werden. Verbindung **15** ist ein kristalliner, farbloser Feststoff mit guter Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln, Diethylether, Benzol und Aceton und geringer Löslichkeit in *n*-Hexan. Weitere oligomere Verbindungen konnten aus dem Rohproduktgemenge nicht abgetrennt werden.

Verbindung **15** ist ebenfalls in einer zweistufigen Reaktion ausgehend von Bis{[(dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methyl]diphenylstannyl}methan (**14**) darstellbar (Schema 4). Bei dieser Reaktion wird nicht wie bei der Umsetzung der trimethylen-verbrückten Verbindung **2** (*Kapitel 2.2.2*) direkt Quecksilber(II)-chlorid eingesetzt, sondern im ersten Reaktionsschritt erfolgt eine säureinduzierte Hydrolyse der *Iso*-Propoxy-Funktionen. Im ^{29}Si-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des Rohproduktes sind als Hauptprodukte das offenkettige Silanol **14a** (35%, δ 17.5 ($^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ = 29 Hz) ppm) und der achtgliedrige Ring **16** (50%, δ 9.3 ($^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ = 39 Hz) ppm) sichtbar. Zwei kleinere Signale bei δ 17.2 und 7.7 ppm (Gesamtintegral 15%) werden unter Vorbehalt dem oligomeren Kondensationsprodukt der Verbindung **14a**, $[Me_2(OH)SiCH_2Sn(Ph_2)CH_2Sn(Ph_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ zugeordnet. Die gezielte Synthese von Verbindung **16** wird weiter unten beschrieben. Das Rohproduktgemenge wird ohne weitere Versuche der Isolierung von einzelnen Verbindungen im zweiten Reaktionsschritt mit vier Moläquivalenten Quecksilber(II)-chlorid in Aceton umgesetzt (Schema 4). Durch Kristallisation aus *n*-Hexan wird auch hier der achtgliedrige Ring **15** isoliert. Durch die zweistufige Reaktionsführung läßt sich die Ausbeute auf 72% erhöhen.



Schema 4 Alternative Darstellungsmethode des achtgliedrigen Ringes **15**.

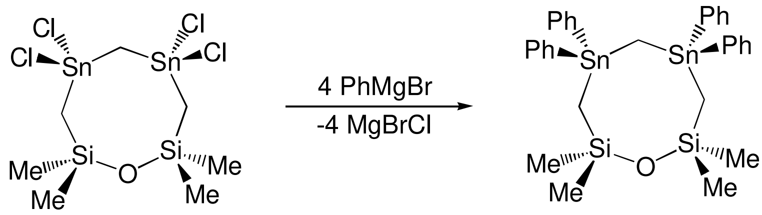
Die NMR-Spektren des achtgliedrigen Ringes **15** in $CDCl_3$ mit δ 109.0 (^{119}Sn) und 14.2 (^{29}Si) ppm mit einer ^{2}J($^{117/119}$Sn-^{29}Si)-Kopplung von 56/59 Hz zeigen jeweils ein Signal für beide Silicium- und Zinnatome. Hieraus folgt eine chemische Äquivalenz der Silicium- und Zinnzentren auf der NMR-Zeitskala. Die Zinnatome liegen in unpolaren Lösungsmitteln tetrakoordiniert vor. Es wurden temperaturabhängige NMR-spektroskopische Untersuchungen in CD_2Cl_2 durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen ändern sich mit δ 107.7 (^{119}Sn) und 14.2 (^{29}Si) ppm bei 22°C zu δ 105.4 (^{119}Sn) und 15.6 (^{29}Si) ppm bei -85°C nur unwesentlich. Auch bei -85°C sind beide Zinn- und Siliciumatome äquivalent auf der NMR-Zeitskala.

Dagegen zeigt das ^{119}Sn-MAS-NMR-Spektren der Ringverbindung **15** mit δ 87 und 114 ppm eine Inäquivalenz der Zinnatome im Festkörper. Dieses Ergebnis wird durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **15** bestätigt. Die Diskussion der Einkristallröntgenstruktur erfolgt zusammen mit dem Chloridkomplex **18**, dem Fluoridkomplex **20** und der offenkettigen Verbindung **17** in *Kapitel 2.4.5*.

Die Ringgröße der Verbindung **15** wird durch eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung bestätigt (berechnet für **15**: M = 554 g·mol^{-1}, gefunden in CH_2Cl_2: M = 547 g·mol^{-1}). Es ist bisher erst eine weitere achtgliedrige Ringverbindung mit dem Fragment -SnCSiO- bekannt.[148]

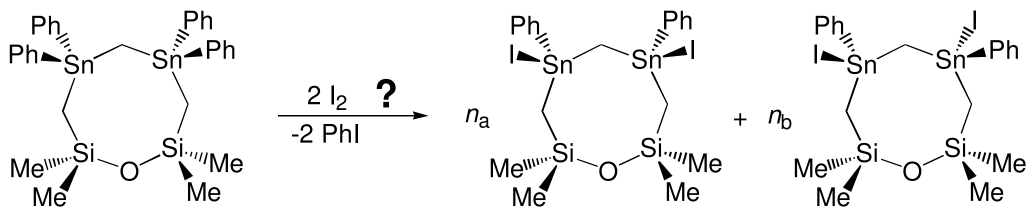
Der achtgliedrige Ring **15** ist sowohl im Festkörper als auch in Lösung thermodynamisch stabil. Eine Oligomerisierungsreaktion, wie sie für den zehngliedrigen Ring **3** oben beschrieben wurde, wird für Verbindung **15** nicht beobachtet. Als Erläuterung kann hier bisher nur die besondere Stabilität von Disiloxanfunktionen in achtgliedrigen Ringen angeführt werden.[193,194]

Durch eine Reaktion mit vier Moläquivalenten Phenylmagnesiumbromid kann Verbindung **15** nahezu quantitativ in das Derivat **16** mit Tetraorganosubstitution an den Zinnatomen überführt werden (Gl. 13). Verbindung **16** ist ein farbloses Öl mit sehr guter Löslichkeit in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Auch bei dieser Reaktion von Verbindung **15** mit einem starken Nukleophil ist keine Ringöffnung bzw. Ringvergrößerung zu beobachten.



15 **16** (13)

Zur Darstellung einer in der Reihe noch fehlenden Ringverbindung mit Monohalogensubstitution am Zinn wird Verbindung **16** mit zwei Moläquivalenten Iod umgesetzt (Gl. 14). Dabei ist die Bildung von zwei Isomeren **16a** und **16b** mit *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration der exocyclischen Substituenten am Zinn möglich.



16 **16a** $n_a + n_b = 1$ **16b** (14)

Man erhält ein hellgelbes Öl als Rohprodukt, dessen ^{119}Sn-NMR-Spektrum in Dichlormethan zwei Hauptsignale bei δ -23.1 (48%, $^2J(^{117}\text{Sn-}^{119}\text{Sn})$ = 151 Hz) und -30.0 (42%) ppm sowie drei kleinere Signale bei δ -10.1, -39,9 und -196.0 ppm zeigt. Das ^{29}Si-NMR-Spektrum der gleichen Lösung zeigt zwei Hauptsignale bei δ 12.1 (42%, $^2J(^{117/119}\text{Sn-}^{29}\text{Si})$ = 47 Hz) und 11.3 (56%, $^2J(^{117/119}\text{Sn-}^{29}\text{Si})$ = 45 Hz) ppm sowie ein kleineres Signal bei δ 10.5 ppm. Das ^{29}Si-Spektrum spricht für die erfolgreiche Darstellung des Isomerengemisches **16a/b**. Die chemischen Verschiebungen liegen zwischen den Werten, die für Verbindung **15** mit je zwei exocyclischen Halogensubstituenten und für Verbindung **16** mit je zwei exocyclischen Organosubstituenten gefunden wurden. Die $^2J(^{117/119}\text{Sn-}^{29}\text{Si})$-Kopplungen liegen ebenfalls zwischen den Werten der Verbindungen **15** und **16**. Die chemischen Verschiebungen im ^{119}Sn-NMR-Spektrum liegen im erwarteten Bereich für Verbindungen mit *PhC₂SnI*-Substitutionsmuster.[120] Wie bereits oben beschrieben, wird für das Signal bei -23.1 ppm eine $^2J(^{117}\text{Sn-}^{119}\text{Sn})$-Kopplung von 151 Hz beobachtet, wohingegen für das Signal bei -30.0 ppm bei einer Halbwertsbreite von 22 Hz keine $^2J(^{117}\text{Sn-}^{119}\text{Sn})$-Kopplung sichtbar ist. Es sind keine ähnlichen Verbindungen in der Literatur bekannt, die zur

Aufklärung dieses Sachverhaltes vergleichend herangezogen werden können. Das Signal mit geringer Intensität bei δ -196.0 ppm im ^{119}Sn-NMR-Spektrum zeigt die Bildung einer Zinnverbindung mit einer höheren Koordinationszahl als vier an. Denkbar ist die *in situ*-Bildung einer Spezies mit Diiodsubstitution am Zinn, die nachfolgend durch Luftfeuchtigkeit hydrolysiert. Aus dem Rohproduktgemenge konnten keine Verbindungen isoliert werden.

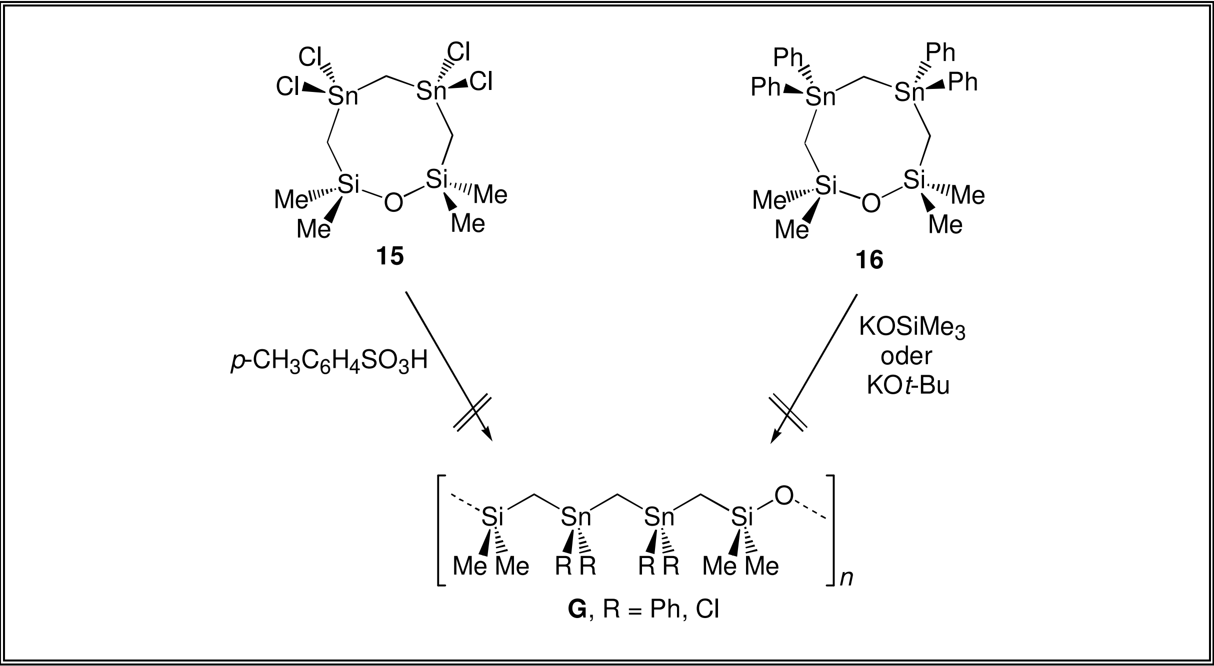
2.4.3 Untersuchungen zur Ringöffnung der 5,7-Disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctane 15 und 16

Inspiriert durch die erfolgreichen Ringöffnungspolymerisationen, die in *Kapitel 2.2.2* für die zehn- und zwanziggliedrigen Ringverbindungen **3** und **4** beschrieben sind, werden auch an den achtgliedrigen Ringverbindungen **15** und **16** Untersuchungen zur Ringöffnung durchgeführt. Wie aber bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt wurde, ist der achtgliedrige Ring **15** thermodynamisch weitaus stabiler als der zehngliedrige Ring **3**. Es wird hier keine Ringöffnungsreaktion durch den Kontakt mit einem polaren Lösungsmittel beobachtet.

Mit dem chlorsubstituierten Achtring **15** werden Untersuchungen zur kationischen Ringöffnungspolymerisation[124] durchgeführt. Setzt man Verbindung **15** mit einer katalytischen Menge (ca 1-2 mol%) *para*-Toluolsulfonsäure in siedendem Aceton, siedendem Toluol oder ohne Lösungsmittel bei 180°C um, so ist bei allen Umsetzungen keine Reaktion der Ausgangsverbindung zu beobachten (Schema 5).

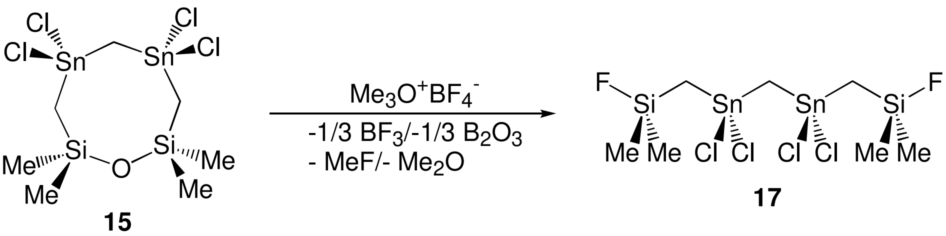
Ebenso werden mit dem phenylsubstituierten Achtring **16** Untersuchungen zur anionischen Ringöffnungspolymerisation[121-124] durchgeführt. Setzt man Verbindung **16** mit katalytischen Mengen (ca. 5 mol%) Kaliumtrimethylsilanolat oder Kalium-*tert.*-butanolat in siedendem Toluol oder ohne Lösungsmittel bei 180°C um, so ist bei allen Umsetzungen ebenfalls keine Reaktion der Ausgangsverbindung zu beobachten (Schema 5).

Diese Ergebnisse belegen erneut die besondere thermodynamische Stabilität der achtgliedrigen Ringverbindungen **15** und **16**.



Schema 5 Versuche zur kationischen und anionischen Ringöffnungspolymerisation (*ROP*) der achtgliedrigen Ringe **15** und **16**.

Die Umsetzung von Verbindung **15** mit einer äquimolaren Menge Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in Toluol bei Raumtemperatur ergibt dagegen in quantitativer Ausbeute die offenkettige Verbindung **17** mit fluorsubstituierten Siliciumatomen (Gl. 15).

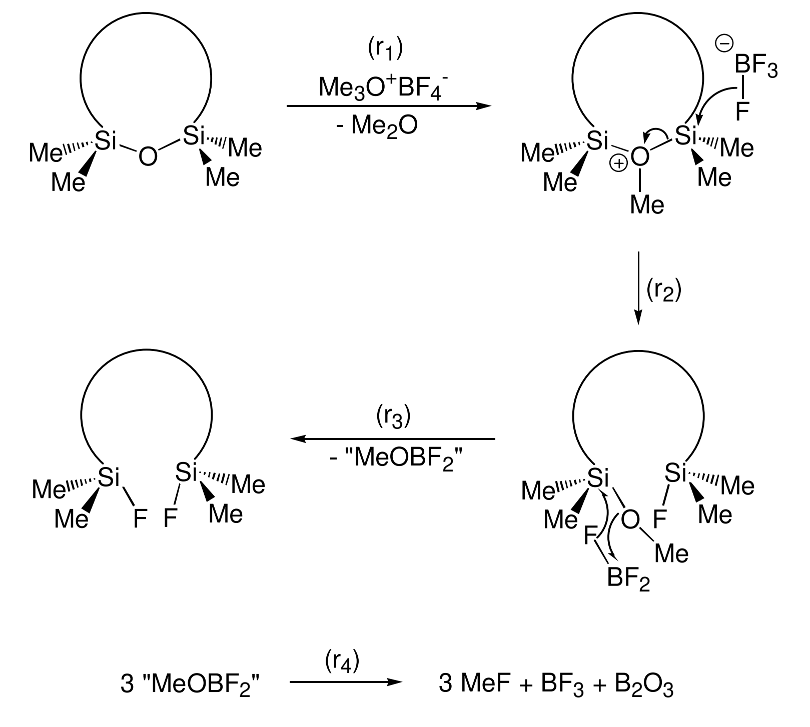


(15)

Verbindung **17** ist ein farbloser Feststoff mit guter Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln, Diethylether und Toluol sowie mäßiger Löslichkeit in Benzol und n-Hexan. Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum (C_6D_6) mit δ 106.7 ppm weist das Fluorsilan als tetrakoordiniert in Lösung aus. Im Festkörper wird dagegen eine ^{119}Sn-MAS-NMR-Verschiebung von 80 ppm beobachtet, die auf eine Koordinationsaufweitung mit zusätzlichen Wechselwirkungen der Zinnatome hindeutet. Die Molekülstruktur zeigt Verbindung **17** im Festkörper in einem eindimensional polymeren Netzwerk als supramolekularer Überstruktur, das durch Si-F···Sn-Brücken aufgebaut wird. Die

Diskussion der Einkristallröntgenstruktur von Verbindung **17** erfolgt zusammen mit dem achtgliedrigen Ring **15** sowie seinen Chlorid- und Fluoridkomplexen **18** und **20** in *Kapitel 2.4.5*. Es sind bisher 18 Verbindungen bekannt, die sowohl am Zinn als auch am Silicium halogensubstituiert sind, darunter 2 Verbindungen mit Trimethylenverbrückung zwischen Zinn und Silicium,[119,223] 15 Verbindungen mit Methylenverbrückung[143,144,224] und eine Verbindung mit direkter Zinn-Silicium-Bindung.[225]

Ursprünglich ist mit dem Einsatz des $Me_3O^+BF_4^-$-Salzes eine kationisch induzierte Ringöffnung erwartet worden, die, analog einer säurekatalysierten Ringöffnung, den ersten Schritt der Polymerisation darstellt. Stattdessen findet man als Ergebnis eine Ringöffnung zusammen mit einem quantitativen Sauerstoff-Fluor-Austausch am Silicium. Ein vierstufiger Mechanismus, der durch Literaturangaben zum Mechanismus der Umsetzung von Disiloxanen mit BF_3 gestützt ist,[226] wird im Schema 6 vorgeschlagen.



Schema 6 Vorschlag für den Mechanismus der Disiloxan-Spaltung mit $Me_3O^+BF_4^-$.

Im ersten Schritt (r_1) findet ein elektrophiler Angriff des Methyl-Kations am Siloxan-Sauerstoff statt. Durch den zusätzlichen Bindungspartner des Sauerstoffs wird das Silicium positiviert und damit durch das BF_4^--Anion nukleophil angreifbar.

Es folgt die konzertierte Übertragung eines Fluoridions vom BF_4^- auf das Silicium zusammen mit der Spaltung der Silicium-Sauerstoff-Bindung (r_2) nach einem S_N2-Mechanismus.[227,228] Triebkraft dieser Reaktion ist die größere Enthalpie der Si-F-Bindung verglichen mit der Si-O-Bindung. Die freie Valenz am Bor kann durch Koordination des BF_3 entweder an den Siloxansauerstoff oder an den im ersten Reaktionsschritt freigesetzten Dimethylether aufgefüllt werden. Im dritten Reaktionsschritt (r_3) findet eine Spaltung der verbliebenen Silicium-Sauerstoff-Bindung und die Übertragung eines Fluoridions vom BF_3 statt. Auch hier kann ein S_N2-Mechanismus am Silicium angenommen werden. Dieser Schritt wurde bereits mechanistisch von WIBERG[226] beschrieben. Im letztem Schritt (r_4) findet eine Reaktion des *in situ* gebildeten Methoxybordifluorids zu Fluormethan, Bortrifluorid und Dibortrioxid statt. Die ersten beiden Verbindungen sind leicht flüchtig, das Boroxid ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Gestützt wird der vorgeschlagene Mechanismus durch die Beobachtung, daß der achtgliedrige Ring **15** mit Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat in Toluol keine Reaktion zeigt. Der Einsatz eines starken Elektrophils ist daher erforderlich. BF_4^--Anionen mit indifferenten Kationen bewirken keine Disiloxanspaltung.

In der Literatur sind eine Vielzahl von Reagenzien zur Spaltung von SiOC- und SiOSi-Bindungen wie z.B. $BF_3{\cdot}Et_2O$,[226,229-233] $BF_3{\cdot}n\text{-}Bu_2O$,[234] $HBF_4{\cdot}Et_2O$,[235] HSO_3F[236] und SeF_2[237] beschrieben. Keine der in der Literatur dargestellten Umsetzungen verläuft jedoch quantitativ. Eine Auftrennung des Produktgemisches ist notwendig. Die hier vorgestellte Umsetzung mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat ist ein Beispiel für eine quantitative Disiloxanspaltung und Fluorsubstitution am Silicium.

Wie bereits oben berichtet wurde, liegt Verbindung **17** im Festkörper in einem eindimensional polymeren Netzwerk vor, das durch Si-F···Sn-Brücken aufgebaut wird. Es ist daher von Interesse, ob diese Sn···F-Wechselwirkungen in Lösung erhalten bleiben. Hierfür werden temperaturabhängige ^{19}F-, ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Untersuchungen von Verbindung **17** in CD_2Cl_2 durchgeführt. Um zu unterscheiden, ob Änderungen der chemischen Verschiebungen nur durch Temperaturänderungen oder auch durch Änderungen der Sn···F-Wechselwirkungsstärke hervorgerufen werden, werden diese NMR-Untersuchungen ebenfalls an Bis(dichlorphenylstannyl)methan und Fluortriphenylsilan als Vergleichssubstanzen sowie an einem Gemisch **H** dieser beiden Verbindungen in CD_2Cl_2 durchgeführt. An diesem Gemisch **H** können ebenfalls mögliche intermolekulare Wechselwirkungen eines Fluorsilans mit einem Diorganozinndichlorid in Lösung festgestellt werden (Gl. 16).

(16)

Die chemischen Verschiebungen aller untersuchten Systeme bei Raumtemperatur und bei -85°C sowie bei -40°C für Verbindung **17** sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3 Temperaturabhängige NMR-Untersuchungen in CD_2Cl_2 an **17** und an einem Gemisch **H** aus $[Ph(Cl_2)Sn]_2CH_2$ und Ph_3SiF.

	T/°C	**17**	$[Ph(Cl_2)Sn]_2CH_2$	Ph_3SiF	**H**
	22°C	-141.5	-	-165.1	-164.9
$\delta(^{19}F)$/ppm	-40°C	-141.5	-	-	-
	-85°C	-141.5	-	-164.9	-164.6
	22°C	32.3	-	-4.1	-4.1
$\delta(^{29}Si)$/ppm	-40°C	33.2	-	-	-
	-85°C	33.4	-	-3.2	-3.1
	22°C	105.4	30.8	-	29.7
$\delta(^{119}Sn)$/ppm	-40°C	95.1	-	-	-
	-85°C	-*	22.5	-	20.7

* Verbindung **17** ist bei 188 K nur wenig in CD_2Cl_2 löslich.
Es konnte kein ^{119}Sn-NMR-Signal detektiert werden.

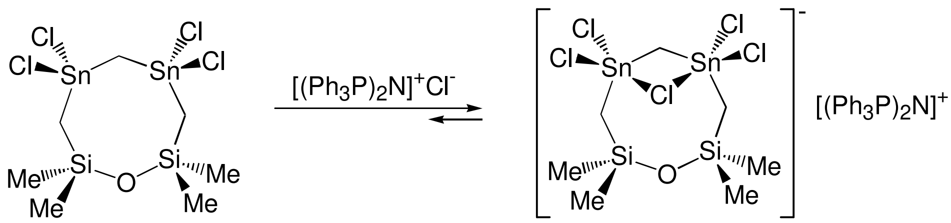
Aus den NMR-Verschiebungen ist ersichtlich, daß weder intramolekulare Sn···F-Wechselwirkungen für Verbindung **17** noch intermolekulare Sn···F-Wechselwirkungen für das Gemisch **H** in Lösung vorliegen. Verbindung **17** besitzt bei Raumtemperatur eine ^{119}Sn-NMR-Verschiebung von δ 105.4 ppm, die im üblichen

Bereich für ein *C_2SnCl_2*-Substitutionsmuster liegt. Bei Erniedrigung der Temperatur tritt eine ähnlich große Hochfeldverschiebung des ^{119}Sn-NMR-Signals ein wie für die Vergleichssubstanz Bis(dichlorphenylstannyl)methan. Für das ^{29}Si-NMR-Signal von Verbindung **17** ist bei Erniedrigung der Temperatur eine ähnlich große Tieffeld-verschiebung zu beobachten wie für die Vergleichssubstanz Fluortriphenylsilan. Die ^{19}F-Verschiebung von Verbindung **17**, die die beste Sonde für eine mögliche Sn···F-Wechselwirkung darstellt, ändert sich bei Temperaturänderung nicht. Diese Erläuterungen treffen ebenfalls für das Gemisch **H** in Lösung zu.

2.4.4 Komplexierungsverhalten von 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (15) gegenüber Chlorid- und Fluoridionen

Die Zugabe von Chloridionen zu einer Lösung der achtgliedrigen Ringverbindung **15** in Chloroform bewirkt eine Hochfeldverschiebung der ^{119}Sn-NMR-Signale (Abb 16).

Die chemische Verschiebung der beiden Zinnatome von **15** erreicht den Endwert von -41.6 ppm nach der Zugabe eines Moläquivalents an $[(Ph_3P)_2N]^+Cl^-$ (Abb. 16). Die ausschließliche Bildung eines 1:1-Komplexes [*cyclo*-$CH_2[Sn(Cl_2)$-$CH_2Si(Me_2)]_2O{\cdot}Cl]^-[(Ph_3P)_2N]^+$ (**18**) findet statt (Gl. 17). Im gesamten Verlauf der Titration tritt für jeden Zugabeschritt nur ein Signal im ^{119}Sn-NMR auf, was auf einen schnellen intermolekularen Chloridaustausch hindeutet.



15 **18** (17)

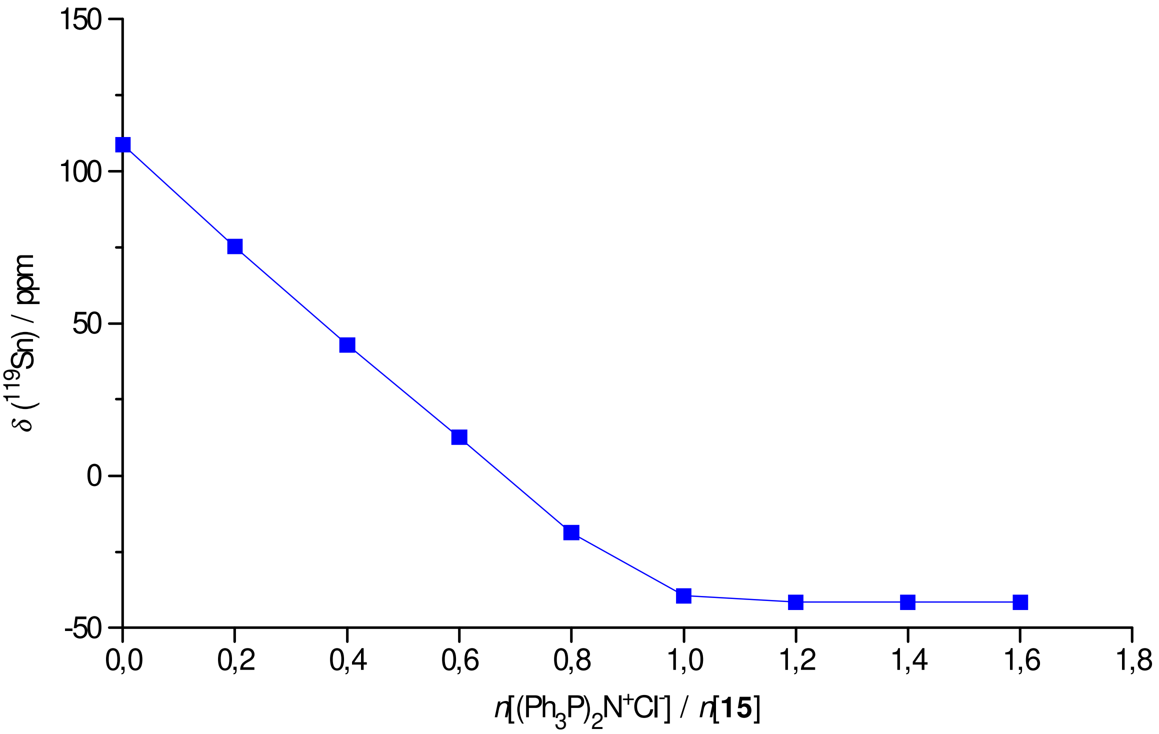
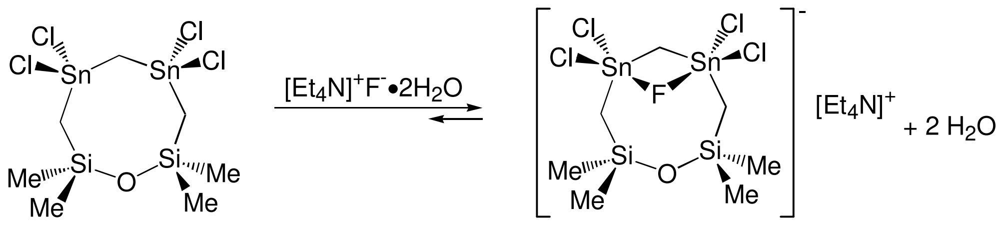


Abb. 16 Titration von **15** mit PPNCl; Auftragung der ^{119}Sn-NMR-Verschiebung gegen das Molverhältnis.

In einer Lösung des Chlorid-Komplexes **18** in $CDCl_3$ sind die beiden Zinnatome pentakoordiniert. Dies wird aus der ^{119}Sn-NMR-Verschiebung von -68.7 ppm und ihrer Änderung zum hohen Feld gegenüber der Ausgangsverbindung **15** mit δ (^{119}Sn) 109.0 ppm in $CDCl_3$ deutlich. Weiterhin sind für eine Lösung von Verbindung **18** die $^{1}J(^{117/119}\text{Sn-}^{13}\text{C})$-Kopplungen im ^{13}C-NMR-Spektrum mit 456/476 Hz für *SiCH₂Sn* und 559/585 Hz für *SnCH₂Sn* gegenüber 335/351 Hz für *SiCH₂Sn* und 370/387 Hz für *SnCH₂Sn* bei Verbindung **15** sowie die $^{2}J(^{117/119}\text{Sn-}^{1}\text{H})$-Kopplungen im ^{1}H-NMR-Spektrum mit 134/140 Hz für *SiCH₂Sn* und 84/88 Hz für *SnCH₂Sn* gegenüber 115/121 Hz für *SiCH₂Sn* und 76/80 Hz für *SnCH₂Sn* bei Verbindung **15** stark vergrößert und belegen eine Koordinationsaufweitung.

Die Chlorid-Verbrückung ist bei -85°C symmetrisch auf der ^{1}H-, ^{13}C- ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Zeitskala. Dies wird aus der Äquivalenz der Methyl- und Methylengruppen sowie der Silicium- und Zinnatome in den jeweiligen NMR-Spektren deutlich. Die Diskussion der Einkristallröntgenstruktur des Chloridkomplexes **18** erfolgt in *Kapitel 2.4.5*.

Bei der Zugabe von einem Moläquivalent $Et_4NF{\cdot}2H_2O$ zu einer Lösung des achtgliedrigen Ringes **15** in CD_2Cl_2 erhält man bei Raumtemperatur ein ^{29}Si-NMR-Spektrum, das zwei Signale bei δ 9.5 ($^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ = 51 Hz) und 31.9 ($^1J(^{19}F-^{29}Si)$ = 278 Hz) ppm mit einem integralen Verhältnis von 90:10 zeigt. Das größere der beiden Signale kann aufgrund der chemischen Verschiebung und der Größe der Silicium/Zinn-Kopplung dem Fluoridkomplex **19** zugeordnet werden (Gl. 18). Das kleinere der beiden Signale zeigt die untergeordnete Bildung einer offenkettigen Spezies, die aufgrund der chemischen Verschiebung und der Größe der Silicium/-Fluor-Kopplung eine Si-F-Bindung besitzt und durch Spaltung der Disiloxan-Funktion entstanden ist. Die genaue Struktur dieser Verbindung konnte nicht geklärt werden, es handelt sich aber hierbei nicht um Verbindung **17**.



(18)

Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur kein Signal, was auf einen intermolekularen Fluoridaustausch mit einer Geschwindigkeit im Bereich der ^{119}Sn-NMR-Zeitskala hindeutet.

Das ^{19}F-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zeigt zwei Signale mit ungefähr gleichem integralen Verhältnis bei δ -144.5 und -143.3 ppm, die beide im Bereich einer Si-F-Bindung liegen. Ein Signal für ein verbrückendes Fluor ist nicht sichtbar, was wiederum für einen intermolekularen Fluoridaustausch spricht.

Bei -85°C erhält man ein ^{29}Si-NMR-Spektrum der authentischen Lösung, das drei Signale bei δ 9.9 ($^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ = 53 Hz), 10.5 ($^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ = 55 Hz) und 32.2 ($^1J(^{19}F-^{29}Si)$ = 277 Hz) ppm mit einem integralen Verhältnis von 64:27:9 zeigt. Die chemischen Verschiebungen und die Größe der Silicium/Zinn-Kopplungen deuten darauf hin, daß für die Signale bei 9.9 und 10.5 ppm achtgliedrige Ringverbindungen vorliegen. Unter Vorbehalt liegt neben dem Fluoridkomplex **19** bei tiefer Temperatur ein analoger Hydroxidkomplex vor, der durch Fluor/OH-Austausch gebildet wird. Das kleinere Signal bei 32.3 ppm kann wiederum der offenkettigen Verbindung mit SiF-Funktion zugeordnet werden.

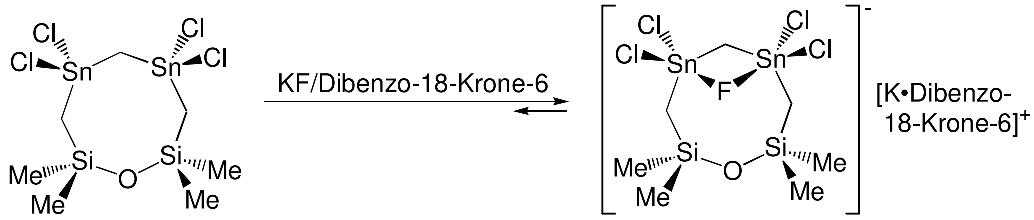
Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum bei -85°C zeigt zwei Signale bei δ -93.3 ($^{1}J(^{19}$F-^{119}Sn) = 1063 Hz) und -75.8 ppm mit einem integralen Verhältnis von 78:22. Das Signal bei -93.3 ppm kann dem Fluoridkomplex **19** zugeordnet werden. Die Zinn/-Fluor-Kopplung von 1063 Hz zeigt ein verbrückendes Fluoridion an. Das Signal bei -75.8 ppm deutet auf eine ähnliche chemische Umgebung der Zinnatome und aufgrund der fehlenden Zinn/Fluor-Kopplung auf die Bildung des analogen Hydroxid-komplexes hin.

Das ^{19}F-NMR-Spektrum bei -85°C zeigt drei Signale bei δ -145.0, -142.8 und -30.1 ($^{1}J(^{117/119}$Sn-^{19}F) = 1075 Hz) ppm mit einem integralen Verhältnis von 30:18:52. Die beiden Signale bei -145.0 und -142.8 ppm liegen im Verschiebungsbereich von Verbindungen mit SiF-Funktion. Das Signal bei -30.1 deutet zusammen mit der Größe der Zinn/Fluor-Kopplung von 1075 Hz wiederum auf die Bildung des Fluorid-komplexes **19** hin.

Das beschriebene Verhalten der Reaktionslösung ist reversibel bei Temperaturänderung. Das vorliegende temperaturabhängige Gleichgewicht konnte bisher nicht näher aufgeklärt werden. Zum einen ist die Existenz des Hydroxidkomplexes nicht gesichert, zum anderen konnten die Signale, die auf SiF-Funktionen hinweisen, keiner konkreten Struktur zugeordnet werden. Es konnten keine Verbindungen aus dieser Lösung isoliert werden.

Bei der Zugabe von weiteren ein bzw. zwei Moläquivalenten $Et_4NF{\cdot}2H_2O$ zu dieser CD_2Cl_2-Lösung erhält man komplexe ^{19}F-, ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Spektren, die wiederum temperaturabhängig bezüglich des Auftretens von Signalen und des integralen Verhältnisses sind. Es konnten keine weiteren Signale zugeordnet werden. Auf eine genauere Diskussion wird an dieser Stelle verzichtet. Die chemischen Verschiebungen, Kopplungen und integralen Verhältnisse sind im experimentellen Teil (*Kapitel 2.6.3*) angegeben.

In einer analogen Reaktion wird Verbindung **15** mit einem Moläquivalent eines Gemenges von wasserfreiem Kaliumfluorid und Dibenzo-18-Krone-6 in $CDCl_3$ umgesetzt. Der als Hauptprodukt entstehende Fluoridkomplex **20** (Gl. 19) sollte eine höhere Kristallisationsneigung besitzen als der vorher beschriebene Fluoridkomplex **19**.[120]



15 **20** (19)

Bei Raumtemperatur erhält man ein ^{29}Si-NMR-Spektrum des Rohproduktes, das drei Signale bei δ 6.2, 8.9 (^{2}J($^{117/119}$Sn-^{29}Si) = 49 Hz) und 31.9 ppm mit einem integralen Verhältnis von 7:79:15 zeigt. Das Signal bei 8.9 ppm kann dem Fluoridkomplex **20** zugeordnet werden. Das Signal bei 31.9 ppm weist wiederum auf die Bildung einer offenkettigen Verbindung mit SiF-Funktion hin. Das Signal bei 6.2 ppm weist nach Erkenntnissen, die man in *Kapitel 2.2.2* bezüglich des Verhältnisses von ^{29}Si-NMR-Verschiebung, ^{2}J($^{117/119}$Sn-^{29}Si)-Kopplung und Ringgröße erhält, auf die Bildung einer offenkettigen Verbindung mit SiO-Funktion hin.

Nach Umkristallisation läßt sich der Fluoridkomplex **20** in einer Ausbeute von 24% in Form farbloser Einkristalle isolieren. Verbindung **20** kristallisiert mit einem halben Moläquivalent Hydratwasser. Die Diskussion der Einkristallröntgenstruktur erfolgt in *Kapitel 2.4.5*. Die Molekülstruktur von Verbindung **20** ist das erste Beispiel für einen Fluoridkomplex eines Diorganozinndichlorids, der im Festkörper beschrieben wird.

Bei -85°C sind in CD_2Cl_2 in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren von Verbindung **20** mit δ 0.06 und 0.11 ppm bzw. δ 1.68 und 2.33 ppm jeweils zwei Signale für die Methylgruppen am Silicium sichtbar. Diese Beobachtung zeigt die Inäquivalenz der Methylgruppen bei dieser Temperatur und weist auf ein Unterschreiten des Koaleszenzpunktes für den intermolekularen Fluoridaustausch hin.

Das ^{29}Si-NMR-Spektrum zeigt bei -85°C zwei Signale bei δ 9.3 und 10.4 ppm mit einem integralen Verhältnis von 24:76, was wiederum auf die Bildung eines zu Verbindung **20** analogen Hydroxidkomplexes hinweist. Die gleiche Erklärung ist für das ^{119}Sn-NMR-Spektrum bei dieser Temperatur möglich, das ebenfalls zwei Signale bei δ -80.3 (^{1}J(^{19}F-^{119}Sn) = 971 Hz) und -74.7 ppm mit einem integralen Verhältnis von 92:8 zeigt. Bei Raumtemperatur ist diese zweite Verbindung NMR-spektroskopisch nicht zu beobachten, was auf ein Gleichgewicht mit dem Fluoridkomplex **20** hindeutet, das bei Erniedrigung der Temperatur in die Richtung dieser Verbindung verschoben wird. Analoge Beobachtungen sind nicht bekannt. Es wurde bisher kein bidentater Zinnkomplex mit einem verbrückenden Hydroxidion beschrieben.

Gibt man dagegen zu einer Lösung des tetraphenylsubstituierten Achtrings **16** in Dichlormethan ein Moläquivalent $Et_4NF \cdot 2H_2O$, so findet keine Reaktion statt. Es kann daher angenommen werden, daß elektronenziehende Substituenten am Zinn wie bei Verbindung **15** essentiell für die Aktivierung der Ringöffnung und die damit verbundene Bildung einer oben beschriebenen Verbindung mit SiF-Funktion sind.

2.4.5 Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen von 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (15), Bis{dichlor[(dimethylfluorsilyl)methyl]stannyl}methan (17), 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxa-cyclooctan-bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (18) und 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan-Kalium-dibenzo-18-Krone-6-fluorid (20)

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **15** erhält man durch Kristallisation aus CH_2Cl_2/Hexan/Pentan (1:1:1) und von Verbindung **17** aus Benzol jeweils bei 5°C. Geeignete Einkristalle der Verbindungen **18** und **20** erhält man durch langsames Verdampfen des Dichlormethans aus einer Dichlormethan/Hexan-Lösung (1:1) der jeweiligen Verbindung bei Raumtemperatur. Verbindung **15** kristallisiert *monoklin* in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Verbindung **17** kristallisiert *orthorhombisch* in der Raumgruppe *Pbcn* mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Verbindung **18** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Verbindung **20** kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **15**, **17**, **18** und **20** sind in den Abbildungen 17, 19, 21 und

22a/b dargestellt. Abb. 20 zeigt die polymere Vernetzung von Verbindung **17** durch intermolekulare Si-F···Sn-Brücken. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **15**, **17**, **18** und **20** sowie Torsionswinkel für **15**, **18** und **20** sind in den Tabellen 4, 5, 6 und 7 zusammengefaßt.

Der achtgliedrige Ring **15** liegt im Kristall in einer dimeren Struktur zweier unterschiedlicher Konformationsisomere vor, die durch einen schwachen Sn(1')···Cl(3)-Kontakt von 3.684(1) Å miteinander verbunden sind.

Beide Zinnatome des auf der linken Seite abgebildeten Konformers (Abb. 17) besitzen eine [4+1]-Koordination mit einer stark verzerrten tetraedrischen Anordnung der gebundenen Kohlenstoff- und Chloratome und $\Delta(\Sigma\vartheta)$[163,221,222] = 17.8° für Sn(1) sowie $\Delta(\Sigma\vartheta)$ = 26.3° für Sn(2). Am Sn(1)-Atom liegt neben zwei Sn(1)-C(1)- und Sn(1)-C(7)-Bindungen von 2.111(3) und 2.108 Å sowie zwei Sn(1)-Cl(1)- und Sn(1)-Cl(2)-Bindungen von 2.3437(9) und 2.335(1) Å ein intramolekularer Sn(1)···O(1)-Kontakt von 3.559(2) Å vor. Am Sn(2)-Atom befindet sich neben zwei Sn(2)-C(1)- und Sn(2)-C(2)-Bindungen von 2.109(3) und 2.098(3) Å sowie zwei Sn(2)-Cl(3)- und Sn(2)-Cl(4)-Bindungen von 2.350(1) und 2.3471(9) Å ein intramolekularer Sn(2)···O(1)-Kontakt von 3.074 Å. Beide Sn···O-Wechselwirkungen liegen unter der Summe der van der Waals-Radien für Zinn und Sauerstoff.[219] Die Cl(2)-Sn(1)-O(1)- und Cl(3)-Sn(2)-O(1)-Winkel betragen 139.26(4) und 167.53(5)°, d. h. für den kürzeren Sn(2)···O(1)-Kontakt liegt eine geringere Abweichung vom idealen Wert von 180° vor. Die Abweichungen lassen sich mit der auftretenden Ringspannung aufgrund der Ausbildung von intramolekularen Vierringen erklären. Im Zusammenhang mit den Sn···O-Wechselwirkungen kann der Si(1)-O(1)-Si(2)-Winkel von 145.5(2)° gesehen werden. Dieser liegt am unteren Ende einer Reihe von Winkeln, die mit 144.7(2)-169.3(1)° für acht- und zwölfgliedrige *cyclo*-Metallasiloxane gefunden wurden, in denen keine intramolekularen Kontakte vorliegen.[193]

Das Sn(1')-Atom des auf der rechten Seite abgebildeten Konformers (Abb. 17) kann durch eine [4+2]-Koordination beschrieben werden. Neben zwei Sn(1')-C(1')- und Sn(1')-C(7')-Bindungen von 2.116(3) und 2.110(3) Å sowie zwei Sn(1')-Cl(1')- und Sn(1')-Cl(2')-Bindungen von 2.3470(9) und 2.341(1) Å liegt ein intramolekularer Sn(1')···O(1')-Kontakt von 3.061(2) Å sowie ein intermolekularer Sn(1')···Cl(3)-Kontakt von 3.684(1) Å vor. Der letzte Abstand ist kürzer als die

Summe der van der Waals-Radien von Zinn und Chlor.[219] Die Cl(1')-Sn(1')-Cl(3)- und Cl(2')-Sn(1')-O(1')-Winkel betragen 174.00(3) und 173.26(5)°. Die Abweichungen vom idealen Wert von 180° können mit der auftretenden Ringspannung erklärt werden. Das Sn(2')-Atom des auf der rechten Seite abgebildeten Konformers (Abb. 17) besitzt wieder eine [4+1]-Koordination mit einer stark verzerrten tetraedrischen Anordnung der gebundenen Kohlenstoff- und Chloratome und $\Delta(\Sigma\vartheta)$ = 19.7°. Neben zwei Sn(2')-C(1')- und Sn(2')-C(2')-Bindungen von 2.113(3) und 2.095(3) Å sowie zwei Sn(2')-Cl(3')- und Sn(2')-Cl(4')-Bindungen von 2.339(1) und 2.3465(9) Å liegt ein intramolekularer Sn(2')···O(1')-Kontakt von 3.184(2) Å vor. Der Cl(3')-Sn(2')-O(1')-Winkel beträgt 169.34(5)° und liegt damit näher am idealen Winkel von 180° als die oben beschriebenen Cl-Sn-O-Winkel des linken Konfomers. Der Si(1')-O(1')-Si(2')-Winkel ist mit 144.9(1)° geringfügig kleiner als der oben beschriebene Si(1)-O(1)-Si(2)-Winkel von 145.5(2)°.

Alle Siliciumatome besitzen eine nahezu ideal tetraedrische Koordination mit mittleren Winkeln von 109.4° für Si(1) und Si(2') sowie 109.5° für Si(2) und Si(1'). Alle Sn-C- und Sn-Cl-Bindungslängen entsprechen den Werten literaturbekannter Organozinn(IV)-halogenide.[220]

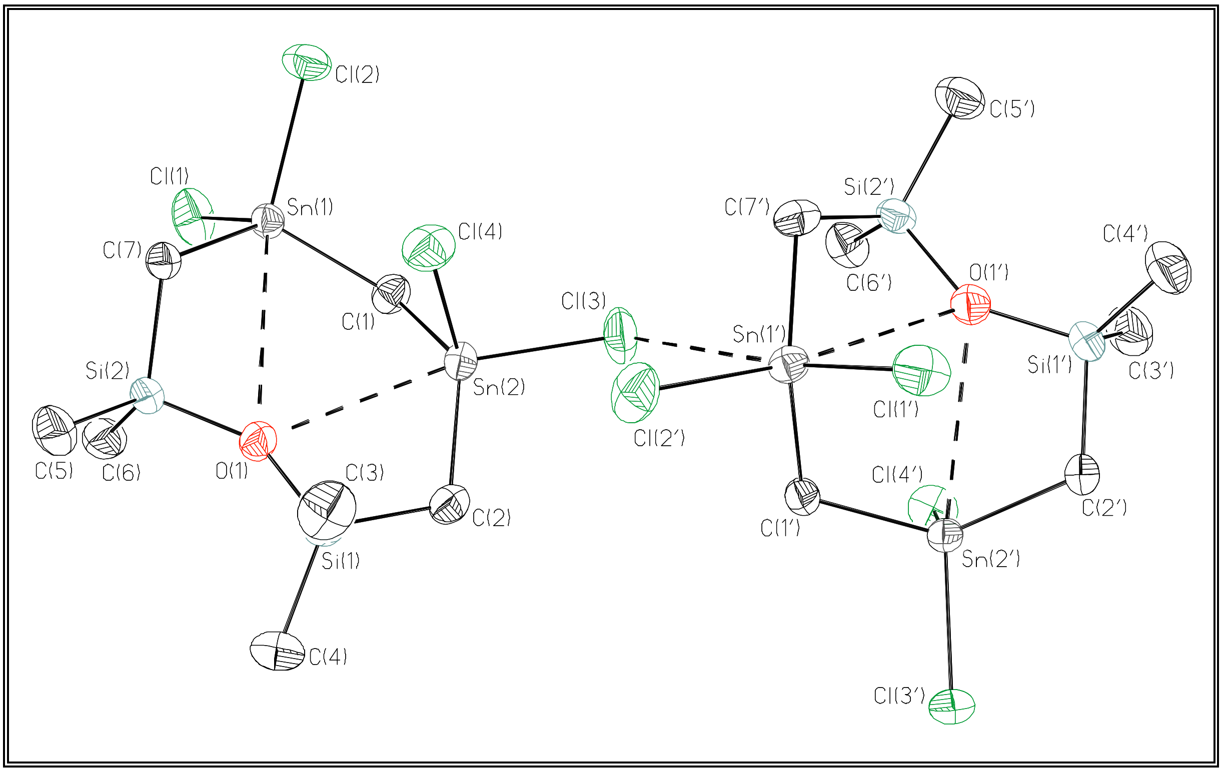


Abb. 17 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **15**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **15**.

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)-C(1)	2.111(3)	Sn(1')-C(1')	2.116(3)
Sn(1)-C(7)	2.108(3)	Sn(1')-C(7')	2.110(3)
Sn(1)-Cl(1)	2.3437(9)	Sn(1')-Cl(1')	2.3470(9)
Sn(1)-Cl(2)	2.335(1)	Sn(1')-Cl(2')	2.341(1)
Sn(1)-O(1)	3.559(2)	Sn(1')-O(1')	3.061(2)
		Sn(1')-Cl(3)	3.684(1)
Sn(2)-C(1)	2.109(3)	Sn(2')-C(1')	2.113(3)
Sn(2)-C(2)	2.098(3)	Sn(2')-C(2')	2.095(3)
Sn(2)-Cl(3)	2.350(1)	Sn(2')-Cl(3')	2.339(1)
Sn(2)-Cl(4)	2.3471(9)	Sn(2')-Cl(4')	2.3465(9)
Sn(2)-O(1)	3.074(2)	Sn(2')-O(1')	3.184(2)
Si(1)-O(1)	1.640(2)	Si(1')-O(1')	1.648(2)
Si(2)-O(1)	1.642(2)	Si(2')-O(1')	1.645(2)
Bindungswinkel [°]			
C(1)-Sn(1)-C(7)	125.0(1)	C(1')-Sn(1')-Cl(3)	75.89(9)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	103.7(1)	C(1')-Sn(1')-O(1')	83.2(1)
C(1)-Sn(1)-Cl(2)	107.6(1)	C(7')-Sn(1')-Cl(1')	104.5(1)
C(1)-Sn(1)-O(1)	73.7(1)	C(7')-Sn(1')-Cl(2')	112.4(1)
C(7)-Sn(1)-Cl(1)	107.33(9)	C(7')-Sn(1')-Cl(3)	70.0(1)
C(7)-Sn(1)-Cl(2)	109.25(9)	C(7')-Sn(1')-O(1')	61.3(1)
C(7)-Sn(1)-O(1)	51.75(9)	Cl(1')-Sn(1')-Cl(2')	101.19(4)
Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	101.35(4)	Cl(1')-Sn(1')-Cl(3)	174.00(3)
Cl(1)-Sn(1)-O(1)	118.20(5)	Cl(1')-Sn(1')-O(1')	78.94(5)
Cl(2)-Sn(1)-O(1)	139.26(4)	Cl(2')-Sn(1')-Cl(3)	83.43(3)
C(1)-Sn(2)-C(2)	131.0(1)	Cl(2')-Sn(1')-O(1')	173.26(5)
C(1)-Sn(2)-Cl(3)	104.0(1)	Cl(3)-Sn(1')-O(1')	96.01(4)
C(1)-Sn(2)-Cl(4)	99.44(9)	C(1')-Sn(2')-C(2')	126.5(1)
C(1)-Sn(2)-O(1)	85.6(1)	C(1')-Sn(2')-Cl(3')	105.55(9)

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **15** (**Fortsetzung**).

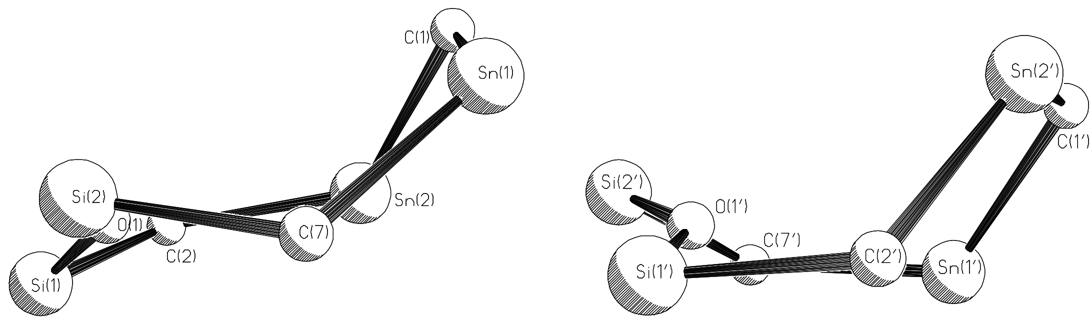
Bindungswinkel [°]			
C(2)-Sn(2)-Cl(3)	106.7(1)	C(1')-Sn(2')-Cl(4')	103.41(9)
C(2)-Sn(2)-Cl(4)	109.60(9)	C(1')-Sn(2')-O(1')	80.2(1)
C(2)-Sn(2)-O(1)	60.9(1)	C(2')-Sn(2')-Cl(3')	110.7(1)
Cl(3)-Sn(2)-Cl(4)	103.05(4)	C(2')-Sn(2')-Cl(4')	106.8(1)
Cl(3)-Sn(2)-O(1)	167.53(5)	C(2')-Sn(2')-O(1')	59.2(1)
Cl(4)-Sn(2)-O(1)	82.82(5)	Cl(3')-Sn(2')-Cl(4')	100.79(4)
C(2)-Si(1)-C(3)	109.3(2)	Cl(3')-Sn(2')-O(1')	169.34(5)
C(2)-Si(1)-C(4)	111.1(2)	Cl(4')-Sn(2')-O(1')	86.31(5)
C(2)-Si(1)-O(1)	103.4(1)	C(2')-Si(1')-C(3')	110.6(2)
C(3)-Si(1)-C(4)	112.1(2)	C(2')-Si(1')-C(4')	110.1(2)
C(3)-Si(1)-O(1)	110.3(2)	C(2')-Si(1')-O(1')	104.3(1)
C(4)-Si(1)-O(1)	110.3(2)	C(3')-Si(1')-C(4')	112.1(2)
C(5)-Si(2)-C(6)	110.9(2)	C(3')-Si(1')-O(1')	109.8(2)
C(5)-Si(2)-C(7)	109.9(2)	C(4')-Si(1')-O(1')	109.8(2)
C(5)-Si(2)-O(1)	110.8(2)	C(5')-Si(2')-C(6')	111.1(2)
C(6)-Si(2)-C(7)	110.3(2)	C(5')-Si(2')-C(7')	111.1(2)
C(6)-Si(2)-O(1)	109.1(2)	C(5')-Si(2')-O(1')	111.1(2)
C(7)-Si(2)-O(1)	105.8(1)	C(6')-Si(2')-C(7')	111.0(2)
Sn(1)-C(1)-Sn(2)	114.3(2)	C(6')-Si(2')-O(1')	108.7(2)
Sn(1)-O(1)-Sn(2)	64.10(4)	C(7')-Si(2')-O(1')	103.5(1)
Sn(1)-C(7)-Si(2)	114.0(2)	Sn(1')-C(1')-Sn(2')	116.6(1)
Sn(2)-C(2)-Si(1)	110.0(2)	Sn(1')-O(1')-Sn(2')	70.34(5)
Sn(1)-O(1)-Si(1)	144.8(1)	Sn(1')-C(7')-Si(2')	109.2(2)
Sn(1)-O(1)-Si(2)	68.61(8)	Sn(2')-C(2')-Si(1')	111.6(2)
Sn(2)-O(1)-Si(1)	80.90(9)	Sn(1')-O(1')-Si(1')	131.8(1)
Sn(2)-O(1)-Si(2)	132.5(1)	Sn(1')-O(1')-Si(2')	81.08(9)
Si(1)-O(1)-Si(2)	145.5(2)	Sn(2')-O(1')-Si(1')	78.29(9)
C(1')-Sn(1')-C(7')	126.4(1)	Sn(2')-O(1')-Si(2')	132.3(1)

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **15** (**Fortsetzung**).

Bindungswinkel [°]			
C(1')-Sn(1')-Cl(1')	106.49(9)	Si(1')-O(1')-Si(2')	144.9(1)
C(1')-Sn(1')-Cl(2')	103.12(9)		
Torsionswinkel [°]			
Sn(1)-C(1)-Sn(2)-C(2)	92.2(2)	Sn(1')-C(1')-Sn(2')-C(2')	10.5(2)
C(1)-Sn(2)-C(2)-Si(1)	-67.2 (2)	C(1')-Sn(2')-C(2')-Si(1')	-63.1(2)
Sn(2)-C(2)-Si(1)-O(1)	24.1(2)	Sn(2')-C(2')-Si(1')-O(1')	29.1(2)
C(2)-Si(1)-O(1)-Si(2)	177.3(3)	C(2')-Si(1')-O(1')-Si(2')	-172.0(3)
Si(1)-O(1)-Si(2)-C(7)	140.0(3)	Si(1')-O(1')-Si(2')-C(7')	-146.5(3)
O(1)-Si(2)-C(7)-Sn(1)	54.2(2)	O(1')-Si(2')-C(7')-Sn(1')	-24.2(2)
Si(2)-C(7)-Sn(1)-C(1)	-36.1(2)	Si(2')-C(7')-Sn(1')-C(1')	-41.1(2)
C(7)-Sn(1)-C(1)-Sn(2)	-34.4(2)	C(7')-Sn(1')-C(1')-Sn(2')	76.3(2)

Bei der Betrachtung der Achtringkonformationen der beiden Konformationsisomere von Verbindungen **15** (Abb. 18) fällt auf, daß zwei unterschiedliche Konformationen realisiert wurden. Um die Vielfalt der möglichen Konformationen qualitativ beschreiben zu können, führte PUFF 1994 ein Klassifizierungsschema für achtgliedrige *cyclo*-Germasiloxane ein.[194] Durch die acht Ringatome wird eine Ebene gelegt. Die Atome in dieser Ebene werden mit "0", die Atome ober- und unterhalb der Ebene mit "+" bzw. "-" gekennzeichnet.

Konformationsanalysen von organischen Molekülen wurden bereits in großer Anzahl durchgeführt. Die Faktoren, die die Konformationen von Molekülen mit Disiloxanfunktionen und weiteren Heteroatomen beeinflussen, sind bisher wenig untersucht. Grundsätzlich sollte die Konformation einer Ringverbindung von zwei entgegengesetzten Kräften bestimmt werden. Zum einen sollte das Bestreben der Ringatome, eine Tetraedergeometrie zu realisieren, zu gewellten Ringen führen. Zum anderen sollte die sterische Abstoßung der exocyclischen Gruppen zu planaren Ringen führen.



15 (linkes Konformer) | **15** (rechtes Konformer)

000++00- (F-Typ) | 00++00++ (G-Typ)

Abb. 18 Konformationen (SHELXTL-PLUS) der achtgliedrigen Ringe **15** und Klassifizierung der Achtringkonformationen nach PUFF.

Da der flexible SiOSi-Winkel gegenüber dem eher starren CSnCSnC-Fragment des Ringes eine untergeordnete Rolle einnimmt, sollten für die beiden Konformere der Verbindung **15** gewellte Konformationen vorliegen. Das linke Konformer liegt in einer Sesselkonformation vor und kann als "F-Typ" nach Puff klassifiziert werden, wohingegen das rechte Konformer in einer Wannenkonformation vorliegt und als "G-Typ" klassifiziert werden kann.

Bei dieser Klassifizierung muß die intramolekulare Wechselwirkung der Sauerstoffatome mit den Zinnzentren berücksichtigt werden. Achtringkonformationen mit nach innen zeigenden Siloxan-Sauerstoffatomen sind bisher nicht bekannt. Bei der bisherigen Analyse von *cyclo*-Metallasiloxankonformationen wurden keine Wechselwirkungen dieser Art beobachtet.[192,193] Durch die intramolekularen Wechselwirkungen wird die Struktur insgesamt starrer, und eine gewelltere Konformation wird eingenommen.

Die Zinnatome in der Molekülstruktur von Verbindung **17** sind äquivalent und besitzen eine [4+2]-Koordinationsgeometrie (Abb. 19). Neben zwei Sn(1)-C(1)- und Sn(1)-C(2)-Bindungen von 2.122(2) und 2.108(3) Å sowie zwei Sn(1)-Cl(1)- und Sn(1)-Cl(2)-Bindungen von 2.3428(9) und 2.3508(8) Å liegen zwei intermolekulare Sn(1)···F(1b)- und Sn(1)···F(1c)-Kontakte von 3.051(2) und 3.022(2) Å vor. Die letzten beiden Abstände sind kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von

Zinn (2.20 Å) und Fluor (1.50 Å).[219] Die Cl(1)-Sn(1)-F(1c)- und Cl(2)-Sn(1)-F(1b)-Winkel betragen 175.43(4) und 176.61° und zeigen keine signifikante Abweichung vom idealen Wert von 180°. Im Gegensatz hierzu beträgt der C(1)-Sn(1)-C(2)-Winkel 125.8(1)° und zeigt, daß eine [4+2]-Koordination und keine ideale Hexakoordination am Zinn vorliegt. Die Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie kann teilweise durch den größeren sterischen Anspruch der beiden Chloratome Cl(1) und Cl(2) gegenüber den Fluoratomen F(1b) und F(1c) erklärt werden. Die Siliciumatome besitzen eine nahezu ideal tetraedrische Koordination mit einem mittleren Winkel von 109.4°. Aufgrund der Sn···F-Wechselwirkungen ist die Si-F-Bindungslänge mit 1.625(2) Å signifikant länger als eine Standard-Si-F-Bindung von 1.57 Å.[219]

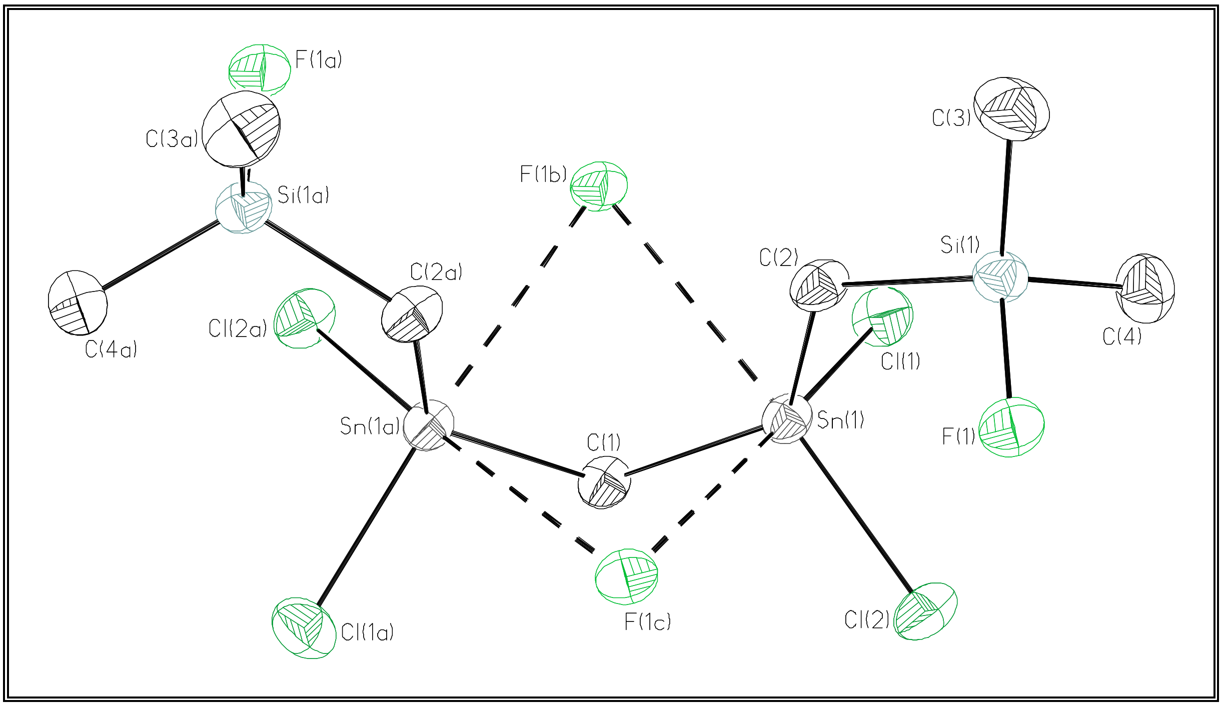


Abb. 19 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **17**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x+1, y, -z+1/2; b = x, -y, z+1/2; c = -x+1, -y, -z).

Durch die beiden intermolekularen Sn(1)···F(1b)- und Sn(1)···F(1c)-Brücken liegt Verbindung **17** im Festkörper in einer eindimensional polymeren Kettenstruktur vor (Abb 20). Vergleichbare Festkörperstrukturen sind für eine Vielzahl von Organozinnfluoriden bekannt.[238] Dagegen ist noch keine Molekülstruktur mit partiellem Austausch von Zinn gegen Silicium in diesem Strukturmotiv bekannt. Verbindung **17** zeigt die erste Molekülstruktur einer Verbindung mit Chlorsubstitution am Zinn und

Fluorsubstitution am Silicium. Von DENK wurde eine Struktur im Festkörper beschrieben, die sowohl am Zinn als auch am Silicium chlorsubstituiert ist.[225]

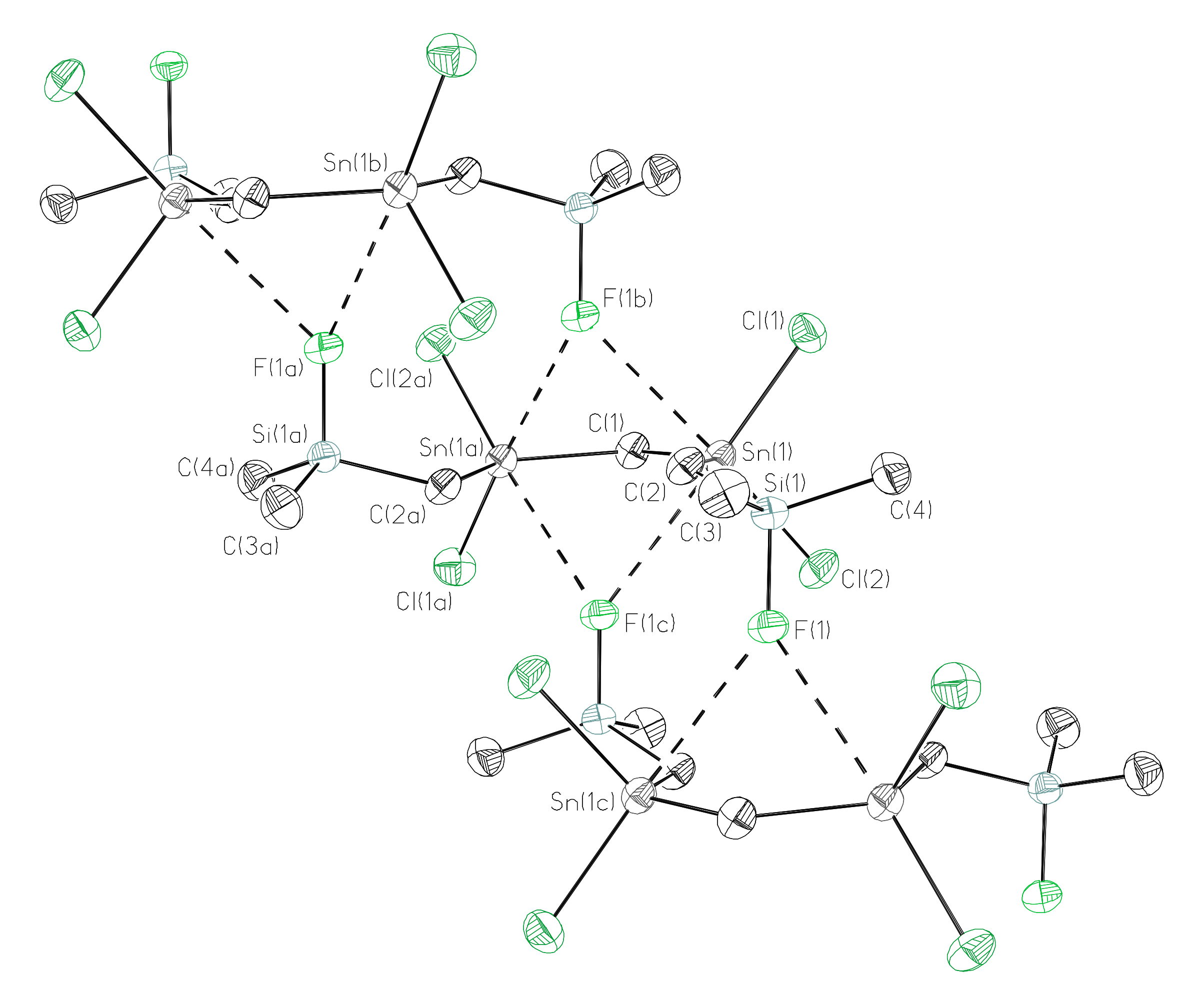


Abb. 20 Bildung einer eindimensionalen polymeren Kettenstruktur von **17** über intermolekulare Sn···F-Brücken.

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **17**.

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)-C(1)	2.122(2)	Sn(1)-F(1c)	3.022(2)
Sn(1)-C(2)	2.108(3)	Si(1)-C(2)	1.852(3)
Sn(1)-Cl(1)	2.3428(9)	Si(1)-C(3)	1.841(3)
Sn(1)-Cl(2)	2.3508(8)	Si(1)-C(4)	1.830(3)
Sn(1)-F(1b)	3.051(2)	Si(1)-F(1)	1.625(2)

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **17** (**Fortsetzung**).

Bindungswinkel [°]			
C(1)-Sn(1)-C(2)	125.8(1)	Cl(1)-Sn(1)-F(1c)	175.43(4)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	105.12(6)	Cl(2)-Sn(1)-F(1c)	79.58(4)
C(1)-Sn(1)-Cl(2)	107.31(6)	F(1b)-Sn(1)-F(1c)	97.72(4)
C(2)-Sn(1)-Cl(1)	105.72(8)	Sn(1)-C(1)-Sn(1a)	115.2(2)
C(2)-Sn(1)-Cl(2)	108.64(7)	Sn(1)-C(2)-Si(1)	120.9(1)
Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	101.71(3)	C(2)-Si(1)-C(3)	109.1(1)
C(1)-Sn(1)-F(1b)	69.70(6)	C(2)-Si(1)-C(4)	113.5(2)
C(2)-Sn(1)-F(1b)	72.59(8)	C(3)-Si(1)-C(4)	115.0(2)
Cl(1)-Sn(1)-F(1b)	80.82(3)	C(2)-Si(1)-F(1)	105.0(1)
Cl(2)-Sn(1)-F(1b)	176.61(3)	C(3)-Si(1)-F(1)	106.3(1)
C(1)-Sn(1)-F(1c)	70.34(6)	C(4)-Si(1)-F(1)	107.2(1)
C(2)-Sn(1)-F(1c)	77.83(8)		

Der Chloridkomplex **18** kristallisiert mit einem Moläquivalent CH_2Cl_2 und liegt im Kristallgitter in separaten $[CH_2[Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O{\cdot}Cl]^-$-Anionen und $[(Ph_3P)_2N]^+$-Kationen vor, die keine signifikanten Wechselwirkungen aufweisen. In der Molekülstruktur liegt eine Fehlordnung der Phenylgruppen des $[(Ph_3P)_2N]^+$-Kations vor. Beide Zinnatome besitzen eine [5+1]-Koordination bestehend aus einer verzerrt trigonal bipyramidalen Geometrie mit $\Delta(\Sigma\vartheta)$[163,221,222] = 66.1° für Sn(1) und $\Delta(\Sigma\vartheta)$ = 72.4° für Sn(2) sowie einer schwachen intramolekularen Sn···O-Wechselwirkung (Abb. 21). Die axialen Positionen der trigonalen Bipyramiden sind für Sn(1) mit Cl(2) und Cl(5) sowie für Sn(2) mit Cl(4) und Cl(5) besetzt. Die verbleibenden C(1), C(7) und Cl(1) für Sn(1) sowie C(1), C(2) und Cl(3) für Sn(2) definieren die äquatoriale Ebene. Die Auslenkung aus dieser Ebene beträgt für Sn(1) 0.255(2) Å in Richtung auf Cl(2) und für Sn(2) 0.181(2) Å in Richtung auf Cl(4). Die kürzesten Sn-Cl-Bindungslängen liegen für die äquatorialen, nicht verbrückenden Chloratome vor mit 2.352(1) Å für Sn(1)-Cl(1) und 2.358(1) Å für Sn(2)-Cl(3). Die Sn-Cl-Bindungslängen für die axialen, nicht verbrückenden Chloratome betragen 2.424(1) Å für Sn(1)-Cl(2) und 2.453(1) Å für Sn(2)-Cl(4). Die Sn(1)-Cl(5)-Sn(2)-Brücke ist asymmetrisch mit Sn-Cl-Bindungslängen von 2.891(1) Å für Sn(1)-Cl(5) und 2.781(1)

Å für Sn(2)-Cl(5). Eine ähnliche Asymmetrie wurde für den Chloridkomplex des zehngliedrigen Ringes **8** (*Kapitel 2.2.4*) beschrieben. Der Si(1)-O(1)-Si(2)-Winkel ist mit 147.2(2)° geringfügig größer als die für die beiden Konformere von Verbindung **15** beobachteten Si-O-Si-Winkel und steht im Zusammenhang mit den größeren Sn(1)···O(1)- und Sn(2)···O(1)-Kontakten von 3.449(2) und 3.280(2) Å, die aber noch innerhalb der Summe der van der Waals-Radien von Zinn und Sauerstoff liegen.[219] Beide Siliciumatome besitzen eine nahezu ideal tetraedrische Koordination mit mittleren Winkeln von 109.5° für Si(1) und Si(2).

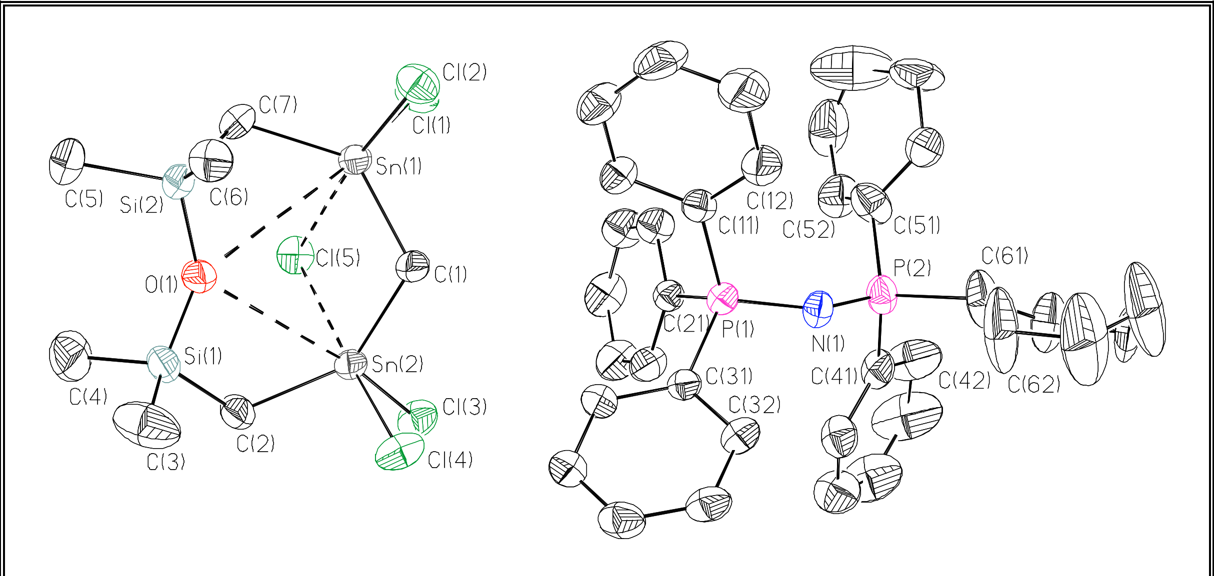


Abb. 21 Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **18**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **18**.

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)-C(1)	2.106(3)	Sn(2)-C(2)	2.113(4)
Sn(1)-C(7)	2.110(3)	Sn(2)-Cl(3)	2.358(1)
Sn(1)-Cl(1)	2.352(1)	Sn(2)-Cl(4)	2.453(1)
Sn(1)-Cl(2)	2.424(1)	Sn(2)-Cl(5)	2.781(1)
Sn(1)-Cl(5)	2.891(1)	Sn(2)-O(1)	3.280(2)
Sn(1)-O(1)	3.449(2)	Si(1)-O(1)	1.624(3)
Sn(2)-C(1)	2.111(4)	Si(2)-O(1)	1.652(2)

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **18** (**Fortsetzung**).

Bindungswinkel [°]			
C(1)-Sn(1)-C(7)	132.6(2)	Cl(3)-Sn(2)-O(1)	157.11(6)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	110.5(1)	Cl(4)-Sn(2)-Cl(5)	169.99(3)
C(1)-Sn(1)-Cl(2)	96.4(1)	Cl(4)-Sn(2)-O(1)	100.78(5)
C(1)-Sn(1)-Cl(5)	77.8(1)	Cl(5)-Sn(2)-O(1)	71.51(5)
C(1)-Sn(1)-O(1)	78.3(1)	C(2)-Si(1)-C(3)	109.7(2)
C(7)-Sn(1)-Cl(1)	112.7(1)	C(2)-Si(1)-C(4)	109.4(2)
C(7)-Sn(1)-Cl(2)	98.6(1)	C(2)-Si(1)-O(1)	108.1(2)
C(7)-Sn(1)-Cl(5)	85.6(1)	C(3)-Si(1)-C(4)	109.9(3)
C(7)-Sn(1)-O(1)	54.4(1)	C(3)-Si(1)-O(1)	108.4(2)
Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	94.72(4)	C(4)-Si(1)-O(1)	111.4(2)
Cl(1)-Sn(1)-Cl(5)	87.37(4)	C(5)-Si(2)-C(6)	110.4(2)
Cl(1)-Sn(1)-O(1)	151.71(5)	C(5)-Si(2)-C(7)	110.7(2)
Cl(2)-Sn(1)-Cl(5)	174.18(3)	C(5)-Si(2)-O(1)	109.9(2)
Cl(2)-Sn(1)-O(1)	111.36(5)	C(6)-Si(2)-C(7)	110.6(2)
Cl(5)-Sn(1)-O(1)	67.77(5)	C(6)-Si(2)-O(1)	109.0(2)
C(1)-Sn(2)-C(2)	140.4(1)	C(7)-Si(2)-O(1)	106.1(2)
C(1)-Sn(2)-Cl(3)	110.0(1)	Sn(1)-C(1)-Sn(2)	115.0(2)
C(1)-Sn(2)-Cl(4)	92.5(1)	Sn(1)-Cl(5)-Sn(2)	77.67(3)
C(1)-Sn(2)-Cl(5)	80.3(1)	Sn(1)-O(1)-Sn(2)	63.77(4)
C(1)-Sn(2)-O(1)	82.4(1)	Sn(1)-C(7)-Si(2)	112.7(2)
C(2)-Sn(2)-Cl(3)	107.4(1)	Sn(2)-C(2)-Si(1)	114.1(2)
C(2)-Sn(2)-Cl(4)	95.0(1)	Sn(1)-O(1)-Si(1)	138.5(1)
C(2)-Sn(2)-Cl(5)	86.4(1)	Sn(1)-O(1)-Si(2)	70.97(9)
C(2)-Sn(2)-O(1)	58.0(1)	Sn(2)-O(1)-Si(1)	77.16(9)
Cl(3)-Sn(2)-Cl(4)	97.92(4)	Sn(2)-O(1)-Si(2)	134.6(1)
Cl(3)-Sn(2)-Cl(5)	91.12(4)	Si(1)-O(1)-Si(2)	147.2(2)

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **18** (**Fortsetzung**).

Torsionswinkel [°]			
Sn(1)-C(1)-Sn(2)-C(2)	-43.8(4)	Si(1)-O(1)-Si(2)-C(7)	-131.7(3)
C(1)-Sn(2)-C(2)-Si(1)	-10.9(4)	O(1)-Si(2)-C(7)-Sn(1)	-47.3(2)
Sn(2)-C(2)-Si(1)-O(1)	19.2(3)	Si(2)-C(7)-Sn(1)-C(1)	21.4(3)
C(2)-Si(1)-O(1)-Si(2)	155.7(3)	C(7)-Sn(1)-C(1)-Sn(2)	44.7(3)

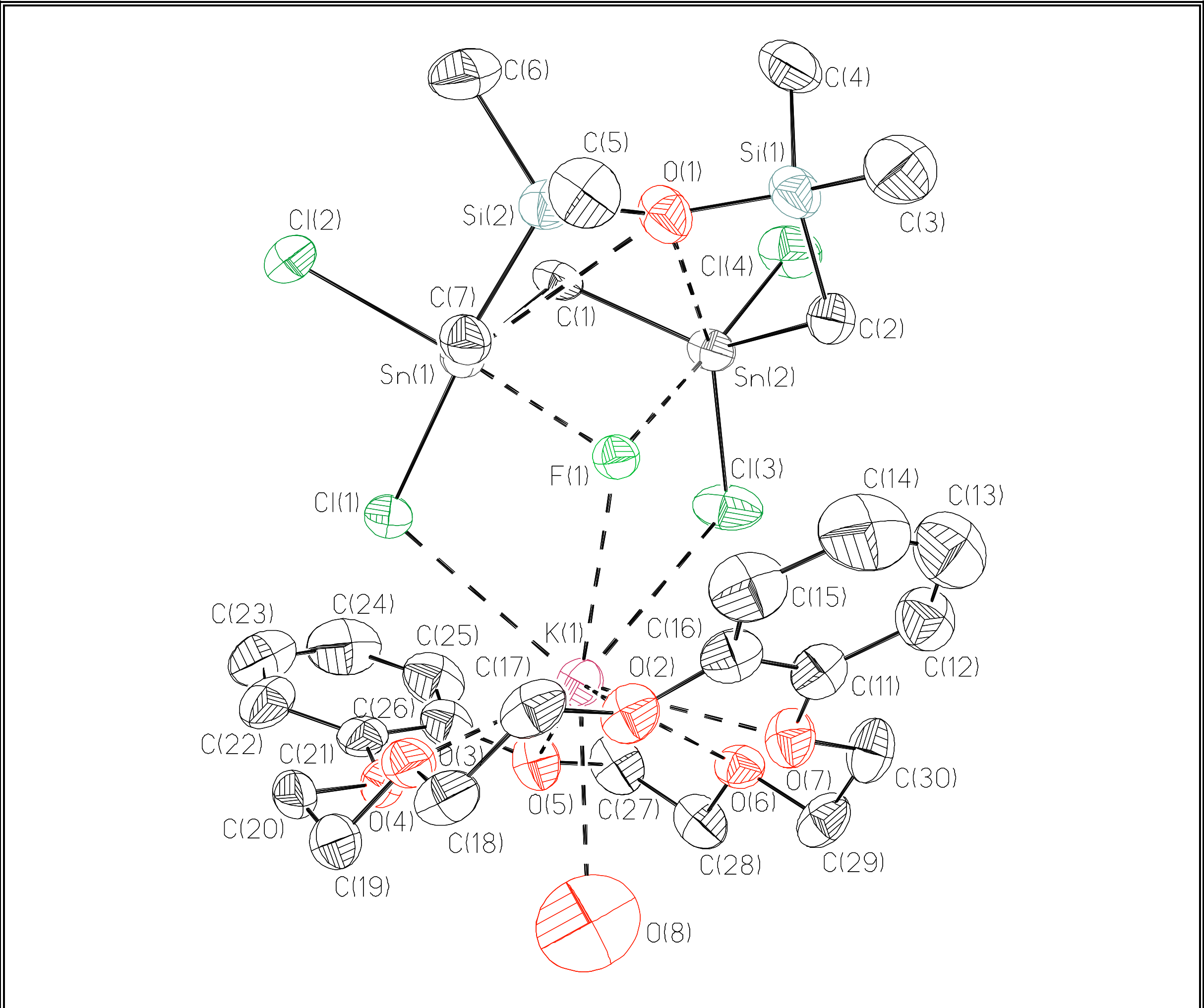


Abb. 22a Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **20**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der Fluoridkomplex **20** kristallisiert mit einem halben Moläquivalent H_2O und liegt im Kristallgitter in $[CH_2[Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O{\cdot}F]^-$-Anionen und $[K{\cdot}$Dibenzo-18-Krone-6$]^+$-Kationen vor, die über drei K(1)···Cl(1)-, K(1)···Cl(3)- und K(1)···F(1)-

Wechselwirkungen von 3.157(1), 3.444(2) bzw. 2.905(2) Å miteinander verbunden sind. Diese drei Abstände sind kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von Kalium (2.80 Å)[219] und Chlor (1.70 Å) bzw. Kalium und Fluor (1.50 Å). Das K(1)-Atom wird durch die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers mit K(1)···O-Abständen von 2.768(3)-2.943(3) Å koordiniert. Zusätzlich besteht eine Wechselwirkung des Kaliums mit dem Hydratwasser mit einem K(1)···O(8)-Abstand von 2.96(2) Å. Insgesamt liegt für K(1) eine Decakoordination vor (Abb. 22a).

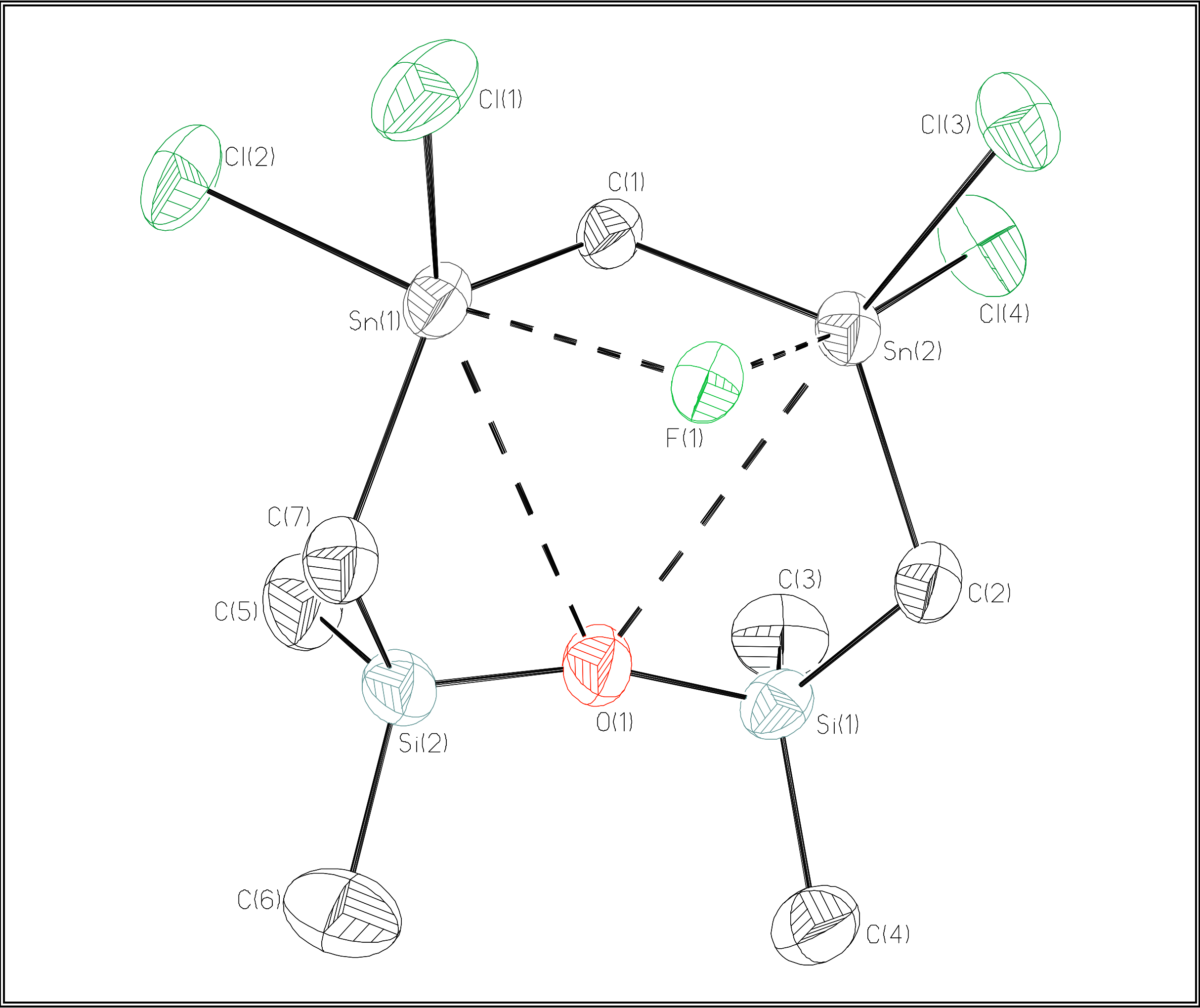


Abb. 22b Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) des $[CH_2[Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O{\cdot}F]^-$-Anions von **20**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Beide Zinnatome besitzen eine [5+1]-Koordination, bestehend aus einer verzerrt trigonal bipyramidalen Geometrie mit $\Delta(\Sigma\vartheta)$[163,221,222] = 70.0° für Sn(1) und $\Delta(\Sigma\vartheta)$ = 67.0° für Sn(2) sowie einer schwachen intramolekularen Sn···O-Wechselwirkung (Abb. 22b). Die axialen Positionen der trigonalen Bipyramiden sind für Sn(1) mit Cl(2) und F(1) sowie für Sn(2) mit Cl(4) und F(1) besetzt. Die verbleibenden C(1), C(7) und Cl(1) für Sn(1) sowie C(1), C(2) und Cl(3) für Sn(2) definieren die äquatoriale Ebene. Die Auslenkung aus dieser Ebene beträgt für Sn(1) 0.222(2) Å in Richtung auf Cl(2). Die kürzesten Sn-Cl-Bindungslängen liegen für die äquatorialen Chloratome vor mit 2.348(1) Å für Sn(1)-Cl(1) und 2.349(1) Å für Sn(2)-Cl(3). Die Sn-Cl-Bindungslängen für die axialen Chloratome betragen 2.462(1) Å für Sn(1)-Cl(2) und 2.450(1) Å für Sn(2)-Cl(4). Die Sn(1)-F(1)-Sn(2)-Brücke ist leicht asymmetrisch mit Sn-F-Bindungslängen von 2.225(2) Å für Sn(1)-F(1) und 2.271(2) Å für Sn(2)-F(1). Der Si(1)-O(1)-Si(2)-Winkel ist mit 159.5(2)° deutlich größer als die für die beiden Konformere von Verbindung **15** sowie für den Chloridkomplex **18** beobachteten Si-O-Si-Winkel und steht im Zusammenhang mit den größeren Sn(1)···O(1)- und Sn(2)···O(1)-Kontakten von 3.391(3) und 3.471(3) Å, die aber noch innerhalb der Summe der van der Waals-Radien von Zinn und Sauerstoff liegen.[219] Beide Siliciumatome besitzen eine nahezu ideal tetraedrische Koordination mit mittleren Winkeln von 109.5° für Si(1) und Si(2).

Tabelle 7 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **20**.

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)-C(1)	2.111(4)	Si(1)-O(1)	1.621(3)
Sn(1)-C(7)	2.115(4)	Si(2)-O(1)	1.621(3)
Sn(1)-Cl(1)	2.348(1)	K(1)-Cl(1)	3.157(1)
Sn(1)-Cl(2)	2.462(1)	K(1)-Cl(3)	3.444(2)
Sn(1)-F(1)	2.225(2)	K(1)-F(1)	2.905(2)
Sn(1)-O(1)	3.391(3)	K(1)-O(2)	2.768(3)
Sn(2)-C(1)	2.127(4)	K(1)-O(3)	2.897(3)
Sn(2)-C(2)	2.108(4)	K(1)-O(4)	2.943(3)
Sn(2)-Cl(3)	2.349(1)	K(1)-O(5)	2.829(3)
Sn(2)-Cl(4)	2.450(1)	K(1)-O(6)	2.874(3)
Sn(2)-F(1)	2.271(2)	K(1)-O(7)	2.826(3)
Sn(2)-O(1)	3.471(3)	K(1)-O(8)	2.96(2)

Tabelle 7 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **20** (**Fortsetzung**).

Bindungswinkel [°]			
C(1)-Sn(1)-C(7)	128.5(2)	Cl(3)-Sn(2)-O(1)	146.91(6)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	111.0(1)	Cl(4)-Sn(2)-F(1)	172.05(7)
C(1)-Sn(1)-Cl(2)	98.5(1)	Cl(4)-Sn(2)-O(1)	118.56(6)
C(1)-Sn(1)-F(1)	79.6(1)	F(1)-Sn(2)-O(1)	67.25(7)
C(1)-Sn(1)-O(1)	74.7(1)	C(2)-Si(1)-C(3)	111.1(2)
C(7)-Sn(1)-Cl(1)	117.3(1)	C(2)-Si(1)-C(4)	111.2(2)
C(7)-Sn(1)-Cl(2)	97.6(1)	C(2)-Si(1)-O(1)	105.9(2)
C(7)-Sn(1)-F(1)	88.3(1)	C(3)-Si(1)-C(4)	110.4(3)
C(7)-Sn(1)-O(1)	54.4(1)	C(3)-Si(1)-O(1)	110.9(2)
Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	90.67(4)	C(4)-Si(1)-O(1)	107.2(2)
Cl(1)-Sn(1)-F(1)	84.34(6)	C(5)-Si(2)-C(6)	110.5(2)
Cl(1)-Sn(1)-O(1)	151.82(6)	C(5)-Si(2)-C(7)	112.3(2)
Cl(2)-Sn(1)-F(1)	173.60(7)	C(5)-Si(2)-O(1)	109.1(2)
Cl(2)-Sn(1)-O(1)	116.30(6)	C(6)-Si(2)-C(7)	110.5(2)
F(1)-Sn(1)-O(1)	69.28(8)	C(6)-Si(2)-O(1)	109.5(2)
C(1)-Sn(2)-C(2)	124.9(2)	C(7)-Si(2)-O(1)	104.8(2)
C(1)-Sn(2)-Cl(3)	115.1(1)	Sn(1)-C(1)-Sn(2)	104.7(2)
C(1)-Sn(2)-Cl(4)	98.0(1)	Sn(1)-F(1)-Sn(2)	96.55(8)
C(1)-Sn(2)-F(1)	78.2(1)	Sn(1)-O(1)-Sn(2)	58.55(5)
C(1)-Sn(2)-O(1)	72.7(1)	Sn(1)-C(7)-Si(2)	110.8(2)
C(2)-Sn(2)-Cl(3)	116.2(1)	Sn(2)-C(2)-Si(1)	111.7(2)
C(2)-Sn(2)-Cl(4)	98.2(1)	Sn(1)-O(1)-Si(1)	128.5(2)
C(2)-Sn(2)-F(1)	89.7(1)	Sn(1)-O(1)-Si(2)	71.9(1)
C(2)-Sn(2)-O(1)	53.4(1)	Sn(2)-O(1)-Si(1)	70.0(1)
Cl(3)-Sn(2)-Cl(4)	92.98(5)	Sn(2)-O(1)-Si(2)	130.5(2)
Cl(3)-Sn(2)-F(1)	82.47(6)	Si(1)-O(1)-Si(2)	159.5(2)

Tabelle 7 Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **20** (**Fortsetzung**).

Torsionswinkel [°]			
Sn(1)-C(1)-Sn(2)-C(2)	-73.8(2)	Si(1)-O(1)-Si(2)-C(7)	-158.1(6)
C(1)-Sn(2)-C(2)-Si(1)	-12.3(3)	O(1)-Si(2)-C(7)-Sn(1)	-49.7(2)
Sn(2)-C(2)-Si(1)-O(1)	52.1(3)	Si(2)-C(7)-Sn(1)-C(1)	16.0(3)
C(2)-Si(1)-O(1)-Si(2)	155.3(6)	C(7)-Sn(1)-C(1)-Sn(2)	71.8(2)

2.5 Experimenteller Teil

2.5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Darstellung und Handhabung oxidations- und hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte in einer Inertgasatmosphäre. Als Schutzgas diente Argon, das in einer Gasreinigungsapparatur mit Molekularsieb 4Å getrocknet wurde. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet[239] und vor der Verwendung frisch destilliert.

2.5.2 Spektroskopische und analytische Untersuchungsmethoden

Die spektroskopischen und analytischen Untersuchungsmethoden wurden bereits in *Kapitel 1.8.2* beschrieben. Zusätzlich wurden einige in diesem Kapitel vorgestellte Substanzen mittels *$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektroskopie* charakterisiert, die an einem Spektrometer DRX 400 der Firma Bruker durchgeführt wurde. Als externer Standard zur Kalibrierung bei δ 0.00 wurde H_3PO_4 (85% in H_2O) verwendet.

Für die *Size-Exclusion-Chromatographie* wurden 100 g Sephadex LH20 der Firma Pharmacia Biotech in einer Säule von 1.5 m Länge und 1.7 cm Innendurchmesser verwendet (Füllhöhe der Säule ca. 1.0 m).

2.5.3 Synthese der neuen Verbindungen

Die im experimentellen Teil dieser Arbeit nicht näher beschriebenen Ausgangsstoffe $ClCH_2Me_2SiH$,[141,240-243] $[F(Ph_2)SnCH_2]_2CH_2$,[88-90,92,183] $ClCH_2Me_2Si$-O*i*-Pr,[244] $[F(Ph_2)SnCH_2]_2$,[88-90,92,183] $[F(Ph_2)Sn]_2CH_2$[88-90,92,183] und $[Ph(Cl_2)Sn]_2CH_2$[88-90,92,183] wurden nach in der Literatur beschriebenen Verfahren dargestellt. Alle weiteren im experimentellen Teil erwähnten Edukte waren kommerziell zu erwerben (Aldrich, Fluka, Gelest, Merck).

1,3-Bis{[(dimethylsilyl)methyl]diphenylstannyl}propan (1)

Zu einer Suspension von 1,3-Bis(diphenylfluorstannyl)propan (11.26 g, 18.0 mmol) in 70 ml THF wird bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von (Dimethylsilyl)-methylmagnesiumchlorid (36.0 mmol) in 70 ml THF, hergestellt aus (Chlormethyl)-dimethylsilan und Magnesium, getropft und die Reaktionsmischung 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand viermal mit je 100 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 12.95 g (17.6 mmol, 98%) 1,3-Bis{[(dimethylsilyl)-methyl]diphenylstannyl}propan (**1**) als farbloses Öl.

^{1}H NMR (C_6D_6, 400.13 MHz): δ 0.14 (d, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 120, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 6, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 4, C*H₃*), 0.21 (d, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 120, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 68/71, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 4, SiCH_2Sn), 1.51 (t, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 112, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 52, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 8, CH_2CH_2Sn), 2.17 (quint, 2H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 117, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 65/68, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 8, CH_2CH_2Sn), 4.48 (m, 2H, $^{1}J(^{29}Si-^{1}H)$ 183, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 4, SiH), 7.30 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.61 (dd, 8H, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 46, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 8, $^{4}J(^{1}H-^{1}H)$ 2, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** (C_6D_6, 100.63 MHz): δ -8.49 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 231/243, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 48, Si*C*H₂Sn), -0.94 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 51, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 17, *C*H₃), 17.03 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 353/370, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 65, CH_2CH_2Sn), 24.74 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 21, CH_2CH_2Sn), 128.65 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 46, C_m), 128.86 (s, $^{4}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 10, C_p), 137.00 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 35, C_o), 140.52 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 442/462, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (C_6D_6, 79.49 MHz): δ -13.1 (s, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 51, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 49, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 26). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (C_6D_6, 149.21 MHz): δ -64.0 (s, $^{1}J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 462, $^{1}J(CH_2{}^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 370, $^{1}J(Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 244, $^{2}J(^{29}Si-^{119}Sn)$ 26, $^{4}J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 49). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{33}H_{44}Sn_2Si_2$ (734.30): C 53.97, H 6.04, gef.: C 54.10, H 6.25%.

1,3-Bis{[(dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methyl]diphenylstannyl}propan (2)

Zu einer Suspension von 1,3-Bis(diphenylfluorstannyl)propan (8.83 g, 14.1 mmol) in 50 ml THF wird bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von (Dimethyl-*iso*-propyl-silyl)methylmagnesiumchlorid (28.2 mmol) in 70 ml THF, hergestellt aus (Chlormethyl)dimethyl-*iso*-propoxysilan und Magnesium, getropft und die Reaktionsmischung 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand viermal mit je 100 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 11.48 g (13.5 mmol, 96%) 1,3-Bis{[(dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methyl]diphenylstannyl}propan (**2**) als farbloses Öl.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.12 (s, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 120, SiCH_3), 0.36 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 118, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 73, SiCH_2Sn), 1.17 (d, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 127, $^3J(^1H-^1H)$ 6, CH(CH_3)$_2$), 1.53 (t, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 135, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 54, $^3J(^1H-^1H)$ 8, CH_2CH_2Sn), 2.08 (m, 2H, $^3J(^1H-^1H)$ 8, CH_2CH_2Sn), 4.03 (sept, 2H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 129, $^3J(^1H-^1H)$ 6, $CH(CH_3)_2$), 7.40 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.57 (m, 8H, $^3J(^{117/119}Sn-^1H)$ 45, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -4.84 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 227/239, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 58, SiCH_2Sn), 1.18 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 58, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 10, SiCH_3), 17.26 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 360/375, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 68, CH_2CH_2Sn), 24.32 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 20, CH_2CH_2Sn), 25.77 (s, $^3J(^{29}Si-^{13}C)$ 21, CH(CH_3)$_2$), 64.66 (s, OCH), 128.05 (s, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 46, C_m), 128.28 (s, $^4J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 10, C_p), 136.67 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 36, C_o), 140.77 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 439/458, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ 14.9 (s, $^1J(^{13}CH_2/^{13}CH_3-^{29}Si)$ 58, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 19). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -65.4 (s, $^1J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 459, $^1J(CH_2{}^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 376, $^1J(Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 239, $^3J(^{13}C_m-^{119}Sn)$ 47, $^4J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 71). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{39}H_{56}O_2Sn_2Si_2$ (850.46): C 55.08, H 6.64, gef.: C 54.10, H 7.00%.

1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan (3) und 1,1,5,5,11,11,15,15-Octachlor-7,7,9,9,17,17,19,19-octamethyl-8,18-dioxa-7,9,17,19-tetrasila-1,5,11,15-tetrastannacycloeicosan (4) (*Methode A*)

Methode A: Zu einer Lösung von 1,3-Bis{[(dimethylsilyl)methyl]diphenylstannyl}-propan (**1**) (5.00 g, 6.81 mmol) in 40 ml Aceton wird bei 0°C innerhalb von 1 h eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid (7.39 g, 27.24 mmol) in 40 ml Aceton getropft.

Man rührt 16 h bei Raumtemperatur und filtriert vom ausgefallenen Phenylquecksilberchlorid ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 30 ml Dichlormethan digeriert. Man filtriert erneut und läßt über Nacht bei 5°C auskristallisieren. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 0.54 g (0.46 mmol, 14%) 1,1,5,5,11,11,15,15-Octachlor-7,7,9,9,17,17,19,19-octamethyl-8,18-dioxa-7,9,17,19-tetrasila-1,5,11,15-tetrastannacycloeicosan (**4**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 181-184°C. Nach der Filtration von Verbindung **4** wird vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 50 ml *n*-Hexan aufgenommen. Man erhitzt kurzzeitig zum Rückfluß und filtriert heiß. Diese Prozedur wird mit dem Filterrückstand mit weiteren 50 ml *n*-Hexan wiederholt, und die gesammelten Filtrate werden zur Kristallisation über Nacht auf 5°C gekühlt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 0.59 g (1.01 mmol, 15%) 1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan (**3**) als kristallinen, farblosen Feststoff mit Schmp. 96-98°C. Nach der Filtration von Verbindung **3** wird vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 10 ml Dichlormethan aufgenommen. Durch *Size-Exclusion*-Chromatographie lassen sich weitere 0.77 g (1.13 mmol, 17 %) 1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan (**3**) abtrennen.

Methode B: Zu einer Lösung von 1,3-Bis{[(dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methyl]diphenylstannyl}propan (**2**) (7.47 g, 8.78 mmol) in 60 ml Aceton wird bei 0°C innerhalb von 1 h eine Lösung von Quecksilber(**II**)-chlorid (9.54 g, 35.13 mmol) in 60 ml Aceton getropft. Man rührt 14 h bei Raumtemperatur und filtriert vom ausgefallenen Phenylquecksilberchlorid ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 100 ml *n*-Hexan digeriert. Man erhitzt kurzzeitig zum Rückfluß und filtriert heiß. Diese Prozedur wird mit dem Filterrückstand mit weiteren 100 ml *n*-Hexan wiederholt, und die gesammelten Filtrate werden zur Kristallisation über Nacht auf -25°C gekühlt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 2.10 g (3.61 mmol, 41%) 1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan (**3**) als kristallinen, farblosen Feststoff mit Schmp. 97-98°C.

Spektroskopische Daten von **3**: **^{1}H NMR** (C_6D_6, 400.13 MHz): δ 0.31 (s, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 119, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, C*H$_3$*), 1.06 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 125, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 101/106, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 6, SiC*H$_2$*Sn), 1.97 (t, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 134, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 67, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 7, CH$_2$C*H$_2$*Sn), 2.49 (quint, 2H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 133, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 160/168, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 7, C*H$_2$*CH$_2$Sn). **^{13}C{^{1}H} NMR** (C_6D_6, 100.63 MHz): δ 2.98 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 60, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 26, *C*H$_3$), 14.62 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 261/273, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 54, Si*C*H$_2$Sn), 20.51 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 29, *C*H$_2$CH$_2$Sn), 31.14 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 482/504, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 53, CH$_2$*C*H$_2$Sn). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (C_6D_6, 79.49 MHz): δ 12.2 (s, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 55, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 60, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 36). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (C_6D_6, 149.21 MHz): δ 117.8 (s, $^{1}J(CH_2{}^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 499, $^{1}J(Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 278). **^{119}Sn{^{1}H} MAS NMR**: δ 98, 158. **Elementaranalyse**: ber. für $C_9H_{22}Cl_4OSn_2Si_2$ (581.68): C 18.58, H 3.81, Cl 24.38, gef.: C 18.95, H 3.90, Cl 24.04%. **Mol.gew.bestimmung**: ber. für $C_9H_{22}Cl_4OSn_2Si_2$: M = 582 g·mol^{-1}, gef. (C_6H_6, 13 mg, 349 K): M = 673 g·mol^{-1}.

Spektrokopische Daten von **4**: **^{1}H NMR** (Aceton-D$_6$, 400.13 MHz): δ 0.31 (s, 24H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 119, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, C*H$_3$*), 1.15 (s, 8H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 124, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 100/104, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 6, SiC*H$_2$*Sn), 2.03 (t, 8H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 137, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 67, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 8, CH$_2$C*H$_2$*Sn), 2.35 (quint, 4H, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 90/95, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 8, C*H$_2$*CH$_2$Sn). **^{13}C{^{1}H} NMR** (Aceton-D$_6$, 100.63 MHz): δ 3.27 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 60, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 20, *C*H$_3$), 16.71 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 343/360, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 55, Si*C*H$_2$Sn), 22.01 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 35, *C*H$_2$CH$_2$Sn), 33.36 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 527/551, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 120/125, CH$_2$*C*H$_2$Sn). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (Aceton-D$_6$, 79.49 MHz): δ 9.4 (s, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 56, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 60, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 32). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (Aceton-D$_6$, 149.21 MHz): δ 43.9 (s, $^{2}J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 328). **^{119}Sn{^{1}H} MAS NMR**: δ 58, 119. **Elementaranalyse**: ber. für $C_{18}H_{44}Cl_8O_2Sn_4Si_4$ (1163.35): C 18.58, H 3.81, gef.: C 18.69, H 3.95%. **Mol.gew.bestimmung**: ber. für $C_{18}H_{44}Cl_8O_2Sn_4Si_4$: M = 1163 g·mol^{-1}, gef. (Aceton, 20 mg, 325 K): M = 1205 g·mol^{-1}.

poly-[$Si(Me_2)CH_2Sn(Cl_2)(CH_2)_3Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)O$] (5)

Eine Lösung von 1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan (**3**) (0.15 g, 0.26 mmol) und einer katalytischen Menge *para*-Toluolsulfonsäure in 5 ml Aceton wird 40 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 0.15 g (100%) *poly*-[$Si(Me_2)CH_2Sn(Cl_2)(CH_2)_3$-$Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)O$] (**5**) als farblosen, wachsartigen Feststoff mit einem Schmelzbereich 93-105°C.
In einer analogen Reaktion kann das Polymer **5** auch ausgehend von 1,1,5,5,-11,11,15,15-Octachlor-7,7,9,9,17,17,19,19-octamethyl-8,18-dioxa-7,9,17,19-tetrasila-1,5,11,15-tetrastannacycloeicosan (**4**) dargestellt werden.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.29 (s, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 119, CH_3), 1.01 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 118, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 88/92, SiCH_2Sn), 1.89 (t, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 150, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 50/53, $^3J(^1H-^1H)$ 8, CH_2CH_2Sn), 2.31 (quint, 2H, $^3J(^{117/119}Sn-^1H)$ 88/92, $^3J(^1H-^1H)$ 8, CH_2CH_2Sn). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (Aceton-D_6, 100.63 MHz): δ 3.27 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 61, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 15, CH_3), 16.63 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 346/362, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 54, SiCH_2Sn), 21.87 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 38, CH_2CH_2Sn), 32.96 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 530/555, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 124/129, CH_2CH_2Sn). **$^{29}Si\{^1H\}$ NMR** (Aceton-D_6 79.49 MHz): δ 7.7 (s, $^1J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 54, $^1J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 61, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 20). **$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR** (Aceton-D_6, 149.21 MHz): δ 42.1 (s, $^2J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 346). **Elementaranalyse**: ber. für $C_9H_{22}Cl_4OSn_2Si_2$ (581.68, monomere Einheit): C 18.58, H 3.81, gef.: C 18.92, H 3.75%.

poly-[$Si(Me_2)CH_2Sn(Ph_2)(CH_2)_3Sn(Ph_2)CH_2Si(Me_2)O$] (6)

Zu einer Lösung von *poly*-[$Si(Me_2)CH_2Sn(Cl_2)(CH_2)_3Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)O$] (**5**) (300 mg) in 20 ml THF wird bei 0°C innerhalb von 10 min eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid (2.07 mmol) in 5 ml Diethylether, hergestellt aus Brombenzol und Magnesium, getropft und die Reaktionsmischung 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand viermal mit je

20 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen erhält man 380 mg (99%) *poly*-[Si(Me$_2$)CH$_2$Sn(Ph$_2$)(CH$_2$)$_3$Sn(Ph$_2$)CH$_2$-Si(Me$_2$)O] (**6**) als farbloses Öl.

^{29}Si{^{1}H} NMR (CDCl$_3$ 79.49 MHz): δ 8.0 (s, ^2J($^{117/119}$Sn-^{29}Si) 11). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 149.21 MHz): δ -67.2.

(3-Chlorpropyl)di-*iso*-propoxymethylsilan (7)

Zu einer mechanisch gerührten Lösung von (3-Chlorpropyl)dichlormethylsilan (23.99 g, 19.93 ml, 125 mmol) in 500 ml Diethylether tropft man bei -50°C innerhalb von 4 h eine Mischung von Isopropanol (15.05 g, 19.17 ml, 250 mmol) und Triethylamin (25.35 g, 34.91 ml, 250 mmol) und läßt innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur aufwärmen. Man rührt weitere 40 h und filtriert inert vom Niederschlag ab. Der Filterrückstand wird zweimal mit je 500 ml Diethylether extrahiert und das Lösungsmittel der vereinigten etherischen Phasen im Vakuum abdestilliert. Durch fraktionierende Destillation bei $4 \cdot 10^{-3}$ Torr erhält man im Siedebereich von 37-41°C 27.93 g (117 mmol, 93%) (3-Chlorpropyl)di-*iso*-propoxymethylsilan (**7**) als farblose Flüssigkeit mit einer Reinheit > 97%. Die andere Verbindung mit einem Anteil < 3% (^{29}Si{^{1}H} NMR (CDCl$_3$): δ -7.8) konnte bisher nicht identifiziert werden.

^{1}H NMR (CDCl$_3$, 400.13 MHz): δ 0.06 (s, 3H, ^1J(^{13}C-^{1}H) 118, ^2J(^{29}Si-^{1}H) 7, SiC*H$_3$*), 0.62 (m, 2H, ^1J(^{13}C-^{1}H) 118, SiC*H$_2$*), 1.12 (2d, 12H, ^1J(^{13}C-^{1}H) 125, ^3J(^{1}H-^{1}H) 6, CH(C*H$_3$*)$_2$), 1.77 (m, 2H, ^1J(^{13}C-^{1}H) 129, CH$_2$C*H$_2$*CH$_2$), 3.45 (t, 2H, ^1J(^{13}C-^{1}H) 150, C*H$_2$*Cl), 4.07 (sept, 2H, ^1J(^{13}C-^{1}H) 140, ^3J(^{1}H-^{1}H) 6, C*H*). **^{13}C{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 100.63 MHz): δ -3.96 (s, ^1J(^{29}Si-^{13}C) 71, Si*C*H$_3$), 12.56 (s, ^1J(^{29}Si-^{13}C) 74, Si*C*H$_2$), 25.60 (s, CH(*C*H$_3$)$_2$), 26.77 (s, CH$_2$*C*H$_2$CH$_2$), 47.56 (s, *C*H$_2$Cl), 64.68 (s, *C*H). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 79.49 MHz): δ -9.7 (s, ^1J(^{13}CH$_2$/^{13}CH$_3$-^{29}Si) 73). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{10}H_{23}ClO_2Si$ (238.83): C 50.29, H 9.71, gef.: C 50.10, H 10.10%.

Titrationsreihe von *cyclo*-$CH_2[CH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (3) mit $[(Ph_3P)_2N]^+Cl^-$

1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan (**3**) (85.32 mg, 0.147 mmol) wird in 2 ml Chloroform gelöst und die Probe nach sukzessiver Zugabe von Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (n·84,18 mg, n·0.147 mmol) $^{119}Sn\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR ($CHCl_3/D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ 121.4 (n = 0.00), 82.5 (n = 0.20), 46.0 (n = 0.40), 11.2 (n = 0.60), -21.9 (n = 0.80), -53.2 (n = 1.00), -53.9 (n = 1.20), -54.1 (n = 1.40), -54.3 (n = 1.60).

Titrationsreihe von *cyclo*-$CH_2[CH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2$-$Sn(Cl_2)CH_2]_2CH_2$ (4) mit $[(Ph_3P)_2N]^+Cl^-$

1,1,5,5,11,11,15,15-Octachlor-7,7,9,9,17,17,19,19-octamethyl-8,18-dioxa-7,9,17,19-tetrasila-1,5,11,15-tetrastannacycloeicosan (**4**) (78.65 mg, 0.068 mmol) wird in 2 ml Aceton gelöst und die Probe nach sukzessiver Zugabe von Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (n·38.81 mg, n·0.068 mmol) $^{119}Sn\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR (Aceton/$D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ 35.7 (n = 0.00), 22.6 (n = 0.20), 14.9 (n = 0.40), 4.0 (n = 0.60), -3.9 (n = 0.80), -14.6 (n = 1.00), -24.4 (n = 1.20), -35.4 (n = 1.40), -49.5 (n = 1.60), -57.8 (n = 1.80), -67.1 (n = 2.00), -74.2 (n = 2.20), -79.1 (n = 2.40), -84.7 (n = 2.60), -90.0 (n = 2.80), -92.0 (n = 3.00), -96.3 (n = 3.20), -99.7 (n = 3.40), -103.1 (n = 3.60), -105.7 (n = 3.80), -109.3 (n = 4.00), -111.2 (n = 4.20), -113.8 (n = 4.40), -115.5 (n = 4.60), -118.5 (n = 4.80), -120.5 (n = 5.00), -121.8 (n = 5.20), -123.1 (n = 5.40), -125.0 (n = 5.60), -126.3 (n = 5.80), -127.4 (n = 6.00), -128.4 (n = 6.20), -129.3 (n = 6.40), -130.2 (n = 6.60), -130.9 (n = 6.80), -131.9 (n = 7.00), -132.4 (n = 7.20), -133.4 (n = 7.40), -134.2 (n = 7.60), -134.8 (n = 7.80),

-135.6 (n = 8.00), -136.3 (n = 8.20), -136.9 (n = 8.40), -137.4 (n = 8.60), -138.0 (n = 8.80), -138.1 (n = 9.00), -138.1 (n = 9.20).

1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan-bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (8)

Eine Lösung von 1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan (**3**) (200 mg, 0.34 mmol) und Bis(triphenylphosphoranyliden)-ammoniumchlorid (197 mg, 0.34 mmol) in 10 ml Dichlormethan wird 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 397 mg (0.34 mmol, 100%) 1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-1,5-distanna-7,9-disila-8-oxacyclodecan-bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (**8**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 176-178°C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.24 (s, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 118, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, CH_3), 1.19 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 128, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 125/130, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 6, SiCH_2Sn), 2.01 (t, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 120, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 77/81, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 6, CH_2CH_2Sn), 2.49 (quint, 2H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 130, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 200/209, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 6, C$H_2$$CH_2$Sn), 7.40-7.67 (m, 30H, PhP). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 3.26 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 61, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 35, $\mathit{C}H_3$), 20.84 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 38, $\mathit{C}H_2CH_2$Sn), 23.77 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 407/426, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 59, Si$\mathit{C}H_2$Sn), 38.12 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 635/669, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 39, $CH_2\mathit{C}H_2$Sn), 126.78-133.82 (4 Signale mit ^{31}P-Kopplungen, PhP). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ 9.2 (s, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 65, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 60, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 44). **^{31}P{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 161.98 MHz): δ 21.8 (s, $^{1}J(^{13}C_{i\text{-}Ph}-^{31}P)$ 108). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz) δ -55.7 (s, $^{1}J(CH_2{}^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 671, $^{1}J(Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 425, $^{2}J(^{29}Si-^{119}Sn)$ 43). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{45}H_{52}Cl_5OP_2NSn_2Si_2$ (1155.72): C 46.77, H 4.53, N 1.21, Cl 15.34, gef.: C 47.35, H 4.70, N 1.20, Cl 14.85%.

Titrationsreihe von *cyclo*-$CH_2[CH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (3) mit $[Et_4N]^+F^-$

1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan (**3**) (47.13 mg, 0.081 mmol) wird in 0.4 ml CD_2Cl_2 gelöst und die Probe vor und nach Zugabe von Tetraethylammoniumfluorid-Dihydrat (15.01 mg, 0.081 mmol) $^{19}F\{^1H\}$-, $^{29}Si\{^1H\}$- und $^{119}Sn\{1H\}$-NMR-spektroskopisch untersucht.

Ohne $[Et_4N]^+F^-$: **$^{29}Si\{^1H\}$ NMR** (CD_2Cl_2, 79.49 MHz, 295 K): δ 12.5 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 36). **$^{29}Si\{^1H\}$ NMR** (CD_2Cl_2, 79.49 MHz, 188 K): δ 14.1 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 39). **$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR** (CD_2Cl_2, 149.21 MHz, 295 K): δ 120.9 (s). **$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR** (CD_2Cl_2, 149.21 MHz, 188 K): δ 119.8 (s).

Mit 1 Moläqu. $[Et_4N]^+F^-$: **$^{19}F\{^1H\}$ NMR** (CD_2Cl_2, 282.40 MHz, 183 K): δ -150 (s, I = 10%), -88 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{19}F)$ 1610, I = 90%). **$^{29}Si\{^1H\}$ NMR** (CD_2Cl_2, 79.49 MHz, 295 K): δ 5.5 (s, I = 5%), 7.1 (s, I = 91%), 32.3 (d, $^1J(^{19}F-^{29}Si)$ 277, I = 4%). **$^{29}Si\{^1H\}$ NMR** (CD_2Cl_2, 79.49 MHz, 188 K): δ 8.2 (s, I = 38%), 33.2 (d, $^1J(^{19}F-^{29}Si)$ 278, I = 62%). **$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR** (CD_2Cl_2, 149.21 MHz, 295 K): δ -116.5 (s, I = 10%), -101.8 (d, $^1J(^{19}F-^{119}Sn)$ 1574, I = 90%). **$^{119}Sn\{^1H\}$ NMR** (CD_2Cl_2, 149.21 MHz, 183 K): δ -116.0 (s, I = 10%), -93.6 (d, $^1J(^{19}F-^{119}Sn)$ 1662, I = 90%).

1,2-Bis{[(dimethylsilyl)methyl]diphenylstannyl}ethan (10)

Zu einer Suspension von 1,2-Bis(diphenylfluorstannyl)ethan (11.63 g, 19.0 mmol) in 80 ml THF wird bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von (Dimethylsilyl)-methylmagnesiumchlorid (38.0 mmol) in 80 ml THF, hergestellt aus (Chlormethyl)-dimethylsilan und Magnesium, getropft und die Reaktionsmischung 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand viermal mit je 100 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 13.41 g (18.6 mmol, 98%) 1,2-Bis{[(dimethylsilyl)-methyl]diphenylstannyl}ethan (**10**) als farbloses Öl.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.02 (d, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 120, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 4, CH_3), 0.22 (d, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 119, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 68/71, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 4, $SiCH_2Sn$), 1.62 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 130, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 33, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 58/61, CCH_2Sn), 4.15 (m, 2H, $^{1}J(^{29}Si-^{1}H)$ 182, $^{3}J(^{1}H-^{1}H)$ 4, Si*H*), 7.28 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.48 (m, 8H, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 45, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -9.01 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 224/235, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 48, Si*C*H_2Sn), -1.04 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 50, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 16, *C*H_3), 7.79 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 343/359, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 40, C*C*H_2Sn), 128.27 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 46, C_m), 128.58 (s, $^{4}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 11, C_p), 136.69 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 34, C_o), 140.13 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 429/448, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ -12.8 (s, $^{1}J(^{13}CH_3/^{13}CH_2-^{29}Si)$ 51, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 26). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -62.2 (s, $^{1}J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 449, $^{1}J(C^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 361, $^{1}J(Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 234, $^{3}J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 1319). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{32}H_{42}Sn_2Si_2$ (720.28): C 53.36, H 5.88, gef.: C 52.58, H 5.94%.

1,1,4,4-Tetrachlor-6,6,8,8-tetramethyl-6,8-disila-1,4-distanna-7-oxacyclononan (11) und 1,1,4,4,10,10,13,13-Octachlor-6,6,8,8,15,15,17,17-octamethyl-7,16-dioxa-6,8,15,17-tetrasila-1,4,10,13-tetrastannacyclooctadecan (12)

Zu einer Lösung von 1,2-Bis{[(dimethylsilyl)methyl]diphenylstannyl}ethan (**10**) (3.00 g, 4.17 mmol) in 70 ml Aceton wird bei 0°C innerhalb von 1 h eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid (4.52 g, 16.66 mmol) in 70 ml Aceton getropft. Man rührt 16 h bei Raumtemperatur und filtriert vom ausgefallenen Phenylquecksilberchlorid ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 30 ml Dichlormethan digeriert. Man filtriert erneut und läßt über Nacht bei 5°C auskristallisieren. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 1.83 g eines Gemenges aus 1,1,4,4,10,10,13,13-Octachlor-6,6,8,8,15,15,17,17-octamethyl-7,16-dioxa-6,8,15,17-tetrasila-1,4,10,13-tetrastannacyclooctadecan (**12**) (60%) und PhHgCl (40%) als amorphen, farblosen Feststoff. Nach der Filtration von Verbindung **12** wird vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml *n*-Hexan aufgenommen. Man erhitzt kurzzeitig zum Rückfluß und filtriert heiß. Diese

Prozedur wird mit dem Filterrückstand mit weiteren 20 ml *n*-Hexan wiederholt, und die gesammelten Filtrate werden zur Kristallisation über Nacht auf -25°C gekühlt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 0.51 g eines wachsartigen Feststoff-Gemenges, das mit einem Anteil von ca. 65% aus 1,1,4,4-Tetrachlor-6,6,8,8-tetramethyl-6,8-disila-1,4-distanna-7-oxacyclononan (**11**) besteht. Die anderen 35% dieses Gemenges bestehen aus homologen, oligomeren Ringverbindungen.

Spektroskopische Daten von **11**: $\mathbf{^{29}Si\{^{1}H\}}$ **NMR** (C_6D_6, 79.49 MHz): δ 12.1 (s, $^{1}J(^{13}CH_2\text{-}^{29}Si)$ 55, $^{1}J(^{13}CH_3\text{-}^{29}Si)$ 60, $^{2}J(^{117/119}Sn\text{-}^{29}Si)$ 43, *I* = 55%), [Verunreinigungen bei δ -3.2 (*I* = 10%), 8.7, 8.8, 9.0, 9.2 (ges. *I* = 35%)]. $\mathbf{^{119}Sn\{^{1}H\}}$ **NMR** (C_6D_6, 149.21 MHz): δ 95.0 (s, $^{3}J(^{117}Sn\text{-}^{119}Sn)$ 303, *W½* = 30 Hz, *I* = 70%), [Verunreinigungen bei δ 60.1 (*I* = 5%), 108.9, 110.1, 112.2, 114.3 (ges. *I* = 25%)].

Spektrokopische Daten von **12**: $\mathbf{^{1}H}$ **NMR** (Aceton-D_6, 400.13 MHz): δ 0.31 (s, 24H, $^{1}J(^{13}C\text{-}^{1}H)$ 119, CH_3), 1.21 (s, 8H, $^{1}J(^{13}C\text{-}^{1}H)$ 124, $^{2}J(^{117/119}Sn\text{-}^{1}H)$ 100/104, $SiCH_2Sn$), 2.37 (s, 8H, $^{1}J(^{13}C\text{-}^{1}H)$ 119, $^{2}J(^{117/119}Sn\text{-}^{1}H)$ 47, $^{3}J(^{117/119}Sn\text{-}^{1}H)$ 82, CH_2CH_2Sn), [Verunreinigung bei δ 7.23-7.64 (*I* = 40%, PhHgCl)]. $\mathbf{^{29}Si\{^{1}H\}}$ **NMR** (Aceton-D_6, 79.49 MHz): δ 8.2 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn\text{-}^{29}Si)$ 41). $\mathbf{^{119}Sn\{^{1}H\}}$ **NMR** (Aceton-D_6, 149.21 MHz): δ 18.3 (s, W½ = 37 Hz).

Bis{[(dimethylsilyl)methyl]diphenylstannyl}methan (13)

Zu einer Suspension von Bis(diphenylfluorstannyl)methan (10.00 g, 16.7 mmol) in 70 ml THF wird bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von (Dimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid (33.5 mmol) in 70 ml THF, hergestellt aus (Chlormethyl)dimethylsilan und Magnesium, getropft und die Reaktionsmischung 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand viermal mit je 100 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 11.34 g (16.1 mmol, 96%) Bis{[(dimethylsilyl)methyl]diphenylstannyl}-methan (**13**) als farbloses Öl.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.00 (d, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 121, $^2J(^{29}Si-^1H)$ 7, $^3J(^1H-^1H)$ 4, CH_3), 0.08 (d, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 119, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 71/75, $^3J(^1H-^1H)$ 4, $SiCH_2Sn$), 0.72 (s, 2H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 126, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 59/62, $SnCH_2Sn$), 4.11 (m, 2H, $^1J(^{29}Si-^1H)$ 182, $^3J(^1H-^1H)$ 4, Si*H*), 7.31 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.43 (m, 8H, $^3J(^{117/119}Sn-^1H)$ 47, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -14.73 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 269/281, $SnCH_2Sn$), -7.02 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 253/264, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 47, $SiCH_2Sn$), -1.20 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 50, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 19, CH_3), 128.17 (s, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 49, C_m), 128.53 (s, $^4J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 11, C_p), 136.48 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 38, C_o), 140.94 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 465/487, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 11, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (*n*-Hexan/$D_2O_{Kap.}$, 59.63 MHz): δ -13.8 (s, $^1J(^{13}CH_3/^{13}CH_2-^{29}Si)$ 49, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 26). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (*n*-Hexan/$D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ -37.6 (s, $^1J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 492, $^1J(Sn^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 280, $^1J(Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 262, $^2J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 243, $^2J(^{13}C_o-^{119}Sn)$ 36, $^2J(^{29}Si-^{119}Sn)$ 25, $^3J(^{13}C_m-^{119}Sn)$ 48). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{31}H_{40}Sn_2Si_2$ (706.25): C 52.72, H 5.71, gef.: C 52.70, H 5.80%.

Bis{[(dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methyl]diphenylstannyl}methan (14)

Zu einer Suspension von Bis(diphenylfluorstannyl)methan (10.00 g, 16.7 mmol) in 70 ml THF wird bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von (Dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methylmagnesiumchlorid (33.5 mmol) in 70 ml THF, hergestellt aus (Chlormethyl)dimethyl-*iso*-propoxysilan und Magnesium, getropft und die Reaktionsmischung 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand viermal mit je 100 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 13.62 g (16.6 mmol, 99%) Bis{[(dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methyl]diphenylstannyl}methan (**14**) als farbloses Öl.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.05 (s, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 121, $SiCH_3$), 0.22 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 117, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 74/77, $SiCH_2Sn$), 0.84 (s, 2H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 119, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 62, $SnCH_2Sn$), 1.15 (d, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 125, $^3J(^1H-^1H)$ 6, CCH_3), 3.97 (sept, 2H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 138, $^3J(^1H-^1H)$ 6, OC*H*), 7.37 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.52 (m, 8H, $^3J(^{117/119}Sn-^1H)$ 47, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -13.58 (s, $^1J(^{117/119}$Sn-

^{13}C) 274/287, SnCH$_2$Sn), -3.17 (s, ^{1}J($^{117/119}$Sn-^{13}C) 246/257, ^{1}J(^{29}Si-^{13}C) 58, SiCH$_2$Sn), 1.14 (s, ^{1}J(^{29}Si-^{13}C) 58, ^{3}J($^{117/119}$Sn-^{13}C) 10, SiCH$_3$), 25.75 (s, ^{3}J(^{29}Si-^{13}C) 17, CCH$_3$), 64.58 (s, OCH), 127.97 (s, ^{3}J($^{117/119}$Sn-^{13}C) 49, C_m), 128.33 (s, ^{4}J($^{117/119}$Sn-^{13}C) 11, C_p), 136.60 (s, ^{2}J($^{117/119}$Sn-^{13}C) 38, C_o), 141.35 (s, ^{1}J($^{117/119}$Sn-^{13}C) 467/488, ^{3}J($^{117/119}$Sn-^{13}C) 12, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 79.49 MHz): δ 14.7 (s, ^{1}J(^{13}CH$_3$/^{13}CH$_2$-^{29}Si) 59, ^{2}J($^{117/119}$Sn-^{29}Si) 19). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (CDCl$_3$, 149.21 MHz): δ -38.3 (s, ^{1}J(^{13}C$_i$-^{119}Sn) 489, ^{1}J(Sn^{13}CH$_2$-^{119}Sn) 288, ^{2}J(^{117}Sn-^{119}Sn) 239, ^{2}J(^{13}C$_o$-^{119}Sn) 40, ^{3}J(^{13}C$_m$-^{119}Sn) 47). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{37}H_{52}O_2Sn_2Si_2$ (822.41): C 54.03, H 6.37, gef.: C 53.50, H 6.40%.

1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (15)

Methode A: Zu einer Lösung von Bis{[(dimethylsilyl)methyl]diphenylstannyl}methan (**13**) (11.00 g, 15.6 mmol) in 80 ml Aceton wird bei 0°C innerhalb von 2 h eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid (16.92 g, 62.3 mmol) in 80 ml Aceton getropft. Man rührt 14 h bei Raumtemperatur und filtriert vom ausgefallenen Phenylquecksilberchlorid ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 100 ml *n*-Hexan digeriert. Man erhitzt kurzzeitig zum Rückfluß und filtriert heiß. Diese Prozedur wird mit dem Filterrückstand mit weiteren 100 ml *n*-Hexan wiederholt, und die gesammelten Filtrate werden zur Kristallisation über Nacht auf 5°C gekühlt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 2.93 g (5.30 mmol, 34%) 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**15**) als kristallinen, farblosen Feststoff mit Schmp. 107-109°C.

Methode B: Zu einer Lösung von Bis{[(dimethyl-*iso*-propoxysilyl)methyl]diphenylstannyl}methan (**14**) (13.30 g, 16.2 mmol) in 300 ml Diethylether gibt man 200 ml 0.5 molare Schwefelsäure und rührt 40 h unter leichtem Rückfluß. Die Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 80 ml Aceton gelöst und bei 0°C innerhalb von 2 h mit einer Lösung von Quecksilber(II)-chlorid (17.56 g, 64.7 mmol) in 80 ml Aceton versetzt. Man rührt 14 h bei Raumtemperatur und filtriert vom ausgefallenen Phenylquecksilberchlorid ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 100 ml *n*-Hexan digeriert. Man erhitzt kurzzeitig zum Rückfluß und filtriert heiß. Diese Prozedur wird mit dem Filterrückstand mit weiteren 100 ml *n*-Hexan wiederholt, und die gesammelten Filtrate werden zur Kristallisation über Nacht auf 5°C gekühlt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 6.43 g (11.6 mmol, 72%) 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**15**) als kristallinen, farblosen Feststoff mit Schmp. 107-109°C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.31 (s, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 120, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, C*H*$_3$), 1.21 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 127, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 115/121, SiC*H*$_2$Sn), 1.70 (s, 2H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 137, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 76/80, SnC*H*$_2$Sn). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 2.67 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 61, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 22, *C*H$_3$), 13.89 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 335/351, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 55, Si*C*H$_2$Sn), 16.91 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 370/387, Sn*C*H$_2$Sn). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ 14.2 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 56/59). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ 109.0 (s, $^{2}J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 419, $W^{1}/_{2}$ = 38 Hz). **^{119}Sn{^{1}H} MAS NMR**: δ 87, 114. **Elementaranalyse**: ber. für $C_7H_{18}Cl_4OSn_2Si_2$ (553.62): C 15.19, H 3.28, gef.: C 15.15, H 3.30%. **MS**: *m*/*z* (%) 59 (11.83, $(CH_3)SiO^+$), 73 (11.29, $CH_2(CH_3)SiO^+$), 117 (11.59, $(CH_3)SiOSi(CH_3)_2^+$), 131 (52.65, $CH_2(CH_3)SiOSi(CH_3)_2^+$), 539 (100.00, M^+-CH_3, $^{35}Cl_3{}^{37}Cl^{118}Sn^{120}Sn$). **Mol.gew.bestimmung**: ber. für $C_7H_{18}Cl_4OSn_2Si_2$: M = 554 g·mol^{-1}, gef. (CH_2Cl_2, 23 mg, 309 K): M = 547 g·mol^{-1}.

5,5,7,7-Tetramethyl-1,1,3,3-tetraphenyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (16)

Zu einer Lösung von 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**15**) (1.00 g, 1.81 mmol) in 50 ml Diethylether wird bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid (7.24 mmol) in 20 ml Diethylether, hergestellt aus Brombenzol und Magnesium, getropft und die Reaktionsmischung 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand viermal mit je 50 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen erhält man 1.29 g (1.79 mmol, 99%) 5,5,7,7-Tetramethyl-1,1,3,3-tetraphenyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**16**) als farbloses Öl.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.12 (s, 12H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 119, $^{2}J(^{29}Si-^{1}H)$ 7, CH_3), 0.28 (s, 4H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 119, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 73/76, $SiCH_2Sn$), 0.74 (s, 2H, $^{1}J(^{13}C-^{1}H)$ 126, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 60/63, $SnCH_2Sn$), 7.31 (m, 12H, $H_{m,p}$), 7.47 (m, 8H, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{1}H)$ 46, H_o). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ -15.42 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 289/302, $SnCH_2Sn$), -2.66 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 251/263, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 60, $SiCH_2Sn$), 3.25 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{13}C)$ 59, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 14, CH_3), 128.11 (s, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 47, C_m), 128.36 (s, $^{4}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 11, C_p), 136.17 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 38, C_o), 142.31 (s, $^{1}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 455/476, $^{3}J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 16, C_i). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ 9.3 (s, $^{1}J(^{13}CH_3/^{13}CH_2-^{29}Si)$ 59, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 39). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -39.1 (s, $^{1}J(^{13}C_i-^{119}Sn)$ 477, $^{1}J(Sn^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 301, $^{1}J(Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 262, $^{2}J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 233, $^{2}J(^{29}Si-^{119}Sn)$ 39). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{31}H_{38}OSn_2Si_2$ (720.23): C 51.69, H 5.32, gef.: C 51.90, H 5.40%. **MS**: *m*/*z* (%) 643 (100.00, M^+-Ph, $^{118}Sn^{120}Sn$), 705 (2.66, M^+-CH_3, $^{118}Sn^{120}Sn$).

Umsetzung von 5,5,7,7-Tetramethyl-1,1,3,3-tetraphenyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (16) mit Iod

Zu einer Lösung von 5,5,7,7-Tetramethyl-1,1,3,3-tetraphenyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**16**) (0.83 g, 1.15 mmol) in 20 ml Dichlormethan wird innerhalb von 30 min portionsweise Iod (0.59 g, 2.30 mmol) gegeben. Man rührt 15 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß und destilliert das Dichlormethan bei 10 Torr sowie das entstandene Iodbenzol bei 10^{-3} Torr ab. Man erhält 0.94 g eines hellgelben Öls, das ^{29}Si{^{1}H}- und ^{119}Sn{^{1}H}-NMR-spektroskopisch untersucht wird. Die spektroskopische Untersuchung belegt die Anwesenheit von mindestens drei Verbindungen. Es gelingt keine Auftrennung des Substanzgemisches.

^{29}Si{^{1}H} NMR ($CH_2Cl_2/D_2O_{Kap.}$, 59.63 MHz): δ 10.5 (s, *I* = 3%), 11.3 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 45, *I* = 56%), 12.1 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 47, *I* = 42%). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CH_2Cl_2/D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ -196.0 (s, $^{2}J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 110, *I* = 7%), -39.9 (s, $^{2}J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 111, *I* = 4%), -30.0 (s, *W½* = 22 Hz, *I* = 42%), -23.1 (s, $^{2}J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 151, *W½* = 21 Hz, *I* = 48%), -10.1 (s, $^{2}J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 190, *I* = 1%).

Untersuchungen zur Ringöffnungspolymerisation von 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (15)

Versuch A/B: Eine Lösung von 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**15**) (0.30 g, 0.54 mmol) und einer katalytischen Menge *para*-Toluolsulfonsäure in 5 ml Aceton (*A*) bzw in 5 ml Toluol (*B*) wird 40 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 0.4 ml $CDCl_3$ gelöst und ^{29}Si{^{1}H}- sowie ^{119}Sn{^{1}H}-NMR-spektroskopisch untersucht. Es hat keine Reaktion der Ausgangsverbindung **15** stattgefunden.

Versuch C/D: Eine Lösung von 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**15**) (0.30 g, 0.54 mmol) und einer katalytischen Menge *para*-Toluolsulfonsäure in 5 ml Aceton (*C*) bzw in 5 ml Toluol (*D*) wird auf 180°C erhitzt. Dabei destilliert das Lösungsmittel innerhalb weniger Minuten ab. Der Rückstand wird weitere 40 h bei dieser Temperatur gehalten, nach dem Abkühlen in 0.4 ml $CDCl_3$ gelöst und ^{29}Si{^{1}H}- sowie ^{119}Sn{^{1}H}-NMR-spektroskopisch untersucht. Es hat keine Reaktion der Ausgangsverbindung **15** stattgefunden.

Untersuchungen zur Ringöffnungspolymerisation von 5,5,7,7-Tetramethyl-1,1,3,3-tetraphenyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (16)

Versuch A/B: Eine Lösung von 5,5,7,7-Tetramethyl-1,1,3,3-tetraphenyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**16**) (0.36 g, 0.50 mmol) und einer katalytischen

Menge Kaliumtrimethylsilanolat (*A*) bzw. Kalium-*tert*-butanolat (*B*) in 5 ml Toluol wird 40 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 0.4 ml $CDCl_3$ gelöst und $^{29}Si\{^1H\}$- sowie $^{119}Sn\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch untersucht. Es hat keine Reaktion der Ausgangsverbindung **16** stattgefunden.

Versuch C/D: Eine Lösung von 5,5,7,7-Tetramethyl-1,1,3,3-tetraphenyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**16**) (0.30 g, 0.54 mmol) und einer katalytischen Menge Kaliumtrimethylsilanolat (*C*) bzw. Kalium-*tert*-butanolat (*D*) in 5 ml Toluol wird auf 180°C erhitzt. Dabei destilliert das Lösungsmittel innerhalb weniger Minuten ab. Der Rückstand wird weitere 40 h bei dieser Temperatur gehalten, nach dem Abkühlen in 0.4 ml $CDCl_3$ gelöst und $^{29}Si\{^1H\}$- sowie $^{119}Sn\{^1H\}$-NMR-spektroskopisch untersucht. Es hat keine Reaktion der Ausgangsverbindung **16** stattgefunden.

Bis{dichlor[(dimethylfluorsilyl)methyl]stannyl}methan (17)

Zu einer Lösung von 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**15**) (310 mg, 0.56 mmol) in 10 ml Toluol gibt man Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (83 mg, 0.56 mmol) und rührt 3 d bei Raumtemperatur. Die Lösung wird inert vom ausgefallenen Dibortrioxid filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach dem Trocknen erhält man 319 mg (0.56 mmol, 99%) Bis{dichlor-[(dimethylfluorsilyl)methyl]stannyl}methan (**17**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 86°C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.43 (d, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 120, $^2J(^{29}Si-^1H)$ 7, $^3J(^{19}F-^1H)$ 7, CH_3), 1.21 (d, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 124, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 107/112, $^3J(^{19}F-^1H)$ 8, SiCH_2Sn), 1.80 (s, 2H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 139, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 69/72, SnCH_2Sn). **^{13}C{^{1}H} NMR** (C_6D_6, 100.63 MHz): δ 1.04 (d, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 63, $^2J(^{19}F-^{13}C)$ 15, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 19, *C*H_3), 12.90 (d, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 356/374, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 53, $^2J(^{19}F-^{13}C)$ 18, Si*C*H_2Sn), 18.55 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 388/407, Sn*C*H_2Sn). **^{19}F{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 282.40 MHz): δ -141.5 (s, $^1J(^{29}Si-^{19}F)$ 277, $^3J(^{117/119}Sn-^{19}F)$ 94). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (C_6D_6, 79.49 MHz): δ 31.4 (d,

$^{1}J(^{19}F-^{29}Si)$ 277, $^{1}J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 63, $^{1}J(^{13}CH_2-^{29}Si)$ 51, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 41). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (C_6D_6, 149.21 MHz): δ 106.7 (d, $^{1}J(Sn^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 405, $^{1}J(Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 369, $^{3}J(^{19}F-^{119}Sn)$ 93, $W^{1}/_{2}$ = 159 Hz). **^{119}Sn{^{1}H} MAS NMR**: δ 80. **Elementaranalyse**: ber. für $C_7H_{18}Cl_4F_2Sn_2Si_2$ (575.62): C 14.61, H 3.15, gef.: C 14.60, H 3.30%. **MS**: *m/z* (%) 77 (18.11, $F(CH_3)_2Si^+$), 260 (23.99, $(CH_3)_2SiCH_2SnCl_2^+$, $^{35}Cl_2$), 485 (100.00, $M^+-CH_2(CH_3)_2SiF$, $^{35}Cl_3{}^{37}Cl^{118}Sn^{120}Sn$), 561 (29.11, M^+-CH_3, $^{35}Cl_3{}^{37}Cl^{118}Sn^{120}Sn$), 576 (0.15, M^+, $^{35}Cl_3{}^{37}Cl^{118}Sn^{120}Sn$).

Titrationsreihe von *cyclo*-$CH_2[Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (15) mit $[(Ph_3P)_2N]^+Cl^-$

1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**15**) (81.19 mg, 0.147 mmol) wird in 2 ml Chloroform gelöst und die Probe nach sukzessiver Zugabe von Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (n·84,18 mg, n·0.147 mmol) ^{119}Sn{^{1}H}-NMR-spektroskopisch untersucht.

^{119}Sn{^{1}H} NMR ($CHCl_3/D_2O_{Kap.}$, 111.92 MHz): δ 108.8 (n = 0.00), 75.3 (n = 0.20), 42.8 (n = 0.40), 12.6 (n = 0.60), -18.7 (n = 0.80), -39.5 (n = 1.00), -41.5 (n = 1.20), -41.6 (n = 1.40), -41.6 (n = 1.60).

1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-1,3-distanna-5,7-disila-6-oxacyclooctan-bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (18)

Eine Lösung von 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**15**) (200 mg, 0.36 mmol) und Bis(triphenylphosphoranyliden)-ammoniumchlorid (207 mg, 0.36 mmol) in 10 ml Dichlormethan wird 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 407 mg (0.36 mmol, 100%) 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-1,3-distanna-5,7-disila-6-oxacyclooctan-bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (**18**) als amorphen, farblosen Feststoff mit Schmp. 121-124°C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400.13 MHz): δ 0.21 (s, 12H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 119, $^2J(^{29}Si-^1H)$ 7, CH_3), 1.12 (s, 4H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 126, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 134/140, SiCH_2Sn), 2.36 (s, 2H, $^1J(^{13}C-^1H)$ 136, $^2J(^{117/119}Sn-^1H)$ 84/88, SnCH_2Sn), 7.38-7.64 (m, 30H, PhP). **^{13}C{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 100.63 MHz): δ 2.75 (s, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 60, $^3J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 31, CH_3), 22.18 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 456/476, $^1J(^{29}Si-^{13}C)$ 56, SiCH$_2$Sn), 37.83 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{13}C)$ 559/585, SnCH$_2$Sn), 126.54-133.58 (4 Signale mit ^{31}P-Kopplungen, PhP). **^{29}Si{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 79.49 MHz): δ 9.8 (s, $^1J(^{13}CH_3-^{29}Si)$ 60, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 54). **^{31}P{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 161.98 MHz): δ 21.8 (s, $^1J(^{13}C_i-^{31}P)$ 108). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** ($CDCl_3$, 149.21 MHz): δ -68.7 (s, $^1J(Sn^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 595, $^1J(Si^{13}CH_2-^{119}Sn)$ 474, $^2J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 633). **Elementaranalyse**: ber. für $C_{44}H_{50}Cl_7OP_2NSn_2Si_2$ (1212.60, **18**•CH_2Cl_2): C 43.58, H 4.16, N 1.16, gef.: C 43.50, H 4.40, N 1.10%.

Titrationsreihe von *cyclo*-$CH_2[Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (15) mit $[Et_4N]^+F^-$

1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**15**) (55.05 mg, 0.099 mmol) wird in 0.4 ml CD_2Cl_2 gelöst und die Probe nach sukzessiver Zugabe von Tetraethylammoniumfluorid-Dihydrat ($n \cdot 18.42$ mg, $n \cdot 0.099$ mmol) ^{19}F{^{1}H}-, ^{29}Si{^{1}H}- und ^{119}Sn{^{1}H}-NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si{^{1}H} NMR (CD_2Cl_2, 79.49 MHz, 295 K, n = 0): δ 14.2 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 57). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 79.49 MHz, 188 K, n = 0): δ 15.6 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 60). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 149.21 MHz, 295 K, n = 0): δ 107.7 (s, $^2J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 408). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 149.21 MHz, 188 K, n = 0): δ 105.4 (s, $^2J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ 521).

^{19}F{^{1}H} NMR (CD_2Cl_2, 282.40 MHz, 295 K, n = 1): δ -144.5 (s, I = 49%), -143.3 (breites s, I = 51%). **^{19}F{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 282.40 MHz, 188 K, n = 1): δ -145.0 (s, I = 30%), -142.8 (s, I = 18%), -30.1 (s, $^1J(^{117/119}Sn-^{19}F)$ 1075, I = 52%). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 79.49 MHz, 295 K, n = 1): δ 9.5 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 51, I = 90%), 31.9 (d, $^1J(^{19}F-^{29}Si)$ 278, I = 10%). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 79.49 MHz, 188 K, n = 1): δ 9.9 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 53, I = 64%), 10.5 (s, $^2J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 55, I = 27%), 32.2 (d, $^1J(^{19}F-^{29}Si)$ 277, I = 9%). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 149.21 MHz, 295 K, n = 1): kein Signal.

^{119}Sn{^{1}H} NMR (CD_2Cl_2, 149.21 MHz, 188 K, *n* = 1): δ -93.3 (d, $^{1}J(^{19}F-^{119}Sn)$ 1063, *I* = 78%), -75.8 (s, *I* = 22%).

^{19}F{^{1}H} NMR (CD_2Cl_2, 282.40 MHz, 295 K, *n* = 2): δ -151.2 (s, *I* = 5%), -144.9 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{19}F)$ 279, *I* = 76%), -143.6 (breites s, *I* = 19%). **^{19}F{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 282.40 MHz, 188 K, *n* = 2): δ -145.9 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{19}F)$ 278, *I* = 59%), -145.3 (s, *I* = 14%), -29.8 (s, *I* = 27%). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 79.49 MHz, 295 K, *n* = 2): δ 9.3 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 50, *I* = 22%), 31.9 (d, $^{1}J(^{19}F-^{29}Si)$ 277, *I* = 78%). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 79.49 MHz, 188 K, *n* = 2): δ 9.8 (s, *I* = 36%), 9.9 (s, *I* = 13%), 32.2 (d, $^{1}J(^{19}F-^{29}Si)$ 276, *I* = 17%), 32.6 (d, $^{1}J(^{19}F-^{29}Si)$ 276, *I* = 34%). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 149.21 MHz, 295 K, *n* = 2): kein Signal. **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 149.21 MHz, 188 K, *n* = 2): δ -209.4 (s, $^{3}J(^{19}F-^{119}Sn)$ 166, *I* = 10%), -93.4 (d, $^{1}J(^{19}F-^{119}Sn)$ 1047, *I* = 90%).

^{19}F{^{1}H} NMR (CD_2Cl_2, 282.40 MHz, 295 K, *n* = 3): δ -151.2 (s, *I* = 4%), -144.8 (s, $^{1}J(^{29}Si-^{19}F)$ 271, *I* = 48%), -143.6 (s, *I* = 6%), -109.1 (breites s, *I* = 42%). **^{19}F{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 282.40 MHz, 188 K, *n* = 3): δ -150.7 (s, *I* = 4%), -145.2 (s, *I* = 96%). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 79.49 MHz, 295 K, *n* = 3): δ 9.4 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 49, *I* = 52%), 31.7 (d, $^{1}J(^{19}F-^{29}Si)$ 274, *I* = 15%), 32.1 (d, $^{1}J(^{19}F-^{29}Si)$ 276, *I* = 33%). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 79.49 MHz, 188 K, *n* = 3): δ 9.6 (s), 10.5 (s), 32.6 (d, $^{1}J(^{19}F-^{29}Si)$ 282), 33.3 (d, $^{1}J(^{19}F-^{29}Si)$ 276). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 149.21 MHz, 295 K, *n* = 3): kein Signal. **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 149.21 MHz, 188 K, *n* = 3): kein Signal.

1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-1,3-distanna-5,7-disila-6-oxacyclo-octan-Kalium-dibenzo-18-Krone-6-fluorid (20)

Eine Lösung von 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**15**) (213.00 mg, 0.385 mmol), Dibenzo-18-Krone-6 (138.66 mg, 0.385 mmol) und wasserfreiem Kaliumfluorid (22.35 mg, 0.385 mmol) in 20 ml Dichlormethan wird 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 374 mg eines Gemenges bestehend aus 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-1,3-distanna-5,7-disila-6-oxacyclo-octan-

Kalium-dibenzo-18-Krone-6-fluorid (**20**) (ca. 80%) und zwei bisher nicht vollständig charakterisierten Verbindungen als amorphen, farblosen Feststoff.

^{29}Si{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 79.49 MHz, 295 K): δ 6.2 (s, *I* = 7%), 8.9 (s, $^{2}J(^{117/119}Sn-^{29}Si)$ 49, *I* = 79%), 31.9 (d, $^{1}J(^{19}F-^{29}Si)$ 276, *I* = 15%).

Durch Umkristallisieren des Gemenges aus Dichlormethan/*n*-Hexan (1:1) lassen sich 90 mg (0.092 mmol, 24%) 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-1,3-distanna-5,7-disila-6-oxacyclo-octan-Kalium-dibenzo-18-Krone-6-fluorid (**20**) als farbloser, kristalliner Feststoff mit Schmp. 189-190°C isolieren.
Verbindung **20** kristallisiert mit einem halben Moläquivalent Wasser. Die spektroskopischen Daten deuten außerdem auf einen partiellen F/OH-Austausch des durch den achtgliedrigen Ring komplexierten Teilchens in Lösung hin.

^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 400.13 MHz, 188 K): δ 0.06 (s, 6H, CH_3), 0.11 (s, 6H, CH_3), 0.27, 0.82, 2.03, 4.00 (m, 16H, OCH_2), 6.88 (m, H_{Ar}), 6.92 (m, H_{Ar}). **^{13}C{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 100.63 MHz, 188 K): δ 0.34 (s), 1.68 (s, CH$_3$), 2.33 (s, CH$_3$), 16.14 (s), 21.42 (s), 26.27 (d, $^{2}J(^{19}F-^{13}C)$ 51, CH$_2$), 65.77 (s, OCH$_2$), 68.87 (s, OCH$_2$), 110.52 (s, C_{Ar}), 120.88 (s, C_{Ar}), 145.86 (s, C_{Ar}). **^{19}F{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 282.40 MHz, 295 K): δ -43.5 (s). **^{29}Si{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 79.49 MHz, 188 K): δ 9.3 (s, *I* = 24%), 10.4 (*I* = 76%). **^{119}Sn{^{1}H} NMR** (CD_2Cl_2, 149.21 MHz, 188 K): δ -80.3 (d, $^{1}J(^{19}F-^{119}Sn)$ 971, *I* = 92%) -74.7 (s, *I* = 8%). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ (O-H) 3428 cm^{-1}.

2.6 Literaturverzeichnis

(1) Spike, C. G.; Parry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2726.

(2) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495.

(3) Weber, E.; Voegtle, F. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *35*, 1149.

(4) Cram, D. J., Nobelvortrag *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041.

(5) Lehn, J. M., Nobelvortrag *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91.

(6) Pedersen, C. J., Nobelvortrag *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053.

(7) Park, C. H.; Simmons, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2431.

(8) Antonisse, M. M. G.; Reinhoudt, D. N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 443.

(9) Beer, P. D.; Smith, D. K. in: *Progress in Inorganic Chemistry*, **1997**; *Vol. 46*.

(10) Beer, P. D. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 71.

(11) Dietrich, B. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1457.

(12) Kaufmann, D. E. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1917.

(13) Pierre, J. L.; Baret, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1983**, *II*, 367.

(14) Schmidtchen, F. P.; Berger, M. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609.

(15) Wuest, J. D. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 81.

(16) Dietrich, B.; Hosseini, M. W.; Lehn, J. M.; Sessions, R. B. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1262.

(17) Graf, E.; Lehn, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6403.

(18) Graf, E.; Lehn, J. M. *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1040.

(19) Schmidtchen, F. P. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 864.

(20) Schmidtchen, F. P. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 597.

(21) Schmidtchen, F. P.; Müller, G. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1115.

(22) Worm, K.; Schmidtchen, F. P.; Schier, A.; Schäfer, A.; Hesse, M. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 360.

(23) Odashima, K.; Itai, A.; Iitaka, Y.; Koga, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2504.

(24) Heyer, D.; Lehn, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5869.

(25) Bisson, A. P.; Lynch, V. M.; Monahan, M.-K. C.; Anslyn, E. V. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2435.

(26) Sessler, J. L.; Burrel, A. K. *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177.

(27) Shionoya, M.; Furuta, H.; Lynch, V.; Harriman, A.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5714.

(28) Furuta, H.; Cyr, M. J.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6677.

(29) Gale, P. A.; Sessler, J. L.; Král, V.; Lynch, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5140.

(30) Dietrich, B.; Fyles, T. M.; Lehn, J. M.; Pease, L. G.; Fyles, D. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 934.

(31) Dietrich, B.; Fyles, D. L.; Fyles, T. M.; Lehn, J. M. *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2763.

(32) Echavarren, A.; Galán, A.; Lehn, J. M.; Mendoza, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4994.

(33) Koert, U. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1995**, *43*, 1302.

(34) Menger, F. M.; Catlin, K. K. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2330.

(35) Beer, P. D.; Drew, M. B. G.; Hesek, D.; Shade, M.; Szemes, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2161.

(36) Beer, P. D.; Chen, Z.; Drew, M. G. B.; Johnson, A. O. M.; Smith, D. K.; Spencer, P. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 143.

(37) Beer, P. D.; Graydon, A. R.; Sutton, L. R. *Polyhedron* **1996**, *15*, 2457.

(38) Beer, P. D. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 79.

(39) Beer, P. D.; Hesek, D.; Hodacova, J.; Stokes, S. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 270.

(40) Beer, P. D.; Keefe, A. D. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C40.

(41) Beer, P. D.; Hazlewood, C.; Hesek, D.; Hodacova, J.; Stokes, S. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1327.

(42) Beer, P. D.; Chen, Z.; Goulden, A. J.; Graydon, A. R.; Stokes, S. E.; Wear, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1834.

(43) Beer, P. D.; Chen, Z.; Drew, M. G. B.; Kingston, J.; Ogden, M.; Spencer, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1046.

(44) Beer, P. D.; Drew, M. G. B.; Graydon, A. R.; Smith, D. K.; Stokes, S. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 403.

(45) Beer, P. D.; Hesek, D.; Kingston, J. E.; Smith, D. K.; Stokes, S. E.; Drew, M. G. B. *Organometallics* **1995**, *14*, 3288.

(46) Beer, P. D.; Drew, M. G. B.; Hodacova, J.; Stokes, S. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3447.

(47) Beer, P. D.; Graydon, A. R.; Johnson, A. O. M.; Smith, D. K. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2112.

(48) Beer, P. D.; Drew, M. G. B.; Smith, D. K. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *543*, 259.

(49) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5589.

(50) Slone, R. V.; Yoon, D. I.; Calhoun, R. M.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11813.

(51) Chen, Z.; Graydon, A. R.; Beer, P. D. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1996**, *92*, 97.

(52) Scherer, M.; Sessler, J. L.; Gebauer, A.; Lynch, V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 85.

(53) Rudkevich, D. M.; Verboom, W.; Brzozka, Z.; Palys, M. J.; Stauthammer, W. P. R. V.; Hummel, G. J. v.; Franken, S. M.; Harkema, S.; Engbersen, J. F. J.; Reinhoudt, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4341.

(54) Rudkevich, D. M.; Brzozka, Z.; Palys, M.; Visser, H. C.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 480.

(55) Schnebeck, R.-D.; Randaccio, L.; Zangrando, E.; Lippert, B. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 128.

(56) Schnebeck, R.-D.; Freisinger, E.; Lippert, B. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 235.

(57) Boger, J.; Knowels, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7631.

(58) Scheerder, J.; Engbersen, J. F. J.; Casnati, A.; Ungaro, R.; Reinhoudt, D. N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6448.

(59) Morzherin, Y.; Rudkevich, D. M.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7602.

(60) Shriver, D. F.; Biallas, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 1078.

(61) Katz, H. E. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5027.

(62) Katz, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7640.

(63) Eisch, J. J.; Kotowicz, B. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 761.

(64) Jäkle, F.; Lough, A. J.; Manners, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 453.

(65) Sharma, V.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7931.

(66) Atwood, D. A.; Gabbaï, F. P.; Lu, J.; Remington, M. P.; Rutherford, D.; Sibi, M. P. *Organometallics* **1996**, *15*, 2308.

(67) Kaul, F. A. R.; Tschinkl, M.; Gabbaï, F. P. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 187.

(68) Tschinkl, M.; Bachman, R. E.; Gabbaï, F. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1367.

(69) Eisch, J. J.; Mackenzie, K.; Windisch, H.; Krüger, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 153.

(70) Gabbaï, F. P.; Schier, A.; Riede, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1121.

(71) Gabbaï, F. P.; Schier, A.; Riede, J.; Schichl, D. *Organometallics* **1996**, *15*, 4119.

(72) Gabbaï, F. P.; Schier, A.; Riede, J.; Hynes, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 897.

(73) Tschinkl, M.; Schier, A.; Riede, J.; Schmidt, E.; Gabbaï, F. P. *Organometallics* **1997**, *16*, 4759.

(74) Tschinkl, M.; Schier, A.; Riede, J.; Gabbaï, F. P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5706.

(75) Gabbaï, F. P.; Schier, A.; Riede, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 622.

(76) Brondani, D.; Carrè, F. H.; Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E.; Man, M. W. C. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 349.

(77) Jung, M. E.; Xia, H. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 297.

(78) Tamao, K.; Hayashi, T.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2422.

(79) Tamao, K.; Hayashi, T.; Ito, Y.; Shiro, M. *Organometallics* **1992**, *11*, 2099.

(80) Tamao, K.; Hayashi, T.; Ito, Y. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 85.

(81) Aoyagi, S.; Tanaka, K.; Takeuchi, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1549.

(82) Newcomb, M.; Blanda, M. T. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4261.

(83) Newcomb, M.; Horner, J. H.; Blanda, M. T.; Squattrito, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6294.

(84) Blanda, M. T.; Newcomb, M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3501.

(85) Austin, M.; Gebreyes, K.; Kuivila, H. G.; Swami, K.; Zubieta, J. A. *Organometallics* **1987**, *6*, 834.

(86) Karol, T. J.; Hutchinson, J. P.; Hyde, J. R.; Kuivila, H. G.; Zubieta, J. A. *Organometallics* **1983**, *2*, 106.

(87) Hyde, J. R.; Karol, T. J.; Hutchinson, J. P.; Kuivila, H. G.; Zubieta, J. *Organometallics* **1982**, *1*, 404.

(88) Gielen, M.; Jurkschat, K.; Meunier-Piret, J.; Meerssche, M. V. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 379.

(89) Gielen, M.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 303.

(90) Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; Zhu, H.; Tiekink, E. R. T. *Organometallics* **1995**, *14*, 2512.

(91) Jurkschat, K.; Kuivila, H. G.; Liu, S.; Zubieta, J. A. *Organometallics* **1989**, *8*, 2755.

(92) Jurkschat, K.; Hesselbarth, F.; Dargatz, M.; Lehmann, J.; Kleinpeter, E.; Tzschach, A.; Meunier-Piret, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 259.

(93) Jurkschat, K.; Rühlemann, A.; Tzschach, A. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, C53.

(94) Chaniotakis, N. A.; Jurkschat, K.; Rühlemann, A. *Anal. Chim. Acta* **1993**, *282*, 345.

(95) Tsagatakis, J. K.; Chaniotakis, N. A.; Jurkschat, K. *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 2191.

(96) Tsagatakis, J. K.; Chaniotakis, N. A.; Jurkschat, K. *Química Analítica* **1997**, *16*, 105.

(97) Swami, K.; Hutchinson, J. P.; Kuivila, H. G.; Zubieta, J. A. *Organometallics* **1984**, *3*, 1687.

(98) Meunier-Piret, J.; Meerssche, M. v.; Jurkschat, K.; Gielen, M. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 139.

(99) Horner, J. H.; Squatritto, P. J.; McGuire, N.; Riebenspies, J. P.; Newcomb, M. *Organometallics* **1991**, *10*, 1741.

(100) Kuivila, H. G.; Karol, T. J.; Swami, K. *Organometallics* **1983**, *2*, 909.

(101) Altmann, R.; Jurkschat, K.; Schürmann, M.; Dakternieks, D.; Duthie, A. *Organometallics* **1997**, *16*, 5716.

(102) Altmann, R.; Jurkschat, K.; Schürmann, M.; Dakternieks, D.; Duthie, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 5858.

(103) Yang, X.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 380.

(104) Chistyakov, A. L.; Stankevich, I. V.; Gambaryan, N. P.; Struchkov, Y. T.; Yanovsky, A. I.; Tikhonova, I. A.; Shur, V. B. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536*, 413.

(105) Beauchamp, A. L.; Olivier, M. J.; Wuest, J. D.; Zacharie, B. *Organometallics* **1987**, *6*, 153.

(106) Wuest, J. D.; Zacharie, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4714.

(107) Beauchamp, A. L.; Olivier, M. J.; Wuest, J. D.; Zacharie, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 73.

(108) Wuest, J. D.; Zacharie, B. *Organometallics* **1985**, *4*, 410.

(109) Vaugeois, J.; Simard, M.; Wuest, J. D. *Organometallics* **1998**, *17*, 1215.

(110) Tschinkl, M.; Bachman, R. E.; Gabbaï, F. P. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 40.

(111) Tschinkl, M.; Schier, A.; Riede, J.; Gabbaï, F. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 1747.

(112) Tschinkl, M.; Schier, A.; Riede, J.; Gabbaï, F. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 2040.

(113) Tschinkl, M.; Schier, A.; Riede, J.; Gabbaï, F. P. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3769.

(114) Gabriele, M.; Kuivila, H. G.; Kochran, J. C. *Main Group Metal Chem.* **1998**, *21*, 207.

(115) Ooi, T.; Asao, N.; Maruoka, K. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1998**, *56*, 377.

(116) Ooi, T.; Miura, T.; Maruoka, K. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2524.

(117) Williams, V. C.; Piers, W. E.; Clegg, W.; Elsegood, M. R. J.; Collins, S.; Marder, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3244.

(118) Kühn, S. *Dissertation*, Universität Dortmund **1997**.

(119) Hummeltenberg, R. *Dissertation*, Universität Dortmund **1997**.

(120) Altmann, R. *Dissertation*, Universität Dortmund **1998**.

(121) Manners, I. *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 371.

(122) Sanji, T.; Hanao, H.; Sakurai, H. *Chem. Lett.* **1997**, 1121.

(123) Mazurek, M.; Scibiorek, M.; Chojnowski, J.; Zavin, B. G.; Zhdanov, A. A. *Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 57.

(124) Kantor, S. W.; Grubb, W. T.; Osthoff, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5190.

(125) Bakker, E.; Diamond, D.; Lewenstam, A.; Pretsch, E. *Anal. Chim. Acta* **1999**, *393*, 11.

(126) Beckmann, J.; Jurkschat, K.; Schollmeyer, D.; Schürmann, M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *543*, 229.

(127) Jäkle, F.; Rulkens, R.; Zech, G.; Foucher, D. A.; Lough, A. J.; Manners, I. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117.

(128) Rulkens, R.; Lough, A. J.; Manners, I. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1929.

(129) Sharma, H. K.; Cervantes-Lee, F.; Mahmoud, J. S.; Pannell, K. H. *Organometallics* **1999**, *18*, 399.

(130) Braunschweig, H.; Dirk, R.; Müller, M.; Nguyen, P.; Resendes, R.; Gates, D. P.; Manners, I. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2433.

(131) Belyakov, A. V.; Baskakov, A. D.; Popik, M. V.; Vilkov, L. V.; Shiryaev, V. I.; Stepina, E. M.; Grachev, A. A.; Nikitin, V. S. *Metalloorg. Khim.* **1989**, *2*, 1311.

(132) Belyakov, A. V.; Golubinskii, A. V.; Vilkov, L. V.; Shiryaev, V. I.; Stepina, E. M.; Kovaleva, E. A.; Nikitin, V. S. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 346.

(133) Belyakov, A. V.; Vilkov, L. V.; Golubinskii, A. V.; Nitikin, V. S.; Kovaleva, E. A.; Shiryaev, V. I. *Russ. J. Gen. Chem.* **1996**, *66*, 788.

(134) Downing Corp., US Patent 3043858, **1959**.

(135) Downing Corp., US Patent 2956075, **1960**.

(136) Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D.; Sozerli, S. E. *Organometallics* **1997**, *16*, 5653.

(137) Galashina, M. L.; Kaznina, G. V.; Sobelevski, M. V. *Plasticheskie Massy* **1966**, 26.

(138) Gurkova, S. N.; Tandura, S. N.; Gusev, A. I.; Alekseev, N. V.; Chernyshev, A. E.; Stepina, E. M.; Kovaleva, E. A.; Grachev, A. A.; Shiryaev, V. I. *Metalloorg. Khim.* **1988**, *1*, 839.

(139) Imanieh, H.; Quayle, P.; Voaden, M.; Conway, J.; Street, S. D. A. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 543.

(140) Jurkschat, K.; Rosche, F.; Schürmann, M. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1996**, *115*, 161.

(141) Merker, R. L. ;Scott, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 975.

(142) Midland-Silicones, GB Patent 891087, **1962**.

(143) Mironov, V. F.; Stepina, É. M.; Shiryaev, V. I. *J. Gen. Chem. USSR* **1972**, *42*, 627.

(144) Mironov, V. F.; Shiryaev, V. I.; Yankov, V. V.; Gladchenko, A. F.; Naumov, A. D. *J. Gen. Chem. USSR* **1974**, *44*, 776.

(145) Mironov, V. F., SU Patent 385971, **1974**.

(146) Mironov, V. F., SU Patent 396340, **1974**.

(147) Mironov, V. F.; Shiryaev, V. I.; Stepina, É. M.; Yankov, V. V.; Kochergin, V. P. *J. Gen. Chem. USSR* **1975**, *45*, 2404.

(148) Mironov, V. F.; Shiryaev, V. I.; Stepina, É. M.; Makhalkina, L. V.; Lapina, A. I.; Bochkarev, V. N.; Nechaeva, A. I. *J. Gen. Chem. USSR* **1976**, *46*, 1039.

(149) Seyferth, D.; Rochow, E. G. *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 250.

(150) Seyferth, D. *J. Polym. Sci.* **1955**, *18*, 543.

(151) Shiryaev, V. I.; Kochergin, V. P.; Polivanov, A. N.; Slyusarenko, T. F.; Kisin, A. V.; Mironov, V. F. *J. Gen. Chem. USSR* **1978**, *48*, 769.

(152) Susperregui, J.; Bayle, M.; Léger, J. M.; Déléris, G.; Biesemans, M.; Willem, R.; Kemmer, M.; Gielen, M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 559.

(153) Willem, R.; Biesemans, M.; Jaumier, P.; Jousseaume, B. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 233.

(154) Ferguson, G.; Low, J. N.; Ross, J.-N.; Storey, E. J.; Wardell, J. L. *Main Group Metal Chem.* **1999**, *22*, 453.

(155) Biesemans, M.; Willem, R.; Damoun, S.; Geerlings, P.; Lahcini, M.; Jaumier, P.; Jousseaume, B. *Organometallics* **1996**, *15*, 2237.

(156) Biesemans, M.; Willem, R.; Damoun, S.; Geerlings, P.; Tiekink, E. R. T.; Jaumier, P.; Lahcini, M.; Jousseaume, B. *Organometallics* **1998**, *17*, 90.

(157) Jaumier, P.; Jousseaume, B.; Tiekink, E. R. T.; Biesemans, M.; Willem, R. *Organometallics* **1997**, *16*, 5124.

(158) Mehring, M.; Löw, C.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 887.

(159) Jurkschat, K.; Schilling, J.; Mügge, C.; Tzschach, A.; Meunier-Piret, J.; Meerssche, M. v.; Gielen, M.; Willem, R. *Organometallics* **1988**, *7*, 38.

(160) Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1227.

(161) Dräger, M.; Engler, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *413*, 229.

(162) Hartung, H.; Krug, A.; Richter, F.; Weichmann, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 859.

(163) Kolb, U.; Dräger, M.; Jousseaume, B. *Organometallics* **1991**, *10*, 2737.

(164) Kayser, F.; Biesemans, M.; Delmotte, A.; Verbruggen, I.; Borger, I. D.; Gielen, M.; Willem, R.; Tiekink, E. R. T. *Organometallics* **1994**, *13*, 4026.

(165) Xin, F. F.; Lin, S. X.; Jie, F. Y.; Pan, H.; Mahieu, B.; Gielen, M.; Kayser, F.; Willem, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1006.

(166) Dostal, S.; Stoudt, S. J.; Fanwick, P.; Sereatan, W. F.; Kahr, B.; Jackson, J. E. *Organometallics* **1993**, *12*, 2284.

(167) Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; Tozer, R.; Hook, J.; Tiekink, E. R. T. *Organometallics* **1997**, *16*, 3696.

(168) Richter, F.; Dargatz, M.; Hartung, H.; Schollmeyer, D.; Weichmann, H. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 233.

(169) Jousseaume, B.; Villeneuve, P.; Dräger, M.; Roller, S.; Chezeau, J. M. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, C1.

(170) Pan, H.; Willem, R.; Meunier-Piret, J.; Gielen, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 2199.

(171) Selvaratnam, S.; Lo, K. M.; Kumar Das, V. G. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 143.

(172) Willem, R.; Delmotte, A.; Borger, I. D.; Biesemans, M.; Gielen, M.; Kayser, F.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 255.

(173) Kayser, F.; Biesemans, M.; Pan, H.; Gielen, M.; Willem, R. *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 877.

(174) Kayser, F.; Biesemans, M.; Gielen, M.; Willem, R. *J. Magn. Reson.* **1993**, *102*, 249.

(175) Kayser, F.; Biesemans, M.; Pan, H.; Gielen, M.; Willem, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 297.

(176) Kayser, F.; Biesemans, M.; Delmotte, A.; Hendrix, R.; Malschaert, P.; Verbruggen, I.; Mahieu, B.; Willem, R.; Gielen, M. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1994**, *103*, 273.

(177) Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; Schollmeyer, D.; Wu, H. *Organometallics* **1994**, *13*, 4121.

(178) Mehring, M.; Schürmann, M.; Reuter, H.; Dakternieks, D.; Jurkschat, K. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1150.

(179) Zobel, B.; Schürmann, M.; Jurkschat, K.; Dakternieks, D.; Duthie, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 4096.

(180) Mehring, M.; Schürmann, M.; Paulus, I.; Horn, D.; Jurkschat, K.; Orita, A.; Otera, J.; Dakternieks, D.; Duthie, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 176.

(181) Schulte, M.; Mehring, M.; Paulus, I.; Schürmann, M.; Jurkschat, K.; Dakternieks, D.; Duthie, A.; Orita, A.; Otera, J. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1999**, *150-151*, 201.

(182) Schulte, M.; Schürmann, M.; Dakternieks, D.; Jurkschat, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1291.

(183) Weichmann, H.; Rensch, B. *Z. Chem.* **1989**, *29*, 184.

(184) Schmidbaur, H.; Waldmann, S. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3381.

(185) Tamao, K.; Ishida, N.; Kumada, M. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2120.

(186) Fritz, G.; Hähnke, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *390*, 191.

(187) Schulte, M. *Diplomarbeit* , Universität Dortmund **1996**.

(188) Larionov, V. I.; Lapuka, L. F.; Musavirov, R. S.; Zlotskii, S. S.; Rakhmankulov, D. L. *J. Gen. Chem. USSR* **1982**, *52*, 2030.

(189) Nagashima, H.; Terasaki, H.; Kimura, E.; Nakajima, K.; Itoh, K. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1246.

(190) Chen, R.-M.; Weng, W.-W.; Luh, T.-Y. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3272.

(191) Galchenko, E. P.; Gvozdik, S. V.; Musavirov, R. S.; Rakhmankulov, D. L. *J. Gen. Chem. USSR* **1994**, *64*, 1601.

(192) Beckmann, J.; Mahieu, B.; Nigge, W.; Schollmeyer, D.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 5697.

(193) Beckmann, J.; Jurkschat, K.; Kaltenbrunner, U.; Pieper, N.; Schürmann, M. *Organometallics* **1999**.

(194) Akkurt, M.; Kök, T. R.; Faleschini, P.; Randaccio, K.; Puff, H.; Schuh, W. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 59.

(195) Gates, P. D.; Manners, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2525.

(196) Gómez-Elipe, P.; Macdonald, P. M.; Manners, I. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 780.

(197) Liu, X.-H.; Bruce, D. W.; Manners, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 289.

(198) Liu, X.-H.; Bruce, D. W.; Manners, I. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 49.

(199) Manners, I. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712.

(200) Peckham, T. J.; Lough, A. J.; Manners, I. *Organometallics* **1999**, *18*, 1030.

(201) MacGillivray, L. R.; Atwood, J. L. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1080.

(202) Bönnemann, H.; Bogdanovic, B.; Brinkmann, R.; He, D. W.; Spliethoff, B. *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 749.

(203) Rieke, R. D.; Bales, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1775.

(204) Fürstner, A. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 171.

(205) Fleming, I.; Henning, R.; Parker, D. C.; Plaut, H. E.; Sanderson, P. E. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 317.

(206) Smart, L. E.; Webster, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1924.

(207) Nasser, F. A. K.; Hossain, M. B.; van der Helm, D.; Zuckerman, J. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 606.

(208) Matsubayashi, G. E.; Ueyama, K.; Tanaka, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 465.

(209) Ueyama, K.; Matsubayashi, G. E.; Shimizu, R.-. ; Tanaka, T. *Polyhedron* **1985**, *4*, 1783.

(210) Valle, G.; Sánchez-Gonzalez, A.; Ettorre, R.; Plazzogna, G. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 49.

(211) Teoh, S. G.; Teo, S. B.; Yeap, G. Y.; Declercq, J. P. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2351.

(212) Casas, J. S.; Castineiras, A.; Martinez, G.; Sordo, J.; Varela, J. M.; Couce, M. D. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1995**, *51*, 2561.

(213) Casellato, U.; Graziani, R.; Martelli, M.; Plazzogna, G. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1995**, *51*, 2293.

(214) Casas, J. S.; Castineiras, A.; Couce, M. D.; Martinez, G.; Sordo, J.; Varela, J. M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 165.

(215) Hall, V. J.; Tiekink, E. R. T. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1996**, *52*, 2143.

(216) Hazell, A.; Khoo, L. E.; Ouyang, J.; Rausch, B. J.; Tavares, Z. M. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1998**, *54*, 728.

(217) Ouyang, J.; Xu, Y.; Khoo, L. E. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 143.

(218) Hibbert, T. G.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C. *Main Group Metal Chem.* **1999**, *22*, 235.

(219) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity*; 4th Edition, HarperCollins College Publishers, New York **1993**.

(220) Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; Tiekink, E. R. T. *Main Group Metal Chem.* **1994**, *17*, 471.

(221) Dräger, M. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 209.

(222) Kolb, U.; Beuter, M.; Dräger, M. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4522.

(223) Mironov, V. F., SU Patent 368269, **1973**.

(224) Shiryaev, V. I. *J. Gen. Chem. USSR* **1977**, *47*, 1601.

(225) Denk, M. K.; Hatano, K.; Lough, A. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1067.

(226) Wiberg, E.; Kruerke, U. *Z. Naturforsch. B* **1953**, *8*, 608.

(227) Holmes, R. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927.

(228) Chuit, C.; Corriu, R. J. P.; Reye, C.; Young, J. C. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371.

(229) Sommer, L. H.; Ansul, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2482.

(230) Speier, J. L.; David, M. P.; Eynon, B. A. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1637.

(231) Knoth, W. H.; Lindsey, R. V. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1392.

(232) Scheim, U.; Porzel, A.; Ruehlmann, K. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 31.

(233) Brough, P. A.; Fisher, S.; Zao, B.; Thomas, R. C.; Snieckus, V. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2915.

(234) Musolf, M. C.; Speier, J. L. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2519.

(235) Tamao, K.; Hayashi, T.; Ito, Y.; Shiro, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2422.

(236) Kudasheva, I. A.; Musarinov, R. S.; Nedogrei, E. P.; Akhmatdinov, R. T.; Kantor, E. A.; Rakhmankulo, D. L. *J. Gen. Chem. USSR* **1986**, *56*, 545.

(237) Derkach, N. Y.; Barashenkov, G. G.; Levchenko, E. S. *J. Org. Chem. USSR* **1982**, *18*, 837.

(238) Haiduc, I.; Edelmann, F. T. *Supramolecular Organometallic Chemistry*; Wiley-VCH, Weinheim **1999**.

(239) Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York **1988**.

(240) Sommer, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 251.

(241) Kaesz, B. A.; Stone, F. *J. Chem. Soc.* **1957**, 1433.

(242) Jung, M. E.; Weber, U. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 946.

(243) Schmidbaur, H.; Ebenhöch, J. *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 1527.

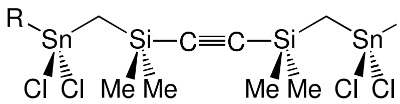
(244) Andrianov, K. A.; Golubenko, A. *J. Gen. Chem. USSR* **1975**, *45*, 2614.

3 Zusammenfassung

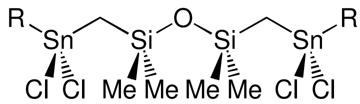
Kapitel 1

Das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer verbrückter Tetraorganodistannoxane.

Die Tetrachlordizinn-Verbindungen **8**, **9**, **21** und **22** wurden dargestellt (Abb. 1).



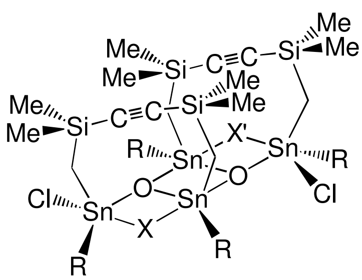
8 R = CH_2SiMe_3
9 R = CH_2CMe_3



21 R = CH_2SiMe_3
22 R = CH_2CMe_3

Abb. 1 Tetrachlordizinn-Verbindungen **8**, **9**, **21** und **22**.

Die Umsetzung von Verbindung **8** mit *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ gibt quantitativ das dimere Tetraorganodistannoxan **10** mit *cis*-Konfiguration der Verbrückungen (Abb. 2). Es gelingt erstmals die Isolierung eines Distannoxans mit diesem Strukturmotiv.



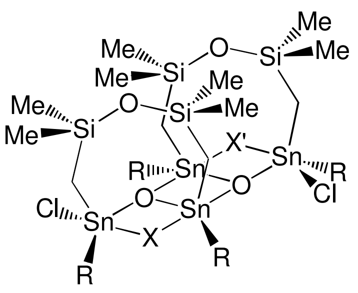
10	X = Cl, X' = Cl;	R = CH_2SiMe_3
11	X = Cl, X' = Cl;	R = CH_2CMe_3
12	X = Cl, X' = OH;	R = CH_2SiMe_3
13	X = Cl, X' = OH;	R = CH_2CMe_3
14	X = OH, X' = OH;	R = CH_2SiMe_3
15	X = OH, X' = OH;	R = CH_2CMe_3

Abb. 2 Tetraorganodistannoxane **10** - **15**. Es wurden ausschließlich *cis*-Konfigurationen der Verbrückungen gefunden.

Verbindung **10** ist durch partielle Hydrolyse in das monohydroxysubstituierte Tetraorganodistannoxan **12** überführbar. Verbindung **12** ist im Festkörper kinetisch inert und stellt das erste Beispiel für ein isoliertes Tetraorganodistannoxan mit asymmetrischem Substitutionsmuster des Distannoxan-Grundgerüstes dar.

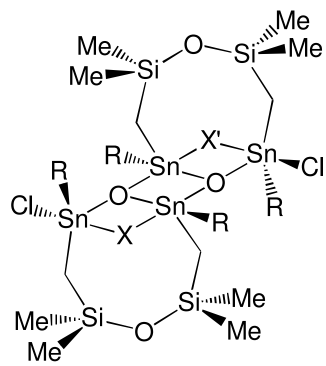
Durch kontrollierte basische Hydrolyse der Verbindungen **8** oder **10** und **9** sind die dihydroxysubstituierten Tetraorganodistannoxane **14** und **15** zugänglich. Für die Verbindungen **10**, **12**, **14** und **15** wurden die *cis*-Konfigurationen durch Einkristallröntgenstrukturanalysen belegt.

Die Umsetzungen der Verbindungen **21** und **22** mit *cyclo*-(t-$Bu_2SnO)_3$ liefern die dimeren verbrückten Tetraorganodistannoxane **23** und **24**. In Lösung liegen diese als Gemische ihrer *cis*- und *trans*- Isomere vor (Abb. 3). Die Lage der dynamischen *cis*-/*trans*-Gleichgewichte wird durch den organischen Rest R, die Temperatur und die Polarität des Lösungsmittels beeinflußt.



cis-Isomere **c**

23	X = Cl, X' = Cl;	R = CH_2SiMe_3
24	X = Cl, X' = Cl;	R = CH_2CMe_3
25	X = OH, X' = OH;	R = CH_2SiMe_3
26	X = OH, X' = OH;	R = CH_2CMe_3
27	X = Cl, X' = OH;	R = CH_2SiMe_3
28	X = Cl, X' = OH;	R = CH_2CMe_3



trans-Isomere **t**

Abb. 3 Tetraorganodistannoxane **23** - **28**. In Lösung liegen Gleichgewichte zwischen den *cis*- und *trans*-Isomeren vor. Im Festkörper wurden ausschließlich *trans*-Konfigurationen der Verbrückungen gefunden.

Durch kontrollierte basische Hydrolyse der Verbindungen **23** und **24** sind die dihydroxysubstituierten Tetraorganodistannoxane **25** und **26** zugänglich, die in Lösung ebenfalls in einem dynamischen *cis*-/*trans*-Gleichgewicht vorliegen.

Durch Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen **23**, **24** und **25** sowie durch die Aufnahme von ^{119}Sn-MAS-NMR-Spektren konnte gezeigt werden, daß die Tetraorganodistannoxane mit der Verbrückung -$CH_2(Me_2)SiOSi(Me_2)CH_2$- im Festkörper ausschließlich in der *trans*-Konfiguration vorliegen.

Redistributionsreaktionen der Verbindungen **23** und **25** bzw. **24** und **26** liefern *in situ* eine statistische Verteilung der monohydroxysubstituierten Tetraorganodistannoxane **27** bzw. **28**.

Bei der Umsetzung von *cyclo*-$CH_2[CH_2Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)]_2O$ (**36**) mit 2/3 Moläquivalenten *cyclo*-(*t*-$Bu_2SnO)_3$ entsteht das neuartige Hexastannoxan **37** mit *cis*-Konfiguration der Verbrükkungen. Austauschexperimente mit Me_2SnCl_2 zeigen eine kinetische Labilität der *exo*-ständigen *t*-$Bu_2(Cl)SnO$-Gruppen.

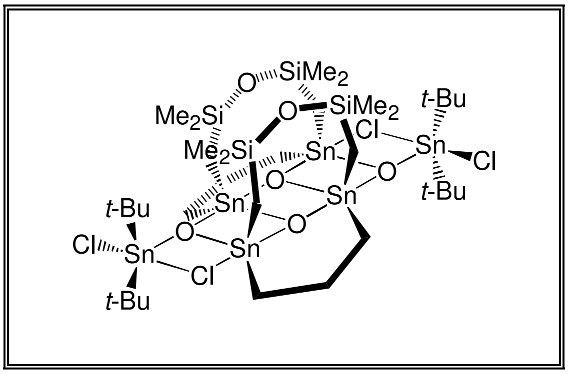
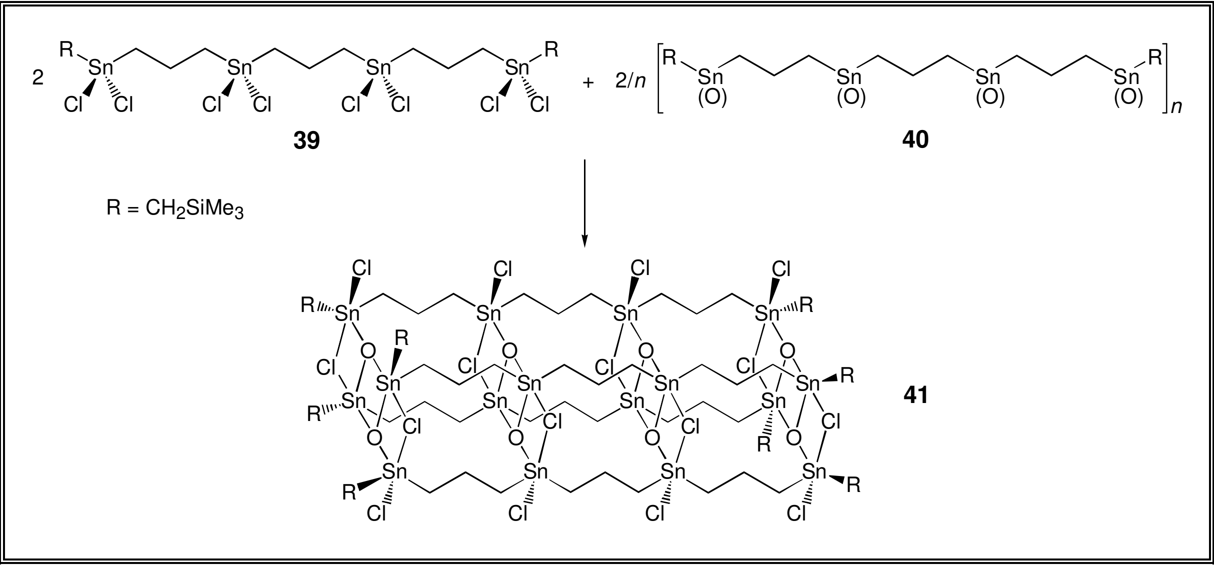


Abb. 4 Hexastannoxan **37**.

Bei der Reaktion des Organotetrazinnoctachlorids **39** mit seinem korrespondierenden Organozinnoxid **40** konnte ein Reaktionsprodukt **41** isoliert werden, dessen NMR-spektroskopische Daten auf die erfolgreiche Darstellung des ersten Tetraorganodistannoxans mit Vierfachleiterstruktur hinweisen. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **41** gelang bisher nicht.



Gl. 1 Reaktion zum ersten Tetraorganodistannoxan mit Vierfachleiterstruktur.

Kapitel 2

Das Ziel des zweiten Teils dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer zinn- und siliciumhaltiger multidentater Lewis-Säuren.

Bei der Reaktion von $[Me_2(H)SiCH_2(Ph_2)SnCH_2]_2CH_2$ (**1**) mit $HgCl_2$ konnten die zehngliedrige Ringverbindung **3** sowie die zwanziggliedrige Ringverbindung **4** isoliert werden (Abb. 5). Die Ringverbindungen entstehen in einer neuen Eintopfreaktion, die die Phenylgruppensubstitution am Zinn mit der Konvertierung von SiH- zu SiOSi-Funktionen kombiniert. Die ringöffnende Polymerisation der Verbindungen **3** und **4** liefert das erste zinnhaltige Lewis-acide Polymer **5** (Abb. 5).

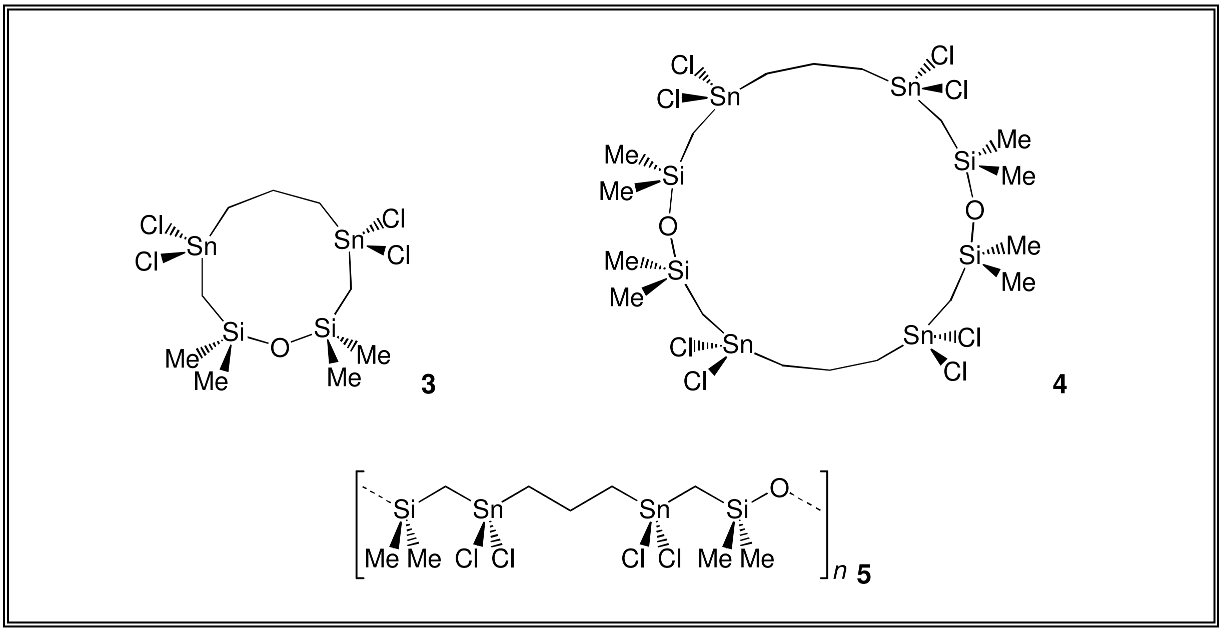
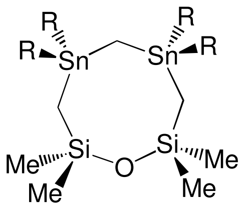
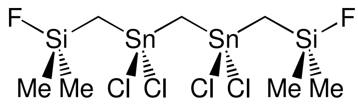


Abb. 5 Zehn- und zwanziggliedrige Ringverbindungen **3** und **4** sowie das erste zinnhaltige Lewis-acide Polymer **5**, das durch ringöffnende Polymerisation zugänglich ist.

In einer analogen Reaktion konnte die achtgliedrige Ringverbindung **15** dargestellt werden (Abb. 6). Die ringöffnende Polymerisation von **15** und ihrem perphenylsubstituierten Derivat **16** gelang nicht. Die Ringöffnung von Verbindung **15** mit $Me_3O^+BF_4^-$ ergibt quantitativ Verbindung **17**, die im Festköper als eindimensionales Polymer mit intermolekularen Si-F···Sn-Brücken vorliegt (Abb. 6). An diesem Beispiel wird erstmals eine derartige Wechselwirkung beschrieben.



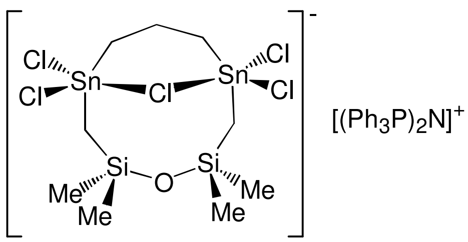
15 R = Cl
16 R = Ph



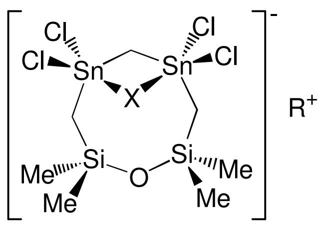
17

Abb. 6 Achtgliedrige Ringverbindungen **15** und **16** sowie offenkettiges Fluorsilan **17**, das im Festköper als eindimensionales Polymer mit intermolekularen Si-F···Sn-Brücken vorliegt.

Der zehngliedrige Ring **3** und der achtgliedrige Ring **15** bilden stabile 1:1-Komplexe mit Chloridionen, wohingegen der zwanziggliedrige Ring **4** einen 1:8-Komplex realisiert. Sowohl die Verbindungen **3** und **15** als auch ihre Chloridkomplexe mit $[(Ph_3P)_2N]^+Cl^-$ (**8**) und (**18**) (Abb. 7) wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.



8



18 X = Cl; $R^+ = [(Ph_3P)_2N]^+$
20 X = F; $R^+ = [K{\cdot}Dibenzo\text{-}18\text{-}Krone\text{-}6]^+$

Abb. 7 Chloridkomplexe des zehngliedrigen Ringes (**8**) und des achtgliedrigen Ringes (**18**) sowie Fluoridkomplex des achtgliedrigen Ringes (**20**).

Verbindung **20** (Abb. 7) ist das erste Beispiel für einen Fluoridkomplex eines Diorganozinndichlorids, der mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse beschrieben wird.

4 Anhang

4A Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von 1,2-Bis{dimethyl[(diphenyliodstannyl)methyl]silyl}ethin (**4**, Kap. 1.2.3), 1,2-Bis{dimethyl[(diphenyl-*neo*-pentylstannyl)methyl]silyl}ethin (**7**, Kap. 1.2.3), *cis*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3]O\}_2$ (**10**, Kap. 1.2.5), *cis*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3]O\}\{[Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2SiMe_3]O\}$ (**12**, Kap. 1.2.5), *cis*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2SiMe_3]O\}_2$ (**14**, Kap. 1.2.5), *cis*-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2CMe_3]O\}_2$ (**15**, Kap. 1.2.5), *trans*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2SiMe_3]O\}_2$ (**23*t***, Kap. 1.3.4), *trans*-{[$Me_3CCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn(Cl)CH_2CMe_3]O\}_2$ (**24*t***, Kap. 1.3.4), *trans*-{[$Me_3SiCH_2Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)C{\equiv}CSi(Me_2)CH_2Sn(OH)CH_2SiMe_3]O\}_2$ (**25*t***, Kap. 1.3.4), 1,4-Bis(triphenylstannyl)-2-butin (**35**, Kap. 1.5.3), *cis*-{{{$Sn(Cl)CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2Sn[OSn(Cl)^tBu_2]\}(CH_2)_3\}O\}_2$ (**37**, Kap. 1.6.3), 1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan (**3**, Kap. 2.2.4), 1,1,5,5-Tetrachlor-7,7,9,9-tetramethyl-7,9-disila-1,5-distanna-8-oxacyclodecan-bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (**8**, Kap. 2.2.4), 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan (**15**, Kap. 2.4.5), Bis{dichlor[(dimethylfluorsilyl)methyl]stannyl}methan (**17**, Kap. 2.4.5), 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan-bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (**18**, Kap. 2.4.5) und 1,1,3,3-Tetrachlor-5,5,7,7-tetramethyl-5,7-disila-1,3-distanna-6-oxacyclooctan-Kalium-dibenzo-18-Krone-6-fluorid (**20**, Kap. 2.4.5) sind in den Tabellen 1 - 9 dargestellt.

Der Chloridkomplex **18** (Kap. 2.4.5) kristallisiert mit acht Molekülen CH_2Cl_2 in der Elementarzelle aus. Zusätzlich liegt in dieser Molekülstruktur eine Fehlordnung der Phenylgruppen des $[(Ph_3P)_2N]^+$-Kations vor. Der Fluoridkomplex **20** (Kap. 2.4.5) kristallisiert mit einem halben Moläquivalent Wasser.

Die Beugungsdaten der durchweg farblosen Kristalle wurden auf einem Nonius KappaCCD Diffraktometer, von Verbindung **25*t*** (Kap. 1.3.4) auf einem Nonius Mach3 Diffraktometer, jeweils mit MoKα-Strahlung (Graphitmonochrometer) bei 291(1) K bestimmt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden SHELXS97[1] und sukzessive Differenzfouriersynthese gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97[2] verfeinert. Für Verbindung **37** (Kap. 1.6.3) wurden alle Sn-, Cl-, Si- und O-Atome sowie die verbrückenden Trimethylengruppen anisotrop verfeinert. Die absolute Konfiguration von **37** konnte nicht durch Verfeinerung des Flack-Parameters[3] 0.50(4) ermittelt werden. Die Bestimmung der *cis*-Konfiguration der Verbrückungen erfolgte deduktiv durch Vergleich der *R*-Werte mit der analogen Struktur mit *trans*-Konfiguration.

Literatur

(1) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467.

(2) Sheldrick, G. M. Universität Göttingen **1997**.

(3) Flack, H. D. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 876.

Tabelle 1 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von Verbindung **4** (Kap. 1.2.3) und **7** (Kap. 1.2.3).

	4 (Kap. 1.2.3)	**7** (Kap. 1.2.3)
Summenformel	$C_{32}H_{36}I_2Sn_2Si_2$	$C_{42}H_{58}Sn_2Si_2$
Molekulargewicht, g·mol^{-1}	968.03	856.51
Kristallgröße, mm	0.45 x 0.15 x 0.15	0.25 x 0.20 x 0.20
Kristallsystem	*triklin*	*triklin*
Raumgruppe	*P*-1	*P*-1
a, Å	9.735(1)	10.833(1)
b, Å	10.186(1)	11.433(1)
c, Å	10.218(1)	18.526(1)
α, °	87.477(1)	103.059(1)
β, °	66.578(1)	98.675(1)
χ, °	82.783(1)	95.679(1)
V, Å^3	922.4(2)	2188.4(3)
Z	1	2
$\rho_{ber.}$, g·cm^{-3}	1.743	1.300
$\rho_{gem.}$, g·cm^{-3}	1.749(2)	n. b.
μ, mm^{-1}	3.111	1.221
F(000)	462	876
θ-Meßbereich, °	2.95 – 25.68	4.11 – 24.98
h, *k*, *l*-Werte	$-11 \le h \le 11$	$-12 \le h \le 12$
	$-12 \le k \le 12$	$-13 \le k \le 13$
	$-11 \le l \le 12$	$-19 \le l \le 18$
gemessene Reflexe	12551	27481
unabhängige Reflexe / $R_{int.}$	3249 / 0.0310	7091 / 0.0590
Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$)	2428	3796
Anzahl der Verfeinerungsparameter	177	427
GooF (F^2)	1.004	0.925
*R*1 (*F*) ($I > 2\sigma(I)$)	0.0285	0.0433
*wR*2 (F^2) (alle Daten)	0.0720	0.0946
$(\Delta/\sigma)_{max.}$	0.001	0.001
maximaler / minimaler Differenzpeak e·Å^{-3}	0.495 / -0.644	0.394 / -0.604

Tabelle 2 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von Verbindung **10** (Kap. 1.2.5) und **12** (Kap. 1.2.5).

	10 (Kap. 1.2.5)	**12** (Kap. 1.2.5)
Summenformel	$C_{32}H_{76}Cl_4O_2Sn_4Si_8$	$C_{32}H_{77}Cl_3O_3Sn_4Si_8$
Molekulargewicht, g·mol^{-1}	1334.29	1315.85
Kristallgröße, mm	0.20 x 0.15 x 0.15	0.25 x 0.20 x 0.20
Kristallsystem	*triklin*	*triklin*
Raumgruppe	*P*-1	*P*-1
a, Å	13.240(1)	14.351(1)
b, Å	15.536(1)	16.099(1)
c, Å	16.387(1)	16.330(1)
α, °	78.643(1)	65.890(1)
β, °	75.868(1)	64.633(1)
χ, °	68.096(1)	65.031(1)
V, Å^3	3011.7(4)	2968.7(3)
Z	2	2
$\rho_{ber.}$, g·cm^{-3}	1.471	1.472
$\rho_{gem.}$, g·cm^{-3}	1.428(8)	n. b.
μ, mm^{-1}	2.000	1.985
F(000)	1328	1312
θ-Meßbereich, °	4.09 – 25.68	2.31 – 27.95
h, *k*, *l*-Werte	$-16 \leq h \leq 16$	$-18 \leq h \leq 18$
	$-17 \leq k \leq 18$	$-18 \leq k \leq 21$
	$-19 \leq l \leq 19$	$-18 \leq l \leq 21$
gemessene Reflexe	40574	32722
unabhängige Reflexe / $R_{int.}$	10574 / 0.0280	12800 / 0.0290
Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$)	7455	7695
Anzahl der Verfeinerungsparameter	472	473
GooF (F^2)	1.017	0.910
*R*1 (*F*) ($I > 2\sigma(I)$)	0.0324	0.0325
*wR*2 (F^2) (alle Daten)	0.0822	0.0697
$(\Delta/\sigma)_{max.}$	0.001	0.001
maximaler / minimaler Differenzpeak e·Å^{-3}	0.841 / -1.213	0.560 / -0.432

Tabelle 3 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von Verbindung **14** (Kap. 1.2.5) und **15** (Kap. 1.2.5).

	14 (Kap. 1.2.5)	**15** (Kap. 1.2.5)
Summenformel	$C_{32}H_{78}Cl_2O_4Sn_4Si_8$	$C_{36}H_{78}Cl_2O_4Sn_4Si_4$
Molekulargewicht, g·mol^{-1}	1297.40	1233.10
Kristallgröße, mm	0.30 x 0.20 x 0.20	0.25 x 0.10 x 0.10
Kristallsystem	*orthorhombisch*	*monoklin*
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$C2/c$
a, Å	11.631(1)	32.477(1)
b, Å	13.877(1)	12.440(1)
c, Å	36.531(1)	27.377(1)
α, °	90	90
β, °	90	96.559(1)
χ, °	90	90
V, Å^3	5896.2(7)	10988(1)
Z	4	8
$\rho_{ber.}$, g·cm^{-3}	1.461	1.491
$\rho_{gem.}$, g·cm^{-3}	1.466(3)	n. b.
μ, mm^{-1}	1.955	2.011
F(000)	2592	4928
θ-Meßbereich, °	4.08 – 25.68	3.41 – 25.68
h, k, l-Werte	$-11 \leq h \leq 11$	$-37 \leq h \leq 37$
	$-16 \leq k \leq 16$	$-15 \leq k \leq 15$
	$-44 \leq l \leq 44$	$-33 \leq l \leq 33$
gemessene Reflexe	52143	74113
unabhängige Reflexe / $R_{int.}$	10345 / 0.0820	9996 / 0.0620
Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$)	5668	4487
Anzahl der Verfeinerungsparameter	474	454
GooF (F^2)	0.842	0.815
$R1$ (F) ($I > 2\sigma(I)$)	0.0425	0.0388
$wR2$ (F^2) (alle Daten)	0.0688	0.0812
$(\Delta/\sigma)_{max.}$	0.001	0.001
maximaler / minimaler Differenzpeak e·Å^{-3}	1.130 / -0.641	1.322 / -0.428

Tabelle 4 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von Verbindung **23*t*** (Kap. 1.3.4) und **24*t*** (Kap. 1.3.4).

	23*t* (Kap. 1.3.4)	**24*t*** (Kap. 1.3.4)
Summenformel	$C_{28}H_{76}Cl_4O_4Sn_4Si_8$	$C_{32}H_{76}Cl_4O_4Sn_4Si_4$
Molekulargewicht, $g \cdot mol^{-1}$	1318.25	1253.95
Kristallgröße, mm	0.30 x 0.10 x 0.10	0.20 x 0.15 x 0.15
Kristallsystem	*triklin*	*monoklin*
Raumgruppe	*P*-1	$P2_1/c$
a, Å	9.990(1)	11.978(1)
b, Å	12.611(1)	20.618(1)
c, Å	13.004(1)	11.772(1)
α, °	63.645(1)	90
β, °	74.050(1)	112.010(1)
χ, °	88.250(1)	90
V, $Å^3$	1403.5(2)	2695.4(3)
Z	1	2
$\rho_{ber.}$, $g \cdot cm^{-3}$	1.560	1.545
$\rho_{gem.}$, $g \cdot cm^{-3}$	1.620(1)	n. b.
μ, mm^{-1}	2.147	2.147
F(000)	656	1248
θ-Meßbereich, °	2.94 – 25.60	4.14 – 25.67
h, *k*, *l*-Werte	$-10 \leq h \leq 10$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-15 \leq k \leq 15$	$-25 \leq k \leq 25$
	$-14 \leq l \leq 15$	$-14 \leq l \leq 14$
gemessene Reflexe	19344	31488
unabhängige Reflexe / $R_{int.}$	4931 / 0.0330	4735 / 0.0740
Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$)	3347	3131
Anzahl der Verfeinerungsparameter	228	248
GooF (F^2)	0.952	0.909
*R*1 (*F*) ($I > 2\sigma(I)$)	0.0327	0.0330
*wR*2 (F^2) (alle Daten)	0.0739	0.0636
$(\Delta/\sigma)_{max.}$	0.001	0.001
maximaler / minimaler Differenzpeak $e \cdot Å^{-3}$	0.676 / -1.231	0.622 / -0.502

Tabelle 5 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von Verbindung **25*t*** (Kap. 1.3.4) und **35** (Kap. 1.5.3).

	25*t* (Kap. 1.3.4)	**35** (Kap. 1.5.3)
Summenformel	$C_{28}H_{78}Cl_2O_6Sn_4Si_8$	$C_{40}H_{34}Sn_2$
Molekulargewicht, g·mol^{-1}	1281.36	752.13
Kristallgröße, mm	0.20 x 0.10 x 0.10	0.30 x 0.20 x 0.20
Kristallsystem	*monoklin*	*monoklin*
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$
a, Å	18.806(3)	14.009(1)
b, Å	15.261(3)	6.221(1)
c, Å	19.788(3)	19.315(1)
α, °	90	90
β, °	104.72(1)	95.261(1)
χ, °	90	90
V, Å^3	5493(2)	1676.2(3)
Z	4	2
$\rho_{ber.}$, g·cm^{-3}	1.549	1.490
$\rho_{gem.}$, g·cm^{-3}	n. b.	1.550(7)
μ, mm^{-1}	2.100	1.515
$F(000)$	2560	748
θ-Meßbereich, °	3.38 – 27.50	3.44 – 25.70
h, k, l-Werte	$-1 \le h \le 24$	$-17 \le h \le 17$
	$-1 \le k \le 19$	$-7 \le k \le 7$
	$-25 \le l \le 24$	$-21 \le l \le 22$
gemessene Reflexe	7289	22543
unabhängige Reflexe / $R_{int.}$	6298 / 0.0388	3094 / 0.0650
Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$)	4268	1873
Anzahl der Verfeinerungsparameter	248	191
GooF (F^2)	1.015	0.814
$R1$ (F) ($I > 2\sigma(I)$)	0.0436	0.0282
$wR2$ (F^2) (alle Daten)	0.1148	0.0490
$(\Delta/\sigma)_{max.}$	0.001	0.000
maximaler / minimaler Differenzpeak e·Å^{-3}	1.001 / -0.806	0.299 / -0.568

Tabelle 6 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von Verbindung **37** (Kap. 1.6.3) und **3** (Kap. 2.2.4).

	37 (Kap. 1.6.3)	**3** (Kap. 2.2.4)
Summenformel	$C_{34}H_{80}Cl_4O_6Sn_6Si_4$	$C_9H_{22}Cl_4OSn_2Si_2$
Molekulargewicht, g·mol^{-1}	1551.42	581.68
Kristallgröße, mm	0.14 x 0.10 x 0.08	0.30 x 0.15 x 0.15
Kristallsystem	orthorhombisch	*monoklin*
Raumgruppe	$Pna2_1$	$P2_1/c$
a, Å	23.216(1)	9.202(1)
b, Å	9.511(1)	18.570(1)
c, Å	26.186(1)	12.760(1)
α, °	90	90
β, °	90	109.197(1)
χ, °	90	90
V, Å^3	5782.1(7)	2059.2(3)
Z	4	4
$\rho_{ber.}$, g·cm^{-3}	1.782	1.876
$\rho_{gem.}$, g·cm^{-3}	n. b.	1.864(2)
μ, mm^{-1}	2.854	3.050
F(000)	3024	1120
θ-Meßbereich, °	3.48 - 27.49	4.39 – 25.69
h, k, l-Werte	$-29 \leq h \leq 30$	$-11 \leq h \leq 11$
	$-9 \leq k \leq 9$	$-22 \leq k \leq 22$
	$-33 \leq l \leq 33$	$-13 \leq l \leq 13$
gemessene Reflexe	74674	27698
unabhängige Reflexe / $R_{int.}$	11514 / 0.0620	3639 / 0.0290
Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$)	5860	2976
Anzahl der Verfeinerungsparameter	348	168
GooF (F^2)	0.855	1.035
$R1$ (F) ($I > 2\sigma(I)$)	0.0514	0.0283
$wR2$ (F^2) (alle Daten)	0.1206	0.0770
$(\Delta/\sigma)_{max.}$	0.001	0.001
maximaler / minimaler Differenzpeak e·Å^{-3}	3.068 / -0.834	0.419 / -0.873

Tabelle 7 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von Verbindung **8** (Kap. 2.2.4) und **15** (Kap. 2.4.5).

	8 (Kap. 2.2.4)	**15** (Kap. 2.4.5)
Summenformel	$C_{45}H_{52}Cl_5ONP_2Sn_2Si_2$	$C_7H_{18}Cl_4OSn_2Si_2$
Molekulargewicht, g·mol^{-1}	1155.72	553.62
Kristallgröße, mm	0.30 x 0.25 x 0.25	0.15 x 0.10 x 0.10
Kristallsystem	*monoklin*	*monoklin*
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a, Å	9.645(1)	9.856(1)
b, Å	17.596(1)	15.967(1)
c, Å	30.846(1)	24.391(1)
α, °	90	90
β, °	96.270(1)	99.438(1)
χ, °	90	90
V, Å^3	5203.7(6)	3786.5(5)
Z	4	8
$\rho_{ber.}$, g·cm^{-3}	1.475	1.942
$\rho_{gem.}$, g·cm^{-3}	1.486(9)	1.988(5)
μ, mm^{-1}	1.357	3.312
F(000)	2320	2112
θ-Meßbereich, °	4.09 – 26.37	3.49 – 27.48
h, *k*, *l*-Werte	$-11 \leq h \leq 11$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-21 \leq k \leq 21$	$-20 \leq k \leq 20$
	$-38 \leq l \leq 38$	$-25 \leq l \leq 25$
gemessene Reflexe	63868	47465
unabhängige Reflexe / $R_{int.}$	10008 / 0.0590	7968 / 0.0400
Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$)	4312	5319
Anzahl der Verfeinerungsparameter	529	298
GooF (F^2)	0.780	0.890
$R1$ (F) ($I > 2\sigma(I)$)	0.0363	0.0252
$wR2$ (F^2) (alle Daten)	0.0732	0.0523
$(\Delta/\sigma)_{max.}$	0.001	0.001
maximaler / minimaler Differenzpeak e·Å^{-3}	0.503 / -0.511	0.372 / -0.723

Tabelle 8 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von Verbindung **17** (Kap. 2.4.5) und **18** (Kap. 2.4.5).

	17 (Kap. 2.4.5)	**18** (Kap. 2.4.5)
Summenformel	$C_7H_{18}Cl_4F_2Sn_2Si_2$	$C_{44}H_{50}Cl_7ONP_2Sn_2Si_2$
Molekulargewicht, g·mol^{-1}	575.62	1212.60
Kristallgröße, mm	0.12 x 0.10 x 0.10	0.20 x 0.12 x 0.10
Kristallsystem	*orthorhombisch*	*monoklin*
Raumgruppe	*Pbcn*	*C*2/*c*
a, Å	19.726(1)	43.532(1)
b, Å	8.917(1)	9.522(1)
c, Å	10.994(1)	33.304(1)
α, °	90	90
β, °	90	128.904(1)
χ, °	90	90
V, Å^3	1933.8(3)	10743(1)
Z	4	8
$\rho_{ber.}$, g·cm^{-3}	1.977	1.499
$\rho_{gem.}$, g·cm^{-3}	1.986(26)	1.514(8)
μ, mm^{-1}	3.257	1.415
F(000)	1096	4848
θ-Meßbereich, °	3.59 – 27.48	3.41 - 27.45
h, *k*, *l*-Werte	$-25 \leq h \leq 25$	$-56 \leq h \leq 56$
	$-11 \leq k \leq 11$	$-9 \leq k \leq 9$
	$-11 \leq l \leq 11$	$-43 \leq l \leq 43$
gemessene Reflexe	24918	69399
unabhängige Reflexe / $R_{int.}$	2064 / 0.0300	11136 / 0.0380
Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$)	1432	5002
Anzahl der Verfeinerungsparameter	81	576
GooF (F^2)	0.903	0.866
$R1$ (F) ($I > 2\sigma(I)$)	0.0225	0.0349
$wR2$ (F^2) (alle Daten)	0.0532	0.0705
$(\Delta/\sigma)_{max.}$	0.001	0.001
maximaler / minimaler Differenzpeak e·Å^{-3}	0.391 / -0.566	0.507 / -0.533

Tabelle 9 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von Verbindung **20** (Kap. 2.4.5).

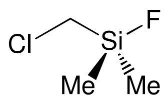
	20 (Kap. 2.4.5)
Summenformel	$C_{28}H_{42}Cl_4FO_{7.5}Sn_2Si_2K$
Molekulargewicht, g·mol^{-1}	981.13
Kristallgröße, mm	0.40 x 0.08 x 0.08
Kristallsystem	*triklin*
Raumgruppe	*P*-1
a, Å	10.198(1)
b, Å	10.590(1)
c, Å	19.993(1)
α, °	83.163(1)
β, °	84.228(1)
χ, °	69.829(1)
V, Å^3	2008.2(3)
Z	2
$\rho_{ber.}$, g·cm^{-3}	1.622
$\rho_{gem.}$, g·cm^{-3}	n. b.
μ, mm^{-1}	1.716
F(000)	978
θ-Meßbereich, °	2.95 - 25.35
h, *k*, *l*-Werte	$-12 \leq h \leq 12$
	$-10 \leq k \leq 10$
	$-23 \leq l \leq 24$
gemessene Reflexe	22975
unabhängige Reflexe / $R_{int.}$	6812 / 0.0380
Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$)	3876
Anzahl der Verfeinerungsparameter	412
GooF (F^2)	0.855
*R*1 (*F*) ($I > 2\sigma(I)$)	0.0317
*wR*2 (F^2) (alle Daten)	0.0675
$(\Delta/\sigma)_{max.}$	0.001
maximaler / minimaler Differenzpeak e·Å^{-3}	0.522 / -0.411

4B Verzeichnis der neuen Verbindungen

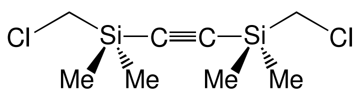
Im *Verzeichnis der neuen Verbindungen* werden neue Verbindungen aufgeführt, die entweder isoliert oder durch NMR-spektroskopische Methoden eindeutig nachgewiesen wurden. Die Verbindungen **1** und **2** (Kap. 1) sind bereits in der Literatur beschrieben (Lit. 125, 128, *Kap.1*) aber noch nicht vollständig charakterisiert worden. Für Verbindung **1** wird zusätzlich eine verbesserte Synthese und für Verbindung **2** eine neue Synthesemethode vorgestellt.

Die Auflistung der Verbindungen erfolgt nach Kapiteln. Verbindung **36** (Kap. 1) wird als Verbindung **3** auch in *Kapitel 2* aufgeführt.

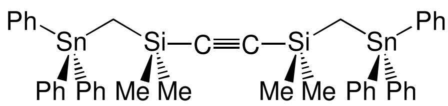
Kapitel 1.2



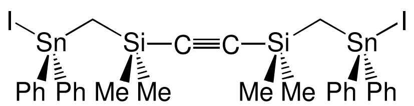
1



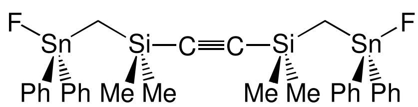
2



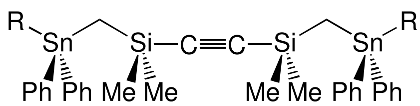
3



4

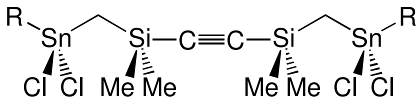


5



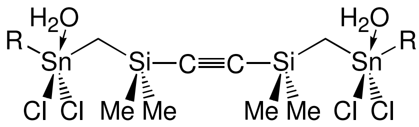
R = CH_2SiMe_3 **6**

R = CH_2CMe_3 **7**

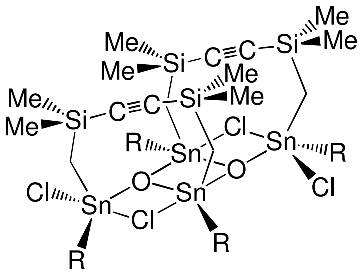


R = CH_2SiMe_3 **8**

R = CH_2CMe_3 **9**

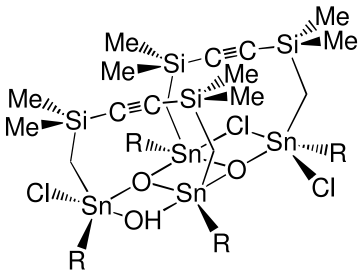


R = CH_2SiMe_3 **8a**



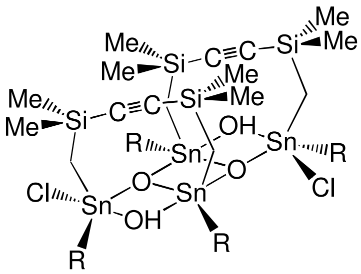
R = CH_2SiMe_3 **10**

R = CH_2CMe_3 **11**



R = CH_2SiMe_3 **12**

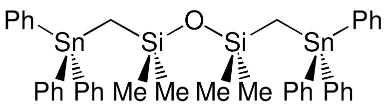
R = CH_2CMe_3 **13**



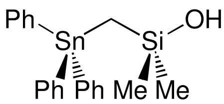
R = CH_2SiMe_3 **14**

R = CH_2CMe_3 **15**

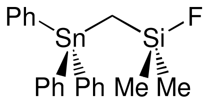
Kapitel 1.3



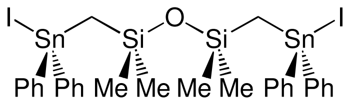
16



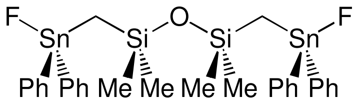
16a



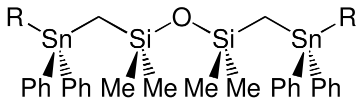
16b



17

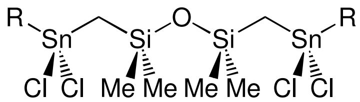


18



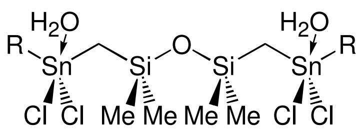
R = CH_2SiMe_3 **19**

R = CH_2CMe_3 **20**

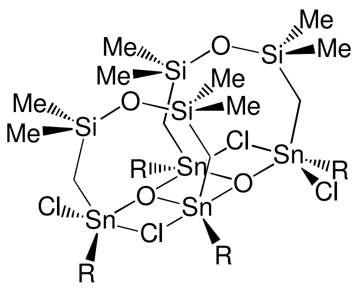


R = CH_2SiMe_3 **21**

R = CH_2CMe_3 **22**

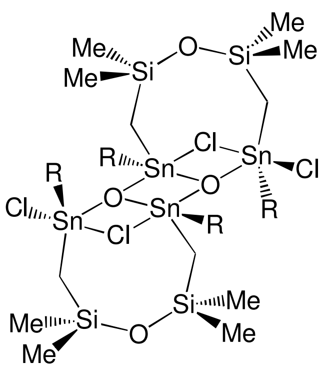


R = CH_2SiMe_3 **21a**



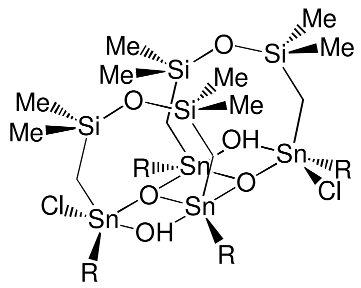
R = CH_2SiMe_3 **23c**

R = CH_2CMe_3 **24c**



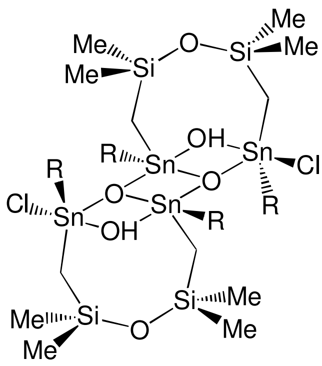
R = CH_2SiMe_3 **23t**

R = CH_2CMe_3 **24t**



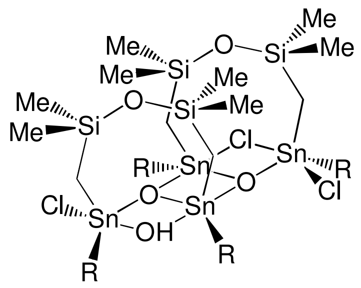
R = CH_2SiMe_3 **25c**

R = CH_2CMe_3 **26c**



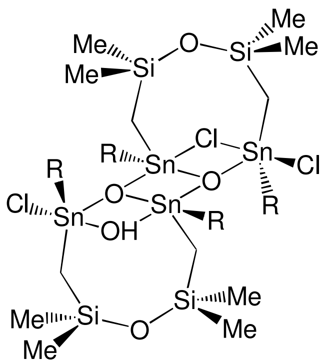
R = CH_2SiMe_3 **25t**

R = CH_2CMe_3 **26t**



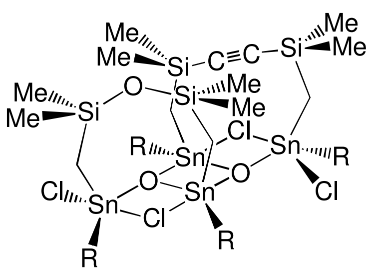
R = CH_2SiMe_3 **27c**

R = CH_2CMe_3 **28c**

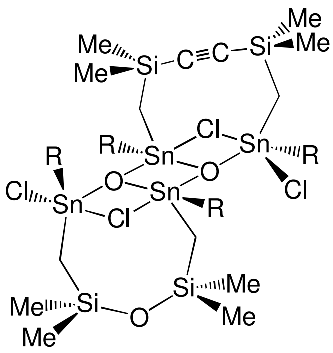


R = CH_2SiMe_3 **27t**

R = CH_2CMe_3 **28t**

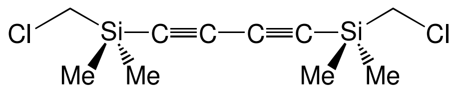


R = CH_2SiMe_3 **29c**

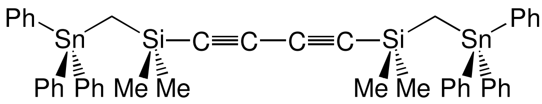


R = CH_2SiMe_3 **29t**

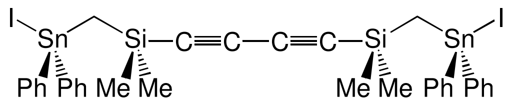
Kapitel 1.4



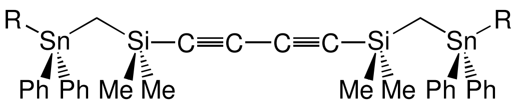
30



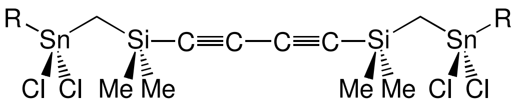
31



32

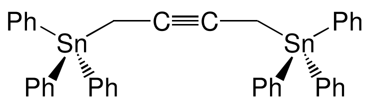


R = CH_2SiMe_3 **33**



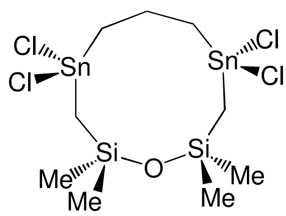
R = CH_2SiMe_3 **34**

Kapitel 1.5

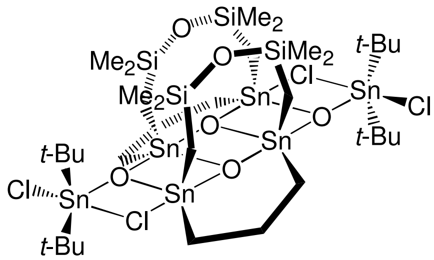


35

Kapitel 1.6

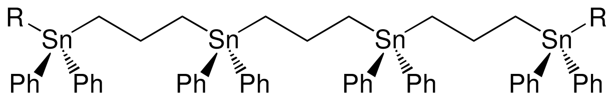


36

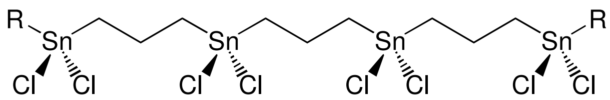


37

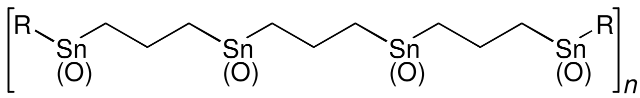
Kapitel 1.7



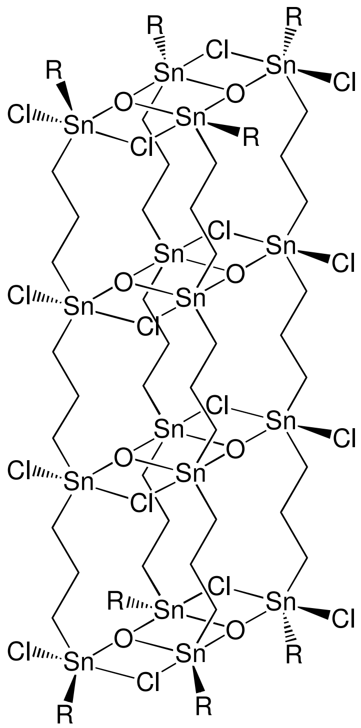
R = CH_2SiMe_3 **38**



R = CH_2SiMe_3 **39**

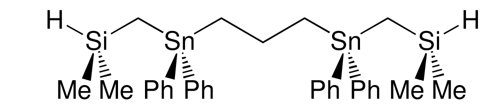


R = CH_2SiMe_3 **40**

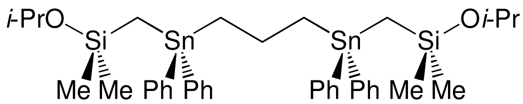


R = CH_2SiMe_3 **41**

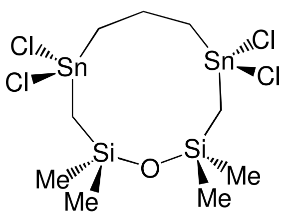
Kapitel 2.2



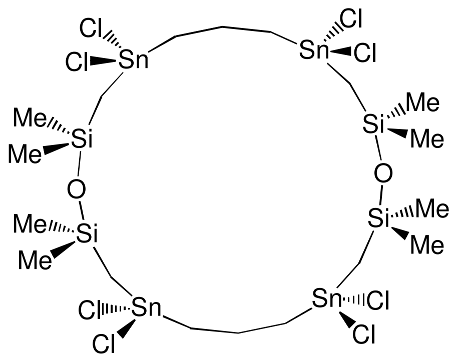
1



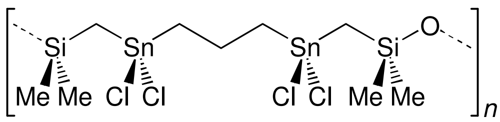
2



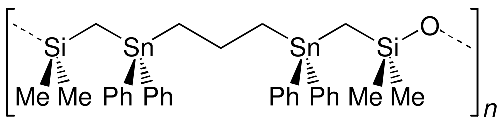
3



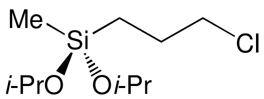
4



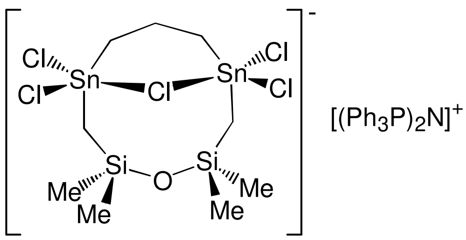
5



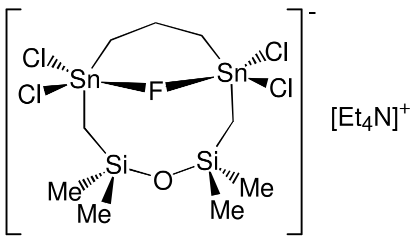
6



7

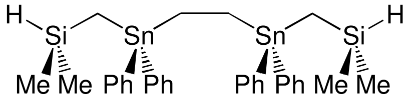


8

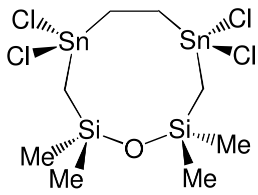


9

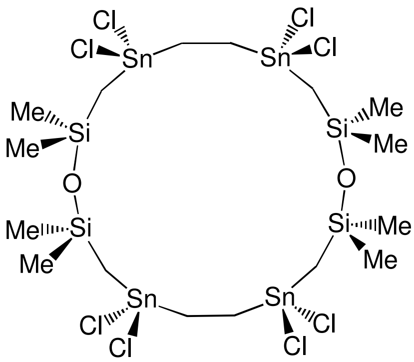
Kapitel 2.3



10

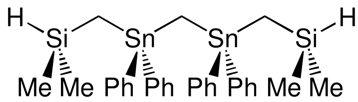


11

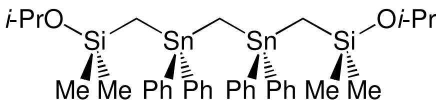


12

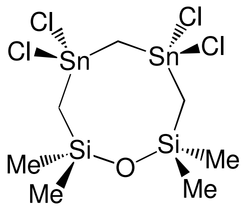
Kapitel 2.4



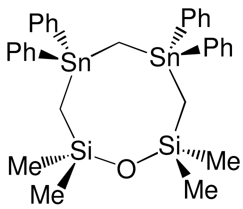
13



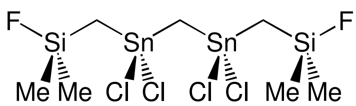
14



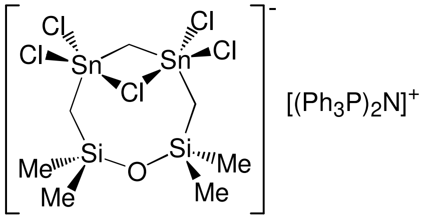
15



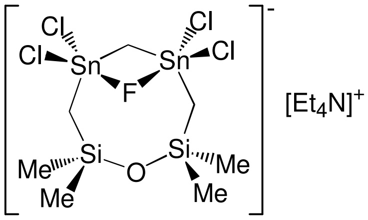
16



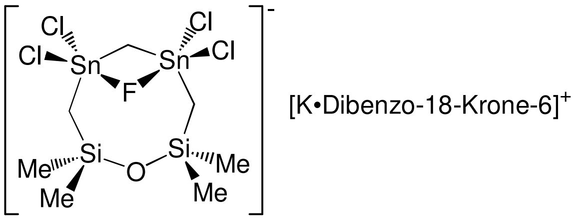
17



18



19



20

Tabellarischer Lebenslauf

Marcus Schulte
Oberfeldstraße 96
44369 Dortmund

Persönliche Angaben

Geburtsdatum	9. März 1972
Geburtsort	Dortmund
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildungsdaten

1978 - 1982	Grundschule in Dortmund
1982 - 1991	Reinoldus- und Schiller-Gymnasium in Dortmund (Allgemeine Hochschulreife)
Wintersemester 1991/92	Beginn des Diplomstudiengangs Chemie an der Universität Dortmund
Oktober 1993	Diplomvorprüfung
September 1994 - April 1995	Auslandsstudium am King's College London, GB Erasmus-Stipendium der Europäischen Union
April 1995 - Dezember 1996	Stipendium der Fritz ter Meer-Studienstiftung
Mai 1996	Diplomhauptprüfung
Juni - Dezember 1996	Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K. Jurkschat
Januar 1997	Beginn der Promotion am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K. Jurkschat
seit Januar 1998	Wissenschaftlicher Angestellter im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund

Dortmund, den 09.01.2000