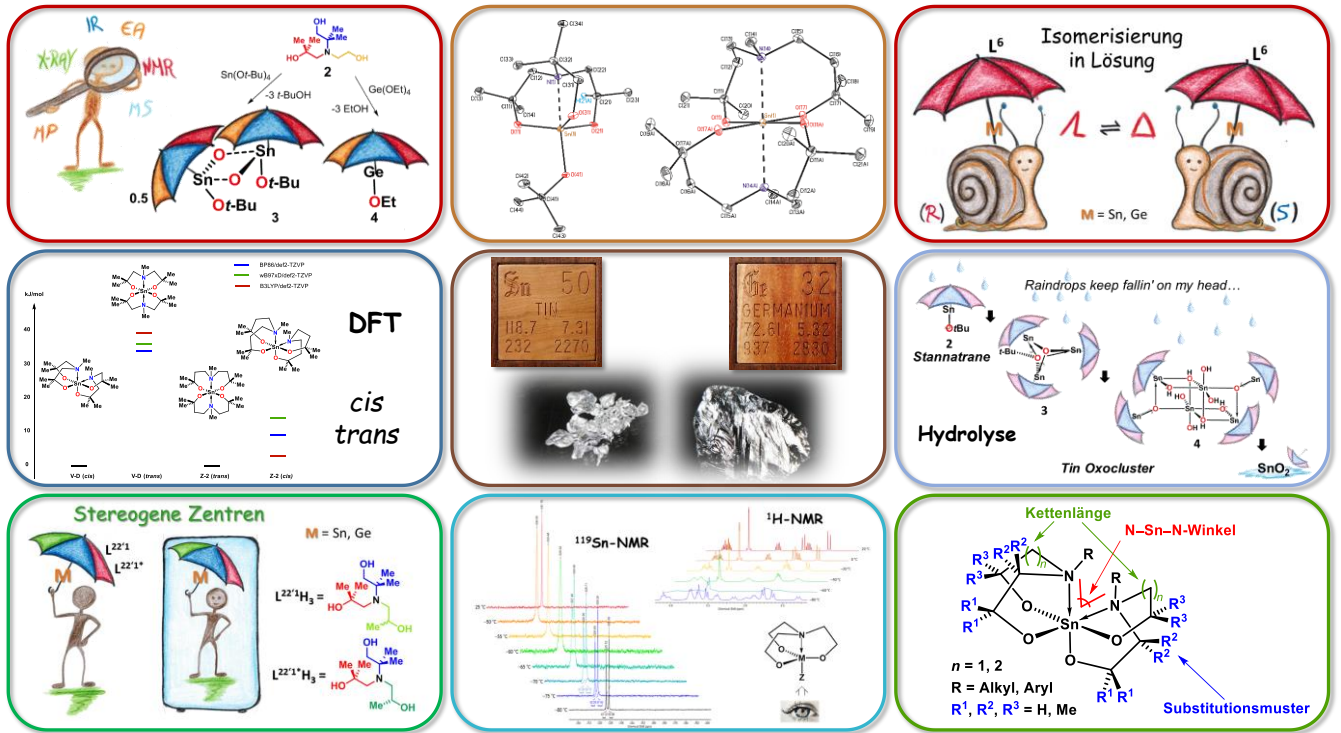


**INTRA- UND INTERMOLEKULAR DONORSTABILISIERTE AMINOALKHOLDERIVATE
DES ZINNS UND GERMANIUMS UND DEREN EINSATZ ALS THERMOLATENTE
KATALYSATOREN IN DER POLYURETHANSYNTHESE**



[1]

DISSERTATION

Zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Technischen Universität Dortmund, Fakultät Chemie und Chemische Biologie

von M. Sc. Britta Maria Glowacki
aus Bochum

Referent: Prof. Dr. Klaus Jurkschat
Korreferent: Prof. Dr. Norbert Krause

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2015 bis Februar 2018 am Lehrstuhl der Anorganischen Chemie II der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie der Technischen Universität Dortmund

unter Leitung von

HERRN PROF. DR. KLAUS JURKSCHAT

angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn **PROF. DR. KLAUS JURKSCHAT** für die sehr interessante Themenstellung dieser Arbeit sowie für die ausgezeichnete Betreuung und Diskussionsbereitschaft. Besonders möchte ich mich für die Unterstützung bei den Besuchen nationaler und internationaler Konferenzen bedanken, bei denen ich die Gelegenheit des Austausches mit anderen Wissenschaftlern hatte.

Herrn **PROF. DR. NORBERT KRAUSE** danke ich herzlichst für die Übernahme des Korreferats.

DANKSAGUNGEN

Mein herzlicher Dank gilt den Herren DR. MICHAEL LUTTER und DR. HAZEM ALNASR sowie Herrn DR. DIETER SCHOLLMEYER für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen. Bei dem gesamten Arbeitskreis von HERRN PROF. JURKSCHAT möchte ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre bedanken.

Herrn DR. MICHAEL LUTTER danke ich herzlichst für eine Vielzahl an chemischen Diskussionen und netten Gesprächen in den Schokopausen.

Frau HELGA SCHULTE danke ich für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme sowie für die Lösung organisatorischer Fragen im Arbeitskreis. Bezüglich des zweiten Punktes geht ebenso ein herzlicher Dank an Frau PEGGY SIEG.

Bei Herrn M. SC. ROMAN PALLACH möchte ich mich besonders für die Pawley-Fits, die gute Zusammenarbeit im Labor sowie die wertvollen Gespräche bedanken.

Ein herzlicher Dank gilt der NMR-Abteilung der TU-Dortmund, insbesondere Herrn PROF. DR. WOLF HILLER und Herrn BENJAMIN KISSEL für die Messung zahlreicher Tieftemperatur-NMR-Spektren und fachliche Diskussionen.

Weiterhin möchte ich mich bei den weiteren analytischen Abteilungen der TU-Dortmund für die gute Zusammenarbeit bedanken. Dies gilt besonders für Frau SYLVIA MARZIAN für die Aufnahme der ESI-Massenspektren und Herrn MARKUS HÜFFNER für die Durchführung der Elementaranalysen.

Frau DR. CHISTINA KRABBE, Frau DR. VINUSUYA GOCK und Frau DR. LJUBA IOVOVA-BERENDS danke ich für die fröhlichen und diskussionsreichen Teepausen.

Bei Herrn DR. MATTHIAS GAWRON und Herrn M. SC. FABIAN ROESLER möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit im Labor und die hilfreichen Tipps bezüglich der Laborarbeit bedanken.

Frau M. SC. IRENE PRETZER danke ich herzlich für die unvergessliche Zeit in Kanada anlässlich einer Tagung.

Herrn CHRISTOPHER HAMELMANN danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor und für die Unterstützung bei den NCO-Titrationsen. Ein weiterer Dank geht an Herrn B. SC. CEDRIC THOMAS, Frau B. SC. PURATHANI JEGANEETHAN und Herrn TRISTAN MÖLLER für ihre Unterstützung im Labor.

Den Kooperationspartnern von der Covestro Deutschland AG, insbesondere Herrn DR. FRANK RICHTER möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die interessanten Gespräche und Anregungen danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und Geschwistern für ihre Unterstützung während des gesamten Studiums und ihr Interesse daran.

„Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.“

Albert Einstein (1879–1955)

KURZZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit werden anorganische N-Donor-stabilisierte Aminoalkoholat-Verbindungen des Zinns und Germaniums vorgestellt. Gerade für die weitere technische Anwendung von Zinn-Spezies ist das Fehlen von Metall-Kohlenstoff-Bindungen aufgrund der signifikant geringeren Toxizität gegenüber Organozinnverbindungen im Sinne der Nachhaltigkeit von entscheidendem Interesse. Einige Aminoalkoholate des Zinns zeigen Potential als thermolatente Katalysatoren in der Polyurethansynthese gezeigt und Aminoalkoholate des Germaniums sind aktiv in der Lactidpolymerisation. Diese Dissertationsschrift verbindet Grundlagenforschung mit Ansätzen zur potentiellen großtechnischen Anwendung. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem Design neuer Aminoalkohole, der Synthese entsprechender Metallderivate und ihrer strukturellen Charakterisierung.

Aminoalkohole zeichnen sich durch ihre einfache und kostengünstige Synthese aus. Erstmals werden auch Aminoalkohole mit bis zu drei unterschiedlichen Seitenketten dargestellt. Ihre Koordinationsmuster im Festkörper werden mittels Graphensatzanalyse charakterisiert. In spirozyklischen Zinn-Verbindungen wird die Koordinationsumgebung des Metallzentrums durch systematische Variation der Substituenten und die verschiedenen Kettenlängen von Aminodialkanolen beeinflusst. Die strukturelle Charakterisierung in Lösung und im Festkörper wird mit DFT-Rechnungen unterstützt. Durch die vorliegende Arbeit erweitert sich die Bandbreite der bekannten anorganischen Stannatranen und Germinatranen deutlich. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf der Einführung stereogener Zentren in Gruppe-XIV-Metallatrane, die einen entscheidenden Beitrag zur strukturellen Vielfalt dieser Substanzklasse eröffnen. Es handelt sich um die ersten anorganischen Stannatranen und Germinatranen, in denen das Metallatom ein stereogenes Zentrum ist, der axiale Substituent das Chiralitätszentrum beinhaltet oder der Atrankäfig eine stereogene Information trägt. Die strukturelle Charakterisierung der daraus resultierenden Isomere erfolgt durch ein- und zweidimensionale NMR-Experimente bei verschiedenen Temperaturen sowie durch die DOSY-NMR-Spektroskopie in Lösung und die Einkristallröntgenstrukturanalyse im Festkörper. Das Monomer-Dimer-Gleichgewicht eines Stannatrans wird mittels ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie veranschaulicht. DFT-Rechnungen bestätigen die experimentellen Daten zum $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Isomerisierungsprozess von Atrankäfigen. Des Weiteren werden Molekülstrukturen von drei- und sechskernigen Zinn-Oxoclustern diskutiert, die als partielle Hydrolyseprodukte von Alkoxy-Stannatranen in Richtung Zinndioxid angesehen werden. Da Aminoalkoholate des Zinns Potential als thermolatente Katalysatoren in der Polyurethansynthese besitzen, sind einige der beschriebenen Verbindungen auf ihre katalytische Aktivität in der NCO-OH-Reaktion getestet und dabei entsprechende Parameter der Testreaktion variiert worden.

ABSTRACT

The topic of this thesis focusses at *N*-stabilised amino alcohol derivatives of germanium and tin. Especially the lack of any M–C bond makes them significantly less toxic than their organotin analogues. By this aspect those derivatives are valuable for engineering usage concerning sustainability. Some amino alcohol derivatives of tin have shown thermolabile catalytic activity in polyurethane formation, and corresponding germanium compounds are active in lactide polymerisation. This thesis connects fundamental research and potential commercial application. Herein the main topic is the design of new amino alcohols, the synthesis of corresponding metal derivatives and their structural characterisations.

The synthesis of amino alcohols is competitive and simple. For the first time, even amino alcohols containing up to three different side chains are reported, as well as their metal derivative. In the solid state the amino alcohols form special coordination patterns via hydrogen bonds which are characterised by graphset analysis. In spirocyclic tin compounds the coordination environment can be influenced by systematic variation of substituents and elongation of aminodialcoholate side chains. This was investigated in solid state as well as in solution and supported by DFT-calculations. The present thesis expands the knowledge of inorganic stannatranes and germatranes significantly. This subject is concentrated at stereogenic centres or stereocenters in group XIV metallatranes which open a new structural diversity of these compounds. In these stannatranes and germatranes the metal center is a stereogenic center, the axial substituent is chiral or the side chains of the atrane cage contain stereogenic information. The structural characterisation is carried out in solution by variable temperature one- and two-dimensional NMR spectroscopy as well as DOSY-NMR experiments and in solid state by X-ray diffraction analysis. One stannatrane shows a monomer \rightleftharpoons dimer equilibrium that is slow on the ^{119}Sn NMR timescale. DFT calculations confirm the experimental data of the $\Lambda\rightleftharpoons\Delta$ isomerisation process in atrane cages. Furthermore, molecular structures of three- and hexanuclear tin oxoclusters are presented. They can be seen as hydrolysis products of alkoxy-stannatranes on their hydrolysis pathway to tin dioxide. Amino alcoholates of tin have shown potential as delayed action catalysts in polyurethane formation. Therefore, selected compounds were investigated towards their catalytic activity in the NCO-OH reaction, varying the conditions in the test reaction.

INHALTSVERZEICHNIS

<i>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen</i>	1
<i>Allgemeine Hinweise</i>	2
<i>Generelle Bemerkungen zum Experimentellen Teil und Messgeräten</i>	3
Literatur	5
1. ALLGEMEINE EINLEITUNG	7
1.1 Zinn(IV)- und Germanium(IV)alkoxide	7
1.2 Aminoalkoholderivate des Zinns und Germaniums	8
1.3 Polyurethane	12
1.4 Literaturverzeichnis	13
2. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG	19
2.1 Literaturverzeichnis	21
3. DARSTELLUNG UND STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG NEUER AMINOALKOHOLE	23
3.1 Einleitung	23
3.1.1 Darstellung von Aminoalkoholen	23
3.1.2 Graphensatzanalyse	23
3.1.3 Bekannte Aminoalkohole	25
3.2 Ergebnisse und Diskussion	26
3.2.1 Synthese und strukturelle Charakterisierung von unsymmetrisch substituierten Aminodialkanolen	26
3.2.2 Synthese und strukturelle Charakterisierung von symmetrisch substituierten Aminodialkanolen	34
3.2.3 Synthese und strukturelle Charakterisierung von symmetrisch substituierten Aminotrialkanolen	42
3.2.4 Synthese und strukturelle Charakterisierung von unsymmetrisch substituierten Aminotrialkanolen	50
3.3 Zusammenfassung	59
3.4 Experimenteller Teil	62
3.5 Kristallografie und kristallografische Tabellen	73
3.6 Übersicht über neue Verbindungen	77
3.7 Literaturverzeichnis	78
4. KOORDINATIONSUMGEBUNG DES METALLS IN N-DONOR-STABILISIERTEN VERBINDUNGEN: CIS VERSUS TRANS	81
4.1 Einleitung	81
4.2 Ergebnisse und Diskussion	83

4.2.1	Spirozyklische Verbindungen mit symmetrisch substituierten Aminodialkanolaten	83
4.2.1.1	Das Stannylene [<i>para</i> -FC ₆ H ₄ N(CH ₂ CMe ₂ OH) ₂ Sn] ₂ (23)	92
4.2.1.2	DFT-Rechnungen zu den <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Isomeren von XXXII und 18	94
4.2.1.3	DFT-Rechnungen zu den <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Isomeren von 19 und einem pentakoordinierten Isomer 19 _{penta}	97
4.2.2.	Spirozyklische Verbindungen mit unsymmetrisch substituierten Aminodialkanolaten	100
4.2.2.1	DFT-Rechnungen zu den <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Isomeren von 24	107
4.2.2.2	DFT-Rechnungen zu den <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Isomeren von 27	110
4.2.2.3	Das Stannylene [MeN(CH ₂ CMe ₂ O)(CMe ₂ CH ₂ O)Sn] ₂ (24a)	117
4.2.3	Spirozyklische Verbindungen des Hafniums und Titans	119
4.3	Zusammenfassung	125
4.4	Experimenteller Teil	127
4.5	Kristallografie und kristallografische Tabellen	136
4.6	Übersicht über neue Verbindungen	140
4.7	Literaturverzeichnis	141
4.8	Anhang	145
5.	SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND REAKTIVITÄT NEUER GRUPPE XIV METALLATRANE	147
5.1	Einleitung	147
5.2	Ergebnisse und Diskussion	149
5.2.1	Neue Derivate des Hexamethylstannatrans XXXIX	149
5.2.1.1	Distannatrane	150
5.2.2	Das Hexamethylgermatran und seine Derivate	153
5.2.3	Das Zinn- und Germaniumderivat des Aminoalkohols L ⁴² H ₃	160
5.2.4	Reaktionen mit Hexamethylstannatranen	164
5.2.4.1	Neue Darstellungsmethoden zur Synthese Chlorido-substituierter Stannatrane	165
5.2.4.2	Versuche zur Darstellung von Salzen, die das Kation N(CH ₂ CMe ₂ O) ₃ Sn ⁺ enthalten	165
5.3	Zusammenfassung	171
5.4	Experimenteller Teil	172
5.5	Kristallografie und kristallografische Tabellen	181
5.6	Verzeichnis neuer Verbindungen	184
5.7	Literaturverzeichnis	185

6.	EINFÜHRUNG STEREOGENER ZENTREN IN GRUPPE XIV METALLATRANE	187
6.1	Einleitung	187
6.2	Ergebnisse und Diskussion	189
6.2.1	Das stereogene Zentrum am Stickstoff- und am Metallatom	189
6.2.2	Das stereogene Zentrum im axialen Substituenten	209
6.2.3	$\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Isomerie, Ringflipp von Atrankäfigen	226
6.2.4	Ein zusätzliches stereogenes Zentrum an einem Kohlenstoffatom des Atrankäfigs	231
6.3	Zusammenfassung und Ausblick	247
6.4	Experimenteller Teil	249
6.5	Kristallografie und kristallografische Tabellen	266
6.6	Übersicht über neue Verbindungen	271
6.7	Literaturverzeichnis	272
7.	BEOBACHTUNGEN ZUR PARTIELLEN HYDROLYSE VON AMINOALKOHOLATEN DES ZINNS UND TITANS	275
7.1	Einleitung	275
7.2	Ergebnisse und Diskussion	277
7.2.1	Partielle Hydrolyse des Stannatrans $L^{42}SnOt\text{-}Bu$, 38	277
7.2.2	Partielle Hydrolyse des Stannatrans $L^{22'1'}SnOt\text{-}Bu$, 59	286
7.2.3	Partielle Hydrolyse des Stannatrans $L^6SnOt\text{-}Bu$, XXXIX	289
7.2.4	Partielle Hydrolyse des Stannatrans $L^6Sn\text{-}(1S)\text{-}(-)\text{-}OC(O)C_9H_{13}O_2$, 49	292
7.2.5	Aktuelles Verständnis der partiellen Hydrolyse von 1-Alkoxystannatranen	296
7.2.6	Hydrolyse der spirozyklischen Titan(IV)verbindung $[MeN(CH_2CMe_2O)_2]_2Ti$	299
7.3	Zusammenfassung	302
7.4	Experimenteller Teil	305
7.5	Kristallografie und kristallografische Tabellen	308
7.6	Übersicht über neue Verbindungen	311
7.7	Literaturverzeichnis	312
8.	METALL-AMINOALKOHOLATE ALS THERMOLATENTE KATALYSATOREN IN DER POLYURETHANSYNTHESE	315
8.1	Einleitung	315
8.2	Ergebnisse und Diskussion	316
8.2.1	Aktivität neuer Metallatrane und spirozyklischer Zinnverbindungen in der Testreaktion	316
8.2.2	Der Einfluss von Wasser auf die Katalysatoraktivität	324

8.2.3	Reaktionen spirozyklischer Zinnverbindungen mit Isocyanaten oder Harnstoffen. Beschreibung von Molekülstrukturen	326
8.3	Zusammenfassung	331
8.4	Experimenteller Teil	332
8.5	Kristallografie und kristallografische Tabelle	334
8.6	Neue Verbindung	335
8.7	Literaturverzeichnis	335
9.	SYNTHESEVERSUCHE UND REAKTIVITÄT VON SILATRANEN	337
9.1	Einleitung	337
9.2	Darstellung und Charakterisierung neuer Silatrane	338
9.2.1	Versuche zur Synthese von 1-Ethoxysilatrane	338
9.2.2	Reaktivität von 1-Hydridosilatrane gegenüber Alkoxystannatrane	339
9.2.3	Syntheseversuche von 1-Hydridosilatrane	343
9.3	Zusammenfassung	347
9.4	Experimenteller Teil	347
9.5	Übersicht über neue Verbindungen	350
9.6	Literaturverzeichnis	351
10.	ZUSAMMENFASSUNG	353
11.	Anhang	359
11.1	Lebenslauf	359
11.2	Eidesstattliche Versicherung	363

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

Allgemeinen Abkürzungen:			
DBTL	Dibutylzinn-dilaurat	mbar	Millibar
DFT	Dichtefunktional-Theorie	min	Minuten
DCM	Dichlormethan	mL	Milliliter
d	Tage	mmol	Millimol
DMAP	Dimethylamniopyridin	R	organischer Rest
DMPU	Dimethylpropylenharnstoff	RT	Raumtemperatur
g	Gramm	Sdp.	Siedetemperatur
°	Grad	Smp.	Schmelztemperatur
°C	Grad Celsius	TGEME	Triethylenglycolmonomethylether
$\Delta\Sigma(\theta)$	geometrische Güte	TPPO	Triphenylphosphanoxid
h	Stunden	2-EH	2-Ethylhexanol
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	2K	Zweikomponenten
MeCN	Acetonitril	Z	Zahl möglicher Isomere

NMR- und IR Spektroskopie und Massenspektrometrie			
br	breit	nJ	Kopplung über n Bindungen
$C_{arom.}$	Aromatisches Kohlenstoffatom	MS	Massenspektrometrie
$CH_{arom.}$	Aromatisches Wasserstoffatom	m/z	Masse pro Ladung
COSY	Correlated Spectroscopy	MHz	Megahertz
d	Dublett	m	Multipllett
δ	Chemische Verschiebung	$\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite
ESI	Elektronenspray-Ionisation	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
	Heteronuclear Multiple Bond		
HMBC	Coherence	q	Quartett
	Heteronuklear Single Quantum		
HSQC	Coherence	s	Singulett
Hz	Hertz	t	Tripllett
IR	Infrarot	TOCSY	Total Correlated Spectroscopy

Einkristallröntgenstrukturanalyse			
a,b,c	Seitenlänge der Elementarzelle	$\rho_{calcd.}$	Berechnete Dichte
α, β, γ	Winkel zwischen den Kanten der Zelle	e	Restelektronendichte
F(000)	Anzahl der Elektronen in der Zelle	GooF	Goodness-of-Fit
V	Volumen	R	Restwert
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	wR	Gewichteter Restwert
		μ	Absorptionskoeffizient

Graphensatzanalyse			
G	Designator	C	Kette
R	Ring	S	Intramolekulares Muster
D	andere finite Muster	d	Anzahl der Donoren
			Graphensatz mit x
a	Anzahl der Akzeptoren	N_x	Wasserstoffbrückenbindungen
n	Grad des Musters		

Abkürzungen der Aminotrialkanole	
L⁶H₃	N(CH ₂ CMe ₂ OH) ₃
L^{42'}H₃	N(CH ₂ CMe ₂ OH) ₂ (CMe ₂ CH ₂ OH)
L^{22'0}H₃	N(CH ₂ CMe ₂ OH)(CMe ₂ CH ₂ OH)(CH ₂ CH ₂ OH)
L^{22'1}H₃	N(CH ₂ CMe ₂ OH)(CMe ₂ CH ₂ OH)(CH ₂ CHMeOH)
L^{22'1*}H₃	N(CH ₂ CMe ₂ OH)(CMe ₂ CH ₂ OH)(CH ₂ C(<i>R</i>)HMeOH)

ALLGEMEINE HINWEISE

Im Folgenden wird der Ausdruck „*anorganische Zinnverbindungen*“ für Zinnverbindungen ohne Sn–C-Bindung und nicht für rein anorganische Verbindungen verwendet.

Zur Kompatibilität mit Veröffentlichungen in englischer Sprache sind sämtliche Mengenangaben und Dezimalzahlen mit Punkten statt mit Kommata angegeben.

Zum besseren Verständnis der Struktur und um die Abbildung von Formalladungen in *Chemdraw*-Zeichnungen zu vermeiden, werden Koordinationspfeile verwendet.^[2] In den Abbildungen von Molekülstrukturen sind N–M-Bindungen aufgrund des großen interatomaren Abstandes gestrichelt abgebildet. In Oxoclustern werden die Methylgruppen der gebundenen Aminoalkoholate zur besseren Übersicht in *Chemdraw*-Zeichnungen nicht ausgeschrieben.

Von Verbindungen, die in Form von Kristallen oder kristallinem Material erhalten wurden, wurden nur die isolierten Kristalle zur Bestimmung der Ausbeute verwendet, um saubere Verbindungen zu erhalten. Dadurch sind die Ausbeuten etwas geringer, da sich noch Substanz in den entsprechenden Mutterlaugen befindet.

Die Nomenklatur der Verbindungen weicht teilweise von den IUPAC Empfehlungen ab, um Konsistenz mit der Literatur^[3] zu gewährleisten. So erfolgt z.B. die Nummerierung in Metallatranen und Dioxa-aza-metalla-bizyklooctanen ausgehend vom Metallatom als 1-Position, was einer Abweichung von der Prioritätenreihenfolge nach IUPAC entspricht.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Begriff Aminoalkohole statt Alkanolamine verwendet, denn nach IUPAC und „Nomenklatur der Organischen Chemie Metallorganischen Chemie und Koordinationschemie“^[4] besitzen Alkohole die höhere Priorität gegenüber Aminen. Mit der verwendeten Bezeichnung „Aminoalkohol“ sind im Besonderen Aminoalkanole gemeint.

Alle Verbindungen, die Metalle enthalten, wurden mit getrockneten Lösungsmitteln synthetisiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Begriff „Seitenkette“ im Kontext von Aminoalkoholen oder Aminoalkoholaten verwendet, wenn es sich um einen der Alkanol-Reste handelt.

Die Begriffe „chiral“, „stereogen“ etc. werden entsprechend dem Buch „Stereochemistry of Organic Compounds“ von ELIEL und WILEN verwendet und für Metallverbindungen erweitert.^[5]

Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und ist auf das kalibrierte Lösungsmittelsignal referenziert. Wenn von „schnellen“ Prozessen auf der entsprechenden „NMR-Zeitskala“ die Rede ist, wird damit eine große Austauschrate $1/\tau$ (τ = Lebensdauer eines Zustandes) zwischen Zuständen, im Vergleich zur Frequenzdifferenz $\Delta\nu = h/2\pi\tau$ zwischen den zu beobachtenden, austauschenden Resonanzen gemeint.^[6]

Die Halbwertsbreite der Resonanzen in den NMR-Spektren wird abweichend zur deutschen Sprache (w) mit $\nu_{1/2}$ angegeben.

Unter ESI-MS-Bedingungen sind Kationen wie Na^+ , K^+ , NH_4^+ oder Anionen wie F^- und Cl^- in der mobilen Phase enthalten, wodurch entsprechende Massencluster gebildet werden.

Die Nummerierung aller Tabellen, Abbildungen und Schemata sowie Gleichungen beginnen pro Kapitel bei „1“.

GENERELLE BEMERKUNGEN ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL UND MESSGERÄTEN

Alle Lösungsmittel, inklusive der deuterierten Lösungsmittel für NMR-Experimente, wurden durch Standardverfahren gereinigt, vor Gebrauch destilliert und über Molsieb gelagert.^[7]

Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern Bruker Avance III HD 400 MHz, Bruker Avance III HD 500 MHz, (mit Prodigy-Probenkopf), Bruker Avance III HD 600 MHz (mit Cryo-Probenkopf) und Agilent DD2 500 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und die Referenzierung der ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{119}Sn -NMR-Spektren erfolgte mit SiMe_4 (^1H , ^{13}C) und SnMe_4 (^{119}Sn). Die ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR-Messungen wurden auf NH_3 (^{15}N) kalibriert. Die Zuordnung der Signale in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erfolgte über zweidimensionale COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren.

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden mit einem Büchi MP-560 Gerät aufgenommen.

Die ESI-Massenspektren wurden mit dem Gerät Thermoquest-Finnigan mit MeOH , CH_2Cl_2 oder MeCN als mobile Phase aufgenommen. Die Proben wurden mittels Spritzenpumpe mit einer Rate von $0.5 \mu\text{L}/\text{min}$ injiziert. Die Kapillarspannung betrug 4.5 kV , während die Cone Skimmer Spannung zwischen 50 und 250 kV variiert wurde. Die Identifikation der Massencluster erfolgte durch den Vergleich der experimentellen mit den berechneten Isotopenmustern. Die m/z -Werte entsprechen den intensivsten Peaks eines Isotopenmusters.

Für hochaufgelöste ESI-MS-Messungen wurde das Gerät LTQ Orbitrap (Fourier Transformation Massenspektrometer), gekoppelt mit einem Accela HPLC-System (bestehend aus einer Accela Pumpe, Accela Autosampler und Accela PDA Detektor) von Atherom Electron, verwendet. Als Eluenten wurden isokratisch 50% A : 50% B verwendet (A: 0.1% Ameisensäure in Wasser und B: 0.1% Ameisensäure in Acetonitril). Die Proben wurden in Acetonitril gelöst und über eine Spritzenpumpe (Injektionsvolumen 5 µL) dosiert. Die Flussrate ist 250 µL/min und die Wellenlängen wurden zwischen 200 und 600 nm detektiert. Die Quelle der Elektronensprayionisation betrug 3.8 kV und die Kapillar-Spannung war 41 V bei einer Temperatur von 275 °C. Die Spannung der Säule betrug 140 V. Die Massen wurden in einem Bereich zwischen m/z 150 und m/z 2000 mit einer Auflösung von 60000 gemessen.

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät CHNS-932 der Firma Leco unter nicht inerten Bedingungen durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Two (ATR) Spektrometer unter nicht inerten Bedingungen durch Auftragen der reinen Feststoffe oder Flüssigkeiten aufgenommen.

Die Differenz-Thermoanalyse (DTA) wurde mit dem Gerät STA 504 der Firma TA Instruments durchgeführt. Das TGA-Wägesystem hat eine Empfindlichkeit von 0.5 µg mit einem Wägebereich von 250 mg bis 1 g. Die Temperaturgenauigkeit beträgt 0.1 °C, die Genauigkeit liegt bei 0.01% und die kalorimetrische Genauigkeit liegt bei ±3%.

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Siemens D5005 Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Pawley-Fits wurden mit TOPAS academic v6 durchgeführt.^[8] Zur Probenvorbereitung wurde das kristalline Material gemörsert und auf einen trockenen Objektträger aufgetragen.

LITERATUR

- [1] a) Bild Auge, zu finden unter <http://www.happypainting.de/attachment.php?attachmentid=63451&stc=1&thumb=1&d=1356801115>, **2017**; b) Zinn Elementsymbol, zu finden unter <http://www.theodoregray.com/PeriodicTable/Tiles/050/s12.JPG>, **2017**; c) Bild Germanium Elementsymbol, zu finden unter <http://www.theodoregray.com/PeriodicTable/Tiles/032/s12.JPG>, **2017**.
- [2] a) in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught), IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**; b) G. Frenking, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6152; c) G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040; d) G. Frenking, M. Hermann in *Structure and Bonding, Vol. 169* (Hrsg.: D. M. P. Mingos), Springer, Cham, **2016**, S. 131; e) A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017; f) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6159; g) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 378; h) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370; i) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6047; j) D. M. P. Mingos (Hrsg.) *Structure and Bonding, Vol. 169*, Springer, Cham, **2016**; k) M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught (Hrsg.) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [3] a) T. Zöllner, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1041; b) T. Zöllner, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1872; c) L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöllner, G. Bradtmöller, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *19*, 3191.
- [4] U. Bünzli-Trepp, *Handbuch für die systematische Nomenklatur der organischen Chemie, metallorganischen Chemie und Koordinationschemie. Chemical-Abstracts-Richtlinien mit IUPAC-Empfehlungen und vielen Trivialnamen*, Logos Verl., Berlin, **2001**.
- [5] E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**.
- [6] R. G. Bryant, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 933.
- [7] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Aufl., **2003**.
- [8] G. S. Pawley, *J Appl Crystallogr* **1981**, *14*, 357.

1. ALLGEMEINE ENILEITUNG

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf Zinn- und Germanium-Verbindungen. Sie sind Elemente der XIV. Gruppe des Periodensystems und liegen in ihren Verbindungen hauptsächlich in den Oxidationszahlen +II und +IV vor. Zinn ist seit der Antike bekannt und kommt in der Natur nur selten gediegen, zumeist in Form von Sulfiden und Oxiden vor. Das wichtigste Zinnerz ist der Zinnstein (Kasserit, SnO_2), gefolgt von Zinnkies (Stannin, CuFeSnS_4). Das 1886 von WINKLER entdeckte Germanium hingegen ist in der Natur hauptsächlich in Form seiner Thiogermanate zu finden, wie beispielsweise Argyrodit (Ag_8GeS_6) und Germanit ($\text{Cu}_6\text{FeGe}_2\text{S}_8$).^[1] Aufgrund der hohen Nachfrage und der Zinnpreise in den letzten Jahren ist das Fördern von Zinn auch in Deutschland wieder von Interesse. Kürzlich wurde in Sachsen im Erzgebirge eines der größten unerschlossenen Zinnvorkommen weltweit lokalisiert.^[2]

1.1 ZINN(IV)- UND GERMANIUM(IV)ALKOXIDE

Verwandte der Zinn- und Germanium-Chalkogene sind ihre Alkoxidverbindungen. Alkoxide sind sowohl LEWIS- als auch BRØNSTED-Basen und eignen sich daher besonders gut zur Bindung an LEWIS-saure Metallzentren. Durch Variation der organischen Reste kann beispielsweise Einfluss auf die kinetische Stabilität und damit die Reaktivität der Verbindung genommen werden. Einige Beispiele von Zinn(IV)alkoxid-Verbindungen sind in Abbildung 1 dargestellt.

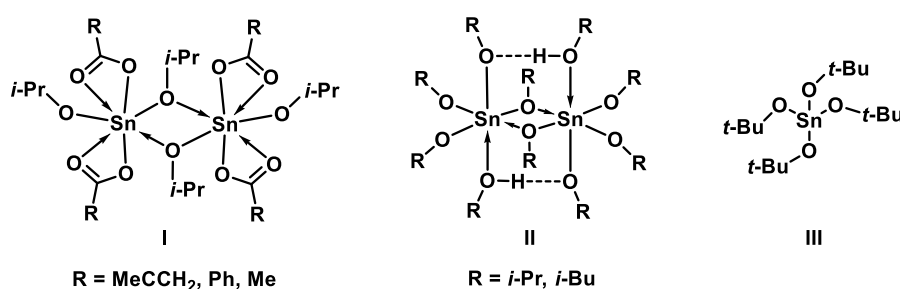


Abbildung 1: Beispiele von Zinn(IV)alkoxid-Verbindungen.^[3-6]

Die Zinnatome in Zinn(IV)-Verbindungen können aufgrund des Ionenradius vier, fünf, sechs oder siebenfach umgeben sein, dadurch neigen sie durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff- und Zinnatom zu aggregieren und sich somit *intermolekular* zu stabilisieren. Beispiele dafür sind die dimeren Verbindungen des Typs I und II.^[3-6] In II findet

eine Stabilisierung zusätzlich über Wasserstoffbrückenbindungen statt. Wird der sterische Anspruch der Alkoxid-Substituenten erhöht, wie in **III**, liegen die Verbindungen monomer vor.^[6]

Neben dem akademischen Interesse finden Zinnalkoxide Anwendung in verschiedensten Bereichen. Beispielhaft soll hier das Sol-Gel-Verfahren^[7] oder die Synthese von SnO₂-Nanopartikeln^[8] genannt werden. Kürzlich wurde ein Verfahren zur Direktsynthese von Zinn(II)- und Zinn(IV)alkoxiden aus elementarem Zinn entwickelt.^[9] Zinn(II)alkoxide werden beispielsweise erfolgreich für die Polymerisation von zyklischen Estern eingesetzt.^[10]

Es hat sich gezeigt, dass auch Germanium(IV)alkoxide für die heterotaktische Lactidpolymerisation und allgemein für die Ringöffnungspolymerisation von Lactonen von Interesse sind.^[11]

1.2 AMINOALKOHLDERIVATE DES ZINNS UND GERMANIUMS

Eine Variation der Alkohole stellen Aminoalkohole dar. Sie setzen sich aus einer Aminofunktionalität und einem bis drei Alkoholatresten zusammen. In Aminoalkoholat-Metallverbindungen wird durch eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- und dem Metallatom eine intramolekulare Stabilisierung erreicht. Diese Eigenschaft wurde in den in Abbildung 2 dargestellten divalenten Germanium- und Zinnverbindungen genutzt. In Abhängigkeit des sterischen Anspruchs der Substituenten wird eine thermodynamische Stabilisierung durch Dimerisierung (vgl. **IV** und **VI**^[12-15] sowie **VII**^[16]) beschrieben. Die Tetrylene **V**^[14] und **VIII**^[17,18] hingegen liegen monomer vor. Vergleichbare Verbindungen sind ebenfalls mit metallgebundenen Schwefelatomen bekannt.^[19]

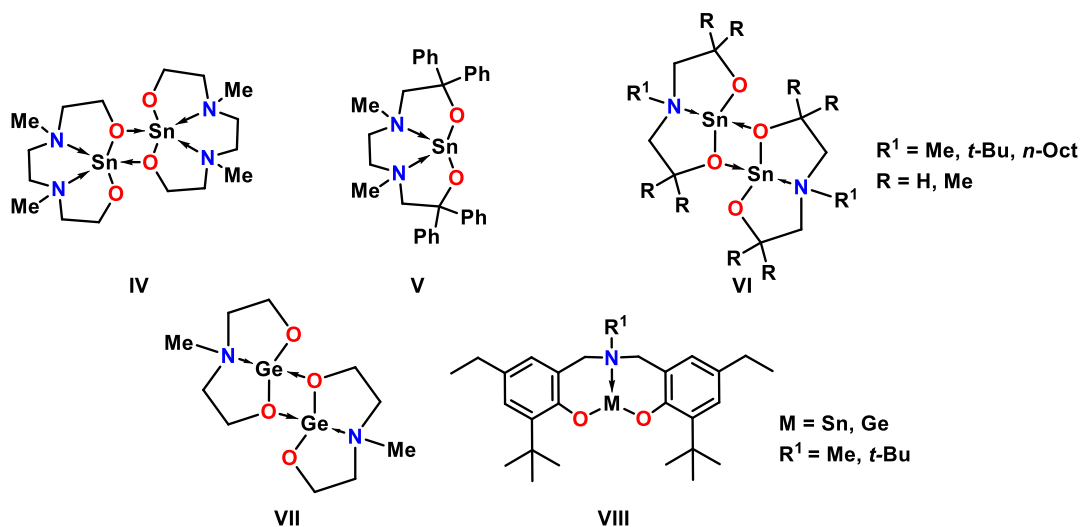


Abbildung 2: N-Donor-stabilisierte Tetrylene der Typen **IV**, **V**,^[14] **VI**,^[12-15] **VII**,^[16] **VIII**.^[17,18]

Bei den dargestellten Verbindungen **VI** und **VII** handelt es sich um fünfgliedrige heterozyklische Verbindungen. Aufgrund des Chelateffekts und der dativen Stickstoff-Zinn-Wechselwirkung sind ebenfalls Aminoalkoholate und verwandte Ligandensysteme in Kombination mit Sn(IV) und Ge(IV) seit langem im Fokus der Forschung. Es lassen sich im Wesentlichen die drei in Abbildung 3 dargestellten Struktur motive unterscheiden, Metallabizykloktane (**A**), spirozyklische Verbindungen (**B**) und Metallatrane (**C**). In **A** und **C** ist das Metallzentrum fünffach umgeben und in Spirozyklen **B** weist das Metallatom im Falle von M = Sn, eine oktaedrische Koordinationsumgebung auf.

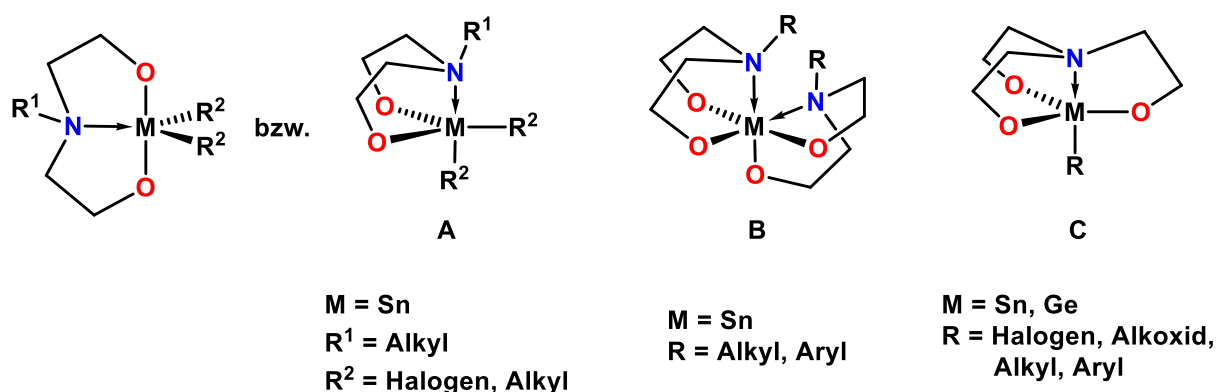


Abbildung 3: Struktur motive **A**, **B** und **C** von *N*-Donor-stabilisierten fünfgliedrigen heterozyklischen Gruppe XIV-Verbindungen.

In Metallabizykloktanen, Spirozyklen und Metallatranen werden die LEWIS-sauren Metalle Zinn und Germanium in der Oxidationsstufe +IV von den Aminoalkoholaten gebunden. Aufgrund der Elektronegativitätsunterschiede zwischen Metall- und Sauerstoffatom handelt es sich um polarisierte Bindungen mit beträchtlichem ionogenen Charakter. Zwischen dem neutralen Stickstoffatom und den Zentralmetallen liegt eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beziehungsweise dative Bindung vor.^[20] Diese wird, wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, durch einen Pfeil (\rightarrow) gekennzeichnet.^[21] Im Gegensatz zur Situation in freien Aminoalkoholen liegt das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom in entsprechenden Metallderivaten also gerichtet zum LEWIS-sauren Zentrum vor. An Germatranen wurden beispielhaft DFT-Rechnungen zur Charakterisierung der $N \rightarrow Ge$ -Koordination und der Koordinationsgeometrie durchgeführt.^[22,23]

Stannabizykloktane wurden bereits in den 1980er Jahren intensiv erforscht,^[24,25] aber sie sind noch heute von großem Interesse.^[26] Ebenso sind entsprechende Aminothiolate (**X**),^[27] -acetate (**XI**),^[28] -carbamate (**XII**)^[29] sowie Carba-stannabizykloktane (**XIII**)^[30,31] bekannt (Abbildung 4). An ihnen wurden unter anderem Studien zu Isomerisierungsprozessen mithilfe von NMR-Experimenten durchgeführt.^[32]

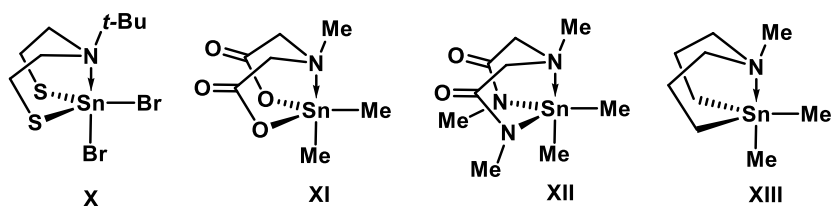


Abbildung 4: Varianten von bekannten pentakoordinierten Stannabicyclooktanen des Sn(IV).^[27–31]

Von den Spirozyklen **B** sind bislang wenige Verbindungen bekannt, wobei der Substituent am Stickstoffatom meist eine Methylgruppe ist.^[13,33,34] In einigen Vertretern sind die Aminoalkoholat-Seitenketten mit Methyl- oder Phenylgruppen substituiert.^[13,34] Weiterhin sind auch entsprechende Schwefelderivate bekannt.^[35] Bei dieser Art von Verbindungen ist keine Sn–C-Bindung vorhanden. Entsprechend werden zwei- und vierwertige Aminoalkoholate des Germaniums und des Zinns im Rahmen dieser Arbeit als „anorganische Verbindungen“ bezeichnet, wenn keine Metall–Kohlenstoffbindung vorliegt.

Die Bezeichnung Atrane (**C**) wurde 1966 von VORONKOV eingeführt.^[36] Dabei wird bei der Benennung der entsprechenden Verbindung der Name des Metalls vorangestellt (beispielsweise Germatran oder Stannatran). Von den Gruppe XIV-Atrane wurden in der Vergangenheit besonders die Silatrane,^[37,38] gefolgt von Germatranen untersucht.^[39] Deutlich weniger Veröffentlichungen sind vergleichsweise zu Stannatranen publiziert.^[40] Da ein Teil dieser Arbeit sich neuartigen Stannatranen und Germatranen widmet, werden hier einleitend einige bekannte Vertreter dieser Verbindungen vorgestellt.

Im Vergleich zum *tert*-Butylstannatran (**XIV**)^[25] aggregiert das Methylstannatran (**XV**)^[25,41,42] im Festkörper zu einem Trimer (Abbildung 5).^[43,44] Daher wurde das Assoziierungsverhalten dieser Spezies genauer beleuchtet.^[42] Entsprechende schwefelhaltige Organostannatrane (**XVI**) sind ebenfalls publiziert.^[42] Analog zu den Stannabicyclooktanen sind für **C** entsprechende Carbastannatrane (**XVII**)^[30,31,44,45] bekannt sowie Stannatrane, deren Atrankäfige Acetate (**XVIII**) oder Carbamate (**XIX**) enthalten.^[46] Ebenfalls sind Organogermatrane (**XX**)^[39,47,48] und Silatrane^[49] sowie Thiogermatrane (**XXI**)^[48] publiziert.

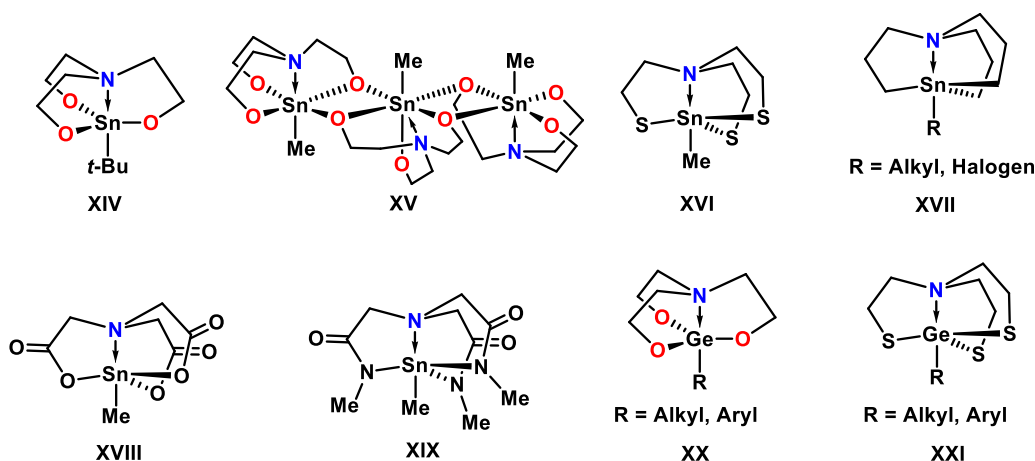


Abbildung 5: Bekannte Organo-Metalltrane des Zinns und Germaniums.^[25,30,31,39,41–48]

Die hier genannten Metalltränverbindungen weisen mindestens eine M–C Bindung auf. Von anorganischen Metalltranen des Germaniums und Zinns sind Verbindungen bekannt, in denen der Atränkfig unsubstituiert ist (XXII)^[50,51] oder die Seitenketten Substituenten aufweisen (XXIII) (Abbildung 6).^[48,52–54] Der axiale Substituent **Y** ist bei diesen Spezies ein Halogen, ein Hydroxid, ein Alkoholat oder ein Säurerest.^[23,51–53,55]

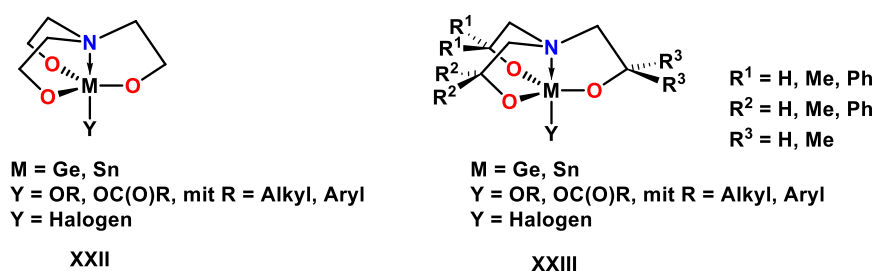


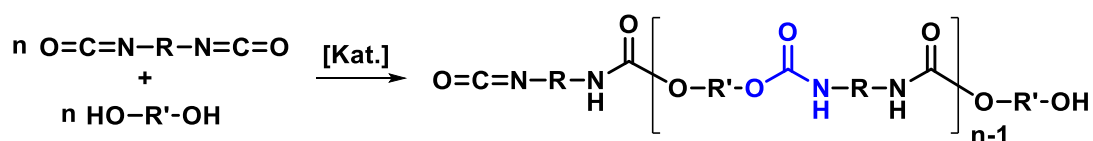
Abbildung 6: Strukturmotive anorganischer Metalltrane.^[23,48,50–55]

Es gibt verschiedene Darstellungsmethoden, um Aminoalkoholate des Zinns und Germaniums zu synthetisieren. Häufig erfolgt die Synthese durch die Umsetzung der Alkali-Aminoalkoholate mit den Metall(IV)chloriden oder über Metall(IV)alkoxide und dem entsprechenden Aminoalkohol in einer Säure-Base-Reaktion.^[37,40,51] Eine Alternative stellt die Umsetzung von Aminosilylthern mit Metall(IV)halogeniden dar.^[56]

Da besonders Organozinnverbindungen als toxisch eingestuft werden^[57–60], stellen anorganische Analoga eine gute Alternative für potentielle Anwendungen dar. Gerade für die Anwendung von Aminoalkoholat-Derivaten des Zinns als thermolatente Katalysatoren in der Polyurethansynthese^[9,61] spielt die geringe Toxizität der anorganischen Vertreter eine entscheidende Rolle, da der Katalysator prozessbedingt im Polymer verbleibt.

1.3 POLYURETHANE

Polyurethane (PU, PUR) sind Polymere, die aus Carbamat-Untereinheiten aufgebaut sind.^[62] Sie wurden erstmals von BAYER im Jahre 1947 dargestellt.^[63] Sie kommen in einer Vielzahl von Bereichen zum Einsatz, beispielsweise in Hartschaum- oder Weichschaumanwendungen sowie als Lacke oder Klebstoffe und sind aus der heutigen Zeit nicht mehr wegzudenken.^[64,65] PU-Schäume eignen sich aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit besonders gut als Dämmmaterialien. Die Synthese erfolgt durch eine Additionsreaktion von Di- oder Polyisocyanaten mit Polynucleophilen, beispielsweise Diolen (Schema 1).



Schema 1: Allgemeine Darstellung von Polyurethanen aus einem Diisocyanat und einem Polyol.

Weltweit ist die Kunststoffproduktion seit 1950 von 1.5 Mio. Tonnen bis 2015 auf etwa 322 Mio. Tonnen gestiegen und hat 1989 die Produktionsmenge von Stahl überholt. Polyurethan machte 2015 von der Gesamtmenge der Kunststoffe einen Anteil von 6% aus.^[66] Üblicherweise wird bei der industriellen Polyurethansynthese ein Katalysator eingesetzt, welcher nach der Reaktion im Polymer verbleibt. Aus diesem Grund sind nicht nur seine katalytischen Eigenschaften von Interesse, sondern auch die Toxizität spielt eine entscheidende Rolle.^[57-60]

In der Vergangenheit wurden Organoquecksilber-Verbindungen eingesetzt.^[67] Diese wurden durch die Ratifizierung des „Übereinkommen von Minamata über Quecksilber“ im Jahr 2017 endgültig verboten.^[68] Ein weiterer bislang großtechnisch verwendeter sehr aktiver Katalysator ist das Dibutylzinndilaurat (DBTL). Anfang diesen Jahres wurde dieser aufgrund seiner Giftigkeit ebenfalls neu eingestuft.^[69] Daher ist es im Sinne der Nachhaltigkeit und unter Berücksichtigung der Toxizität für Umwelt und Lebewesen von großem Interesse, neue innovative Katalysatorsysteme zu finden, die eine vernünftige Alternative darstellen. Diesbezüglich sind anorganische Zinnverbindungen sowie Bismut-, Zirkonium- und Hafnium-Verbindungen Gegenstand der aktuellen Forschung.^[64,65]

1.4 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**; b) R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics. A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, 1970. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **1970**.
- [2] C. Seidler, *Deutschlands verborgene Rohstoffe*, Carl Hanser Verlag, München, **2012**.
- [3] H. Reuter, M. Kremser, *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, 598, 259.
- [4] C. D. Chandler, J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **1995**, 14, 2491.
- [5] E. Martinez-Ferrero, K. Boubekour, F. Ribot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4, 802.
- [6] M. J. Hampden-Smith, T. A. Wark, A. Rheingold, J. C. Huffman, *Can. J. Chem.* **1991**, 121.
- [7] H. K. Schmidt, *Chem. in unserer Zeit* **2001**, 35, 176.
- [8] a) C. Leonhardt, S. Brumm, A. Seifert, G. Cox, A. Lange, T. Ruffer, D. Schaarschmidt, H. Lang, N. Jöhrmann, M. Hietschold et al., *ChemPlusChem* **2013**, 78, 1400; b) M. Huang, E. m. K. Lermontova, K. V. Zaitsev, A. V. Churakov, Y. F. Oprunenko, J. A.K. Howard, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3828; c) J. Wang, W. Wu, W.-H. Wang, M. Bao, *Ceramics International* **2017**, 43, 4702.
- [9] F. Richter, K. Jurkschat, L. Iovkova-Berends, T. Zöller, EP2772496 A1, **2014**.
- [10] a) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6147; b) A. Duda, S. Penczek, A. Kowalski, J. Libiszowski, *Macromol. Symp.* **2000**, 153, 41.
- [11] a) A. J. Chmura, C. J. Chuck, M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, S. D. Bull, M. F. Mahon, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2330; b) H. R. Kricheldorf, D. Langanke, *Polymer* **2002**, 43, 1973.
- [12] T. Berends, L. Iovkova, G. Bradtmöller, I. Opiel, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, 635, 369.
- [13] L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöller, D. Schollmeyer, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 21, 3463.
- [14] T. Berends, *Dissertation*, **2010**, Technische Universität Dortmund.
- [15] A. Zschunke, C. Mügge, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Crystallogr. Spectr. Res.* **1983**, 13, 201.
- [16] L. D. Silverman, M. Zeldin, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 272.
- [17] K. V. Zaitsev, E. A. Kuchuk, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, M. P. Egorov, S. S. Karlov, *Russ. Chem. Bul., Int. Ed.* **2017**, 66, 622.
- [18] K. V. Zaitsev, E. A. Kuchuk, A. V. Churakov, M. A. Navasardyan, M. P. Egorov, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, 461, 213.

- [19] a) A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Zschunke, C. Mügge, *Z. anorg. allg. Chem.* **1983**, 158; b) A. Zschunke, C. Mügge, H. Mayer, A. Tzschach, K. Jurkschat, *Org. Magn. Reson.* **1983**; c) A. Tzschach, K. Jurkschat, M. Scheer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1983**, 196.
- [20] a) in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught), IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**; b) D. M. P. Mingos (Hrsg.) *Structure and Bonding, Vol. 169*, Springer, Cham, **2016**; c) A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1017; d) G. Frenking, M. Hermann in *Structure and Bonding, Vol. 169* (Hrsg.: D. M. P. Mingos), Springer, Cham, **2016**, S. 131.
- [21] a) G. Frenking, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6152; b) G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6040; c) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6159; d) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 378; e) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 370; f) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6047.
- [22] a) N. V. Alekseev, S. P. Knyazev, I. A. Chernyshev, *J. Struc. Chem.* **2005**, 46, 387; b) S. Belyakov, L. Ignatovich, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 205; c) E. A. Chernyshev, S. P. Knyazev, V. N. Kirin, I. M. Vasilev, N. V. Alekseev, *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, 74, 58; d) L. Ignatovich, V. Jouikov, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 751, 546; e) I. S. Ignateyev, M. Montejo, P. G. Ortega, T. A. Kochina, J. J. L. González, *J. Mol. Model* **2016**, 2; f) A. A. Milov, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, 39, 340; g) S. Soualmi, L. Ignatovich, E. Lukevics, A. Ourari, V. Jouikov, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1346.
- [23] I. S. Ignatyev, G. S. Samokhin, T. A. Kochina, V. V. Belyaeva, S.Y. Khaikin, M. Montejo, J. L. González, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 747, 62.
- [24] a) A. Zschunke, A. Tzschach, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 273; b) M. Bouska, L. Dostal, M. Lutter, B. Glowacki, Z. Ruzickova, D. Beck, R. Jambor, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 6792; c) K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, M. F. Larin, V. A. Pestunovich, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 139, 279; d) C. Mügge, K. Jurkschat, A. Tzschach, A. Zschunke, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 164, 135; e) L. Korecz, A. A. Saghier, K. Burger, A. Tzschach, K. Jurkschat, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 58, 243; f) K. Jurkschat, J. Kalbitz, M. Dargatz, E. Kleinpeter, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, 41.
- [25] A. Tzschach, K. Jurkschat, *Comments Inorg. Chem.* **1983**, 3, 35.
- [26] M. Gock, B. Wiedemann, C. Dietz, C. Bai, M. Lutter, V. Abeyawarathan, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, 32, 4262.
- [27] R. Willem, M. Gielen, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 335.

- [28] A. Tzschach, K. Jurkschat, A. Zschunke, C. Mügge, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 299.
- [29] A. Tzschach, K. Jurkschat, A. Zschunke, C. Mügge, *Z. anorg. allg. Chem.* **1982**, *488*, 45.
- [30] K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, C13.
- [31] A. Tzschach, K. Jurkschat, *Pure and Appl. Chem.* **1986**, *58*, 639.
- [32] K. Jurkschat, J. Schilling, C. Mügge, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, M. Gilen, R. Willem, *Organometallics* **1988**, *7*, 38.
- [33] a) T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2361; b) B. Glowacki, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10218.
- [34] L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, D. Schollmeyer, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *24*, 3632.
- [35] A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Zschunke, C. Mügge, *Z. anorg. allg. Chem.* **1983**, *502*, 158.
- [36] M. G. Voronkov, *Pure Appl. Chem.* **1966**, *13*, 35.
- [37] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 233.
- [38] a) S. N. Adamovich, V. Y. Prokopyev, V. I. Rakhlin, R. G. Mirskov, M. G. Voronkov, *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem.* **1991**, *21*, 1261; b) C. L. Frye, R. D. Streu, *Main Group Met. Chem.* **1993**, 217.
- [39] V. D. Shatz, V. A. Belikov, G. I. Zelchan, I. I. Solomenikiova, N. P. Yerchak, O. A. Pudovia, E. Lukevics, *J. Chromatography* **1980**, *200*, 105.
- [40] R. C. Mehrotra, V. D. Gupta, *Indian J. Chem.* **1967**, 643.
- [41] a) K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, G. Engelhardt, E. Lippmaa, M. Mägi, M. F. Larin, V. A. Pestunovich, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 301; b) K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, *Journal Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 45.
- [42] K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, G. W. Fischer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1980**, *463*, 123.
- [43] R. G. Swisher, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3692.
- [44] C. Mügge, H. Pepermans, M. Gielen, R. Willem, K. Jurkschat, A. Tzschach, *Z. anorg. allg. Chem.* **1988**, 122.
- [45] K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 285.
- [46] A. Tzschach, K. Jurkschat, C. Mügge, *Z. anorg. allg. Chem.* **1982**, *492*, 135.
- [47] a) S. N. Gurkova, A. I. Gusev, V. A. Sharapov, N. V. Alekseev, T. K. Gar, N. J. Chromova, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, 119; b) N. Kakimoto, K. Sato, M. Matsui,

- T. Takada, M. Akiba, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, C17; c) S. S. Karlov, A. A. Selina, E. S. Chernyshova, M. V. Zabalov, A. V. Churakov, J. A.K. Howard, V. A. Tafeenko, G. S. Zaitseva, *J. Mol. Struc.* **2005**, 740, 1; d) A. A. Korlyukov, E. A. Komissarov, N. V. Alekseev, K. V. Pavlov, O. V. Krivolapova, V. G. Lachtin, *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.* **2006**, 62, m303; e) A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, N. V. Alekseev, S. P. Kniazev, E. A. Chernyshev, *J. Mol. Struc.* **2003**, 655, 215; f) E. Lukevics, L. Ignatovich, S. Belyakov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2007**, 43, 243; g) E. Lukevics, L. Ignatovich, L. Khokhlova, S. Belyakov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1997**, 33, 239; h) E. Lukevics, L. Ignatovich, T. Shul'ga, S. Belyakov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2008**, 44, 615; i) E. Lukevics, P. Arsenyan, S. Belyakov, O. Pudova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 3139; j) E. Lukevics, L. Ignatovich, A. Kemme, *Main Group Met. Chem.* **2002**, 25; k) E. Lukevics, L. Ignatovich, T. Shul'ga, S. Belyakov, *Appl. Organometal. Chem.* **2005**, 19, 167; l) E. Lukevics, L. Ignatovich, T. Shul'ga, O. Mitchenko, S. Belyakov, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 659, 165; m) Y. Wan, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 79; n) Q. Wang, R. Huang, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 3153.
- [48] S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, 37, 1325.
- [49] V. Gevorgyan, L. Borisova, A. Vyater, V. Ryabova, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 149.
- [50] V. P. Baryshok, L. N. Thuy Zang, M. G. Voronkov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, 83, 1501.
- [51] J. H. Moon, S. H. Kim, K. M. Lee, T.-S. You, Y. Do, Y. Kim, *Polyhedron* **2011**, 30, 2333.
- [52] E. V. Gauchenova, S. S. Karlov, A. A. Selina, E. S. Chernyshova, A. V. Churakov, J. A.K. Howard, N. A. Troitsky, S. N. Tandura, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 676, 8.
- [53] S. S. Karlov, P. L. Shutov, N. G. Akhmedov, M. A. Seip, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *J. Org. Chem* **2000**, 598, 387.
- [54] T. Zöllner, *Dissertation*, **2014**, Technische Universität Dortmund.
- [55] a) V. P. Baryshok, N. T. Z. Le, *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, 85, 2748; b) R. Eujen, E. Petrauskas, A. Roth, D. J. Brauer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 613, 86; c) I. S. Ignat'ev, M. G. Voronkov, T. A. Kochina, G. S. Samokhin, V. V. Belyaeva, S. Y. Khai'kin, *J. Struc. Chem.* **2014**, 55, 431; d) S. S. Karlov, A. A. Selina, E. S. Chernyshova, Y. F. Oprunenko, A. A. Merkulov, V. A. Tafeenko, A. V. Churakov, J. A.K. Howard, G. S. Zaitseva, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 563; e) P. Livant, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 620, 133; f) E. Lukevics, S. Belyakov, P. Arsenyan, J. Popelis, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 549, 163; g) E. Lukevics, L. Ignatovich, N. Shilina, G. Skaidrite, *Appl. Organometal. Chem.* **1992**, 6, 261; h) M. Nasim, L. I. Livantsova, G.

- S. Zaitseva, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 85; i) P. L. Shutov, S. S. Karlov, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56; j) M. G. Voronkov, T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, G. S. Samokhin, A. I. Albanov, T. N. Aksamentova, L. V. Klyba, N. N. Chipanina, *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, 78, 2339; k) M. G. Voronkov, G. S. Samokhin, D. V. Vrazhnov, T. A. Kochina, *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, 82, 170; l) G. S. Zaitseva, N. Mohammed, L. I. Livantsova, V. A. Tafeenko, L. A. Aslanov, V. S. Petrosyan, *Heteroat. Chem.* **1990**, 1, 439.
- [56] V. Gock, *Dissertation*, **2015**, Technische Universität Dortmund.
- [57] European Food Safety Authority, *EFSA Journal* **2005**, 1.
- [58] IPCS, *Tin and Organotin Compounds. A Preliminary Review*. International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, **1980**.
- [59] IPCS, *Tin and Organotin Compounds*. Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, **2005**.
- [60] WHO, *Inorganic Tin in Drinking-Water*, Geneva, **2004**.
- [61] a) J. Krause, S. Richter, S. Lindner, A. Schmidt, K. Jurkschat, M. Schürmann, G. Bradtmöller, DE102008021980 A1, **2009**; b) F. Richter, K. Jurkschat, M. Wagner, V. Abeyawarathan, M. Gock, EP2990381 A1, **2016**.
- [62] a) N. Barksby, J. F. Dormish, K. W. Haider in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (Hrsg.: S. Kobayashi, K. Müllen), Springer Reference, Berlin, **2015**, S. 2091; b) S. Kobayashi, K. Müllen (Hrsg.) *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer Reference, Berlin, **2015**.
- [63] O. Bayer, *Angew. Chem.* **1947**, 59, 257.
- [64] H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, *Angew. Chem.* **2013**, 52, 9422.
- [65] H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 9596.
- [66] PlasticsEurope, **2016**.
- [67] B. Brizgys, J. A. Gallagher, US4256848 A, **1979**.
- [68] Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union **2017**, 1.
- [69] Europäische Kommission, *Verordnung (EU) 2017/776*, 14.

2. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG

Vorangegangene Arbeiten von BERENDS,^[1] ZÖLLER^[2] und GOCK^[3] haben bereits anorganische Aminoalkohol-Derivate verschiedener Hauptgruppenmetalle thematisiert. Dabei wurden unter anderem verschiedene Stannylene hinsichtlich ihrer *N*-Donorstabilisierung und die Einflüsse sterischer Abschirmung beleuchtet sowie einige spirozyklische Verbindungen vorgestellt. Weiterhin wurde das Aggregationsverhalten von Stannatranen untersucht und es wurden Derivatisierungen vorgenommen.

Vor dem Hintergrund potenzieller katalytischer Aktivität von Zinnaminoalkoholaten für die thermolatente Katalyse von Polyurethanen^[4] ist es von großem Interesse, durch Derivatisierung und genaue strukturchemische Charakterisierung weitere Grundlagen zu schaffen. Entsprechend ist ein Ziel dieser Arbeit Aminoalkoholate des Zinns und Germaniums darzustellen, sowie damit einhergehend Isomere und Isomerisierungsprozesse zu untersuchen.

Im ersten Schritt soll die Bibliothek der bekannten Aminoalkohole um neue und zum Teil unsymmetrisch substituierte Vertreter erweitert werden (Abbildung 1). Die Substitutionsmuster der dargestellten Aminodialkanole und -trialkanole sind farblich gekennzeichnet.

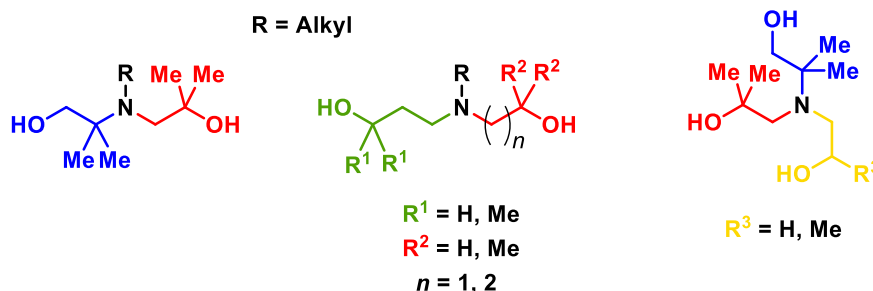


Abbildung 1: Beispiele für unsymmetrisch substituierte Aminoalkohole.

Die neuen Aminoalkohole werden anschließend zu entsprechenden Zinn- und Germaniumderivaten umgesetzt. In spirozyklischen Zinnverbindungen soll durch systematische Variation von Aminoalkoholaten bezüglich ihrer Substitutionsmuster und Kettenlängen die Koordinationsumgebung des zentralen Metallatoms beeinflusst werden (Abbildung 2).

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Derivatisierung und die Untersuchung des Reaktionsverhaltens der bereits von ZÖLLER beschriebenen Stannatrane.^[2,5] Darüber hinaus soll die Bandbreite der bekannten anorganischen Stannatrane auf analoge Geratrane übertragen werden.

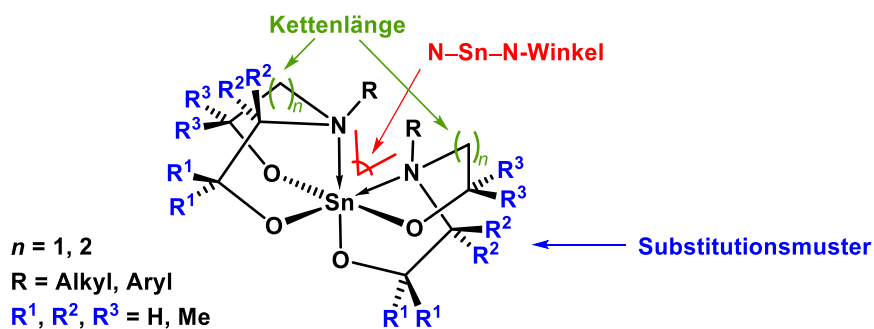


Abbildung 2: Einflussnahme auf die Koordinationsumgebung des Zinnatoms in spirozyklischen Verbindungen durch gezielte Variation der Substituenten und Kettenlängen der Aminoalkoholate.

Bislang sind nur Stannatran- und Germinatran- bekannt, deren Atrankäfig aus mindestens zwei gleichen Aminoalkoholat-Seitenketten besteht. Insofern besteht eine Herausforderung in der Darstellung entsprechender Atrane mit drei unterschiedlichen Seitenketten, wie es in Abbildung 3 (links) schematisch gezeigt ist. Um die Isomerisierungsprozesse an Stannatranen genauer zu untersuchen, sind die in der Abbildung 3 (rechts) dargestellten Verbindungen mit einem chiralen (*) axialen Substituenten **Z** von Interesse.

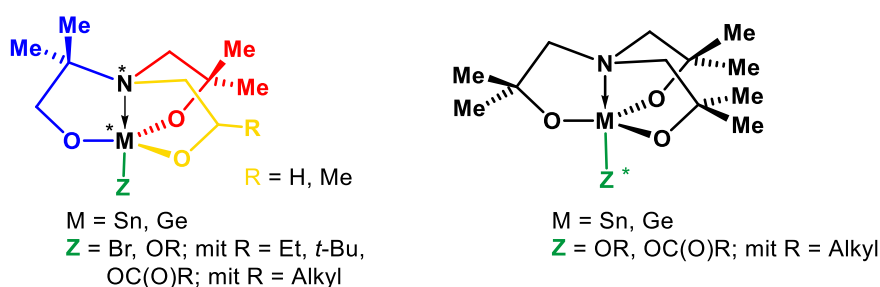


Abbildung 3: Stannatran- und Germinatran- mit stereogenen Zentren.

In diesem Kontext kann die Isolierung partieller Hydrolyseprodukte von Alkoxy-stannatranen zu einem besseren Verständnis ihres Hydrolysewegs zu Zinndioxid beitragen.

Im nächsten Schritt sollen ausgewählte Aminoalkoholate des Zinns und Germaniums in einer Testreaktion auf Thermolatenz und ihre katalytische Aktivität in der Polyurethanbildung untersucht werden.

Abschließend wird der Versuch unternommen, die gewonnenen Erkenntnisse aus der Stannatran- und Germinatran-chemie innerhalb der vierten Hauptgruppe auf das Element Silicium zu übertragen.

2.1 LITERATURVERZEICHNIS

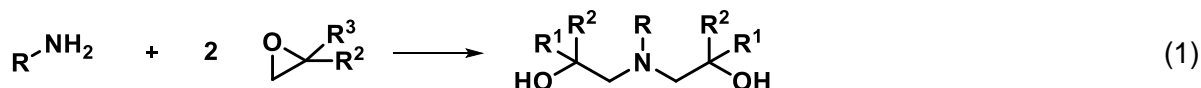
- [1] T. Berends, *Dissertation*, **2010**, Technische Universität Dortmund.
- [2] T. Zöller, *Dissertation*, **2014**, Technische Universität Dortmund.
- [3] V. Gock, *Dissertation*, **2015**, Technische Universität Dortmund.
- [4] a) F. Richter, K. Jurkschat, L. Iovkova-Berends, T. Zöller, EP2772496 A1, **2014**; b) F. Richter, K. Jurkschat, M. Wagner, V. Abeyawarathan, M. Gock, EP2990381 A1, **2016**;
c) J. Krause, S. Richter, S. Lindner, A. Schmidt, K. Jurkschat, M. Schürmann, G. Bradtmöller, DE102008021980 A1, **2009**.
- [5] T. Zöller, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1041.

3. DARSTELLUNG UND STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG NEUER AMINOALKOHOLE

3.1 EINLEITUNG

3.1.1 DARSTELLUNG VON AMINOALKOHOLEN

Als Aminoalkohole^[1] werden Verbindungen bezeichnet, die eine Amino- und mindestens eine Alkoholfunktion beinhalten.^[2] Sie sind zum Teil kommerziell erhältlich oder kostengünstig herzustellen und bieten sich daher als Ligandensysteme in der Haupt- und Nebengruppenchemie an. Eine einfache Methode zur Darstellung von alkylsubstituierten Aminoalkoholen der allgemeinen Form $RN(CR^1R^2CR^3R^4OH)_2$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$; $R^1, R^2, R^3, R^4 = \text{H, Alkyl, Aryl}$) ist die von HONG^[3,4] publizierte Umsetzung eines primärenamins mit einem Überschuss Oxiran unter Druck in einem Young[®]-Gefäß (Gleichung 1).



Aminoalkohole der oben genannten Form können ebenfalls, wie von GOCK gezeigt, durch die Reaktion eines Amins mit einem Oxiran im Ultraschallbad synthetisiert werden. Allerdings hängen die Ausbeuten stark von der Reaktivität der Edukte und der Reaktionszeit ab.^[5]

3.1.2 GRAPHENSATZANALYSE

Durch die OH-Funktionalitäten der Aminoalkohole bilden diese im Festkörper bevorzugt Wasserstoffbrückenbindungen^[6] aus. Diese Eigenschaft ist auch von den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Aminoalkoholen zu erwarten. Daher soll nachfolgend auf die zur Beschreibung verwendete Semantik eingegangen werden. Eine geeignete Methode zur Charakterisierung solcher Netzwerke aus Wasserstoffbrückenbindungen stellt die Graphensatzanalyse^[7-9] dar. Dadurch können komplizierte molekulare Netzwerke auf Kombinationen von vier Mustern reduziert werden. Diese sind Ketten (**C**), Ringe (**R**), intramolekulare H-Brücken (**S**), und andere finite Muster (**D**). Ein Graphensatz wird nach ETTER und BERNSTEIN^[7-9] mit dem Deskriptor $G_d^a(n)$ beschrieben. Dabei steht **G** für einen der vier möglichen Designatoren, **d** bezeichnet die Anzahl der H-Brücken-Donoren und **a** die Anzahl der H-Brücken-Akzeptoren. Die Zahl **n** drückt die Anzahl der sich im Muster befindlichen Atome aus und wird daher als Grad des Musters bezeichnet, sie wird in Klammern angegeben. Beispiele für die Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 1 dargestellt.

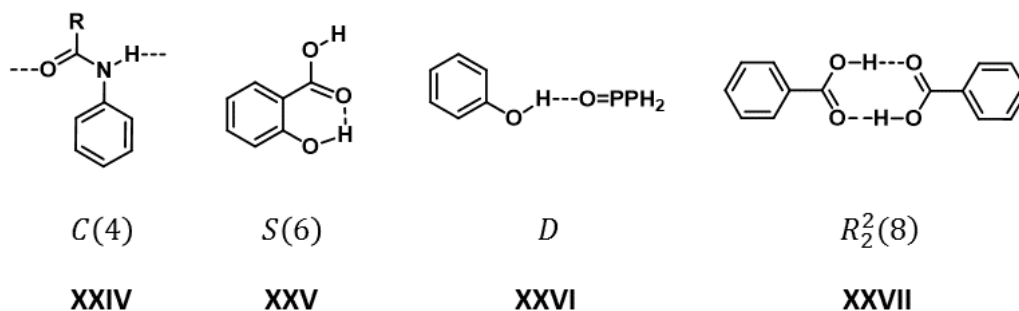


Abbildung 1: Beispiele für die Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen und daraus resultierenden Mustern mittels Graphensatzanalyse.

Das *N*-Phenylacetamid-Derivat **XXIV** beispielsweise bildet im Festkörper ein kettenförmiges *intermolekulares* Motiv und wird mit $C_1^1(4)$ beschrieben. Wenn das Motiv lediglich aus einem Donor und einem Akzeptor besteht, können diese Zahlen weggelassen werden. Die 2-Hydroxybenzoesäure **XXV** hingegen weist eine *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindung auf. Da dieses Muster aus sechs Atomen und einem Donor sowie einem Akzeptor aufgebaut ist, wird der entsprechende Graphensatz mit $S(6)$ beschrieben. Phenol mit Triphenylphosphinoxid (**XXVI**) ist ein Beispiel für ein endliches *intermolekulares* Motiv, welches mit D bezeichnet wird. Benzoesäure **XXVII** liegt im Festkörper als Dimer vor, wobei die Verknüpfung der molekularen Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen stattfindet. Dieses Muster wird mit dem Graphensatz $R_2^2(8)$ beschrieben, da zwei Donatoren und zwei Akzeptoren vorliegen und der durch die Wasserstoffbrückenbindungen gebildete intermolekulare Ring acht Atome beinhaltet.^[7–9]

Zudem werden Graphensätze unterschiedlicher Niveaus (**N**) unterschieden. Als *unitäre* Graphensätze N_1 werden Wasserstoffbrückenbindungs-Motive beschrieben, die lediglich eine Art von Wasserstoffbrückenbindungen beinhalten. Kommen mehr als eine Art von Wasserstoffbrückenbindungen vor, wie z. B. **a**, **b** und **c**, werden die Niveaus entsprechend als *binär* N_2 ($N_{2(a,b)}$, $N_{2(a,c)}$, $N_{2(b,c)}$) oder *tertiär* N_3 ($N_{3(a,b,c)}$) und so weiter bezeichnet. Als *elementarer* Graphensatz wird der Graphensatz mit dem niedrigsten Grad für diese Art von Wasserstoffbrückenbindungen benannt. Jeder Graphensatz mit einem höheren Grad wird als *komplex* betitelt.^[7–9]

3.1.3 BEKANNTE AMINOALKOHOLE

Im Arbeitskreis JURKSCHAT wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl an Aminoalkoholen synthetisiert und charakterisiert.^[5,10,11] Einige Beispiele sind in Abbildung 2 dargestellt.

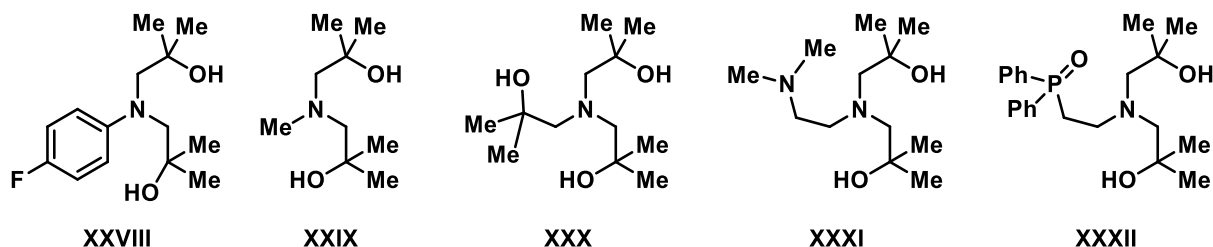


Abbildung 2: Beispiele bekannter Aminoalkohole.^[12,12]

Die Aminoalkohole **XXVIII**^[12] und **XXXIX**^[13] besitzen in ihrer deprotonierten Form zwei zur Koordination an Metallatome geeignete Alkoholat-Funktionen. Der Aminoalkohol **XXVIII** wurde zur Darstellung eines Silabizyklooktans eingesetzt.^[12] Aminoalkohol **XXXIX** hingegen wurde laut Literatur zur Synthese eines Stannylens und einer spirozyklischen Zinn-Verbindung^[13] und eines Cp-Ti-Komplexes^[3] verwendet. Die Aminoalkohole **XXX**,^[4,10,14] **XXXI** und **XXXII**^[5] besitzen drei zur Koordination an Metallatome geeignete Alkohol-Funktionalitäten, da in **XXXI** und **XXXII** jeweils die $-NMe_2$ und die $-P(O)Ph_2$ Funktionen koordinierend wirken können, was unter anderem vom Metallatom abhängt.^[5] Der Aminoalkohol **XXX** wurde zur Synthese einer Vielzahl von Stannatranen verwendet.^[15] Weiterhin sind auch Atrane mit Titan^[4,16] und Bor^[14] als Zentralatome bekannt. Eine Gemeinsamkeit dieser Verbindungen ist die Ausbildung einer $N \rightarrow M$ -Koordination. Diese dative Wechselwirkung kann in Abhängigkeit von M stärker oder schwächer ausgeprägt sein.

Auch die Art der Aminoalkohole beeinflusst die Struktur und Reaktivität ihrer Metallderivate. Dies wird beispielsweise durch die Substitution der Aminoalkoholat-Seitenketten mit Methylgruppen im Falle von Alkoxy-stannatranen deutlich. Bei geringerem Substitutionsgrad bilden sich Dimere aus und bei höherem Substitutionsgrad liegen monomere Stannatranen im Festkörper vor.^[17] Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige neue Aminodialkanole und -trialkanole mit zum Teil verschieden substituierten Alkanolresten synthetisiert. Manche weisen stereogene Zentren auf, sodass für die entsprechenden Metallderivate die Ausbildung von Isomeren zu erwarten ist.

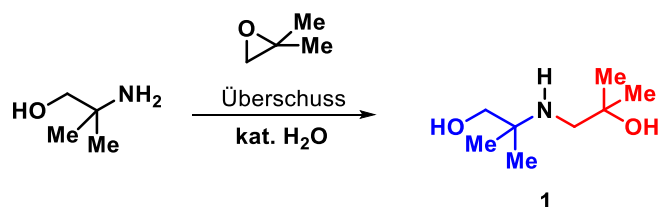
3.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Grundsätzlich lassen sich die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Aminoalkohole in zwei Arten unterteilen: die Aminodialkanole der allgemeinen Formel $\text{RN}(\text{CR}^1\text{R}^2\text{CR}^3\text{R}^4\text{OH})_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H, Alkyl, Aryl}$), und die Aminotrialkanole der allgemeinen Formel $\text{N}(\text{CR}^1\text{R}^2\text{CR}^3\text{R}^4\text{OH})_3$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H, Alkyl, Aryl}$). Weitergehend wird jeweils zwischen Verbindungen, in denen alle Seitenketten gleich sind (symmetrisch substituierte Aminoalkohole) und solchen, in denen sich die Seitenketten unterscheiden (unsymmetrisch substituierte Aminoalkohole), differenziert. In diesem Kapitel wird zunächst auf die zweifach Alkanol-substituierten Aminoalkohole und im Anschluss die dreifach Alkanol-substituierten Aminoalkohole eingegangen.

3.2.1 SYNTHESE UND STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG VON UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTEN AMINODIALKANOLEN¹

3.2.1.1 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH})$, (**1**)

Der unsymmetrisch substituierte Aminoalkohol 2-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)amino]-2-methyl-propan-1-ol, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH})$, (**1**) wurde aus der Umsetzung von 2-Amino-2-methylpropan-1-ol mit 1,1-Dimethyloxiran erhalten (Schema 1).^[18] Er liegt als farbloses Öl vor, welches nach einiger Zeit auskristallisiert.



Schema 1: Synthese des Aminoalkohols $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH})$ (**1**).

Verbindung **1** ist hygroskopisch und zeigt gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Chloroform, Dichlormethan und heißem Toluol. Einkristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus *iso*-Hexan erhalten. Die Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 3 dargestellt und die Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sowie die unitären und binären Graphensätze sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

¹ Teile dieses Kapitels wurden publiziert.

[18] B. Glowacki, M. Lutter, H. Alnasr, R. Seymen, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2017**, 4937.

Der Aminoalkohol **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Beide Seitenketten des Aminoalkohols, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$ und $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH}$, sind in *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{O}(17)\text{--H}(17)\cdots\text{N}(14)$ 2.7903(16) Å) und ($\text{O}(11)\text{--H}(11)\cdots\text{O}(17)$ 2.7856(15) Å) involviert. Die entsprechenden Bindungswinkel $\angle(\text{DHA})$ betragen $166.7(19)^\circ$ und $179(2)^\circ$. Das Wasserstoffatom $\text{H}(14)$, welches an das Stickstoffatom $\text{N}(14)$ gebunden ist, ist nicht in eine Wasserstoffbrückenbindung involviert. Es werden zwei Typen von Wasserstoffbrückenbindungen **a** und **b** unterschieden, welche mittels der Graphensatzanalyse charakterisiert werden. Die unitären Motive N_1 beinhalten einen Ring für den Wasserstoffbrückenbindungstyp **a** $\text{N}_1 = \text{R}_2^2(10)$ und eine Kette für den Wasserstoffbrückenbindungstyp **b** $\text{N}_1 = \text{C}(8)$. Der binäre elementare Graphensatz für Verbindung **1** ist $\text{N}_{2(a,b)} = \text{C}_2^2(7)$. Als weitere binäre komplexere Graphensätze finden sich zwei Ketten $\text{N}_{2(a,b)} = \text{C}_2^2(13)$, $\text{N}_{2(a,b)} = \text{C}_4^4(20)$, sowie drei Ringe (Abbildung 4) $\text{N}_{2(a,b)} = \text{R}_6^6(30)$, $\text{N}_{2(a,b)} = \text{R}_6^6(36)$ und $\text{N}_{2(a,b)} = \text{R}_6^6(42)$.

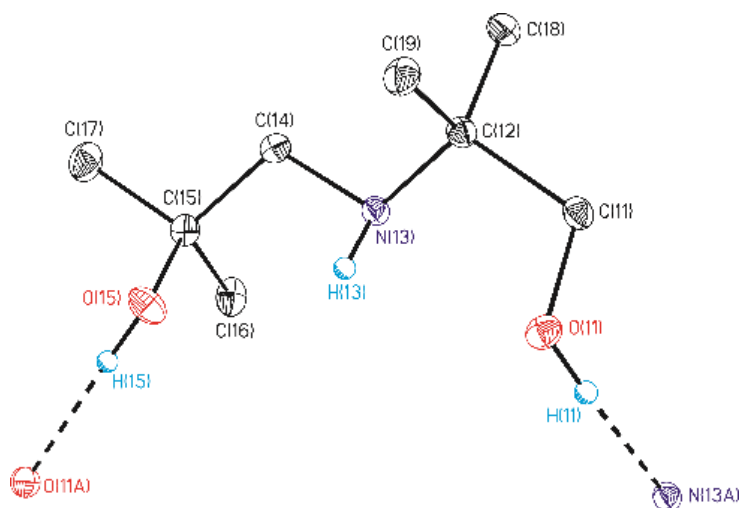


Abbildung 3: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **1**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Tabelle 1: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **1** sowie unitäre Graphensätze (auf Diagonale) und binärer elementarer Graphensatz. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): $-x+1, -y, -z+1$, (ii): $-x+1, y-1/2, -z+3/2$.

D-H...A	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$	Wasserstoffbrückenbindung	a	b
$\text{O}(17)\text{--H}(17)\cdots\text{N}(14)(\text{i})$	2.7903(16)	$166.7(19)$	a	$\text{R}_2^2(10)$	
$\text{O}(11)\text{--H}(11)\cdots\text{O}(17)(\text{ii})$	2.7856(15)	$179(2)$	b	$\text{C}_2^2(7)$	$\text{C}(8)$

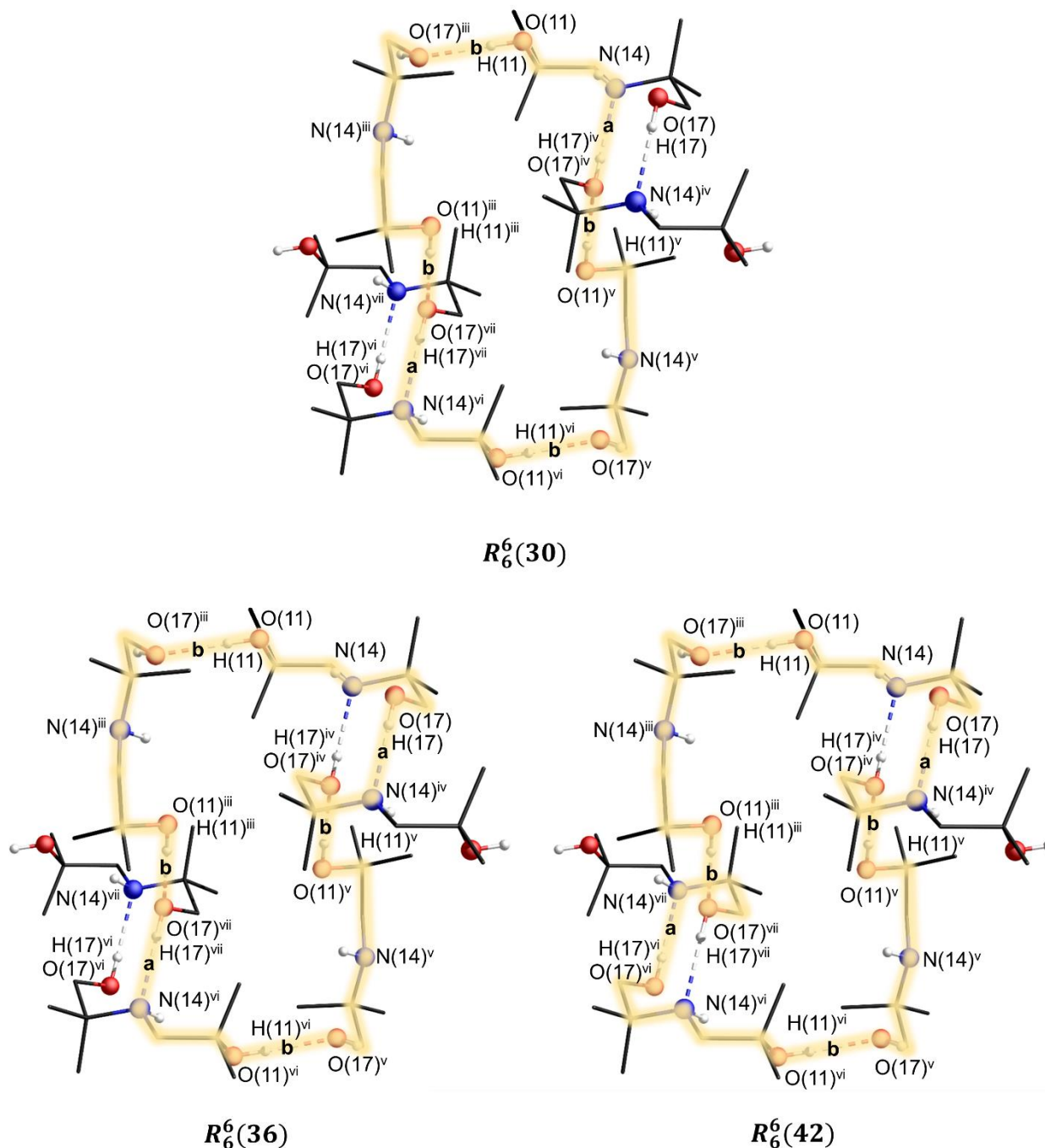


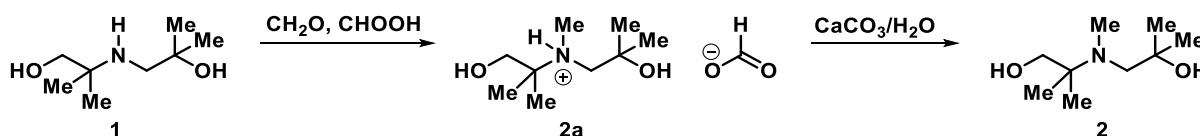
Abbildung 4: Binäre komplexere Graphensätze $N_{2(a,b)} = R_6^6(30)$, $N_{2(a,b)} = R_6^6(36)$ und $N_{2(a,b)} = R_6^6(42)$ der Verbindung **1**. Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (iii) $1-x, -0.5+y, 1.5-z$, (iv) $1-x, -y, 1-z$, (v) $x, -0.5-y, -0.5+z$, (vi) $1-x, -1-y, 1-z$, (vii) $x, -1+y, z$.

Verbindung **1** wurde ebenfalls in Lösung charakterisiert und identifiziert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **1** (in CDCl_3) ist die Resonanz der CH_2OH -Protonen (δ 3.34) tieffeldverschoben gegenüber der Resonanz der NHCH_2 -Protonen (δ 2.45). Das NMR-Spektrum weist zudem zwei Signale bei δ 1.20 und δ 1.06 auf, die den $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ - und $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen

zugeordnet werden. Die *NH*- und *OH*-Protonen-Resonanzen wurden nicht gefunden, was durch Austauschprozesse begründet ist. Ein ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) zeigt einen Peak, der dem Massencluster des protonierten Liganden ($m/z = 162.1 [1 + H]^+$) zugeordnet wird. Im Infrarotspektrum der Verbindung **1** wird die Schwingungsbande bei 3340 cm^{-1} einer *NH*-Valenzschwingung und die Schwingungsbande bei 3094 cm^{-1} den *OH*-Valenzschwingungen zugeordnet.

3.2.1.2 MeN(CMe₂CH₂OH)(CH₂CMe₂OH), (**2**)

Eine Variation des symmetrisch substituierten Aminoalkohols MeN(CH₂CMe₂OH)₂ (**XXIX**)^[13] stellt das unsymmetrisch substituierte 2-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-1-ol, MeN(CMe₂CH₂OH)(CH₂CMe₂OH) (**2**) dar. Die beiden Aminoalkohol-Seitenketten unterscheiden sich in der Position der Methylsubstituenten. Verbindung **2** wird durch die Reaktion von 2-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)amino]-2-methylpropan-1-ol (**1**) mit Ameisensäure und Formaldehydlösung in einer ESCHWEILER-CLARK-Reaktion^[19] erhalten (Schema 2).



Schema 2: Synthese von MeN(CMe₂CH₂OH)(CH₂CMe₂OH), (**2**).

Im ersten Schritt wird das entsprechende Ammoniumformiat **2a** als kristallines Material isoliert. Es zeigt eine gute Löslichkeit in Wasser. Nach basisch-wässriger Extraktion wird der Aminoalkohol **2** isoliert. Verbindung **2** weist eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Toluol auf. Einkristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus *iso*-Hexan erhalten. Die Molekülstrukturen von **2a** und **2** sind in den Abbildungen 5 und 7 dargestellt.

Das Ammoniumformiat **2a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2*₁ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. In **2a** bilden das sauerstoffgebundene Proton H(11) und das stickstoffgebundene Proton H(14) eine Wasserstoffbrückenbindung zu den Sauerstoffatomen eines Formiat aus (O(11)–H(11)···O(2) 2.664(3) Å und N(14)–H(14)···O(1) 2.790(3) Å). Das zweite sauerstoffgebundene Proton H(17) ist in eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem weiteren Formiatmolekül involviert (O(17)–H(17)···O(2)(i) 2.684(3) Å). Die interatomaren <(DHA) Winkel in Verbindung **2a** liegen bei 169(3)°, 179(2)° und 155(3)°. Es werden drei Arten von Wasserstoffbrückenbindungen **a**, **b** und **c** unterschieden (Tabelle 2) und mithilfe der

Graphensatzanalyse charakterisiert. Die unitären Motive N_1 beinhalten drei finite Muster (D) für die Wasserstoffbrückenbindungstypen **a**, **b**, **c** $N_1 = D(2)$. Die binären elementaren Graphensätze für Verbindung **2a** sind zwei Ringe $N_{2(a,b)} = R_2^2(9)$, $N_{2(b,c)} = R_2^2(9)$ und eine Kette $N_{2(a,c)} = C_2^1(10)$. Ein Ausschnitt des Koordinationspolymers der Verbindung **2a** im Festkörper ist in Abbildung 6 dargestellt.

Eine DTA-Analyse hat gezeigt, dass das Formiat nicht vor Erreichen des Schmelzpunkts (65 °C) freigesetzt wird.

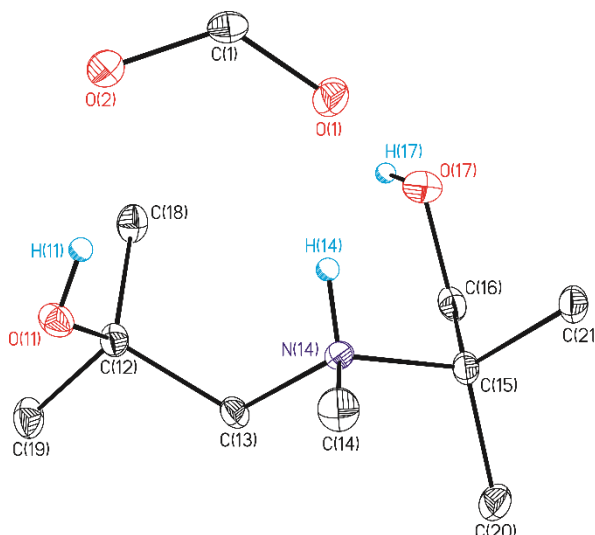


Abbildung 5: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **2a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **2a** sowie unitäre Graphensätze (auf Diagonale) und binärer elementarer Graphensatz. Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) 1 -x+1,y-1/2,-z.

D-H...A	d(D...A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückenbindungen	a	b	c
O(11)–H(11)···O(2)	2.664(3)	169(3)	a	$D(2)$		
N(14)–H(14)···O(1)	2.790(3)	179(2)	b	$R_2^2(9)$	$D(2)$	
O(17)–H(17)···O(2)(i)	2.684(3)	155(3)	c	$C_2^1(10)$	$C_2^2(9)$	$D(2)$

Verbindung **2** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Proton H(11) ist in eine *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindung involviert, **a** (O(11)–H(11)···O(17)(i) 2.7298(16) Å), und H(17) in eine *intramolekulare*, **b** (O(17)–H(17)···O(11) 2.7276(15) Å). Die interatomaren <(DHA) Winkel in Verbindung **2** betragen 171 (2)° und 160(2)°. Die Wasserstoffbrückenbindungstypen **a** und **b** wurden mithilfe der Graphensatzanalyse charakterisiert (Tabelle 3). Als unitäre Motive N_1

werden eine Kette $N_1 = C(8)$ und ein Muster von intramolekularen H-Brücken $N_1 = S(8)$ identifiziert.

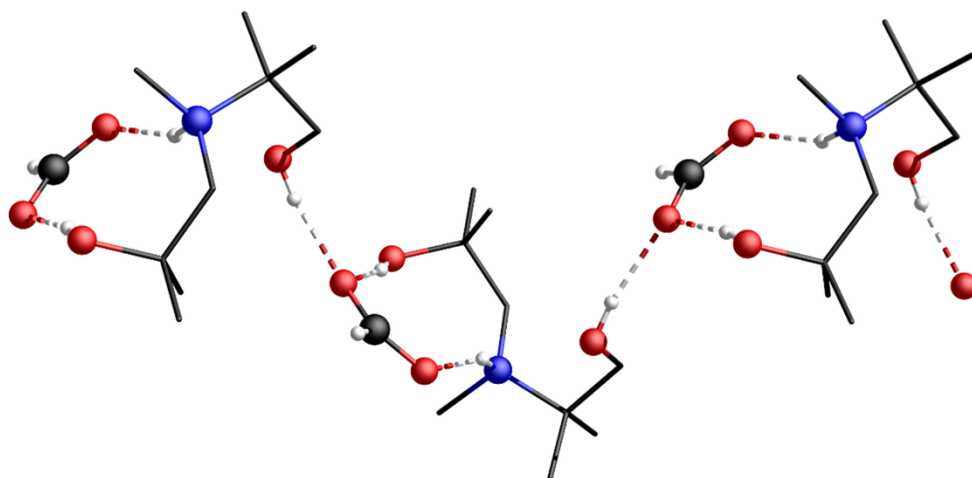


Abbildung 6: Ausschnitt des Koordinationspolymers der Verbindung **2a** im Festkörper.

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **2** sowie unitäre Graphensätze (auf Diagonale). Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $1 - x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$.

D-H...A	d(D...A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückenbindungen	a	b
O(11)–H(11)···O(17)(i)	2.7298(16)	171(2)	a	$C(8)$	
O(17)–H(17)···O(11)	2.7276(15)	160(2)	b	^a	$S(8)$

^a Keine Verknüpfung auf binärem Level.

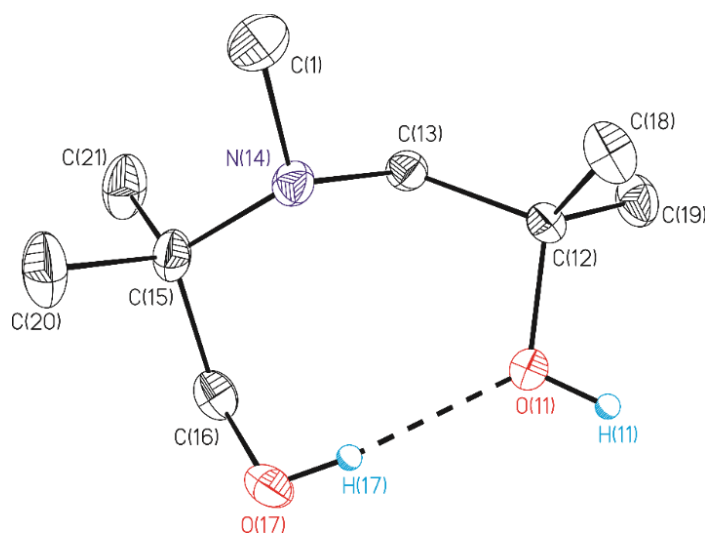


Abbildung 7: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **2**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Die Verbindungen **2a** und **2** wurden in Lösung mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) sind die Resonanzen δ 3.37 (**2a**) und δ 3.32 (**2**) sehr ähnlich und werden jeweils den CH_2OH -Protonen zugeordnet. Für die restlichen Signale wird eine deutliche Tieffeldverschiebung der Resonanzen der Verbindung **2a** (δ 2.95 (NCH_3), 1.40 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 1.36 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$) gegenüber **2** (δ 2.36. (NCH_3), 1.21 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 1.02 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$) beobachtet. Das ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) zeigt einen Peak, der dem Massencluster des protonierten Liganden ($m/z = 176.1$ [**2** + H] $^+$) zugeordnet wird. Im IR-Spektrum der Verbindung **2** wird eine νOH -Bande bei 3294 cm^{-1} beobachtet.

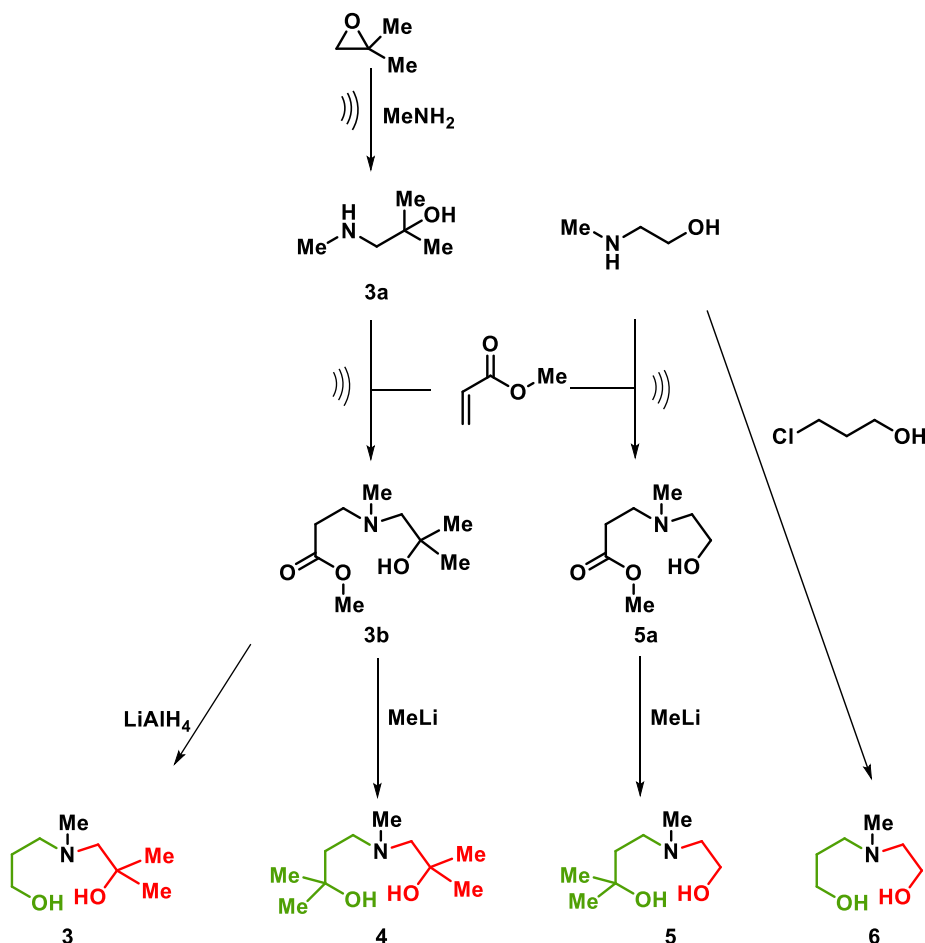
3.2.1.3 **MeN(CH₂CH₂CH₂OH)(CH₂CMe₂OH), (3), MeN(CH₂CH₂CMe₂OH)(CH₂CMe₂OH), (4), MeN(CH₂CH₂CMe₂OH)(CH₂CH₂OH), (5) und MeN(CH₂CH₂OH)(CH₂CH₂CH₂OH), (6)**

Eine weitere Variation der Aminodialkanole stellen die unsymmetrisch substituierten Verbindungen **3-6** dar.^[20] Die Synthese dieser Verbindungen ist in Schema 3 zusammengefasst. Die Alkanol-Seitenketten in grün sind vergleichsweise um eine CH_2 -Einheit länger als die in rot gezeichneten Alkanol-Seitenketten.

Im Rahmen der Doktorarbeit von VINUSUYA GOCK^[5] wurde gezeigt, dass das Ultraschallbad eine Alternative zu den Reaktionsbedingungen des YOUNG[®]-Gefäßes darstellen kann. Diese Methode wurde bei der Synthese dieser unsymmetrisch substituierten Verbindungen eingesetzt.

Die Reaktion von 1,1-Dimethyloxiran mit einem Überschuss an Methylamin im Ultraschallbad ergibt das 2-Methyl-1-(methylamino)propan-2-ol (**3a**) in guten Ausbeuten. Die Vorstufen Methyl-3-[(2-hydroxy-2-methylpropyl)(methyl)amino]propanoat $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})$ (**3b**) und Methyl-3-[(2-hydroxyethyl)(methyl)amino]propanoat $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ (**5a**) werden aus der Reaktion von **3a** beziehungsweise 2-(Methylamino)ethanol mit Methylacrylat ebenfalls im Ultraschallbad in quantitativen Ausbeuten erhalten. Die Reduktion von **3b** mit Lithiumaluminiumhydrid ergibt 3-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(methyl)amino]propan-1-ol, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})$ (**3**). Durch die Reduktion von **3b** bzw. **5a** mit Methyllithium werden entsprechend die Aminodialkanole 4-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(methyl)amino]-2-methylbutan-2-ol, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})$ (**4**) und 4-[(2-Hydroxyethyl)(methyl)amino]-2-methylbutan-2-ol, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ (**5**) erhalten. Die Verbindungen **3**, **4** und **5** sind gelbliche Öle, die hygroskopisch sind und sich gut in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Diethylether oder Ethylacetat lösen. Der unsubstituierte Aminoalkohol 3-[(2-Hydroxyethyl)(methyl)amino]propan-1-ol, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ (**6**), wird aus der Reaktion von 2-(Methylamino)ethan-1-ol mit einem

Äquivalent 3-Chlor-1-propanol unter Zugabe von Ammoniumchlorid erhalten. Verbindung **6** ist ein farbloses Öl, welches ebenfalls in den oben genannten organischen Lösungsmitteln löslich ist.



Schema 3: Synthese der unsymmetrischen Aminoalkohole **3–6** über die Vorstufen **3a**, **3b** und **5a**.

Die Verbindungen **3a**, **3b** und **5a** sowie die Aminodialkanole **3–6** wurden mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert und identifiziert. Bislang wurden keine Kristalle der Verbindungen **3–6** erhalten, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3**, **5** und **6** werden die Triplet-Resonanzen δ 3.82 (**3**), δ 3.70 (**5**) und δ 3.85 sowie 3.68 (**6**) den CH_2OH -Protonen zugeordnet. Die $^3J(^1\text{H-}^1\text{H})$ -Kopplungskonstante beträgt 6 Hz. Die Signale der NCH_2 -Protonen werden in den jeweiligen Spektren bei δ 2.72 und 2.40 (**3**), δ 2.77 und 2.43 (**4**), δ 2.5 – 2.7 (nicht aufgelöst, **5**), δ 2.63 und 2.56 (**6**) lokalisiert. Die weiteren CH_2 -Signale können dem experimentellen Teil entnommen werden. Die Resonanzen bei δ 2.72, 2.77, 2.63 und 2.56 sind Triplets mit 3J -Kopplungskonstanten von 6 bzw. 5 Hz (δ 2.77). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der vier Verbindungen zeigen jeweils Singulett-Resonanzen bei δ 2.38 (**3**), δ 2.40 (**4**), δ 2.32 (**5**), δ 2.30

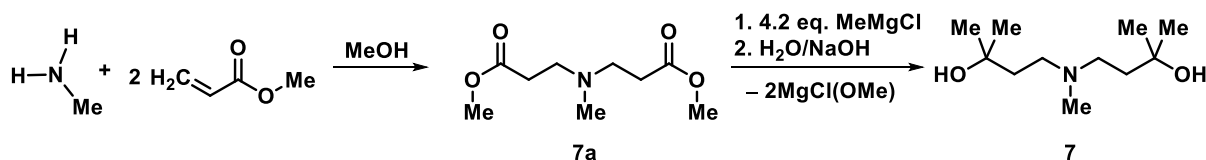
(6), die den NCH_3 -Protonen entsprechen. Aufgrund des Substitutionsmusters der Aminoalkohole sind die entsprechenden Signale von **3** und **4** etwas tieffeldverschoben gegenüber den Signalen von **5** und **6**.

Die ESI-Massenspektren von **3–6** (Acetonitril als mobile Phase) zeigen jeweils einen Peak, der der protonierten Verbindung zugeordnet wird ($m/z = 162.2$ [**3** + H] $^+$, 190.2 [**4** + H] $^+$, 162.1 [**5** + H] $^+$ und 134.1 [**6** + H] $^+$). Zudem werden für die Verbindungen **3**, **4** und **5** Peaks gefunden, die den protonierten Kondensationsprodukten entsprechen ($m/z = 144.2$ [**3** – H_2O + H] $^+$, 172.2 [**4** – H_2O + H] $^+$, 146.1 [**5** – H_2O + H] $^+$). Des Weiteren wird der Mussecluster bei $m/z = 198.1$ der Verbindung **5**, dem Addukt der protonierten Verbindung mit zwei Wassermolekülen zugeordnet. Das ESI-Massenspektrum der Verbindung **6** zeigt zudem einen Peak, der dem Natrium-Addukt ($m/z = 156.0$ [**6** + Na] $^+$) entspricht.

3.2.2 SYNTHESE UND STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG VON SYMMETRISCH SUBSTITUIERTEN AMINODIALKANOLEN

3.2.2.1 $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$, (**7**)

In Anlehnung an die Synthese ähnlicher Verbindungen^[21] wurde der symmetrisch substituierte Aminodialkohol 4,4'-(Methylazandiyl)bis(2-methylbutan-2-ol), $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ (**7**) über zwei Reaktionsschritte dargestellt (Schema 4). Die Reaktion von Methylamin mit zwei Äquivalenten Methylacrylat ergibt 3-Methyl-[(3-methoxy-3-oxopropyl)-methylamino]propanoat (**7a**). Der Ester **7a** wird im Anschluss mit Methylmagnesiumchlorid umgesetzt und nach basisch-wässriger Aufarbeitung wird Verbindung **7** als dunkelbraunes Öl erhalten. Es ist hygroskopisch, löslich in Dichlormethan und Methanol und zeigt schlechte Löslichkeit in Toluol, *iso*-Hexan und Ethylacetat. Es wurden keine Einkristalle erhalten, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.



Schema 4: Synthese von Aminoalkohol $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$, **7**.

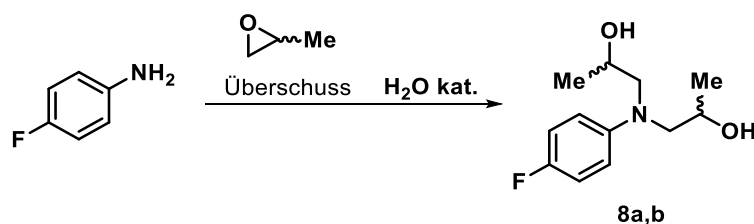
Beide Verbindungen **7a** und **7** wurden mittels NMR-Spektroskopie (**7a** in CDCl_3 und **7** in C_6D_6) charakterisiert und identifiziert. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **7a** zeigt ein Singulett bei δ 3.56, welches den OCH_3 -Protonen zugeordnet wird. Die Triplets bei δ 2.57 und 2.34 (**7a**)

sowie δ 2.41 und 1.49 (**7**) resultieren von den NCH_2 - beziehungsweise den NCH_2CH_2 -Protonen. Die $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten betragen für die Verbindung **7a** 7.2 Hz und für **7** 6.9 Hz. Das Signal der stickstoffgebundenen CH_3 -Protonen ist für **7a** (δ 2.11) etwas tieffeldverschoben gegenüber dem von **7** (δ 2.00).

Im ESI-Massenspektrum von **7a** (Acetonitril als mobile Phase) sind die Peaks der Massencluster für die protonierte Verbindung ($m/z = 204.1$ [**7a** + H^+]) und das entsprechende Natrium-Addukt ($m/z = 226.1$ [**7a** + Na^+]) zu sehen. Das ESI-Massenspektrum von **7** (Acetonitril als mobile Phase) zeigt zwei Peaks, die der protonierten Verbindung ($m/z = 204.1$ [**7** + H^+]) und einem protonierten Kondensationsprodukt zugeordnet werden ($m/z = 186.1$ [**7** - H_2O + H^+]). Im IR-Spektrum wird für Verbindung **7** eine νOH -Bande bei 3332 cm^{-1} beobachtet.

3.2.2.2 $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CHMeOH})_2$, (**8**) und $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, (**9**)

Analog zu der von LUTTER et al.^[12] publizierten, symmetrisch substituierten Verbindung $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ (**XXVIII**) wurde durch die Umsetzung von *para*-Fluoranilin mit Propylenoxid anstelle von *iso*-Butylenoxid 1,1'-[(4-Fluorphenyl)azandiyl]bis(propan-2-ol), $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CHMeOH})_2$ (**8**), erhalten (Schema 5).^[22] Mit dem racemischen Oxiran werden beide Diastereomere **8a** und **8b** erhalten. Die isolierte Substanz zeigt eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Aceton und Toluol. Einkristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus *iso*-Hexan erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 8 dargestellt.



Schema 5: Synthese des Aminoalkohols *para*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CHMeOH})_2$, **8a,b**.

Verbindung **8a,b** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es befinden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit, die jeweils eine *intramolekulare* Wasserstoffbrücke (S) **a,b** ($\text{O}(31)-\text{H}(31)\cdots\text{O}(37)$ (i) $2.708(4)\text{ \AA}$, $\text{O}(17)-\text{H}(17)\cdots\text{O}(11)$ (ii) $2.766(4)\text{ \AA}$) ausbilden (Tabelle 4). In der asymmetrischen Einheit sind beide Diastereomere **8a** und **8b** racemisch, enthalten. In **8a** weisen die Methyl-substituierten Kohlenstoffatome ($\text{C}(12)$ und $\text{C}(16)$) die gleiche Konfiguration (S) auf, in **8b** ist $\text{C}(32)$ (S)-konfiguriert und $\text{C}(36)$ (R)-konfiguriert.

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **8** sowie unitäre Graphensätze (auf Diagonale). Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $-x+1, -y, -z$, (ii) $-x+1, -y+1, -z$.

D-H...A	d(D...A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückenbindungen	a	b
O(17)–H(17)···O(11) (ii)	2.766(4)	157(4)	a	S(8)	
O(31)–H(31)···O(37) (i)	2.708(4)	157.1	b	a	S(8)

^a Keine Verknüpfung auf binärem Level.

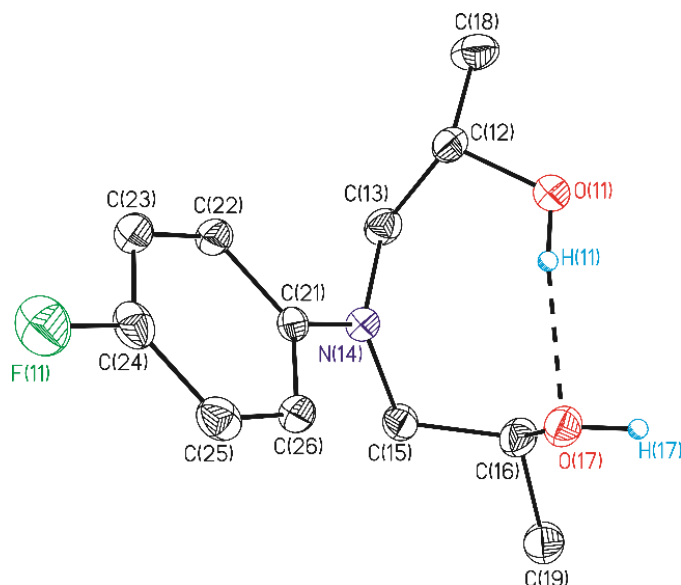


Abbildung 8: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **8a**. Diastereomer **8b** ist aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Als unitäre Motive nach der Graphensatzanalyse werden jeweils $N_1 = S(8)$ identifiziert. In der bekannten Verbindung **XXVIII** sind die Sauerstoffprotonen über zwei Positionen fehlgeordnet. Diese Verbindung bildet für beide Positionen Koordinationspolymere aus, in denen alternierend eine *intra*- und eine *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindung auftritt.^[12] Im Gegensatz dazu liegt Verbindung **8a,b** im Festkörper in *trans*-Dimeren vor (Wasserstoffbrückenbindungen **c,d**). Aus diesen binären Strukturen resultieren die Graphensätze $N_{2(a,c)} = R_4^4(8)$, $N_{2(b,d)} = R_4^4(8)$, $N_{2(a,c)} = R_3^3(12)$, $N_{2(b,d)} = R_3^3(12)$ und $N_{2(c,c)} = R_2^2(16)$ und $N_{2(d,d)} = R_2^2(16)$. Die entsprechenden Ringe sind exemplarisch für **8a** in Abbildung 9 dargestellt.

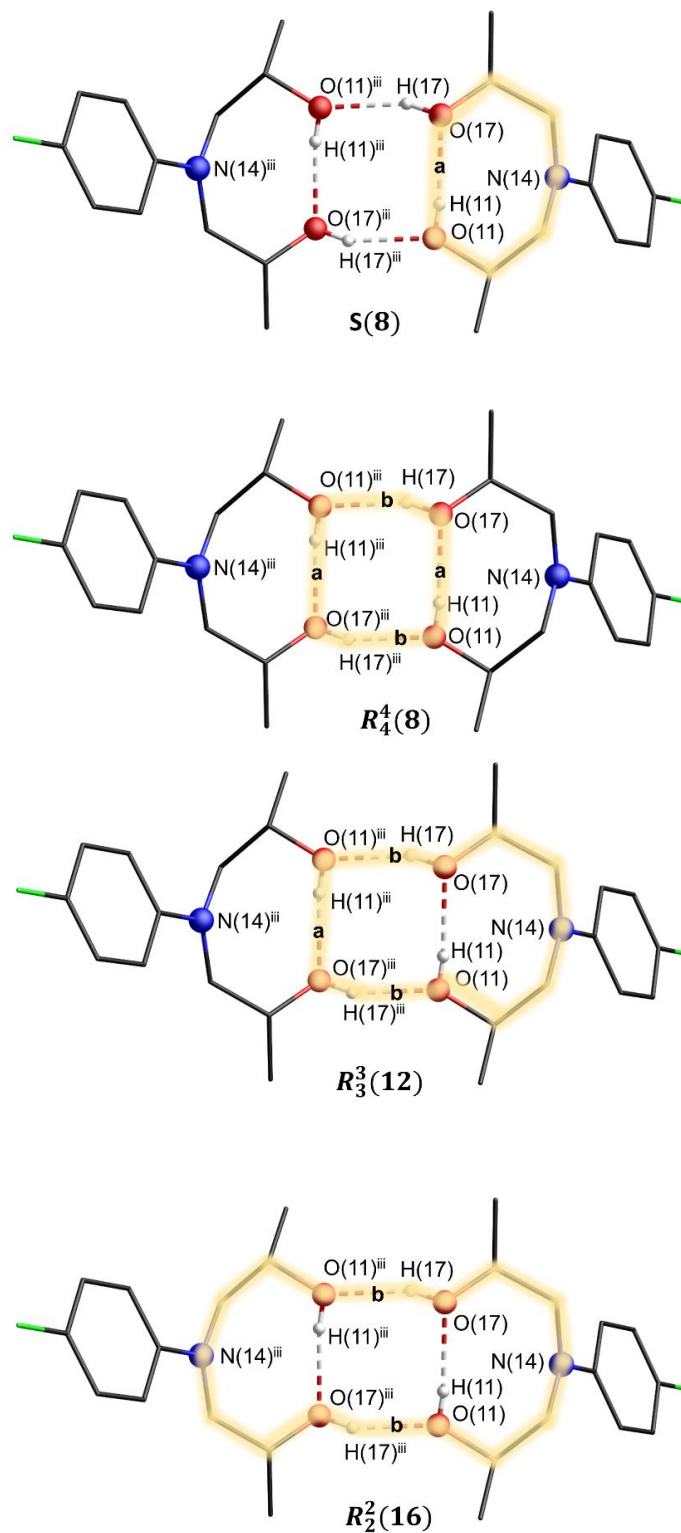
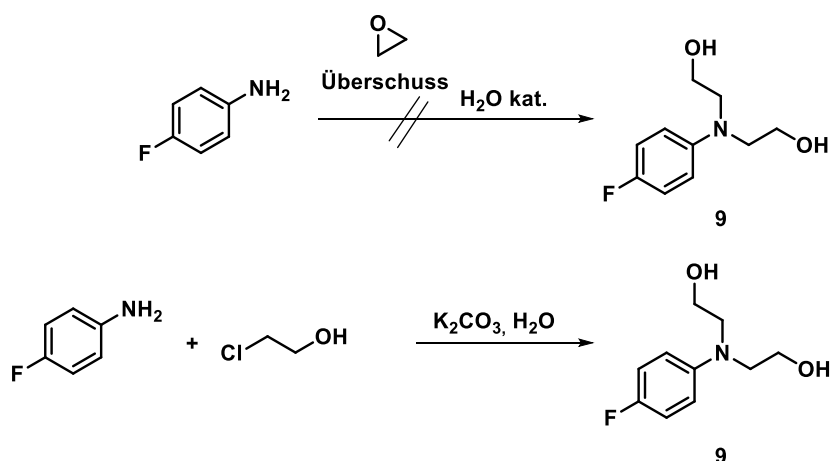


Abbildung 9: Unitäres Motiv $S(8)$ und die binären komplexierten Graphensätze $N_{2(a,b)} = R_4^4(8)$, $N_{2(a,b)} = R_3^3(12)$ und $N_{2(b,b)} = R_2^2(16)$ der Verbindung **8a**. Die entsprechenden Graphensätze sind jeweils auch für das zweite Molekül in der asymmetrischen Einheit zu finden ($N_{2(a,c)}$). Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (iii) 1-x, -y, -z.

Analog zur Synthese von Verbindung **8** sollte Verbindung 2,2'-[(4-Fluorophenyl)azandiyl]bis(ethan-1-ol), $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ **9** durch die Umsetzung von *para*-Fluoranilin mit Ethylenoxid hergestellt werden (Schema 6). Dazu wurde das einkondensierte Ethylenoxid in den Reaktionskolben mit *para*-Fluoranilin in Toluol sowie katalytischen Mengen Wasser eingeleitet und das Reaktionsgemisch bei 85 °C gerührt. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zeigte sich, dass kein Umsatz erzielt wurde. Bei einem weiteren Versuch wurde mittels Kühlfinger refluxiert. Auch bei dieser Methode konnte kein Umsatz erzielt werden. Da Ethylenoxid eine höhere Reaktivität als beispielsweise 1,1-Dimethyloxiran besitzt, scheint die Nukleophilie des *para*-Fluoranilins unter diesen Reaktionsbedingungen nicht für die Umsetzung auszureichen. Das Refluxieren von *para*-Fluoranilin mit 2-Chlorethan-1-ol und Kaliumcarbonat als Base^[23] in Wasser führt hingegen zum Produkt **9** mit einem geringen Anteil an einfach substituierter Verbindung **9a**. Aus *iso*-Hexan wurden Kristalle von **9**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 10 dargestellt.



Schema 6: Synthese von Aminoalkohol *para*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, **9**.

Verbindung **9** kristallisiert als Zwilling monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Gegensatz zur Struktur von **8** liegt in der Molekülstruktur **9** keine *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindung vor. Die Protonen H(11) und H(17) sind in *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen (**a,b** O(11)–H(11)···O(17)(i) und O(17)–H(17)···O(11)(ii)) involviert. Diese werden mit den unitären Graphensätzen^[7,8] C_8 beschrieben. Weiterhin werden in der Festkörperstruktur die binären Graphensätze $N_{2(a,b)} = C_2^2(4)$, $C_2^2(16)$ als Ketten und $N_{2(a,b)} = R_3^3(12)$, $R_3^3(20)$, $R_3^3(28)$, $R_3^3(26)$ als Ringe beobachtet. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen werden Koordinationspolymere im Festkörper ausgebildet. Ein entsprechender Ausschnitt ist in Abbildung 11 dargestellt. Der kleinste binäre Graphensatz $N_{2(a,b)} = R_3^3(12)$ ist in gelb eingezeichnet. Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

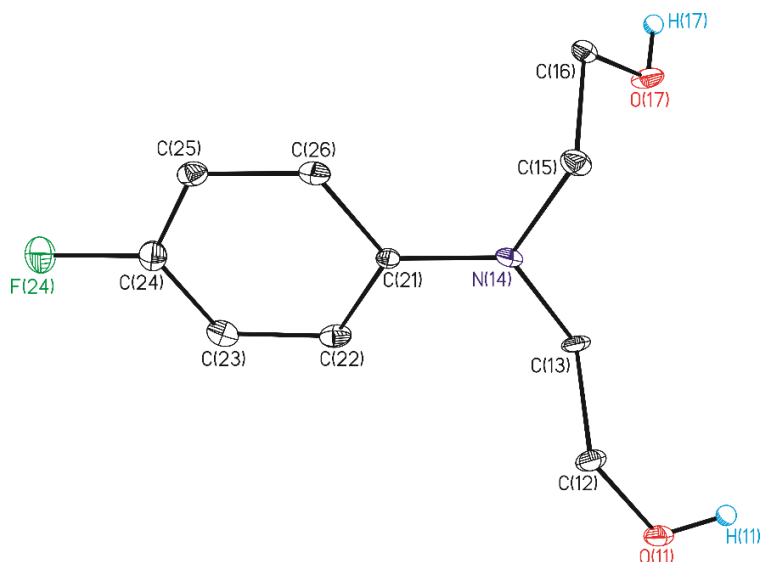


Abbildung 10: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **9**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $-x,y+1/2,-z+2$.

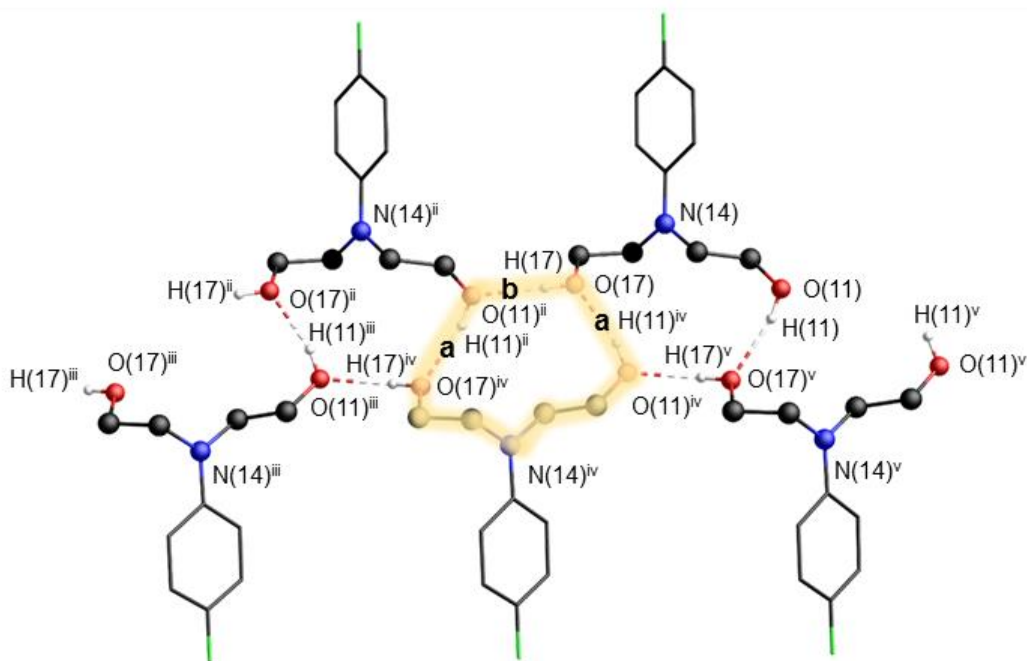


Abbildung 11: Ausschnitt des Koordinationspolymers der Verbindung **9**. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Der kleinste binäre Graphensatz $N_{2(a,b)} = R_3^3(12)$ ist in gelb markiert. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (ii) $x, -1+y, z$, (iii) $-x, -1.5+y, 2-z$, (vi) $-x, -0.5+y, 2-z$, (v) $-x, 0.5+y, 2-z$.

Tabelle 5: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **9** sowie unitäre Graphensätze (auf Diagonale) und binärer Graphensatz. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) -x,y+1/2,-z+2, (ii) x,y-1,z..

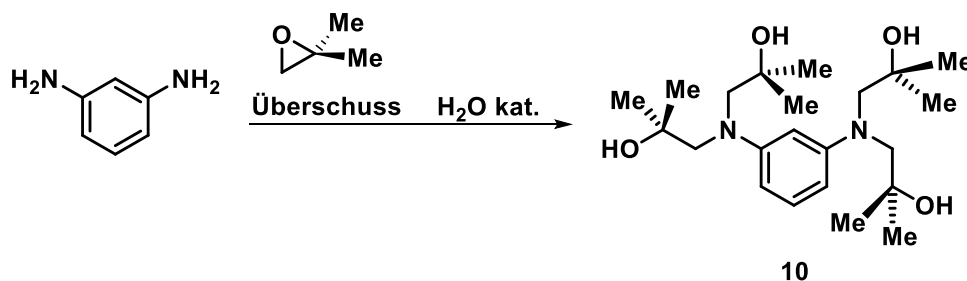
D-H...A	d(D...A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückenbindungen	a	b
O(11)–H(11)···O(17) (i)	2.753(5)	165 (8)	a	C(8)	
O(17)–H(17)···O(11) (ii)	2.740(4)	158(12)	b	C ₂ ² (4)	C(8)

Die Verbindungen **8** und **9** wurden weiterhin in Lösung charakterisiert und identifiziert. Im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum (in CDCl₃) wird das Singulett bei δ –128.6 (**8**) und δ –128.1 (**9**) jeweils dem Produkt zugeordnet. Für die Verbindung **XXVIII** ist im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum eine vergleichbare Verschiebung von δ –125.7 (in CDCl₃) publiziert.^[12] Die ESI-Massenspektren von **8** und **9** (Acetonitril als mobile Phase) zeigen jeweils Massencluster, die dem protonierten Aminodialkohol (m/z = 228.2 [**8** + H]⁺, sowie m/z = 200.2 [**9** + H]⁺) und dem entsprechenden protonierten Kondensationsprodukt (m/z = 210.2 [**8** – H₂O + H]⁺, wie auch m/z = 182.2 [**9** – H₂O + H]⁺) entsprechen. Im IR-Spektrum wird jeweils eine νOH-Bande (**8** 3341 cm⁻¹, **9** 3306 cm⁻¹) beobachtet.

3.2.2.3 C₆H₄[N(CH₂CHMeOH)₂]₂, (**10**)

Die wässrig katalysierte Reaktion von 1,3-Diaminobenzol mit 1,1-Dimethyloxiran führt zu 1,1'-[3-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(3-hydroxy-3-methylbutyl)amino]phenyl]azandiyl]bis-(2-methylpropan-2-ol), C₆H₄(N(CH₂CHMeOH)₂)₂ **10**, (Schema 7).

Die Verbindung wird als schwer löslicher farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus Ethylacetat kristallisiert. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 12 dargestellt.



Schema 7: Synthese des Aminoalkohols C₆H₄[N(CH₂CHMeOH)₂]₂, **10**.

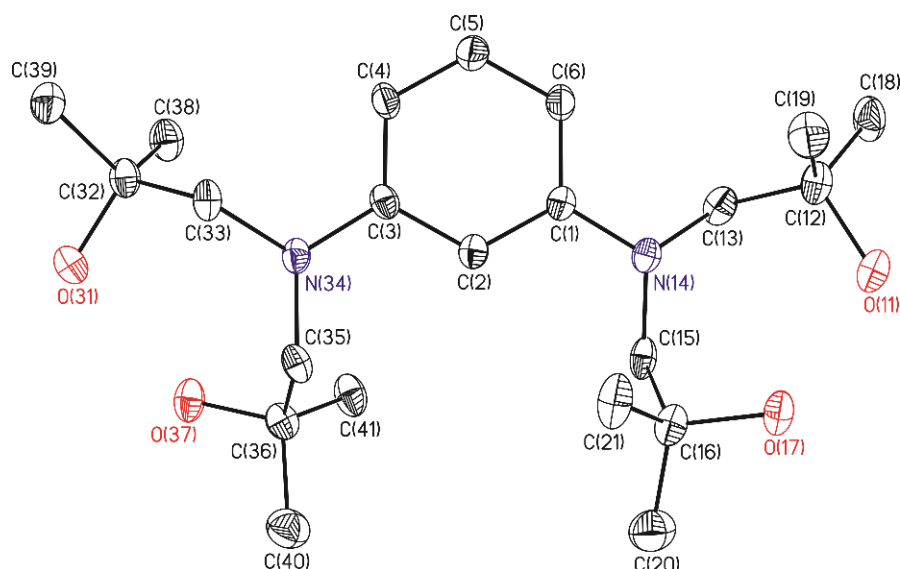


Abbildung 12: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **10**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Die Protonen H(11), H(17), H(31) und H(37) konnten nicht lokalisiert werden. Ausgewählte interatomare Abstände [Å]: O(11)–O(17) 2.647(4), O(11)–O(17)(i) 2.687(4), O(11)–O(17)(ii) 2.687(4), O(31)–O(37) 2.639(5), O(31)–O(37)(iii) 2.670(5), O(31)–O(37)(iv) 2.670(5). Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) 1-x, y-0.5, 0.5-z, (ii) 1-x, y+0.5, 0.5-z, (iii) -x, 0.5+y, 0.5-z, (iv) -x, -0.5+y, 0.5-z.

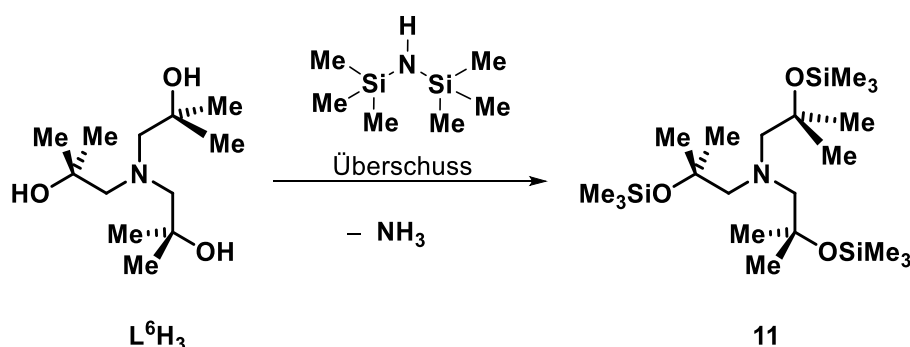
Verbindung **10** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Protonen H(11), H(17), H(31) und H(37) konnten aufgrund eines zu schlechten Daten-Parameter-Verhältnisses nicht lokalisiert werden. Aufgrund der jeweils räumlichen Nähe der Sauerstoffatome O(11) und O(17) (2.647(4) und 2.687(4) Å) sowie O(31) und O(37) (2.639(5) und 2.670(5) Å) wird von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen ihnen ausgegangen.

Verbindung **10** wurde weiterhin mittels NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie identifiziert und charakterisiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** werden die Resonanzen δ 6.94 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.31$ Hz), δ 6.54 und 6.39 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.31$ Hz) den aromatischen Protonen zugeordnet. Das Signal bei δ 3.47 entspricht den NCH_2 -Protonen und das bei δ 1.18 entspricht den $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen. Aufgrund von schnellem Austausch wurde keine Resonanz für die OH-Protonen gefunden. Im IR-Spektrum der Verbindung **10** wird die νOH -Schwingungsbande bei 3189 cm^{-1} lokalisiert und das ESI-Massenspektrum zeigt einen Peak bei $m/z = 397.4$, welcher dem protonierten Liganden ($[\mathbf{10} + \text{H}]^+$) zugeordnet wird.

3.2.3 SYNTHESE UND STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG VON SYMMETRISCH SUBSTITUIERTEN AMINOTRIALKANOLEN²

3.2.3.1 N(CH₂CMe₂OSiMe₃)₃, (**11**)

Der publizierte^[4] und aus vorherigen Arbeiten^[5,10] bekannte Aminoalkohol, N(CH₂CMe₂OH)₃, **L⁶H₃**, wurde mit Hexamethyldisilazan zur silylierten Verbindung **11** umgesetzt (Schema 8). Die silylierte Spezies wurde bereits beschrieben.^[5] Die NMR-Spektren, die Elementaranalyse und das ESI-Massenspektrum bestätigen die Identität der Verbindung. Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum von **11** in CDCl₃ als Lösungsmittel zeigt eine Resonanz bei δ 6.7, was vergleichbar mit der in der Dissertationsschrift von VINUSUYA GOCK beschriebenen Resonanz (δ 10.1 in C₆D₆)^[5] ist.



Schema 8: Synthese des Silylethers **11**.

Die Verbindung **11** kristallisiert aus der reinen Substanz in Form gelblicher Nadeln, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur wird hier erstmals beschrieben. Sie ist in Abbildung 13 dargestellt.

Verbindung **11** kristallisiert orthorhombisch in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Prinzipiell ist in diesem Molekül kein stereogenes Zentrum vorhanden, allerdings sind die Seitenketten in dieser Molekülstruktur im Sinne von Propellertyp-Verbindungen^[15] rechtsdrehend angeordnet. Es handelt sich also um das Δ -Isomer. Es wurden drei weitere Einkristalle des gleichen Ansatzes mittels Röntgenbeugung vermessen und in allen Fällen das oben beschriebene Δ -Isomer gefunden.

Es ist davon auszugehen, dass in Lösung sowohl das Δ - als auch das Λ -Isomer und durch die Freiheitsgrade des Moleküls „Misch-Formen“ vorliegen. Fraglich ist, warum bisher nur das Δ -Isomer kristallin isoliert wurde. Wenn von dieser Beobachtung ausgegangen wird, ist aus einem achiralen Molekül in Lösung durch Kristallisation Chiralität entstanden. Seit mehr als

² Teile dieses Kapitels wurden publiziert.

[30] B. Glowacki, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10218.

hundert Jahren ist die Frage nach dem Ursprung der Chiralität ein zentrales Forschungsthema.^[24,25,26] Im beschriebenen Fall ist es denkbar, dass statistisch zuerst ein Kristallisationskeim mit Δ -Konfiguration entstanden ist. Anschließend könnte ausgehend vom Kristallisationskeim durch Nah- und Fernordnung seiner Umgebung und durch Packungseffekte das Δ -Isomer kristallisiert sein. Der OSTWALDSCH-REIFUNGSPROZESS, bei dem kleine Kristalle sich aufgrund der verhältnismäßig größeren Oberfläche auflösen und die größeren weiter wachsen, spielt wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle. Die generelle Lehrmeinung ist, dass Enantiomere sich physikalisch nicht unterscheiden.^[27] Allerdings wurden auch geringste Energieunterschiede bei Enantiomeren diskutiert.^[26] Vor diesem Hintergrund könnte auch ein Enantiomer bevorzugt auskristallisieren. Einen weiteren Erklärungsansatz stellt die ebenfalls in der Literatur diskutierte Verstärkung von Chiralität durch Autokatalyse dar.^[24,26] Um der Fragestellung auf den Grund zu gehen, können zukünftig Rekrystallisationsversuche durchgeführt werden.

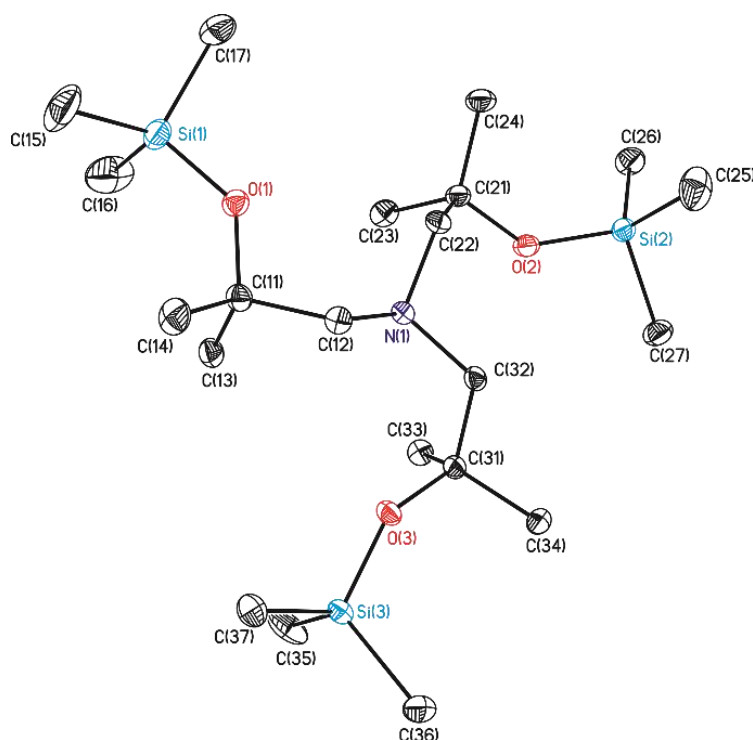


Abbildung 13: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung 11. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH -Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte interatomare Abstände [Å]: Si(1)–O(1) 1.6390(14), Si(2)–O(2) 1.6355(14), Si(3)–O(3) 1.6380(13).

3.2.3.2 $[\text{L}^6\text{H}_3 + \text{H}]^+ [\text{PF}_6]^- \cdot \text{OPPh}_3$, (**12**)

Bei der Reaktion von 1-Bromidostannatran^[10,15] mit Silberhexafluorophosphat und Triphenylphosphanoxid als Donor wurden als Nebenprodukt wenige Kristalle der Verbindung $[\text{L}^6\text{H}_3 + \text{H}]^+ [\text{PF}_6]^- \cdot \text{OPPh}_3$, **12**, im NMR-Röhrchen gefunden. Die über die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur ist in Abbildung 14 dargestellt. Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Hydrolyseprodukt, bei dem das Stickstoffatom und die Sauerstoffatome des Aminoalkohols protoniert sind. Verbindung **12** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

In der Molekülstruktur im Festkörper bilden zwei sauerstoffgebundene Protonen (O(1), O(3)) jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoffatom O(4) des Triphenylphosphanoxids aus (**a,c**). Das dritte sauerstoffgebundene Proton O(2) befindet sich in einer Wasserstoffbrücke (**b**) zu einem symmetrieeerzeugten zweiten Aminoalkohol. Die Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **12** sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Der P=O-Abstand in **12** beträgt 1.501(2) Å, er ist durch die vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen geringfügig länger als in freiem $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ (zwischen 1.46(1)^[28] und 1.494^[29] Å).

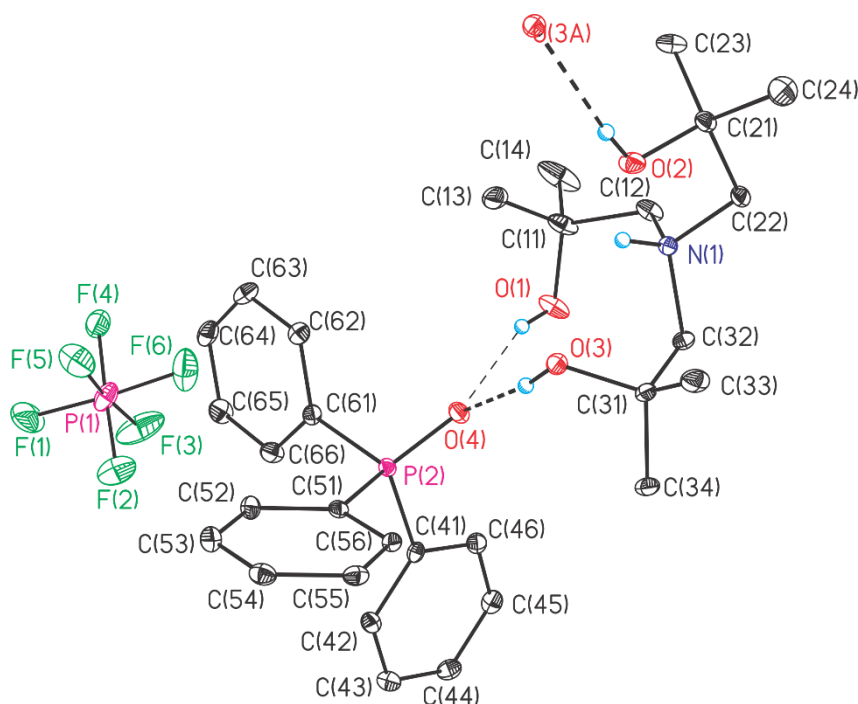


Abbildung 14: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **12**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. P(2)–O(4) Abstand [Å]: 1.501(2). Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): 1 -x+1, -y+1, -z+1.

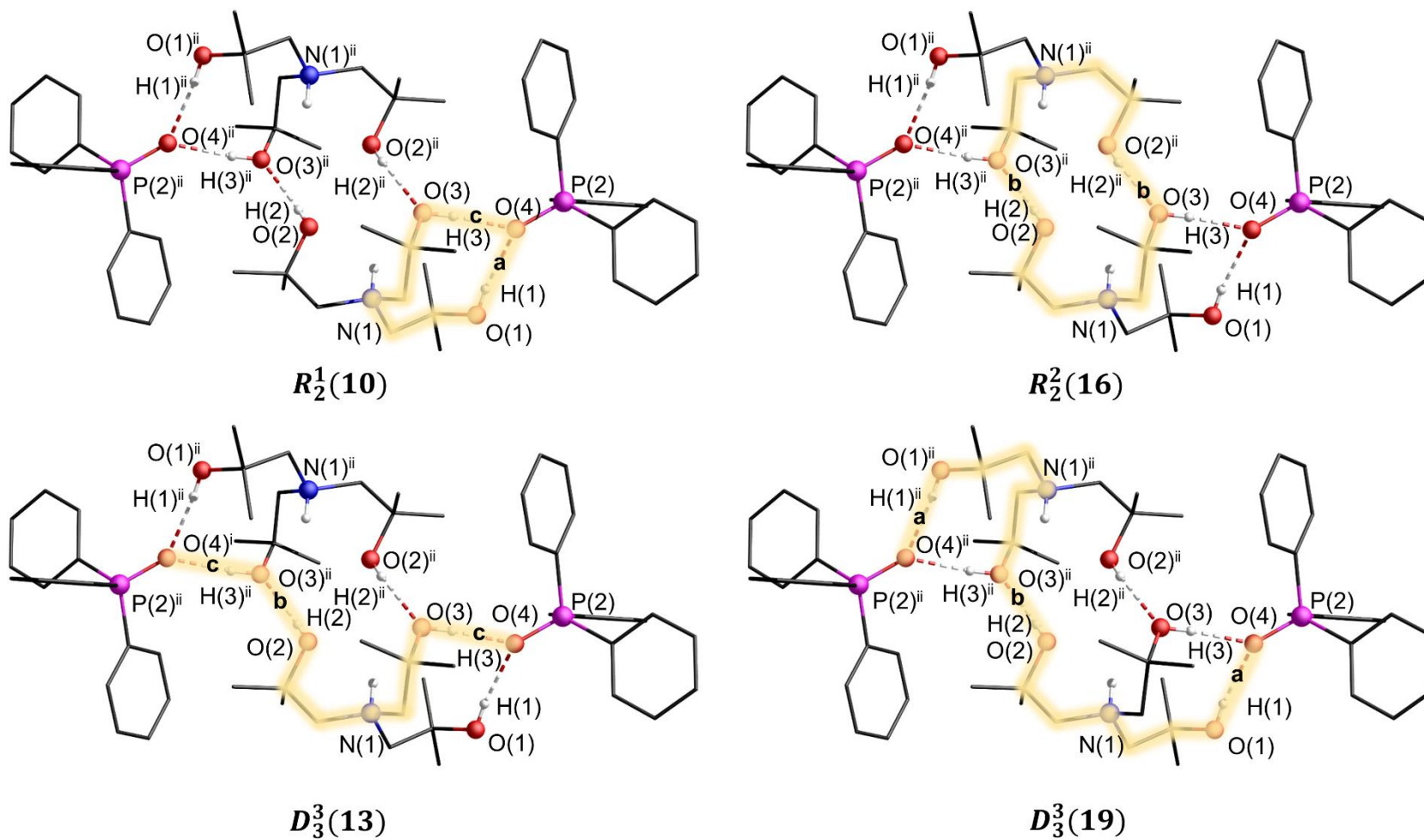


Abbildung 15: Elementarer Graphensatz $N_{2(b,b)} = R_2^2(16)$ (oben rechts), und komplexere Graphensätze $N_{2(a,c)} = R_2^1(10)$ (oben links), $N_{2(c,b)} = D_3^3(13)$ (unten links) und $N_{2(a,b)} = D_3^3(19)$ (unten rechts), der Verbindung **12**. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (ii) 1-x, 1-y, 1-z.

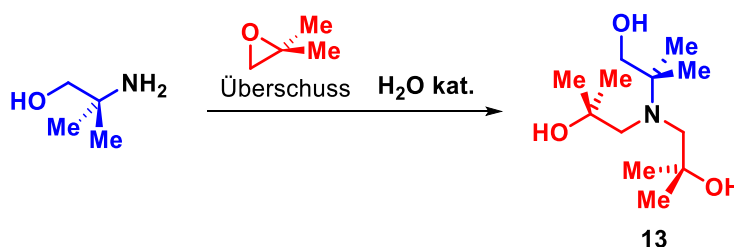
Tabelle 6: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **12** sowie unitäre Graphensätze (auf Diagonale) und elementare und binäre Graphensätze. Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): 1 -x+1,-y+1,-z+1.

D-H...A	d(D...A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückenbindungen	a	b	c
O(3)–H(3)···O(4)	2.746(3)	170(4)	a	$D(2)$		
O(2)–H(2)···O(3)(i)	2.882(3)	174(5)	b	$D_3^3(19)$	$R_2^2(16)$	
O(1)–H(1)···O(4)	2.736(3)	161(5)	c	$R_2^1(10)$	$D_3^3(13)$	$D(2)$

Nach der Graphensatzanalyse bilden die Wasserstoffbrücken **a** und **b** jeweils diskrete Muster $D(2)$ aus. Die Wasserstoffbrücke **b** ist zweimal in einem 16-gliedrigen Ring mit dem elementaren Muster $N_{2(b,b)} = R_2^2(16)$ enthalten. Des Weiteren sind für die Wasserstoffbrücken **a**, **b** und **c** folgende binäre Graphensätze zu finden: zwei finite Muster $N_{2(a,b)} = D_3^3(19)$ und $N_{2(a,c)} = R_2^1(10)$ sowie ein Ring $N_{2(c,b)} = D_3^3(13)$. Die beschriebenen größeren Motive sind in Abbildung 15 dargestellt.

3.2.3.3 $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH})$, (**13**)

Verbindung **13** stellt eine Variation des Aminoalkohols L^6H_3 dar. Dabei sind zwei Seitenketten analog aufgebaut und bei der dritten befinden sich die Methylgruppen in α -Position zum Stickstoffatom. Daher wird sie auch in folgenden Kapiteln mit $L^{42}H_3$ abgekürzt. Das Aminotrialkanol **13** wird durch die Reaktion von 2-Amino-2-methylpropan-1-ol mit einem Überschuss an 1,1-Dimethyloxiran (Schema 9) synthetisiert.^[30] Dieser Aminoalkohol wurde bereits von FRYE und STREU im Zusammenhang mit 1-Phenylsilatranen erwähnt. Es ist allerdings nichts zur Synthese oder zu analytischen Daten dieses Aminoalkohols publiziert.^[31]



Schema 9: Darstellung von Verbindung **13**.

Verbindung **13** ist ein farbloses Öl, welches nach einiger Zeit kristallisiert. Sie ist hygroskopisch und zeigt gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Chloroform, Dichlormethan und heißem Toluol. Einkristalle, die für die

Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus *iso*-Hexan erhalten (Abbildung 16).

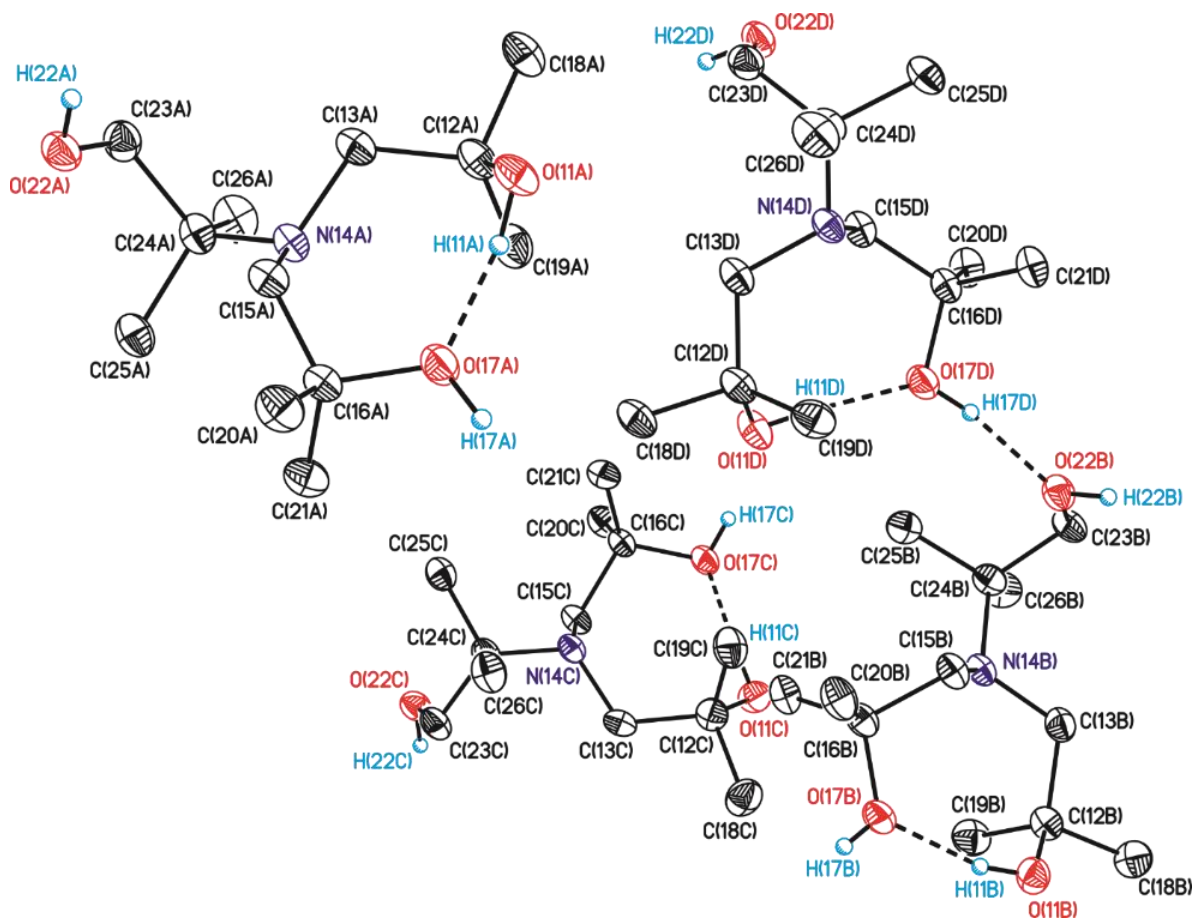


Abbildung 16: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **13**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): $x, y, z-1$, (ii): $-x, -y+2, -z$, (iii): $x+1, y, z$, (iv): $-x+1, -y, -z+1$, (v): $x, y-1, z+1$, (vi), $-x+1, -y+1, -z+2$, (vii) : $-x, -y+1, -z+1$.

Der Aminoalkohol **13** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle ($Z = 2$). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die interatomaren $\langle(\text{DHA})$ Winkel in Verbindung **13** variieren zwischen 163.9° and $175(6)^\circ$.

Die beiden äquivalenten 2-Hydroxy-2-methyl-propyl-Ketten, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$, bilden *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{O}(11\text{A})\text{--H}(11\text{A})\cdots\text{O}(17\text{A})$ $2.587(3)$ Å, $\text{O}(11\text{B})\text{--H}(11\text{B})\cdots\text{O}(17\text{B})$ $2.610(4)$ Å, $(11\text{C})\text{--H}(11\text{C})\cdots\text{O}(17\text{C})$ $2.582(4)$ Å, $(11\text{D})\text{--H}(11\text{D})\cdots\text{O}(17\text{D})$ $2.603(3)$ Å), wodurch achtgliedrige Ringe entstehen. Ein Beispiel dazu ist in Abbildung 17 dargestellt (links). Die 1-Hydroxy-2-methyl-propyl-Kette $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ist in

intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen involviert. Die entsprechenden O...O-Abstände variieren zwischen 2.674(4) und 2.679(4) Å. Insgesamt werden zwölf Typen an Wasserstoffbrückenbindungen **a–l** (Tabelle 7) in der asymmetrischen Einheit der Molekülstruktur identifiziert und die resultierenden Strukturen nach der Graphensatzanalyse charakterisiert (vgl. Tabelle 8). Als unitäre Motive kommen vier finite Muster (*D*) für die Wasserstoffbrückenbindungstypen **b**, **e**, **h** und **k** und vier Muster von *intramolekularen* Wasserstoffbrückenbindungen (*S*) vor, in welche die Wasserstoffbrückenbindungstypen **a**, **d**, **g** und **j** involviert sind. Weiterhin wurden vier Ringe (*R*) für die Wasserstoffbrückenbindungstypen **c**, **f**, **i**, und **l** $N_1 = R_2^2(16)$ gefunden. Ein Beispiel für $N_1 = R_2^2(16)$ ist in Abbildung 17 (rechts) dargestellt.

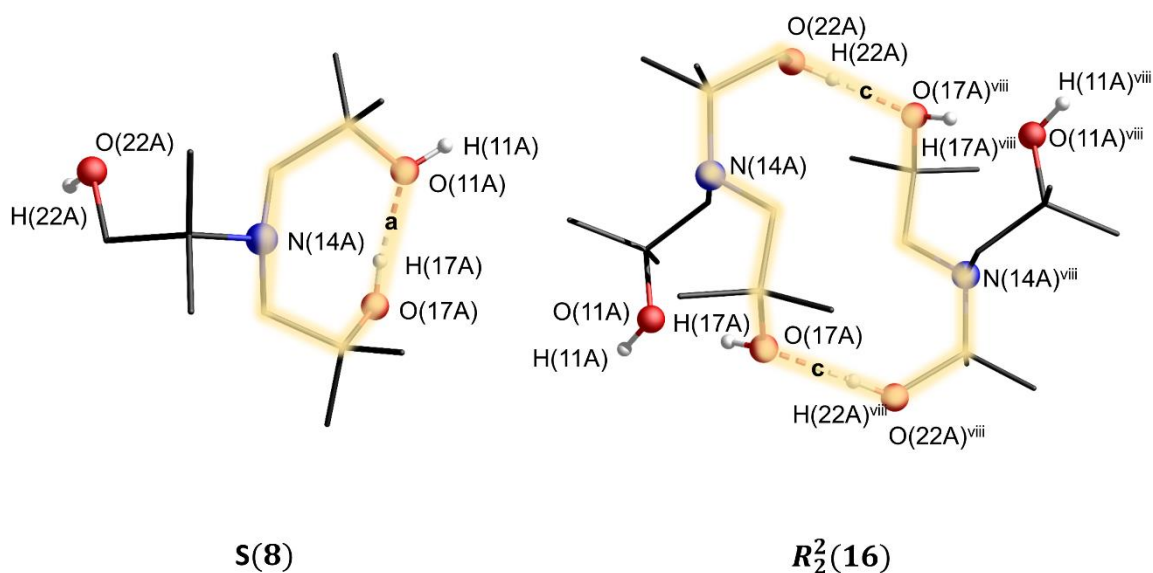


Abbildung 17: Beispiele für die unitären Graphensatz-Motive $N_1 = S(8)$ und $N_1 = R_2^2(16)$ der Verbindung **13**. Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (viii) 1-x, 2-y, -z.

In der Molekülstruktur von Verbindung **13** werden laut Graphensatzanalyse zwei Arten von binären Mustern identifiziert. Es liegen zwei Ketten (*C*) $N_{2(b,h)} = C_2^2(16)$, $N_{2(e,k)} = C_2^2(16)$ und acht finite Muster $N_{2(b,h)} = D_3^3(11)$, $N_{2(c,h)} = D_3^3(11)$, $N_{2(e,l)} = D_3^3(11)$, $N_{2(f,k)} = D_3^3(11)$, $N_{2(b,c)} = D_3^3(19)$, $N_{2(e,f)} = D_3^3(19)$, $N_{2(h,i)} = D_3^3(19)$, $N_{2(k,l)} = D_3^3(19)$ vor.

Tabelle 7: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **13** sowie Bezeichnung der entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungen. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): x,y,z-1, (ii): -x,-y+2,-z, (iii): x+1,y,z, (iv): -x+1,-y,-z+1, (v): x,y-1,z+1, (vi), -x+1,-y+1,-z+2, (vii): -x,-y+1,-z+1.

D-H...A	d(D...A)	<(DHA)	Wasserstoffbrückenbindung
O(11A)–H(11A)···O(17A)	2.587(3)	168(5)	a
O(17A)–H(17A)···O(22C)(i)	2.714(4)	164(4)	b
O(22A)–H(22A)···O(11A)(ii)	2.704(4)	170(5)	c
O(11B)–H(11B)···O(17B)	2.610(4)	163.9	d
O(17B)–H(17B)···O(22D)(iii)	2.743(3)	175(6)	e
O(22B)–H(22B)···O(11B)(iv)	2.674(4)	174(4)	f
O(11C)–H(11C)···O(17C)	2.582(4)	169(4)	g
O(17C)–H(17C)···O(22A)(v)	2.741(3)	170(5)	h
O(22C)–H(22C)···O(11C)(vi)	2.704(4)	175(5)	i
O(11D)–H(11D)···O(17D)	2.603(3)	175(5)	j
O(17D)–H(17D)···O(22B)	2.763(4)	168(4)	k
O(22D)–H(22D)···O(11D)(vii)	2.679(4)	173(4)	l

Tabelle 8: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binäre Graphensätze (nicht auf Diagonale) der Verbindung **13**.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
a	$S(8)$											
b	[a]	$D(2)$										
c	[a]	$D_3^3(19)$	$R_2^2(16)$									
d	[a]	[a]	[a]	$S(8)$								
e	[a]	[a]	[a]	[a]	$D(2)$							
f	[a]	[a]	[a]	[a]	$D_3^3(19)$	$R_2^2(16)$						
g	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	$S(8)$					
h	[a]	$C_2^2(16)$	$D_3^3(11)$	[a]	[a]	[a]	[a]	$D(2)$				
i	[a]	$D_3^3(11)$	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	$D_3^3(19)$	$R_2^2(16)$			
j	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	$S(8)$		
k	[a]	[a]	[a]	[a]	$C_2^2(16)$	$D_3^3(11)$	[a]	[a]	[a]	[a]	$D(2)$	
l	[a]	[a]	[a]	[a]	$D_3^3(11)$	[a]	[a]	[a]	[a]	[a]	$D_3^3(19)$	$R_2^2(16)$

[a] Keine Verknüpfung auf binärem Level.

Verbindung **13** wurde mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie identifiziert und charakterisiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung wird das Signal bei δ 4.35 den OH-Protonen zugeordnet. Die Resonanz bei δ 3.20 entspricht den CH_2OH -Protonen und das bei

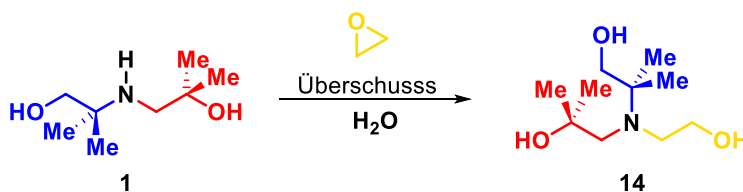
δ 2.55 wird den NCH_2 -Protonen zugesprochen. Für die $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ - beziehungsweise $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen finden sich Singulett-Resonanzen bei δ 1.18 und 0.83.

Im ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) von **13** wird im positiven Modus ein Massencuster bei $m/z = 234.2$ gefunden, der der protonierten Verbindung entspricht $[\mathbf{13} + \text{H}]^+$. Im negativen Modus zeigt das Spektrum Massencuster bei $m/z = 232.1, 252.1$ und 286.1 , diese werden der deprotonierten Verbindung $[\mathbf{13} - \text{H}]^-$, dem Fluorid-Addukt $[\mathbf{13} + \text{F}]^-$ und dem Chlorid-Addukt $[\mathbf{13} + \text{Cl}]^-$ zugeordnet.

3.2.4 SYNTHESE UND STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG VON UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTEN AMINOTRIALKANOLEN³

3.2.4.1 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$, (**14**)

Eine Weiterentwicklung des Aminoalkohols **13** stellt ein Ligand dar, der drei verschiedene Seitenketten besitzt, wodurch das Stickstoffatom zu einem stereogenen Zentrum wird. Dieser Aminoalkohol wurde von SCHLEPPNIK und GUTSCHE bereits 1962 erwähnt, allerdings ist laut Literaturrecherche weder die Synthese noch die strukturelle Charakterisierung publiziert.^[32] Der Aminoalkohol 2-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-methylpropan-1-ol, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ (**14**) wurde durch die Reaktion von **1** mit einkondensiertem Ethylenoxid in Wasser erhalten (Schema 10).^[18] Diese Verbindung erhält die Abkürzung $\text{L}^{22^0}\text{H}_3$.



Schema 10: Synthese des Aminotrialkanols **14**.

Verbindung **14** ist ein farbloses Öl, welches bei Raumtemperatur nach einigen Stunden kristallisiert. Es zeigt eine vergleichbar gute Löslichkeit wie Verbindung **13** in gängigen organischen Lösungsmitteln und Wasser. Wie Verbindung **13** zeigt Verbindung **14**

³ Teile dieses Kapitels wurden publiziert.

[18] B. Glowacki, M. Lutter, H. Alnasr, R. Seymen, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2017**, 4937.

hygroskopische Eigenschaften. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Toluol erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 18 dargestellt.

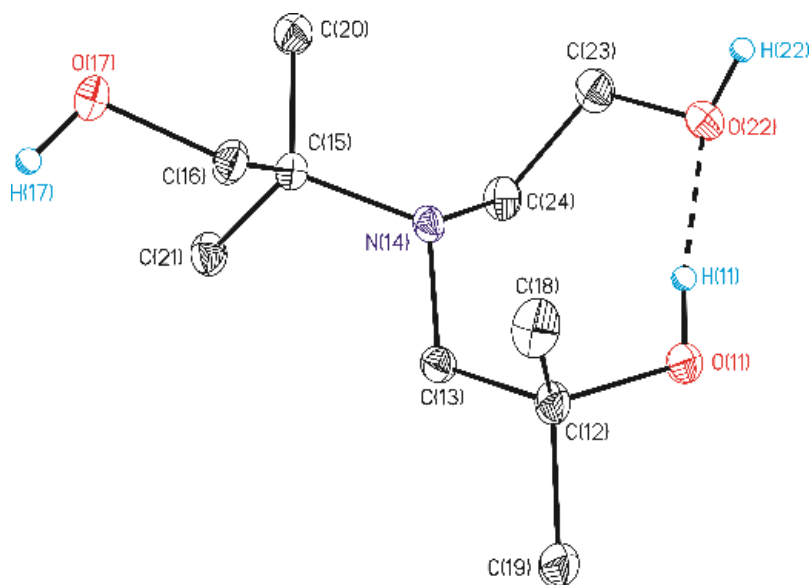


Abbildung 18: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **14**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): $-x+1, y+1/2, -z+1/2$, (ii): $-x, y-1/2, -z+1/2$.

Der Aminoalkohol **14** kristallisiert orthorhombisch in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel, die in Wasserstoffbrückenbindungen involviert sind, sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **14** sowie unitäre Graphensätze (auf Diagonale) und binärer Graphensatz. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): $-x+1, y+1/2, -z+1/2$, (ii): $-x, y-1/2, -z+1/2$.

D–H...A	d(D...A)	∠(DHA)	Wasserstoffbrückenbindungen	a	b	c
O(11)–H(11)...O(22)	2.6871(18)	160.8	a	S(8)		
O(17)–H(17)...O(11)(i)	2.6550(18)	169.6	b	[a]	C(8)	
O(22)–H(22)...O(17)(ii)	2.6716(19)	173.7	c	[a]	C ₂ ² (10)	C(8)

[a] Keine Verknüpfung auf binärem Level.

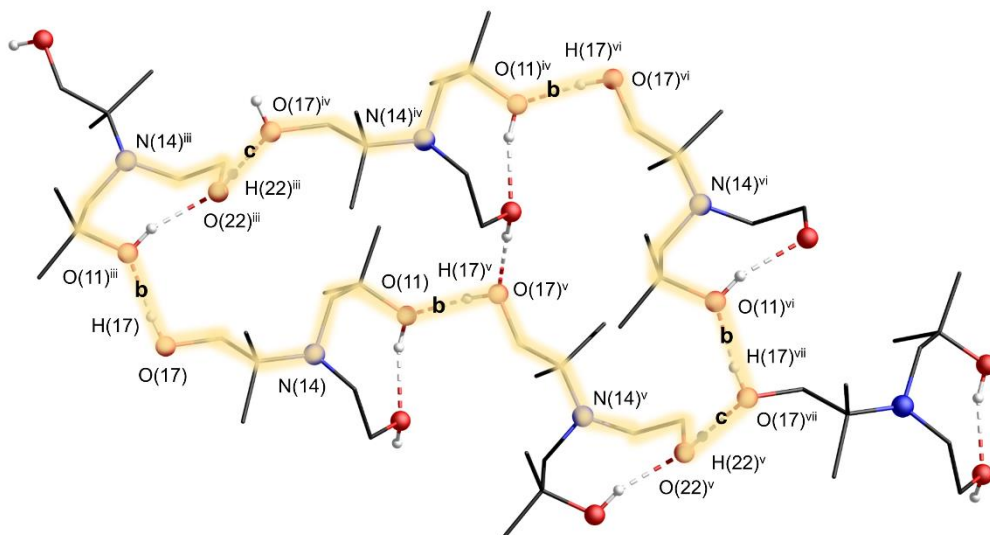
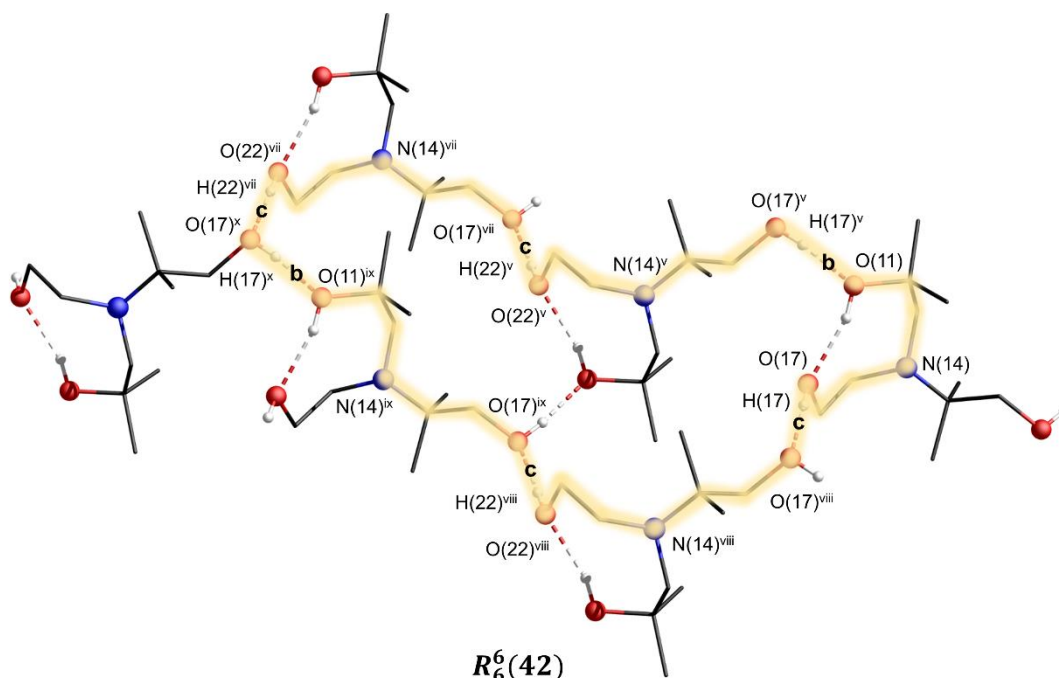

 $R_6^6(42)$

 $R_6^6(42)$

Abbildung 19: Komplexe binäre Graphensätze $N_{2(b,c)} = R_6^6(42)$ der Verbindung **14**. CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (iii) $-1-x, 0.5+y, 0.5-z$, (iv) $1+x, y, z$, (v) $1-x, -0.5+y, 0.5-z$, (vi) $2-x, -0.5+y, 0.5-z$, (vii) $1+x, -1+x, z$, (viii) $-x, -0.5+y, 0.5-z$, (ix) $x, -1+y, z$, (x) $1-x, -1.5+y, 0.5-z$.

In der Molekülstruktur von Verbindung **14** liegen die sauerstoffgebundenen Protonen sowohl in *intermolekularen* als auch *intramolekularen* Wasserstoffbrückenbindungen vor. Die Seitenketten $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ sind in eine *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindung (**a**) involviert ($\text{O}(11)\text{--H}(11)\cdots\text{O}(22)$ 2.6871(18) Å). *Intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen liegen zwischen den Seitenketten $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

und $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($\text{O}(22)\text{--H}(22)\cdots\text{O}(17)$ 2.6716(19) Å), **b**, sowie $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$ ($\text{O}(17)\text{--H}(17)\cdots\text{O}(11)$ 2.6550(18) Å) **c**, vor. Der *intramolekulare* $\angle(\text{DHA})$ Winkel (160.8°) ist kleiner als die *intermolekularen* $\angle(\text{DHA})$ Winkel (169.6° and 173.7°).

Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk der Molekülstruktur von **14** wurde mithilfe der Graphensatzanalyse charakterisiert. Als unitäre Graphensätze wurden drei Motive identifiziert, zwei Ketten, **a**, **b** $N_1 = \text{C}(8)$ und eine *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindung **c** $N_1 = \text{S}(8)$. Die binären Graphensätze können unterschieden werden in drei Ketten $N_{2(b,c)} = \text{C}_2^2(10)$, $N_{2(b,c)} = \text{C}_2^2(16)$, $N_{2(b,c)} = \text{C}_4^4(26)$ und drei Ringmotive $N_{2(b,c)} = \text{R}_4^4(26)$, $N_{2(b,c)} = \text{R}_6^6(42)$, $N_{2(b,c)} = \text{R}_6^6(42)$, letztere sind in den Abbildungen 19 und 20 graphisch dargestellt. Die binären Graphensätze werden ausschließlich durch *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen gebildet.

Verbindung **14** wurde mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert und identifiziert. Im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) wird die Resonanz bei δ 3.49 den $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -Protonen ($^3J(^1\text{H}\text{--}^1\text{H}) = 5.5$ Hz) zugeordnet und die bei δ 3.20 den CH_2OH -Protonen. Die Signale bei δ 2.62 und δ 2.28 entsprechen den NCH_2CH_2 - ($^3J(^1\text{H}\text{--}^1\text{H}) = 5.5$ Hz) und den NCH_2 -Protonen. Für die Methylprotonen werden Resonanzen bei δ 1.20 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) und δ 0.81 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) gefunden. Das ESI-Massenspektrum zeigt einen Massencuster bei $m/z = 206.2$, der der protonierten Verbindung $[\mathbf{14} + \text{H}]^+$ zuzuordnen ist.

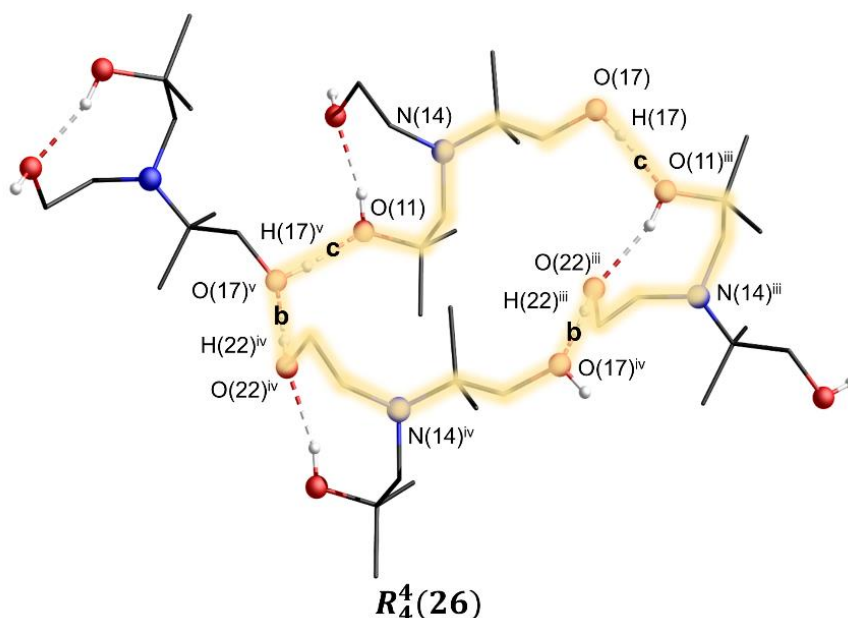
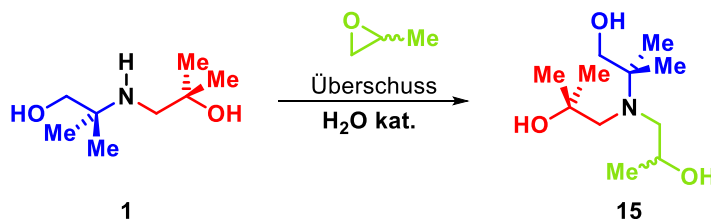


Abbildung 20: Komplexer binärer Graphensatz $N_{2(b,c)} = \text{R}_4^4(26)$ der Verbindung **14**. *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (iii) $-1-x$, $0.5+y$, $0.5-z$, (iv) $1+x$, y , z , (v) $1-x$, $-0.5+y$, $0.5-z$, (vi) $2-x$, $-0.5+y$, $0.5-z$, (vii) $1+x$, $-1+x$, z , (viii) $-x$, $-0.5+y$, $0.5-z$, (ix) x , $-1+y$, z , (x) $1-x$, $-1.5+y$, $0.5-z$.

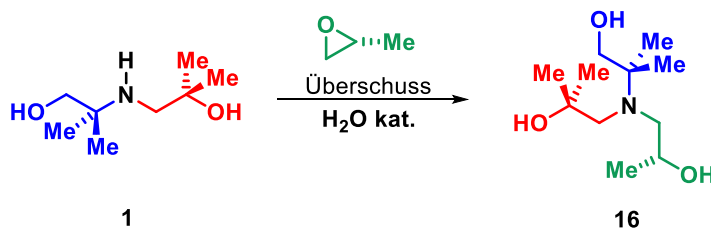
3.2.4.2 **N(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH)(CH₂CHMeOH), (15) und N(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH)(CH₂C(*R*)HMeOH), (16)**

Zusätzlich zu dem stereogenen Zentrum am Stickstoffatom der Verbindung **14** besitzen die Aminotrialkanole 2-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(2-hydroxypropyl)amino]-2-methylpropan-1-ol, N(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH)(CH₂CHMeOH) (**15**) und (*R*)-2-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(2-hydroxypropyl)amino]-2-methylpropan-1-ol, N(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH)(CH₂C(*R*)HMeOH) (**16**) jeweils ein stereogenes Zentrum am Kohlenstoffatom einer Seitenkette. Generell sind Aminoalkohole mit stereogenen Zentren an Kohlenstoffatomen bereits bekannt, allerdings sind diese Aminoalkohole nicht aus drei verschiedenen Seitenketten aufgebaut.^[33]

Die Synthese von **15** und **16** erfolgt durch die Umsetzung von Verbindung **1** mit racemischem 1-Methyloxiran, beziehungsweise (*R*)-konfiguriertem 1-Methyloxiran im Young®-Gefäß (Schema 11 und Schema 12). Bei der Synthese hat sich herausgestellt, dass eine Reaktionszeit von 15 Tagen nicht ausreichend ist, allerdings nach 30 Tagen quantitativer Umsatz des Aminodialkanols erreicht wird. Im Folgenden und in folgenden Kapiteln wird Verbindung **15** mit L²²¹H₃ und **16** mit L^{221*}H₃ abgekürzt.



Schema 11: Synthese des racemischen Aminotrialkanols N(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH)(CH₂CHMeOH), **15**.



Schema 12: Synthese des chiralen Aminotrialkanols N(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH)(CH₂C(*R*)HMeOH), **16**.

Einkristalle der Verbindungen **15** und **16**, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus *i*-Hexan erhalten. Die Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 21 und 22 dargestellt. Beide Verbindungen sind hygroskopisch und lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Ethylacetat und warmem Toluol.

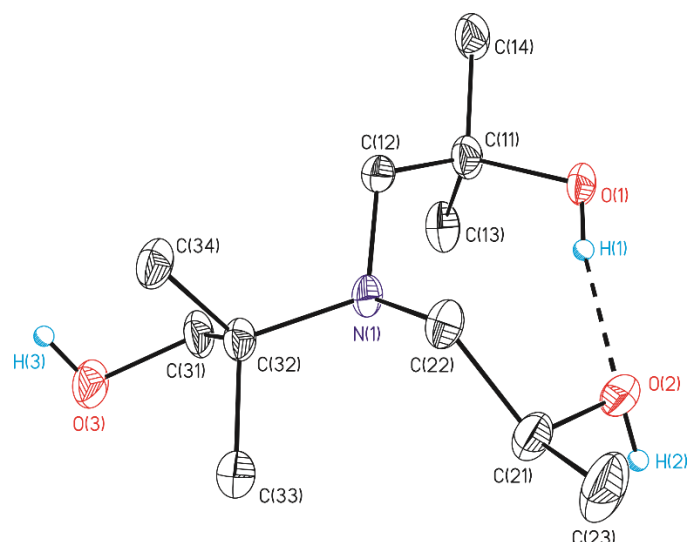


Abbildung 21: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **15**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): $1-x+2,y+1/2,-z+3/2$, (ii): $-x+1,y-1/2,-z+3/2$.

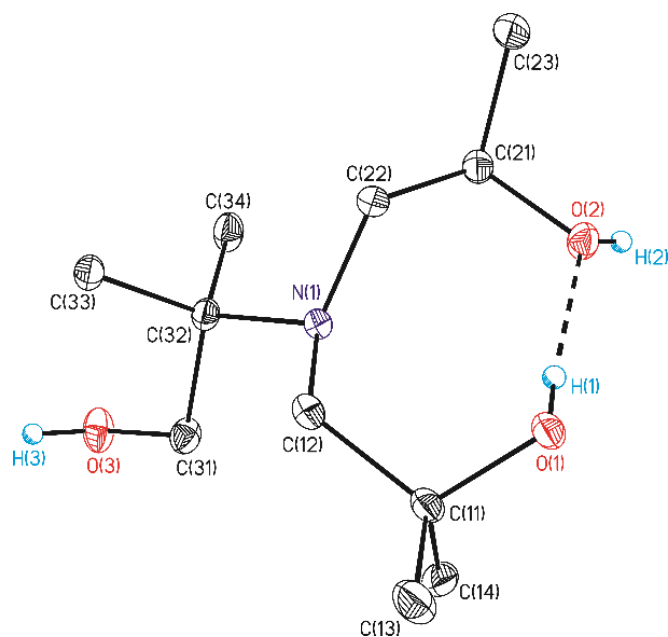


Abbildung 22: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **16**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): $-x, y-1/2,-z+1/2$, (ii) $-x+1,y+1/2,-z+1/2$.

Beide Verbindungen kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Da in Verbindung **15** das Sauerstoffatom die schwerste Atomgruppe stellt, kann nicht gesagt werden, ob das Stickstoffatom oder das

CH-Kohlenstoffatom in Verbindung **15** eine (*S*) oder (*R*) Konfiguration aufweist. Ein Einkristall der Verbindung **16** wurde mit Cu-Strahlung vermessen, wodurch die absolute Konfiguration der Stickstoffatome zu (*S*) bestimmt wurde. Es wird davon ausgegangen, dass in anderen Kristallen eine (*R*)-Konfiguration vorliegt. Bindungslängen und -winkel, die in Wasserstoffbrückenbindungen involviert sind, sind in Tabelle 10 (**15**) und 11 (**16**) zusammengefasst. Die Seitenketten CH₂CMe₂OH und CH₂CHMeOH beziehungsweise CH₂C(*R*)HMeOH sind in eine *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindung **a** (O(1)–H(1)···O(2) 2.665(5) Å, **15** und O(1)–H(1)···O(2) 2.6745(16) Å, **16**) involviert. Nach der Graphensatzanalyse^[7,8] wird dadurch das Motiv N₁ = S(8) gebildet. Des Weiteren kommen in beiden Molekülstrukturen zwei *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen **b** (O(2)–H(2)···O(3)(i) 2.669(5)Å, **15** und O(2)–H(2)···O(3)(i) 2.6681(16) Å, **16**) und **c** (O(3)–H(3)···O(1)(ii) 2.679(5) Å, **15** und O(3)–H(3)···O(1)(ii) 2.6788(17) Å, **16**) vor. In **b** sind die Seitenketten CH₂CHMeOH beziehungsweise CH₂C(*R*)HMeOH und CMe₂CH₂OH involviert und in **c** die Seitenketten CMe₂CH₂OH und CH₂CMe₂OH. Die Wasserstoffbrücken **b** und **c** bilden jeweils den unitären Graphensatz N₁ = C(8). Zudem liegt für beide Verbindungen der elementare Graphensatz N_{2(b,c)} = C₂²(10) vor. An komplexeren binären Graphensätzen sind, wie bei Verbindung **14**, zwei Kettenmotive N_{2(b,c)} = C₂²(16) und N_{2(b,c)} = C₄⁴(26) sowie drei Ringmotive N_{2(b,c)} = R₄⁴(26), N_{2(b,c)}, N_{2(b,c)} = R₆⁶(42) zu finden (vgl. Abbildung 19 und 20). Dabei nimmt die Seitenkette CH₂CHMeOH bzw. CH₂C(*R*)HMeOH den Platz von CH₂CH₂OH in **14** ein. Der *intramolekulare* <(DHA) Winkel beträgt 169(5)° (**15**) beziehungsweise 165(2)° (**16**), die *intermolekularen* Winkel liegen im gleichen Bereich (173(4)° und 166(5)° (**15**) sowie 176(2)° (**16**)).

Tabelle 10: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **15** sowie unitäre Graphensätze (auf Diagonale) und ein elementarer binärer Graphensatz (nicht auf Diagonale). Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): 1 -x+2,y+1/2,-z+3/2, (ii): -x+1, y-1/2,-z+3/2.

D-H...A	d(D...A)	<(DHA)	Wasserstoff- brückenbindungen	a	b	c
O(1)–H(1)···O(2)	2.665(5)	169(5)	a	S(8)		
O(2)–H(2)···O(3)(i)	2.669(5)	173(4)	b	^[a]	C(8)	
O(3)–H(3)···O(1)(ii)	2.679(5)	166(5)	c	^[a]	C ₂ ² (10)	C(8)

^[a] Keine Verknüpfung auf binärem Level.

Tabelle 11: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **16** sowie unitäre Graphensätze (auf Diagonale) und ein elementarer binärer Graphensatz (nicht auf Diagonale). Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): -x,y-1/2,-z+1/2, (ii) -x+1,y+1/2,-z+1/2.

D-H...A	d(D...A)	<(DHA)	Wasserstoff- brückenbindungen	a	b	c
O(1)–H(1)...O(2)	2.6745(16)	165(2)	a	S(8)		
O(2)–H(2)...O(3)(i)	2.6681(16)	176(2)	b	[a]	C(8)	
O(3)–H(3)...O(1)(ii)	2.6788(17)	176(2)	c	[a]	C ₂ ² (10)	C(8)

[a] Keine Verknüpfung auf binärem Level.

In den ESI-Massenspektren der Verbindungen **15** und **16** sind jeweils zwei Peaks bei $m/z = 220.2$ und 242.2 zu erkennen, die den protonierten Verbindungen $[M+H]^+$ und den entsprechenden Natrium-Addukten $[M+Na]^+$ zugeordnet werden.

In den IR-Spektren der Verbindungen **15** und **16** sind jeweils ν_{OH} -Banden bei 3246 und 3224 cm^{-1} zu beobachten.

Die Signale in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden mithilfe zweidimensionaler NMR-Spektren zugeordnet. Exemplarisch ist das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **16** in Abbildung 23 dargestellt.

Für das Proton am jeweiligen stereogenen Zentrum findet man ein Multiplett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta 3.87$ (**15**) bzw. 3.86 (**16**). Die CH_2 -Protonen in Nachbarschaft zum Stickstoffatom sowie diejenigen in Nachbarschaft zum -OH spalten zu AX-Systemen auf (racemische Verbindung **15**: $\delta 3.45$ und 3.27 (CH_2OH), $\delta 2.90$ und 2.46 ($\text{NCH}_2\text{CHCH}_3$), $\delta 2.59$ und 2.45 (NCH_2); chirale Verbindung **16**: $\delta 3.44$ und 3.27 (CH_2OH), $\delta 2.89$ und 2.45 ($\text{NCH}_2\text{CHCH}_3$), $\delta 2.59$ und 2.46 (NCH_2)). Die $^2J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten liegen zwischen 11.6 Hz 16.7 Hz . Die Resonanzen der diastereotopen CH_3 -Protonen an den doppelt methylysubstituierten Kohlenstoffatomen spalten ebenfalls auf (racemische Verbindung **15**: $\delta 1.25$ und 1.19 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), $\delta 1.08$ und 1.02 (NCCH_3); chirale Verbindung **16**: $\delta 1.25$ und 1.19 (OCCH_3), $\delta 1.08$ und 1.01 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_2$)). Dies ist ebenfalls für die entsprechenden Resonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu beobachten (racemische Verbindung **15**: $\delta 28.7$ und 28.6 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), $\delta 22.4$ und 21.1 (NCCH_3); Chirale Verbindung **16**: $\delta 28.6$ und 28.5 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), $\delta 21.3$ und 21.0 (CHCH_3OH)). Die CH_3 -Protonen an den einfach methylysubstituierten Kohlenstoffatomen spalten zu Dupletts auf (racemische Verbindung **15**: 1.12 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9 \text{ Hz}$, (CHCH_3); chirale Verbindung **16**: 1.11 , $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9 \text{ Hz}$, (CHCH_3)).

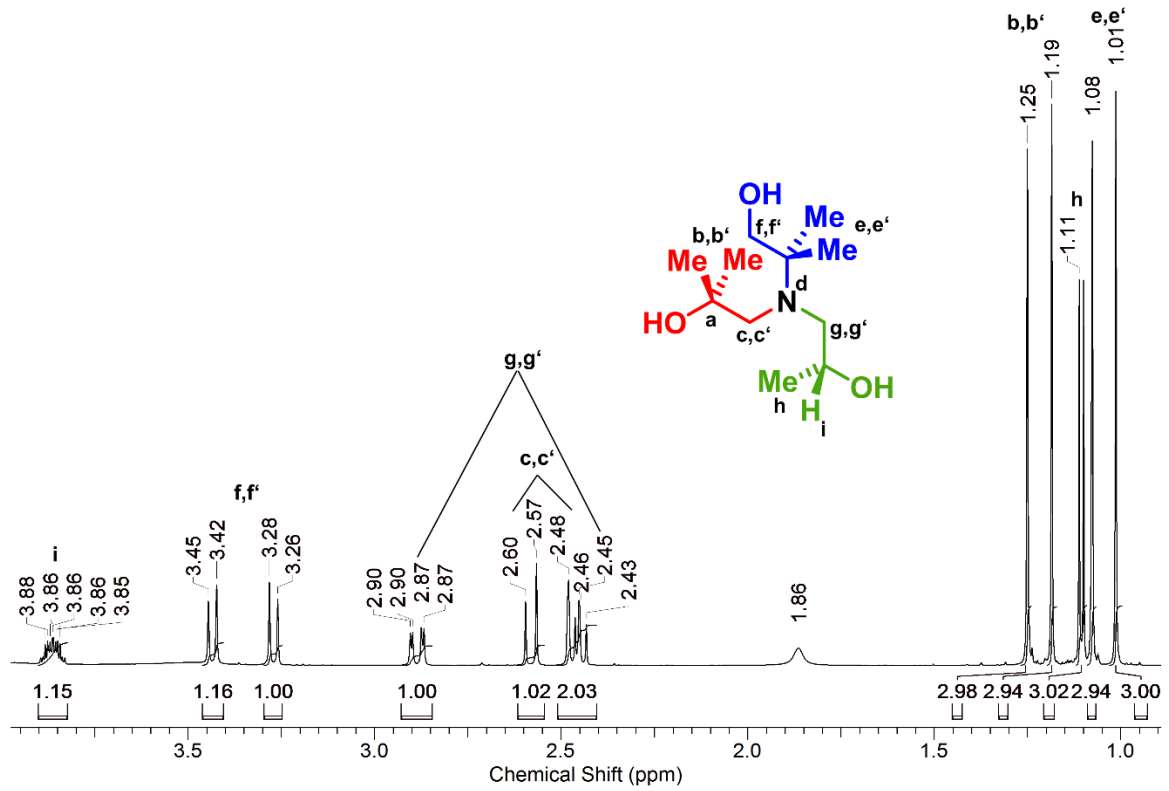


Abbildung 23: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 16.

3.3 ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Kapitel wurde die Synthese neuer symmetrischer und unsymmetrisch substituierter Aminodialkanole sowie -trialkanole vorgestellt.

Die Molekülstrukturen der unsymmetrisch substituierten Verbindungen **1**, **2a** und **2** (Abbildung 24) wurden mittels der Graphensatzanalyse klassifiziert. Es wurden verschiedene Struktur motive, die aus den Wasserstoffbrückenbindungs-Netzwerken im Festkörper entstehen, charakterisiert. Die Verbindung **1** bildet im Festkörper mehrere binäre komplexe Graphensätze aus.

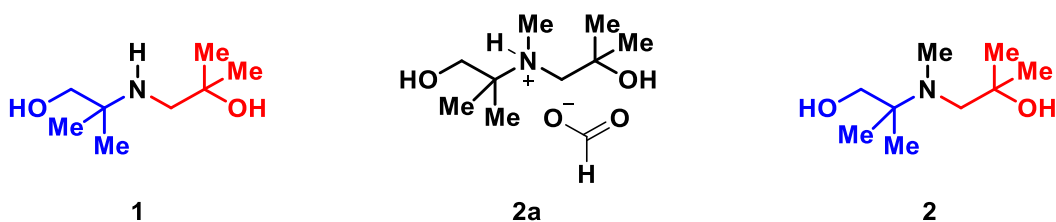


Abbildung 24: Unsymmetrisch substituierte Verbindungen **1**, **2a** und **2**.

Die unsymmetrisch substituierten Aminodialkanole **3** bis **6** besitzen unterschiedlich lange Seitenketten. Die Verbindungen **3** bis **5** wurden über eine Reduktion aus den entsprechenden Vorstufen gewonnen und **6** wurde durch eine Umsetzung von 2-(Methylamino)ethan-1-ol mit 3-Chloro-1-propanol erhalten (Abbildung 25). Die Verbindungen unterscheiden sich durch unterschiedliche Substitutionsmuster an den sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatomen.

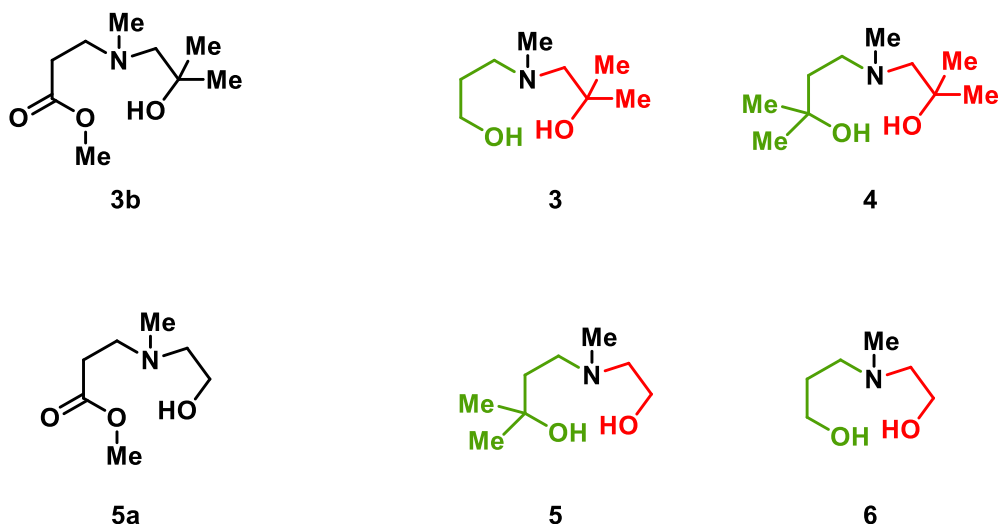


Abbildung 25: Die unsymmetrisch substituierten Aminodialkanole **3**, **4**, **5** und **6** sowie die entsprechenden Vorstufen **3b** und **5a**.

Die Seitenketten des symmetrisch substituierten Aminodialkanols **7** sind im Vergleich zur bekannten Verbindung $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ ^[13] um jeweils eine CH_2 -Einheit verlängert. Die Verbindung wird aus dem entsprechenden Ester **7a** gewonnen (Abbildung 26).

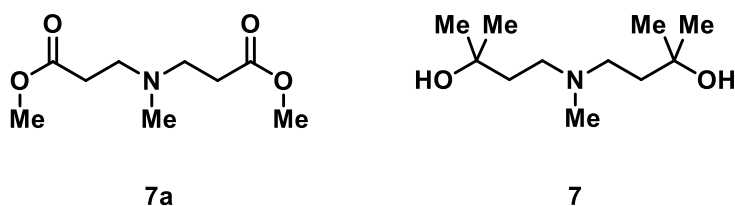


Abbildung 26: Der symmetrisch substituierte Aminodialkanol **7** und die Ester-Vorstufe **7a**.

Eine Variation der bekannten Verbindung *para*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ ^[12] stellen **8** und **9** dar (Abbildung 27). Die Umsetzung von *para*-Fluoranilin mit Methyloxiran im Young[®]-Gefäß führte zu **8**, allerdings konnte **9** nicht durch die entsprechende Umsetzung des Anilins mit einkondensiertem Ethylenoxid erhalten werden, die Reaktion des Anilins mit 3-Chloro-1-propanol führte schließlich zum Produkt. Verbindung **8** bildet über Wasserstoffbrückenbindungen dimere Strukturen im Festkörper aus.

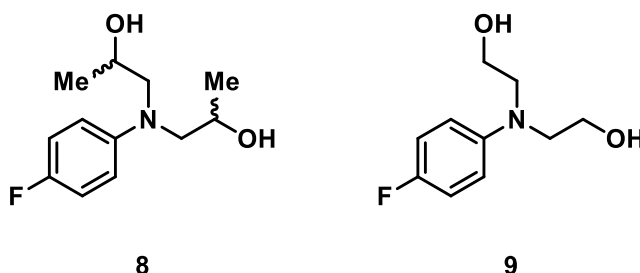


Abbildung 27: Symmetrisch substituierte Aminodialkanole **8** und **9**.

Die Molekülstruktur der symmetrisch substituierten Verbindung **10** konnte aufgrund der Qualität der Kristalle nicht so gut gelöst werden, dass die sauerstoffgebundenen Protonen gefunden werden konnten. Daher können *intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den benachbarten Seitenketten nur vermutet werden. Für die Verbindung **11** wurde erstmals eine Molekülstruktur beschrieben. Aus der Messung mehrerer Kristalle mittels Röntgenbeugung resultierten im Sinne von Propeller-Typ-Verbindungen nur rechtsdrehende Strukturen. Bei Verbindung **12** handelt es sich um ein Nebenprodukt, $[\text{L}^6\text{H}_3 + \text{H}]^+ [\text{PF}_6]^- \cdot \text{OPPh}_3$, mit einer Vielzahl an Motiven der Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 28). Verbindung **13** beinhaltet eine $\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH}$ und zwei $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$ -Seitenketten. In der Molekülstruktur im Festkörper wird zwischen zwölf verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungen differenziert, wodurch sich eine Vielzahl an unitären, binären und höheren Graphensätzen ergibt.

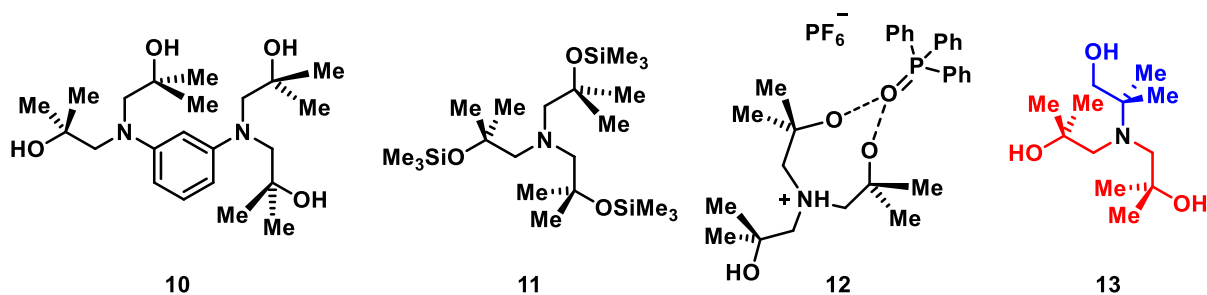


Abbildung 28: Symmetrisch substituierte Verbindungen **10**, **11**, **12** und **13**.

Eine Erweiterung der bisherigen Substanzbibliothek an Aminotrialkanolen stellen die Verbindungen **14**, **15** und **16** dar (Abbildung 29). Ihre Gemeinsamkeit ist, dass sie jeweils aus drei verschiedenen Seitenketten aufgebaut sind, was das entsprechende Stickstoffatom zu einem stereogenen Zentrum macht. Sie unterscheiden sich in einer Seitenkette. Bei den Verbindungen **15** und **16** ist das sauerstoffgebundene Kohlenstoffatom dieser Seitenkette durch eine Methylgruppe substituiert. Bei **15** handelt es sich um eine racemische und bei **16** um eine enantiomerenreine Verbindung. Diese Aminotrialkanole sind die ersten ihrer Art.

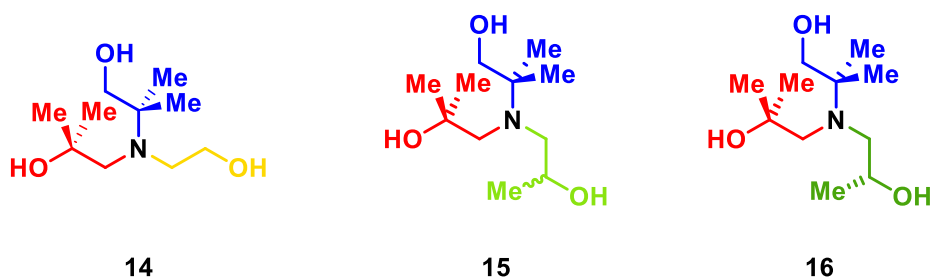


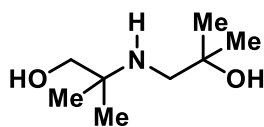
Abbildung 29: Die unsymmetrisch substituierten Aminotrialkanole **14**, **15** und **16**.

In folgenden Kapiteln werden die Zinn-, Germanium- und Silizium-Derivate einiger der in diesem Kapitel diskutierten Aminoalkohole vorgestellt.

3.4 EXPERIMENTELLER TEIL

3.4.1 UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTE AMINODIALKANOLE

Darstellung von 2-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)amino]-2-methylpropan-1-ol, (HN(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH) (1)



Eine Mischung aus 2-Amino-2-methylpropan-1-ol (4.02 g, 45.05 mmol) und 1,1-Dimethyloxiran (19.84 g, 270 mmol, 6 eq.) und einem Tropfen Wasser wurde in einem Glasgefäß, welches mit einem Teflonhahn der Firma Young® verschlossen war, unter erhöhtem Druck für 10 Tage auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck abgetrennt. Das Rohprodukt wurde mittels Destillation aufgereinigt (10⁻³ mbar, 120 °C). Verbindung **1** wurde als farbloses Öl (7.06 g, 43.81 mmol, 97%), welches nach einiger Zeit auskristallisiert, erhalten. Einkristalle (Smp. 45.5 °C) wurden aus einer *iso*-Hexan Lösung erhalten.

¹H-NMR (500.13 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ 3.34 (s, 2H, CH₂OH), 2.45 (s, 2H, NHCH₂), 1.20 (s, 6H, C(CH₃)₂OH), 1.06 (s, 6H, NHC(CH₃)₂). Die NH und OH Protonen-Resonanzen wurden nicht identifiziert, was in Austauschprozessen begründet ist.

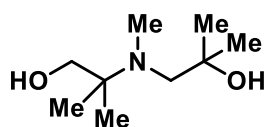
¹³C{¹H}-NMR (125.77 MHz, CDCl₃, 27 °C): δ 69.4 (s, C(CH₃)₂OH), 68.8 (s, CH₂OH) 53.3 (s, NHC(CH₃)₂), 52.3 (s, NHCH₂), 27.5 (s, C(CH₃)₂OH), 25.2 (NHC(CH₃)₂).

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 3340 (ν_{NH}), 3094 (ν_{OH}).

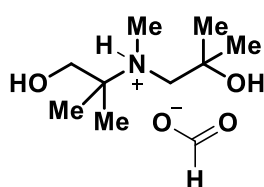
Elementaranalyse (%) für C₈H₁₉NO₂ (161.24 g/mol) C 59.6, H 11.9, N 8.7. Gefunden: C 59.7, H 11.8, N 8.6.

ESI-MS (+) in MeCN: *m/z* = 162.1 [1 + H]⁺.

Darstellung von 2-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(methyl)amino]-2-methylpropan-1-ol, MeN(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH) (2)



2-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)amino]-2-methylpropan-1-ol (25 g, 156 mmol) wurde mit Ameisensäure (21.56 g, 468 mmol, 17.67 mL, 3 eq.) und Formaldehydlösung (18.93 g (w = 40%), 234 mmol, 1.5 eq.) vermischt und für 24 h refluxiert. Die flüchtigen Komponenten wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Ammoniumformiat **2a** wurde erhalten (Smp.: 65 °C).



2a wurde in Dichlormethan gelöst (50 mL), mit wässriger Kaliumcarbonat-Lösung (3 mal 20 mL) extrahiert und mit Wasser gewaschen (20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **2**, (22.27 g, 127.06 mmol, 81.44%) wurde als farbloses Öl, welches nach einigen Tagen kristallisiert, erhalten. Einkristalle (Smp. 53-55 °C) wurden aus *iso*-Hexane erhalten.

¹H-NMR (**2a**, 300.13 MHz, CDCl₃, 21 °C): δ 3.72 (s, 2H, CH₂OH), 3.01 (s, 2H, NCH₂), 2.95 (s, 3H, NCH₃), 1.40 (s, 6H, C(CH₃)₂OH), 1.36 (s, 6H, NC(CH₃)₂).

¹H-NMR (**2**, 200.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 3.38 (s, 2H, CH₂OH), 2.39 (s, 2H, NCH₂), 2.36 (s, 3H, NCH₃), 1.21 (s, 6H, C(CH₃)₂OH), 1.02 (s, 6H, NC(CH₃)₂).

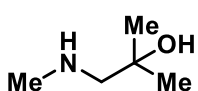
¹³C{¹H}-NMR (**2**, 150.94 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 70.5 (s, C(CH₃)₂OH), 69.1 (s, CH₂OH), 60.9 (s, NCH₂), 58.2 (s, NC(CH₃)₂), 38.68 (s, NCH₃), 28.50 (s, C(CH₃)₂OH), 20.6 (s, NC(CH₃)₂).

ESI-MS (+) in MeCN: *m/z* = 176.1 [**2** + H]⁺.

Elementaranalyse (%) C₉H₂₁NO₂ (175.27 g/mol) C 61.7, H 12.1, N 8.0. Gefunden C 61.6, H 12.1, N: 7.7.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 3294 (ν_{OH}).

Darstellung von 2-Methyl-1-(methylamino)propan-2-ol (**3a**)

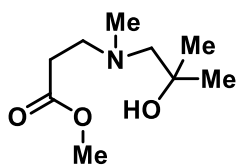


Eine Mischung aus Methylamin (3.89 g, 41.33 mmol, 33% in Ethanol) und 1,1-Dimethyloxiran (1.00 g, 13.87 mmol) wurden im Ultraschallbad für 2 h zur Reaktion gebracht. Die flüchtigen Komponenten wurden unter vermindertem Druck entfernt und Verbindung **3a** wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (0.78 g, 7.56 mmol, 55%, Siedepunkt: 85 °C (27 mbar)).

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 2.51 (s, 3H, NCH₃), 2.49 (s, 2H, NCH₂), 1.85–2.33 (br. s, 2H, OH/NH), 1.18 (s, 6 H, CCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 69.33 (s, NCH₂C(CH₃)₂), 62.69 (s, NCH₂), 37.23 (s, NCH₃), 27.42 (s, NCH₂C(CH₃)₂).

ESI-MS (+) in MeCN: *m/z* = 86.2 [**3a** – H₂O + H]⁺, 104.1 [**3a** + H]⁺, 145.1 [**3a** + CH₃CN + H]⁺.

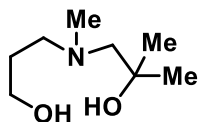
Darstellung von 3-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(methyl)amino]propanoat (3b)

Eine Mischung aus 2-Methyl-1-(methylamino)propan-2-ol (**3a**, 5.9 g, 57.6 mmol) und Methylacrylat (4.9 g, 57.6 mmol) wurden im Ultraschallbad für 3 h umgesetzt. Verbindung **3b** wurde als farblose Flüssigkeit in quantitativer Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (499.78 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 3.70 (s, 3H, CH₃O), 2.84 (t, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, 2H, CH₂CH₂), 2.49 (t, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, 2H, NCH₂), 2.36 (s, 5H, NCH₃/NCH₂), 1.15 (s, 6 H, CCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 173.1 (s, COOCH₃), 69.9 (s, COOCH₃), 68.5 (s, NCH₂CH₂), 55.2 (s, NCH₂), 51.5 (s, NCH₃), 44.5 (s, NCH₂), 32.7 (s, C(CH₃)₂), 27.4 (s, CCH₃).

ESI-MS (+) in MeCN: *m/z* = 172.1 [**3b** - H₂O + H]⁺, 190.1 [**3b** + H]⁺, 212.1 [**3b** + Na]⁺.

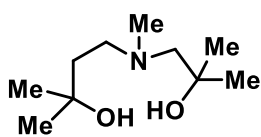
Darstellung von 3-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(methyl)amino]propan-1-ol (3)

Eine Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (1.19 g, 31.4 mmol) in 100 mL trockenem THF wurde bei 0 °C über 15 min zu einer Lösung von **3b** (3.09 g, 16.3 mmol) in 10 mL trockenem THF getropft. Anschließend wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt, die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und anschließend Et₂O (75 mL) zugegeben. Bei einer Temperatur von 0 °C wurden zunächst 1.2 mL H₂O, dann 1.2 mL einer 15%igen NaOH-Lösung und weitere 3.6 mL H₂O zugegeben. Diese Mischung wurde für eine Stunde gerührt und anschließend über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und Verbindung **3** (2.60 g, 16.08 mmol, 98%) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 3.82 (t, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz, 2H, CH₂OH), 2.72 (t, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 2.40 (s, 2H, NCH₂C(CH₃)₂), 2.38 (s, 3H, NCH₃), 1.72 (q, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.20 (s, 6H, CCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 70.7 (s, C(CH₃)₂OH), 69.4 (s, NCH₂CMe₂), 63.2 (s, CH₂OH), 59.5 (s, NCH₂CH₂), 45.0 (s, NCH₃), 28.8 (s, CH₂CH₂CH₂), 27.8 (s, C(CH₃)₂).

ESI-MS (+) in MeCN: *m/z* = 144.2 [**3** - H₂O + H]⁺, 162.2 [**3** + H]⁺.

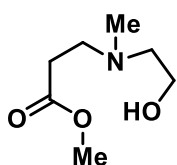
Darstellung von 4-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(methyl)amino]-2-methylbutan-2-ol (4)

Zu einer Lösung von **3b** (2.9 g, 15.5 mmol) in 10 mL trockenem Et₂O wurde bei –60 °C über 10 min eine 1.4 M Lösung Methylolithium in Et₂O gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 20 h auf Raumtemperatur aufgewärmt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dann wurden 1.5 mL H₂O und 10 mL Dichlormethan zugegeben. Anschließend wurde für eine Stunde gerührt und dann über MgSO₄ getrocknet und die Reaktionsmischung mit insgesamt 250 mL Dichlormethan extrahiert. Durch Vakuumdestillation (90 °C, 4·10⁻² mbar) wurde Verbindung **4** (1.97 g, 10.4 mmol, 67%) als gelbliches Öl erhalten.

¹H-NMR (500.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 2.77 (t, ³J(¹H–¹H) = 5 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 2.43 (s, 2H, NCH₂C(CH₃)₂), 2.40 (s, 3H, NCH₃), 1.65 (t, ³J(¹H–¹H) = 5 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 1.25 (s, 6H, NCH₂CH₂C(CH₃)₂), 1.20 (s, 6H, NCH₂C(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.77 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 71.6 (s, NCH₂CH₂C(CH₃)₂OH), 70.6 (s, NCH₂C(CH₃)₂OH), 69.7 (s, NCH₂(CH₃)₂), 57.2 (s, NCH₂CH₂), 45.5 (s, NCH₃), 38.0 (s, NCH₂CH₂), 29.8 (s, CH₂CH₂C(CH₃)₂), 27.8 (s, NCH₂C(CH₃)₂).

ESI-MS (+) in MeCN: *m/z* = 172.2 [4 – H₂O + H]⁺, 190.2 [4 + H]⁺.

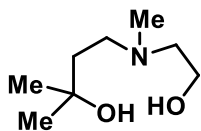
Darstellung von 3-[(2-Hydroxyethyl)(methyl)amino]propanoat (5a)

Eine Mischung aus 2-Methylaminoethanol (17.6 g, 234.5 mmol) und frisch destilliertem Methylacrylat (20.2 g, 234.2 mmol) wurde im Ultraschallbad für 3 h zur Reaktion gebracht. Verbindung **5a** wurde als farbloses Öl in quantitativer Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 3.68 (s, 3 H, COOCH₃), 3.58 (t, ³J(¹H–¹H) = 6 Hz, 2H, CH₂CH₂OH), 2.73 (t, ³J(¹H–¹H) = 6 Hz, 2H, NCH₂CH₂COO), 2.53 (t, ³J(¹H–¹H) = 5 Hz, 4H, NCH₂CH₂OH), 2.48 (t, ³J(¹H–¹H) = 7 Hz, 2H, NCH₂CH₂COO), 2.26 (s, 3 H, NCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 173.0 (s, COOCH₃), 58.7 (s, COOCH₃), 58.4 (s, CH₂OH), 52.3 (s, NCH₂), 51.6 (s, NCH₂), 41.6 (s, NCH₃), 32.4 (s, CH₂COOCH₃),

ESI-MS (+) in MeCN: *m/z* = 144.1 [5a + H₂O + H]⁺, 162.1 [5a + H]⁺, 184.0 [5a + Na]⁺.

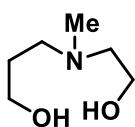
Darstellung von 4-[(2-Hydroxyethyl)(methyl)amino]-2-methylbutan-2-ol (5)

Zu einer Lösung von **5a** (2.2 g, 13.6 mmol) in 20 mL Et₂O wurde bei –60 °C über einen Zeitraum von 10 min eine 1.4 M Lösung Methyllithium in Et₂O zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 20 h auf Raumtemperatur aufgewärmt und die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. 1.5 mL H₂O und 10 mL Dichlormethan wurden zum Rohprodukt zugegeben und die Mischung für 1 h gerührt. Anschließend wurde über MgSO₄ getrocknet und die Reaktionsmischung mit insgesamt 250 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen und Vakuumdestillation (90 °C, 4·10⁻² mbar) wurde Verbindung **5** (0.26 g, 1.59 mmol, 24%) als leicht gelbliches Öl erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 3.70 (t, ³J(¹H–¹H) = 6 Hz, 2H, NCH₂CH₂OH), 2.5 – 2.7 (nicht aufgelöst, 4H, NCH₂), 2.32 (s, 3H, NCH₃), 1.64 (t, ³J(¹H–¹H) = 6 Hz, 2H, CH₂C(CH₃)₂OH), 1.24 (s, 6H, C(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 71.26 (s, NCH₂CH₂CMe₂OH), 59.75 (s, NCH₂CH₂OH), 59.55 (s, NCH₂CH₂OH), 54.52 (s, NCH₂CH₂C(CH₃)₂), 42.39 (s, NCH₃), 37.74 (s, NCH₂CH₂C(CH₃)₂), 29.63 (s, C(CH₃)₂).

ESI-MS (+) in MeCN: *m/z* = 146.1 [**5** – H₂O + H]⁺, 162.1 [**5** + H]⁺, 198.1 [**5** + 2 H₂O + H]⁺.

Darstellung von 3-[(2-Hydroxyethyl)(methyl)amino]propan-1-ol (6)

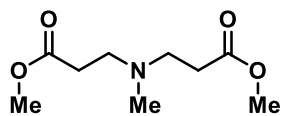
Eine Suspension von 2-Methylaminoethanol (5.0 g, 66.6 mmol), 3-Chlor-1-propanol (6.3 g, 66.6 mmol) und Kaliumcarbonat (9.2 g, 66.6 mmol) in 40 mL Acetonitril wurde für 5 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung filtriert und die flüchtigen Komponenten des Filtrates unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung **6** wurde als farbloses Öl (7.5 g, 56.3 mmol, 85%, Sdp: 140 °C (27 mbar)) erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 3.85 (t, ³J(¹H–¹H) = 6 Hz, 2H, CH₂OH), 3.68 (t, ³J(¹H–¹H) = 6 Hz, 2H, CH₂OH), 3.23 (br. s, 2H, OH), 2.63 (t, ³J(¹H–¹H) = 6 Hz, 2H, NCH₂), 2.56 (t, ³J(¹H–¹H) = 6 Hz, 2H, NCH₂), 2.30 (s, 3H, NCH₃), 1.69–1.77 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 62.8 (s, NCH₂), 59.5 (s, CH₂OH), 59.1 (s, CH₂OH), 56.7 (s, NCH₂), 42.1 (s, NCH₃), 28.4 (s, CH₂CH₂CH₂).

ESI-MS (+) in MeCN: *m/z* = 134.1 [**6** + H]⁺, 156.0 [**6** + Na]⁺, 192.1 [**6** + CH₃CN + H₃O]⁺.

3.4.2 SYMMETRISCH SUBSTITUIERTE AMINODIALKANOLE

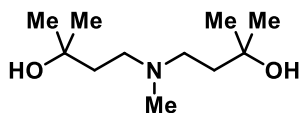
Darstellung von 3-Methyl-[(3-methoxy-3-oxopropyl)-methylamino]propanoat, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe})_2$ (**7a**)

Methylamin (13.90 g, 447.52 mmol) wurde bei 0 °C zu einer Lösung aus frisch destilliertem Methylacrylat (30.48 g, 354.05 mmol) in Methanol (90 mL) über 30 min zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt mittels Vakuumdestillation (125 °C, $6.8 \cdot 10^{-1}$ mbar) aufgereinigt. Verbindung **7a** wurde als farbloses Öl erhalten (46.88 g, 181.58 mmol, 51%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 3.56 (s, 6H, OCH_3), 2.57 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.2$ Hz, 4H, NCH_2), 2.34 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.2$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$), 2.11 (s, 3H, N-CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.77 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 172.5 (s, $\text{C}(\text{O})\text{O}$), 52.2 (s, NCH_2), 51.1 (s, OCH_3), 41.4 (s, NCH_3), 32.1 (s, NCH_2CH_2).

ESI-MS (+) in MeCN: $m/z = 204.1$ [**7a** + H] $^+$, 226.1 [**7a** + Na] $^+$.

Darstellung von 4,4'-(Methylazandiyl)bis(2-methylbutan-2-ol), $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ (**7**)

Verbindung **7a** (15.00 g, 73.81 mmol) wurde zu MeMgCl (23.19 g, 309.96 mmol, 4.2 eq.) in trockenem Et_2O (500 mL) bei 0 °C zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 3 h auf 35 °C erwärmt. Dann wurden nacheinander Wasser (10.60 mL) und 15%ige Natriumhydroxid-Lösung (10.60 mL) bei 0 °C zugegeben. Diese Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der so erhaltene Feststoff wurde mittels eines Soxhlets mit Dichlormethan extrahiert und anschließend die flüchtigen Komponenten der erhaltenen Lösung unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Vakuumdestillation gereinigt (125 °C, $5.6 \cdot 10^{-1}$ mbar, 8.96 g, 44.07 mmol, 60%) und Verbindung **7** als orange-bräunliches Öl erhalten.

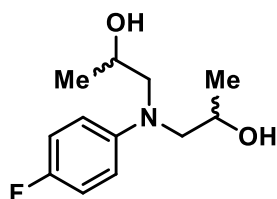
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 2.41 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz, 4H CH_2CH_2), 2.00 (s, 3H NCH_3), 1.49 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz, 4H, NCH_2), 1.21 (s, 12 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 70.4 (s, CCH_3), 54.3 (s, NCH_2), 42.3 (s, NCH_3), 39.7 (s, NCH_2CH_2), 30.2 (s, CCH_3).

ESI-MS (+) in MeCN: $m/z = 204.1$ [**7** + H] $^+$, 186. [**7** - H_3O] $^+$.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 3332 (ν_{OH}).

Darstellung von 1,1'-[(4-Fluorophenyl)azandiyl]bis(propan-2-ol), $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CHMeOH})_2$, (8)



p-Fluoranilin (1.47 g, 13.19 mmol), Propylenoxid (4.59 g, 79.20 mmol) und einige Tropfen Wasser wurden bei ca. 6 bar und 65-70 °C zwei Wochen erhitzt. Zunächst wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten. Dieser wurde in *iso*-Hexan umkristallisiert, wobei 1,1'-[(4-Fluorophenyl)azandiyl]bis(propan-2-ol) (**8**) (1.08 g, 4.45 mmol, 36%) in Form farbloser Kristalle (Smp. 76.3 °C) erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (600.29 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 6.93 (m, 2H, $\text{CCH}_{\text{arom.}}$), 6.78 (m, 1H, $\text{CCH}_{\text{arom.}}$), 6.53 (m, 1H, $\text{CCH}_{\text{arom.}}$), 4.13 (m, 1H, CHCH_3), 4.05 (m, 1H, CHCH_3), 3.78 (s br. 2H, OH), 3.56 und 3.01 (m, 2H, NCH_2), 3.33 und 3.08 (m, 2H, NCH_2), 1.20 (s, 6H, CHCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 156.8 (s, $\text{FC}_{\text{arom.}}$), 145.0 (s, $\text{NC}_{\text{arom.}}$), 115.7, 115.6, 115.5 und 115.4 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 66.0 und 64.7 (s, CHCH_3), 63.0 und 60.8 (s, CH_2), 20.3 und 20.2 (s, CHCH_3).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (564.84 MHz, CDCl_3): δ -128.6 (s).

ESI-MS (+) in MeCN: $m/z = 228.2$ [**8** + H] $^+$, 210.2 [**8** - H_3O] $^+$.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{FNO}_2$ (227.28 g/mol): C 63.4; H 8.0; N 6.2. Gefunden: C 63.2; H 8.1; N 5.7.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 3341 (ν_{OH}), 813 (ν_{CF}).

Darstellung von 2,2'-[(4-Fluorophenyl)azandiyl]bis(ethan-1-ol), $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (9)



Ein Gemisch aus *p*-Fluoranilin (2.78 g, 25.09 mmol), 2-Chlorethan-1-ol (12.12 g, 150.54 mmol), Kaliumcarbonat (13.87 g, 100.36 mmol) und Wasser (100 mL) wurde 26 h bei 115 °C zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Ethylacetat (4 x 50 mL) extrahiert. Die vereinte organische Phase wurde mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (2 x 30 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, 35-100 % Ethylacetat in *iso*-Hexan) wurde ein bräunliches Öl erhalten, das langsam kristallisierte. Das Produkt (**9**) (1.12g, 5.62 mmol, 22%) wurde nach Umkristallisation aus einer Mischung bestehend aus *iso*-Hexan-Ethylacetat (1 : 1) in Form farbloser Kristalle (Smp. 55.2 °C) erhalten.

¹H-NMR (400.25 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 6.94 (m, 2H, CCH_{arom.}), 6.66 (m, 2H, CCH_{arom.}), 3.81 (t, ³J(1H-¹H) = 4.89 Hz, 4H, CH₂OH), 3.51 (t, ³J(1H-¹H) = 4.89 Hz, 4H, NCH₂), 3.14 (br. s, 2H, OH).

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 154.7 (s, FCCH_{arom.}), 144.4 (s, NCCH_{arom.}), 155.8, 155.6 (s, CH_{arom.}), 114.5, 114.4 (s, CH_{arom.}), 60.51 (s, CH₂OH), 55.80 (s, NCH₂).

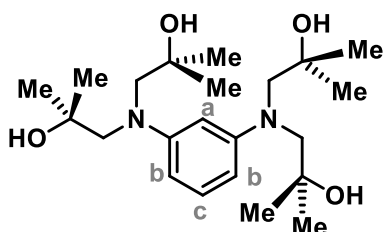
¹⁹F{¹H}-NMR (376.61 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ -128.05 (s).

Elementaranalyse (%) für C₁₀H₁₄FNO₂ (199.23 g/mol): C 60.3, H 7.1, N 7.0. Gefunden: C 60.3, H 7.1, N 6.8.

ESI-MS (+) in MeCN: *m/z* = 200.2 [9 + H]⁺, 182.2 [9 + H - H₂O]⁺.

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3306 (ν_{OH}), 808 (ν_{CF}).

Darstellung von 1,1',1'',1'''-[1,3-Phenylenebis(azantriy)]tetrakis(2-methylpropan-2-ol), C₈H₄-meta-(N(CH₂CMe₂OH)₂)₂ (10)



1,3-Diaminobenzol (0.82 g, 7.56 mmol), 1,1-Dimethyloxiran (6.54 g, 90.72 mmol) und einige Tropfen Wasser wurden bei ca. 6 bar zunächst zwei Wochen bei 120 °C und anschließend zwei Wochen bei 65 °C erhitzt. Es wurde ein schwerlöslicher gelblicher Feststoff erhalten, der mit *iso*-Hexan,

Dichlormethan und Aceton unter Erwärmen gewaschen wurde. Das Produkt **10** wurde als schwerlöslicher weißer Feststoff (1.40 g, 7.56 mmol, 47%, Smp. 174.4 °C) erhalten.

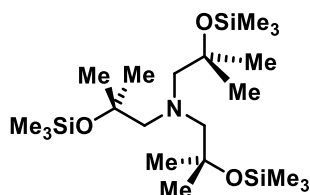
¹H-NMR (400.25 MHz, CD₃OD, 25°C): δ 6.94 (t, ³J(1H-¹H) = 8.31 Hz, 1H, CH_{arom.c}), 6.54 (m, 1H, CH_{arom.a}), 6.39 (dd, ³J(1H-¹H) = 8.31 Hz, 2H, CH_{arom.b}), 3.47 (s, 8H, CH₂), 1.18 (s, 24H, CCH₃). Aufgrund von schnellem Austausch auf der NMR-Zeitskala wurde keine Resonanz für die OH-Protonen gefunden.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 3189 (ν_{OH}).

Elementaranalyse (%) C₂₂H₄₀N₂O₄ (396.75 g/mol) C 66.5, H 10.2, N 7.1. Gefunden C 66.5, H 10.0, N 6.7.

ESI-MS (+) in MeCN: *m/z* = 397.4 [10 + H]⁺.

3.4.3 SYMMETRISCH SUBSTITUIERTE AMINOTRIALKANOLE

Darstellung von $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OSiMe}_3)_3$ (**11**)

Zu L^6H_3 , $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_3$, (1.23 g, 5.25 mmol) wurde Hexamethyldisilazan (5.91 g, 36.6 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung für 7 d zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung verfärbte sich dunkelgelb. Das Produkt **11** kristallisiert in Form dunkelgelber Nadeln (Mp. 52 °C) bei Raumtemperatur aus der Reaktionsmischung (2.25 g, 5.01 mmol, 95%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 2.57 (s, 6H, CH_2), 1.27 (s, 18H, CCH_3), 0.09 (s, 27H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.77 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 76.5 (s, CCH_3), 69.0 (s, CH_2), 29.0 (s, CCH_3), 2.8 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

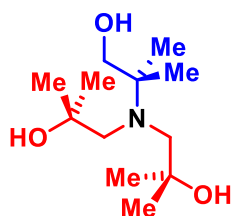
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79.52 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 6.7 (s).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (449.89 g/mol) C 56.1, H 11.4, N 3.1. Gefunden: C 56.0, H 11.6, N 2.9.

ESI-MS (+) in MeCN: $m/z = 450.3$ [**11** + H] $^+$.

Isolierung von $[\text{L}^6\text{H}_3 + \text{H}]^+ [\text{PF}_6]^- \cdot \text{OPPh}_3$ (**12**)

Bei der Umsetzung von L^6SnCl mit Silberhexafluorophosphat wurden anstelle eines Kations wenige Kristalle des Addukts **12** im NMR-Röhrchen erhalten (Smp.: 132 °C).

Darstellung von 1,1'-[(1-Hydroxy-2-methylpropan-2-yl)azandiyl]bis(2-methylpropan-2-ol), $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH})$ (**13**)

Eine Mischung aus 2-Amino-2-methylpropan-1-ol (10.00 g, 112.20 mmol) und 1,1-Dimethyloxiran (48.54 g, 673.17 mmol) und katalytischen Mengen Wasser wurde in einem Young[®]-Gefäß bei 120 °C für 15 Tage erhitzt. Dann wurden die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über fraktionierte Destillation (10^{-3} mbar, 140 °C) gereinigt. Verbindung **13** wurde als farbloses Öl (2.84 g, 12.12 mmol, 11%), welches bei Raumtemperatur kristallisiert, erhalten. Einkristalle der Verbindung wurden aus *iso*-Hexan kristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 4.35 (s br., 3H, OH), 3.20 (s, 2H, CH_2OH), 2.55 (s, 4H, NCH_2), 1.18 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 0.83 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 70.9 (s, CH_2OH), 69.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 65.1 (s, NHCH_2), 60.1 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 29.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 22.9 (s, $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$).

^1H - ^{15}N -HMBC-NMR (600.20, 60.83 MHz C_6D_6 , 25 °C): δ (^{15}N) 45.5 (referenziert auf NH_3), δ 336.3 (referenziert auf CH_3NO_2).

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 3336.3 (ν_{OH}), 3292.0 (ν_{OH}).

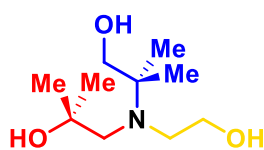
ESI-MS (+) in MeCN: $m/z = 234.2$ [$\mathbf{13} + \text{H}$] $^+$.

ESI-MS (–) in MeCN: $m/z = 232.1$ [$\mathbf{13} - \text{H}$] $^-$, 252.1 [$\mathbf{13} + \text{F}$] $^-$, 286.1 [$\mathbf{13} + \text{Cl}$] $^-$.

ESI-HRMS (+) in MeCN: Berechnet: $m/z = 234.20637$ [$\mathbf{13} + \text{H}$] $^+$, 256.18831 [$\mathbf{13} + \text{Na}$] $^+$, Gefunden: 234.20691 [$\mathbf{13} + \text{H}$] $^+$, 256.18876 [$\mathbf{13} + \text{Na}$] $^+$.

3.4.4 UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTE AMINOTRIALKANOLE

Darstellung von 2-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-methylpropan-1-ol, ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$) ($\mathbf{14}$)



Verbindung $\mathbf{1}$ (5.44 g, 33.70 mmol) wurde in VE-Wasser (100 mL) gelöst und auf 70 °C temperiert. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 24 h einkondensiertes Ethylenoxid (18.2 g, 413.17 mmol, 11 eq.) in die Reaktionsmischung eingeleitet. Die flüchtigen Komponenten wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über eine Vakuumdestillation (10^{-3} mbar, 130-140 °C) gereinigt. Verbindung $\mathbf{14}$ (6.63 g, 32.27 mmol, 96%) wurde als farbloser mikrokristalliner Feststoff gewonnen. Einkristalle der Verbindung (Smp. 85-86 °C) wurden aus einer gesättigten Toluollösung erhalten.

^1H -NMR (500.08 MHz, C_6D_6 , 23 °C): δ 4.02 (s br., 3H, OH), 3.49 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.49$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.20 (s, 2H, CH_2OH), 2.62 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.49$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.28 (s, 2H, NHCH_2), 1.20 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 0.81 (s, 6H, $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, C_6D_6 , 23 °C): δ 78.3 (s, $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$), 70.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 69.8 (s, CH_2OH), 63.5 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 62.3 (s, NHCH_2), 54.5 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 29.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 22.05 (s, $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$).

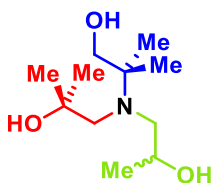
^1H - ^{15}N -HMBC-NMR (600.20, 60.83 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ (^{15}N) 38.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 3247 (ν_{OH}).

ESI-MS (+) in MeCN: $m/z = 206.2$ [$\mathbf{2} + \text{H}$] $^+$.

ESI-HR-MS (+) in MeCN: $m/z = 206.17507$ [**14** + H]⁺, 228.15701 [**14** + Na]⁺, gefunden: 206.17517 [**14** + H]⁺, 228.15712 [**14** + Na]⁺.

Darstellung von 2-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(2-hydroxypropyl)amino]-2-methylpropan-1-ol, N(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH)(CH₂CHMeOH) (15**)**



Verbindung **1** (4.00 g, 24.81 mmol) wurde im Young®-Gefäß mit Methyloxiran (8.65 g, 148.86 mmol, 6 eq.) und katalytischen Mengen Wasser (drei Tropfen) bei 70 °C für 30 d umgesetzt. Das Rohprodukt wurde unter Verwendung einer Vigreux-Kolonnen über Vakuumdestillation (10^{-3} mbar, 140 °C) gereinigt und Verbindung **15** als farbloser kristalliner Feststoff (4.90 g, 22.33 mmol, 90%, Smp. 94 °C) erhalten.

¹H-NMR (400.25 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 4.09 (s br. 3H, OH), 3.87 (m, 1H, CHCH₃), 3.45 und 3.27 (AX, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 11.6$ Hz, 2H, CH₂OH), 2.90 und 2.46 (AX, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 16.7$ und 2.9 Hz, 2H, NCH₂CHCH₃), 2.59 und 2.45 (AX $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14.3$ Hz, 2H, NCH₂), 1.25 und 1.19 (s, 3H, OCCH₃), 1.12 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz, 3H, CHCH₃), 1.08 und 1.02 (s, 3H, NCCH₃).

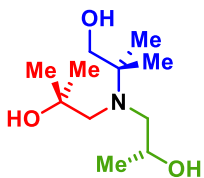
¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 70.6 (s, C(CH₃)₂), 69.4 (s, CH₂OH), 67.5 (s, CHCH₃), 62.0 (s, NCH₂), 60.2 (s, NCH₂CHCH₃), 59.2 (s, NCCH₃), 28.7 und 28.6 (s, OCCH₃), 22.4 und 21.1 (s, NCCH₃), 21.3 (s, CHCH₃OH).

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 3246 (br. ν_{OH}).

ESI-MS (+) in MeCN: $m/z = 220.1$ [**15** + H]⁺, 242.1 [**15** + Na]⁺.

Elementaranalyse (%) für C₁₁H₂₅NO₃ (219.32 g/mol): Berechnet: C 60.3, H 11.5, N 6.4. Gefunden: C 60.4, H 11.4, N 6.4.

Darstellung von (R)-2-[(2-Hydroxy-2-methylpropyl)(2-hydroxypropyl)amino]-2-methylpropan-1-ol, N(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH)(CH₂C(R)HMeOH) (16**)**



Verbindung **1** (4.82 g, 29.86 mmol) wurde im Young® Gefäß mit (R)-Methyloxiran (9 g, 154.96 mmol, 5 eq.) und katalytischen Mengen Wasser (drei Tropfen) bei 70 °C für 32 d umgesetzt. Das Rohprodukt wurde unter Verwendung einer Vigreux-Kolonnen über Vakuumdestillation (10^{-3} mbar, 140 °C) gereinigt und Verbindung **16** als farbloser kristalliner Feststoff (5.63 g, 25.68 mmol, 87%, Smp. 116 °C) erhalten.

¹H-NMR (500.08 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 4.11 (s br. 3H, OH), 3.86 (m, 1H, CHCH₃), 3.44 und 3.27 (AX, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 11.6$ Hz, 2H, CH₂OH), 2.89 und 2.45 (AX, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14.9$ und 3.4 Hz,

2H, NCH₂CHCH₃), 2.59 und 2.46 (AX ²J(¹H-¹H) = 14.7 Hz, 2H, NCH₂), 1.25 und 1.19 (s, 3H, OCCH₃), 1.11 (d, ³J(¹H-¹H) = 5.9 Hz, 3H, CHCH₃), 1.08 und 1.01 (s, 3H, NCCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (125.75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 70.6 (s, C(CH₃)₂), 69.3 (s, CH₂OH), 67.5 (s, CHCH₃), 61.9 (s, NCH₂), 60.2 (s, NCH₂CHCH₃), 59.2 (s, NCCH₃), 28.6 und 28.5 (s, OCCH₃), 22.4 (s, NCCH₃), 21.3 und 21.0 (s, CHCH₃OH).

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 3224 (br. ν_{OH}).

ESI-MS (+) in MeCN: m/z = 220.2 [**16** + H]⁺, 242.2 [**16** + Na]⁺.

Elementaranalyse (%) für C₁₁H₂₅NO₃ (219.32 g/mol): Berechnet: C 60.3, H 11.5, N 6.4. Gefunden: C 60.2, H 11.5, N 6.4.

3.5 KRISTALLOGRAFIE UND KRISTALLOGRAFISCHE TABELLEN

Hinweise zur Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Intensitätsdaten der Verbindungen **1**, **2a**, **8**, **9**, **11**, **12**, **14** und **15**, wurden auf einem XcaliburS Diffraktometer (Oxford Diffraction) mit MoKα-Strahlung (0.71073 Å) bei 173(1) K aufgenommen. Die Intensitätsdaten der Verbindungen **2**, **10** und **13**, wurden auf einem Stoe IPDS 2T Diffraktometer mit MoKα-Strahlung (0.71073 Å) bei 193 K mit einem Oxford Cryosystem aufgenommen. Die Intensitäten der Verbindung **16** wurden auf einem APEX-II CCD Diffraktometer (Bruker Corporation) CuKα-Strahlung (0.71073 Å) bei 100(2) K aufgenommen. Die Kristalle wurden unter Öl aufgesetzt. Die Strukturen wurden mit SHELXS-97^[34] gelöst. Die Verfeinerung wurde gegen F² in SHELXL2014/7^[35] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die CH-Protonen wurden in idealisierten Geometrien positioniert und mit einem starren Modell verfeinert. Die Positionen der O–H- und N–H-Protonen aller Verbindungen wurden in der Elektronendichtekarte gefunden und frei verfeinert. Die O–H- und N–H-Abstände wurden auf einen festen Wert festgelegt. Für die dezimale Rundung der numerischen Parameter und Standartabweichungen wurden die Regeln der IUCr verwendet^[36]. Darstellungen der Molekülstrukturen wurden mit ORTEP-III^[37] bzw. Diamond 3.2k^[38] erstellt. Die Kristalldaten zur Strukturbestimmung sind in den Tabellen 12–14 zusammengefasst.

Tabelle 12: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **1**, **2a**, **2** und **8**.

	1	2a	2	8
Summenformel	C ₈ H ₁₉ NO ₂ n	C ₁₀ H ₂₃ NO ₄	C ₉ H ₂₁ NO ₂	C ₁₂ H ₁₈ FNO ₂
Molekulargewicht	161.24	221.29	175.27	227.27
Temperatur /K	173(2)	173(2)	193(2)	173.15
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
Gitterparameter				
a / Å	9.8674(8)	6.3112(4)	10.1976(10)	10.1183(6)
b / Å	8.5872(7)	11.6841(7)	9.2507(7)	10.8998(7)
c / Å	11.2758(8)	8.3685(6)	11.4903(9)	12.8119(7)
α / °	90	90	90	109.517(6)
β / °	94.214(7)	101.697(7)	94.980(7)	99.442(5)
γ / °	90	90	90	108.357(6)
Volumen / Å ³	952.85(13)	604.28(7)	2331.7(3)	1205.41(14)
Z	4	2	4	4
D _c /(g/cm ³)	1.124	1.216	1.078	1.252
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.079	0.092	0.075	0.095
F(000)	360	244	392	488
Kristallgröße / mm	0.4 x 0.3 x 0.2	0.230 x 0.120 x 0.110	0.200 x 0.190 x 0.130	0.23 x 0.21 x 0.17
θ Intervall /°	2.985 bis 25.498	2.485 bis 25.485	2.831 bis 27.997	2.161 bis 25.998
Anzahl gesammelter Reflexe	5764	5015	6769	19371
Unabhängige Reflexe	1771 [R(int) = 0.0306]	2161 [R(int) = 0.0245]	2607 [R(int) = 0.0269]	4730 [R(int) = 0.0408]
Daten / Restraints / Parameter	1771 / 0 / 112	2161 / 4 / 151	2607 / 0 / 122	4730 / 0 / 306
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	100.0	99.8	99.9
Goodness-of-fit zu F ²	1.025	1.111	0.643	1.071
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R1 = 0.0418, wR2 = 0.1078	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0867	R1 = 0.0430, wR2 = 0.1015	R1 = 0.0752, wR2 = 0.2228
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0529, wR2 = 0.1136	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0897	R1 = 0.0820, wR2 = 0.1120	R1 = 0.1053, wR2 = 0.2377
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.257 und -0.206	0.185 und -0.232	0.225 und -0.138	1.467 und -0.416

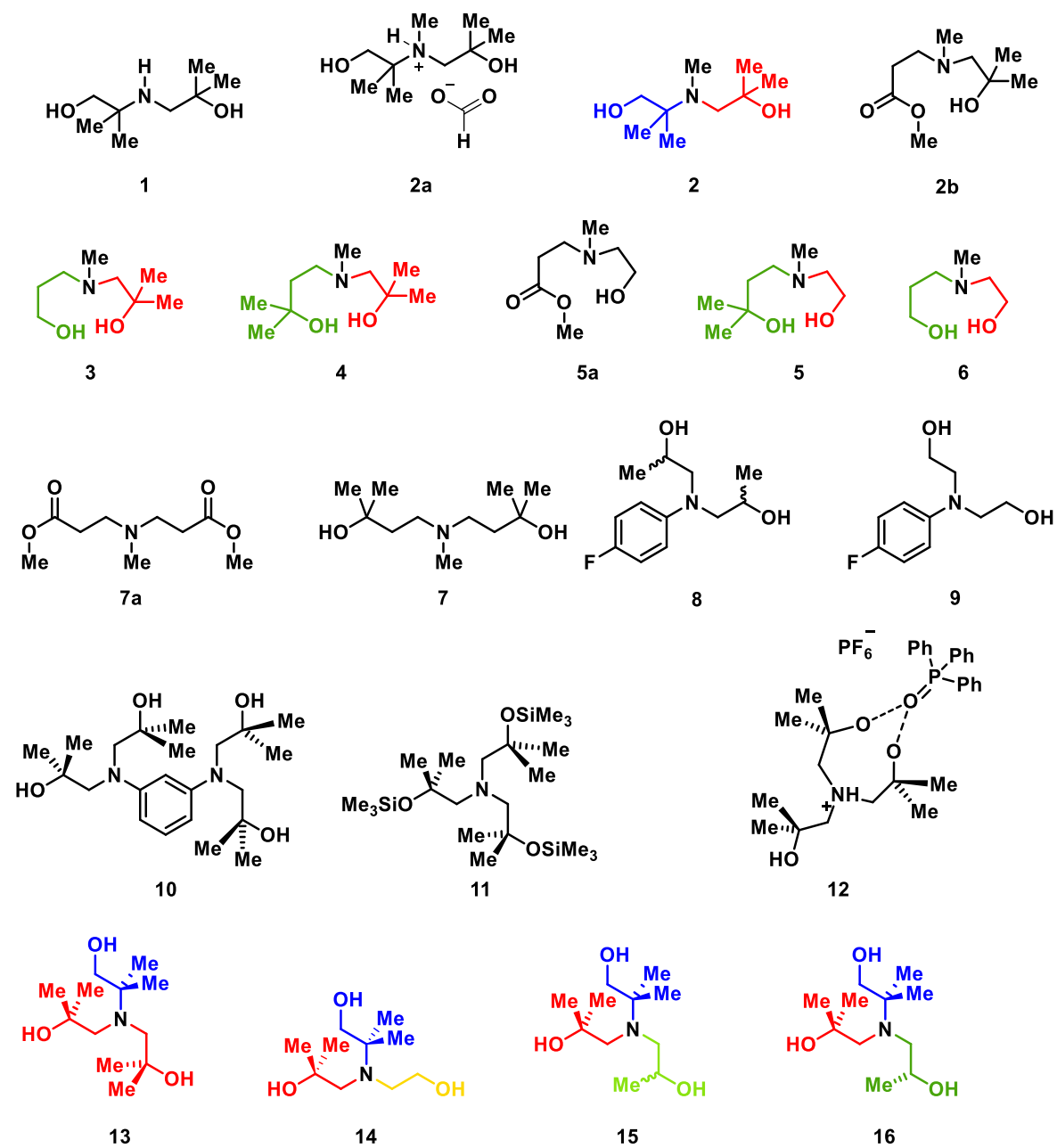
Tabelle 13: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **9–12**.

	9	10	11	12
Summenformel	C ₁₀ H ₁₄ FNO ₂ n	C ₂₂ H ₄₀ N ₂ O ₄	C ₂₁ H ₅₁ NO ₃ Si ₃	C ₃₀ H ₄₃ F ₆ NO ₄ P ₂
Molekulargewicht	199.22	396.56	449.89	657.59
Temperatur /K	173(2)	173(1)	173(2)	173.15
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterparameter				
a / Å	4.9511(6)	20.052(5)	6.2831(2)	13.6160(4)
b / Å	8.1184(9)	6.4671(10)	14.0813(3)	13.5464(4)
c / Å	12.0162(11)	18.229(4)	32.7829(9)	18.4731(6)
α / °	90	90	90	90
β / °	96.451(10)	95.334(18)	90	106.269(3)
γ / °	90	90	90	90
Volumen / Å ³	479.93(9)	2353.6(8)	2900.44(14)	3270.88(18)
Z	2	4	4	4
D _c /(g/cm ³)	1.379	1.119	1.030	1.335
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.108		0.182	0.202
F(000)	212	872.0	1000	1384
Kristallgröße / mm	0.122 x 0.080 x 0.020	0.020 x 0.050 x 0.410	0.307 x 0.247 x 0.204	0.052 x 0.044 x 0.032
θ Intervall /°	4.142 bis 29.496	2 bis 28	2.359 bis 27.494	2.165 bis 25.997
Anzahl gesammelter Reflexe	3369	15793	34944	44539
Unabhängige Reflexe	1668 [R(int) = 0.0674]	15209 [R(int) = 0.1469]	6651 [R(int) = 0.0319]	6436 [R(int) = 0.0377]
Daten / Restraints / Parameter	1668 / 3 / 135		6651 / 0 / 268	6436 / 0 / 374
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	77.4	99.7	99.9	100.0
Goodness-of-fit zu F ²	1.584	0.922	1.174	1.047
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R1 = 0.0749, wR2 = 0.2076	R1 = 0.0772, wR2 = 0.2190	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0833	R1 = 0.0701, wR2 = 0.1825
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0852, wR2 = 0.2103,	R1=0.1980	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0852	R1 = 0.0788, wR2 = 0.1895
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.509 und -0.466	0.30 und -0.29	0.294 und -0.163	1.989 und -1.330

Tabelle 14: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **13–16**.

	13	14	15	16
Summenformel	C ₁₂ H ₂₇ NO ₃	C ₁₀ H ₂₃ NO ₃	C ₁₁ H ₂₅ NO ₃	C ₁₁ H ₂₅ NO ₃
Molekulargewicht	233.20	205.29	219.32	219.32
Temperatur /K	193.15	173(2)	173(2)	100(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	1.54178
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁
Gitterparameter				
a / Å	12.6182(7)	6.4338(4)	6.3816(11)	6.3818(3)
b / Å	12.6315(7)	13.1595(8)	14.1096(18)	14.0841(6)
c / Å	18.1289(10)	14.1760(13)	14.822(3)	14.7917(6)
α / °	79.601(4)	90	90	90
β / °	79.250(4)	90	90	90
γ / °	89.473(5)0	90	90	90
Volumen / Å ³	2791.3(3)	1200.22(15)	1334.6(4)	1329.51(10)
Z	8	4	4	4
D _c /(g/cm ³)	1.111	1.136	1.092	1.096
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.467	0.082	0.078	0.629
F(000)	1040.0	456	488	488
Kristallgröße / mm	0.12 x 0.200 x 0.280	0.360 x 0.120 x 0.030	0.236 x 0.112 x 0.023	0.538 x 0.510 x 0.206
θ Intervall /°	2 bis 28	2.874 bis 25.496	2.748 bis 27.496	4.334 bis 67.467
Anzahl gesammelter Reflexe	30724	7496	12264	22244
Unabhängige Reflexe	13668 [R(int) = 0.0465]	2174 [R(int) = 0.0270]	3044 [R(int) = 0.1390]	2374 [R(int) = 0.0346]
Daten / Restraints / Parameter	6533 / 0 / 361	2174 / 3 / 134	3044 / 3 / 151	2374 / 3 / 153
Vollständigkeit zu θ _{max} / %		98.3	99.7	98.5
Goodness-of-fit zu F ²	1.054	1.345	0.935	1.076
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0624, wR ₂ =0.1989	R ₁ = 0.0328, wR ₂ = 0.0830	R ₁ = 0.0746, wR ₂ = 0.1238	R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0734
R Indizes (alle Daten)	R ₁ =0.1128, wR ₂ =0.1989	R ₁ = 0.0351, wR ₂ = 0.0842	R ₁ = 0.1738, wR ₂ = 0.1532	R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0735
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.38 und -0.42	0.154 und -0.131	0.203 und -0.202	0.218 und -0.138
Flack Parameter				-0.05(2)

3.6 ÜBERSICHT ÜBER NEUE VERBINDUNGEN



3.7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Frauenkron, J.-P. Melder, G. Ruider, R. Rossbacher, H. Höke, *Ethanolamines and Propanolamines*, **2001**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, zu finden unter http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a10_001/full.
- [2] T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2361.
- [3] Y. Hong, S.-d. Mun, J. Lee, Y. Do, Y. Kim, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1945.
- [4] S.-d. Mun, J. Lee, S. H. Kim, Y. Hong, Y.-h. Ko, Y. K. Shin, J. H. Lim, C. S. Hong, Y. Do, Y. Kim, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 3519.
- [5] V. Gock, *Dissertation*, **2015**, Technische Universität Dortmund.
- [6] a) M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601; b) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *23*, 120; c) P. Goymer, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 863; d) A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 3049; e) M. L. Huggins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 147; f) T. S. Moore, T. F. Winmill, *J. Chem. Soc. Trans.* **1912**, *101*, 1635; g) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367; h) P. Pfeiffer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 1580; i) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48; j) A. Werner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1902**, 322, 261.
- [7] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 1555.
- [8] J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer, *Acta Cryst.* **1999**, 1030.
- [9] J. Bernstein, M. C. Etter, J. C. MacDonald, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 695.
- [10] T. Zöllner, *Dissertation*, **2014**, Technische Universität Dortmund.
- [11] a) T. Zöllner, *Masterarbeit*, **2010**, Technische Universität Dortmund; b) M. Lutter, *Dissertation*, **2017**, Technische Universität Dortmund; c) T. Berends, *Dissertation*, **2010**, Technische Universität Dortmund.
- [12] M. Lutter, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Main Group Met. Chem.* **2012**, 35.
- [13] L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöllner, D. Schollmeyer, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *21*, 3463.
- [14] D. J. Kim, S.-d. Mun, S. Yoon, C. H. Oh, H.-R. Park, T.-S. You, J. Lee, Y. Kim, *Polyhedron* **2011**, *30*, 1076.
- [15] T. Zöllner, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1041.
- [16] S.-d. Mun, S. H. Kim, J. Lee, H.-J. Kim, Y. Do, Y. Kim, *Polyhedron* **2010**, *29*, 379.
- [17] T. Zöllner, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1872.
- [18] B. Glowacki, M. Lutter, H. Alnasr, R. Seymen, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2017**, 4937.

- [19] a) Z. Wang, *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2010**; b) W. Eschweiler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 880; c) H. T. Clarke, H. B. Gillespie, S. Z. Weisshaus, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 4571.
- [20] R. Pallach, *Bachelorarbeit*, **2014**, Technische Universität Dortmund.
- [21] a) K. Jurkschat, J. Kalbitz, M. Dargatz, E. Kleinpeter, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, 41; b) K. Jurkschat, C. Klaus, M. Dargatz, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, B. Mathieu, *Z. anorg. allg. Chem.* **1989**, 122.
- [22] P. Jeganeethan, *Bachelorarbeit*, **2016**, Technische Universität Dortmund.
- [23] J. Punnonen, J. R. Spencer, T. J. Church, C. S. Tettenborn, K. Lariosa-Willingham, D. Leonoudakis, J. L. Miller, WO2014081878 A2, **2014**.
- [24] D. G. Blackmond, *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* **2010**, 2, 1.
- [25] a) A. Guijarro, M. Yus, *The Origin of Chirality in the Molecules of Life. A Revision from Awareness to the Current Theories and Perspectives of this Unsolved Problem*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2009**; b) J. E. Hein, D. G. Blackmond, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 2045.
- [26] B. L. Feringa, R. A. van Delden, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3624.
- [27] J. Buddrus, *Grundlagen der Organischen Chemie*, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2003**.
- [28] G. Bandoli, G. Bortolozzo, D. A. Clemente, U. Croatto, C. Panattoni, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2778.
- [29] C. P. Brock, W. B. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6964.
- [30] B. Glowacki, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10218.
- [31] a) C. L. Frye, R. D. Streu, *Main Group Met. Chem.* **1993**, 213; b) C. L. Frye, R. D. Streu, *Main Group Met. Chem.* **1993**, 217.
- [32] A. A. Schleppechnik, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3684.
- [33] a) S. J. Stachel, J. W. Ziller, D. L. van Vranken, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5811; b) M. Tasaka, M. Hirotsu, M. Kojima, S. Utsuno, Y. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6981; c) G. Wagner, R. Herrmann, B. Pedersen, W. Scherer, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56.
- [34] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, 112.
- [35] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, 3.
- [36] W. Clegg, *Acta Cryst.* **2003**, e2.
- [37] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 565; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 849.
- [38] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1999-2014**.

4. KOORDINATIONSUMGEBUNG DES METALLS IN *N*-DONOR-STABILISIERTEN VERBINDUNGEN: CIS VERSUS TRANS

4.1 EINLEITUNG

Mit dem sich steigernden Gesundheitsbewusstsein der Menschen sind anorganische Zinnverbindungen^[1] als Alternative zu Organozinnverbindungen in den Fokus der Wissenschaft gerückt.^[2,3-7] Daher sind sie von kommerziellem Interesse, zum Beispiel als Katalysatoren für die Polyurethansynthese.^[8,9,10]

In diesem Kapitel liegt der Fokus auf *N*-Donor-stabilisierten spirozyklischen Metall(IV)-Verbindungen und deren Koordinationsumgebung um das Metallatom, wobei das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom mit seiner Elektronendichte das Zentralmetall koordiniert (N→M). Das Wort „Spiro“ leitet sich vom lateinischen Wort für „Brezel“ ab.^[11] Spirozyklische Verbindungen sind vor allem aus der organischen Chemie bekannt. Es sind Verbindungen, die zwei über ein Kohlenstoffatom verknüpfte Zyklen beinhalten. Spirozyklische Verbindungen, in denen das Metallatom die beiden Zyklen verknüpft, sind beispielsweise von Sn,^[12] Ge,^[13] Ti^[14] und Zr^[15] bekannt. In diesen Verbindungen sind die Metallatome von C-, N-, O- oder S-Atomen umgeben.

Aminoalkoholderivate von Zinn(II) und Zinn(IV) sind seit langer Zeit bekannt.^[16,17-19] Bei Stannabizyklooctanen der Form RN(CR¹R²CR¹R²O)₂SnR₂ (R = Alkyl, Aryl, Halogen, R¹, R² = H, Aryl oder Alkyl) wurde besonders die Koordinationsosphäre um das Zinnatom und die N→Sn-Koordination sowie der Einfluss der Substituenten R, R¹ und R² untersucht.^[3-6,17-22]

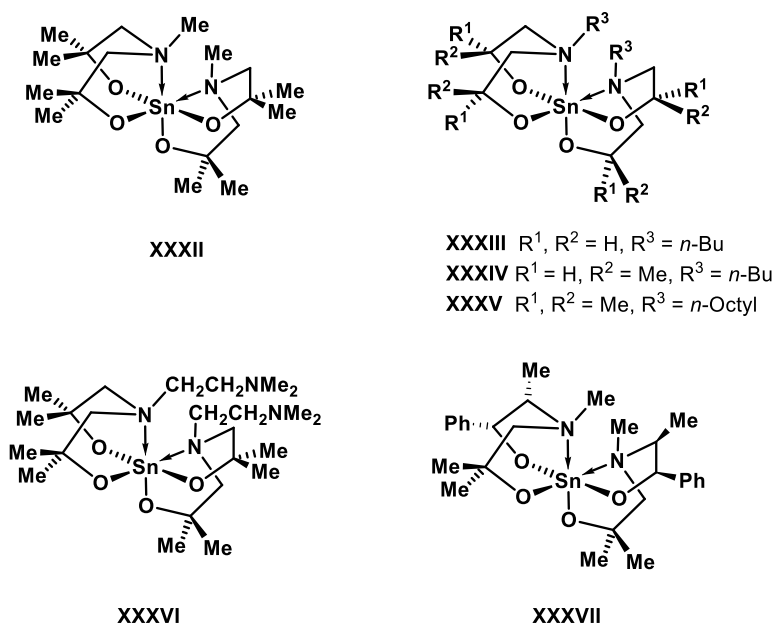


Abbildung 1: Aus dem Arbeitskreis JURKSCHAT bekannte spirozyklische Sn-Verbindungen.^[3-5,20-22]

In den bislang publizierten *N*-Donor-stabilisierten spirozyklischen Zinnverbindungen, wie beispielsweise *spiro*-[MeN(CH₂CMe₂O)₂]₂Sn^[5], sind die Stickstoffatome *cis* zueinander angeordnet. Einige von BERENDS,^[3,5,21] ZÖLLER,^[22] GOCK^[20] und IOVKOVA-BERENDS^[3,5] im Arbeitskreis JURKSCHAT dargestellte spirozyklische Zinnverbindungen sind in Abbildung 1 gezeigt.

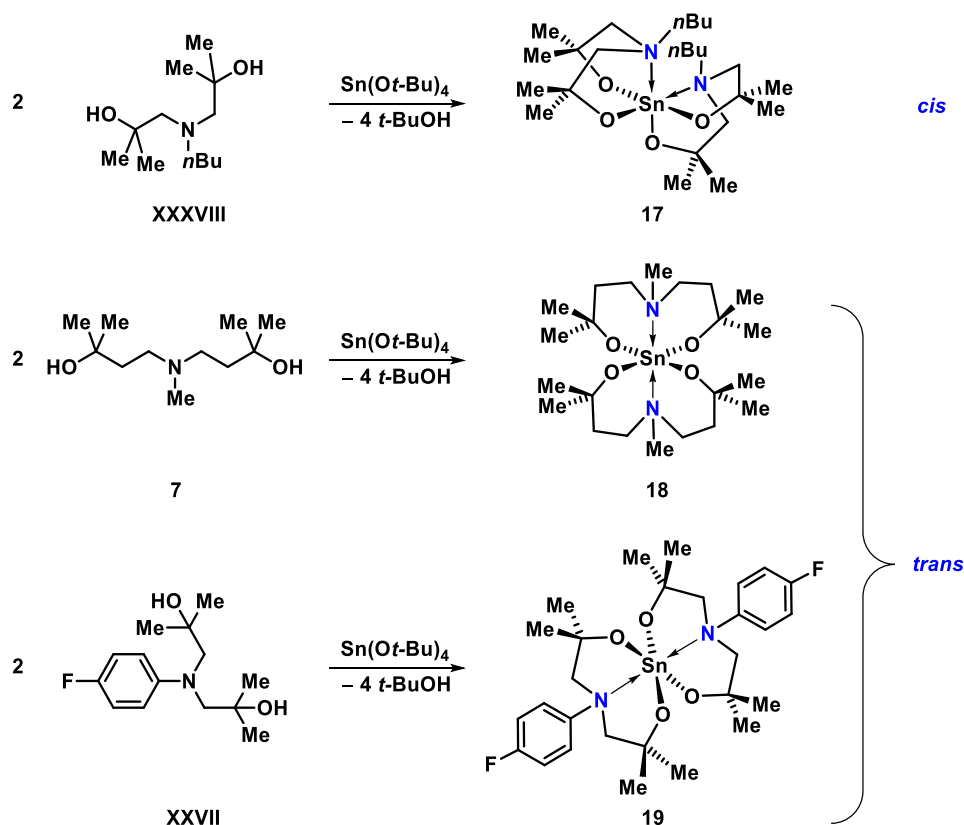
In diesem Kapitel wird der Einfluss der Substituenten am Stickstoffatom sowie der Substitutionsmuster der Seitenketten und ihrer Länge bezüglich der Koordinationssphäre des Metallatoms in spirozyklischen Verbindungen systematisch untersucht. Bei den eingesetzten Aminoalkoholen handelt es sich um *N*-alkyl- oder *N*-aryl-substituierte Verbindungen mit zwei Alkoholat-Seitenketten. Die Seitenketten unterscheiden sich in ihrer Länge und der Art ihrer Substituenten. Dadurch und durch die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Stickstoffatomen und dem Metallatom werden die Stickstoffatome zu stereogenen Zentren, was zur Bildung von Stereoisomeren (Enantiomere und Diastereomere) führt. Alle neuen Verbindungen werden in Lösung und im Festkörper charakterisiert und exemplarisch mittels Dichte-Funktional-Theorie (DFT)-Rechnungen untersucht.

4.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zunächst werden spirozyklische Zinnverbindungen mit symmetrisch substituierten Aminodialkanolaten und ein Stannylen vorgestellt. Im Anschluss daran wird auf spirozyklische Zinnverbindungen mit unsymmetrisch substituierten Aminodialkanolaten eingegangen. Im letzten Teil folgen zum Vergleich eine spirozyklische Hafnium- und eine spirozyklische Titanverbindung.

4.2.1 SPIROZYKLISCHE VERBINDUNGEN MIT SYMMETRISCH SUBSTITUIERTEN AMINODIALKANOLATEN

Die Reaktion von Zinn(IV)*tert*-butoxid mit den bekannten symmetrisch substituierten Aminoalkoholen *n*-BuN(CH₂CMe₂OH)₂ (XXXVIII),^[9,10] sowie Aminoalkohol MeN(CH₂CH₂CMe₂OH)₂, **7**, und *para*-FC₆H₄N(CH₂CMe₂OH)₂ (XXVII)^[7] führt in einer Säure-Base-Reaktion (nach LEWIS und BRØNSTED) jeweils zu den spirozyklischen Verbindungen **17**^[9], **18**^[23] und **19**^[24] (Schema 1).



Schema 1: Synthese der spirozyklischen Verbindungen **17**, **18** und **19**. In Verbindung **17** befinden sich die Stickstoffatome in *cis*-Position zueinander und in **18** und **19** in *trans*-Position.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **17** wurden aus konzentrierter Toluollösung erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Abbildungsunterschrift aufgeführt.

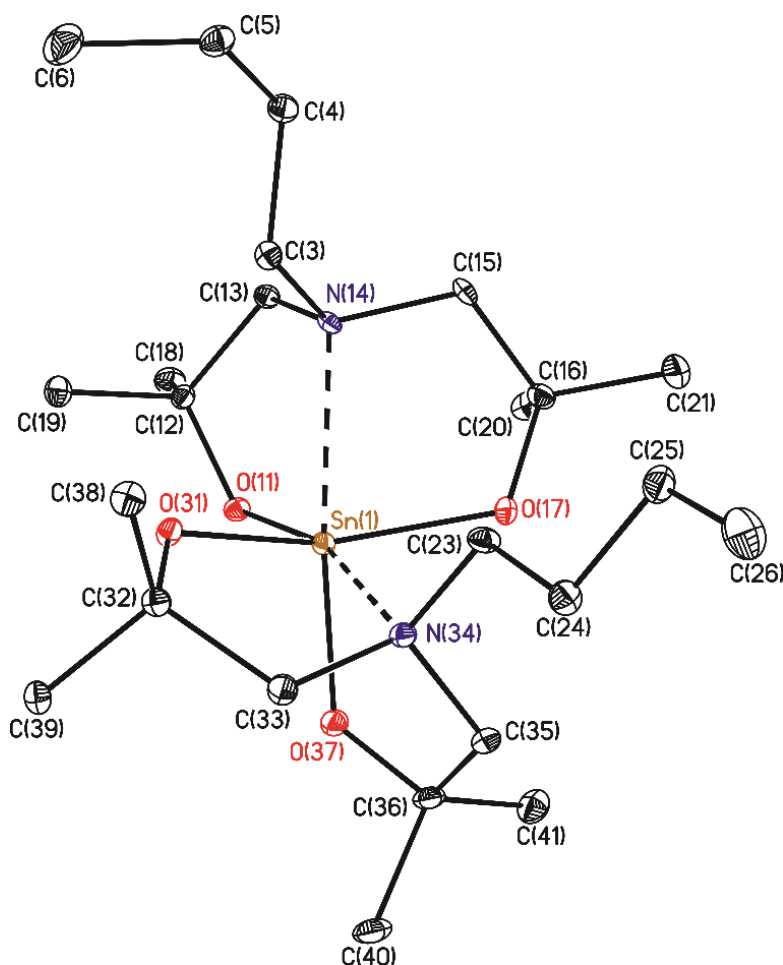


Abbildung 2: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **17**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(1)–O(11) 2.000(3), Sn(1)–O(17) 2.017(3), Sn(1)–O(31) 2.004(3), Sn(1)–O(37) 2.000(3), Sn(1)–N(14) 2.379(4), Sn(1)–N(34) 2.340(4), Sn(2)–O(61) 2.001(3), Sn(2)–O(67) 2.005(3), Sn(2)–O(81) 2.008(3), Sn(2)–O(87) 2.006(3), Sn(2)–N(64) 2.389(4), Sn(2)–N(84) 2.374(4) und ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(11)–Sn(1)–N(34) 165.63(13), O(37)–Sn(1)–N(14) 165.53(12), N(14)–Sn(1)–N(34) 113.80(13), O(61)–Sn(2)–N(84) 162.59(13), O(87)–Sn(2)–N(64) 163.47(13), N(64)–Sn(2)–N(84) 118.24(13).

Verbindung **17** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei strukturell unterschiedliche Moleküle **17a** und **17b**. Das Zinnatom ist jeweils verzerrt oktaedrisch umgeben und die Stickstoffatome sind in *cis*-Position zueinander angeordnet. Die Molekülstruktur ist vergleichbar mit den Strukturen der Verbindungen

spiro-[MeN(CH₂CMe₂O)₂]₂Sn (**XXXII**)^[5], *spiro*-[*n*-BuN(CH₂CH₂O)₂]₂Sn (**XXXIII**)^[9] und *spiro*-[Me₂NCH₂CH₂N(CH₂CMe₂O)₂]₂Sn (**XXXVI**).^[22]

Die Sn–O-Abstände in Verbindung **17** variieren zwischen 2.000(3) (Sn(1)–O(11)) und 2.017(3) (Sn(1)–O(17)) Å. Sie sind etwas länger als in der vergleichbaren Verbindung **XXXII** (1.982(2)–1.994(2) Å). Die N→Sn-Abstände liegen zwischen 2.340(4) (Sn(1)–N(34)) und 2.389(4) Å (Sn(2)–N(64)) und sind sehr ähnlich zu denen in Verbindung **XXXII**.^[5] Der +I-Effekt der Alkylsubstituenten am Stickstoffatom begünstigt die N→Sn-Koordination. Die *trans*-Winkel O(11)–Sn(1)–N(34) und O(37)–Sn(1)–N(14) in **17** betragen 165.63(13)° und 165.53(12)°. Die N–Sn–N-Winkel in beiden Molekülen liegen bei 113.80(13)° (N(14)–Sn(1)–N(34)) und 118.24(13)° (N(64)–Sn(2)–N(84)). Anhand der *trans*-Winkel und der N–Sn–N-Winkel wird die *cis*-Position der Stickstoffatome zueinander deutlich.

Durch zeitabhängig aufgenommene IR-Spektren zeigt sich, dass Spirozyklus **17** hygroskopisch und hydrolyseempfindlich ist (Abbildung 3). Das Gleiche wird für die bekannten Verbindungen *spiro*-[MeN(CH₂CMe₂O)₂]₂Sn, **XXXII**, und *spiro*-[*n*-OctylN(CH₂CMe₂O)₂]₂Sn, **XXXV**, beobachtet.^[5] Der *n*-Butyl-Spirozyklus erscheint an Luft vergleichsweise hydrolysestabiler als der *n*-Octyl- und der Methyl-Spirozyklus.

Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum einer Lösung von **17** in C₆D₆ weist eine Singulett-Resonanz bei δ –437 auf. Die chemische Verschiebung liegt damit im Bereich bekannter spirozyklischer Verbindungen.^[3,5]

Das ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) zeigt einen Peak bei *m/z* = 218.1, welcher dem protonierten Aminodialkanol **XXXVIII** zugeordnet wird [**XXXVIII** + H]⁺. Weitere Massencluster werden bei *m/z* = 551.3, 573.4, 589.4 und 614.4 gefunden, diese entsprechen der protonierten Verbindung [**17** + H]⁺, dem Natrium-Addukt [**17** + Na]⁺, dem Kalium-Addukt [**17** + K]⁺ sowie der protonierten Verbindung als Acetonitril-Addukt [**17** + MeCN + H]⁺.

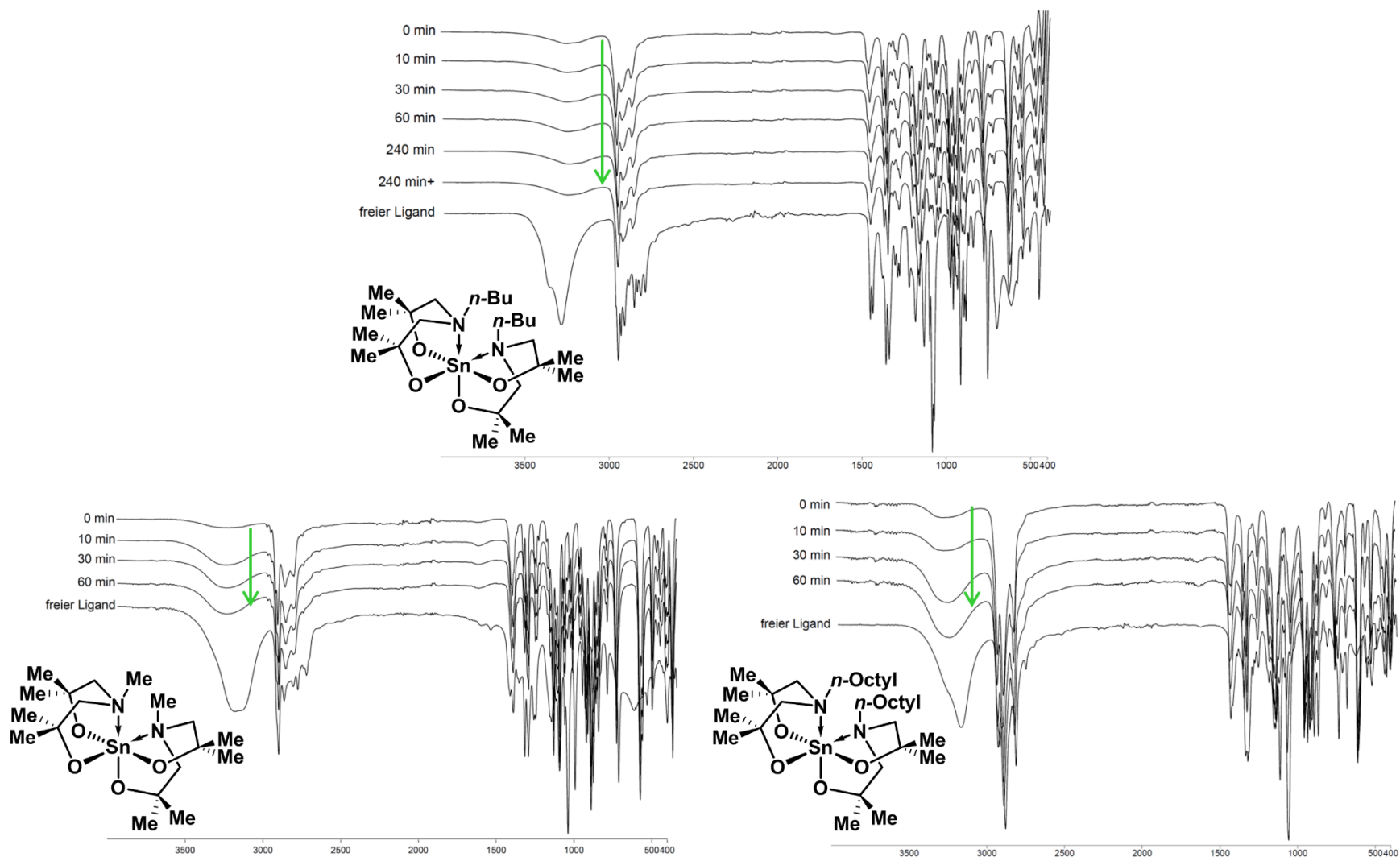


Abbildung 3: Zeitabhängige IR-Spektren der Verbindungen **17**(oben) **XXXII** (unten links) und **XXXV** (unten rechts) und der entsprechenden freien Aminodialkanole im Vergleich. Das jeweils unterste IR-Spektrum entspricht dem des freien Aminoalkohols. Die Wellenzahlen sind in cm⁻¹ angegeben.

Einkristalle der Verbindung **18**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus konzentrierter Toluollösung erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Abbildungsunterschrift aufgeführt.

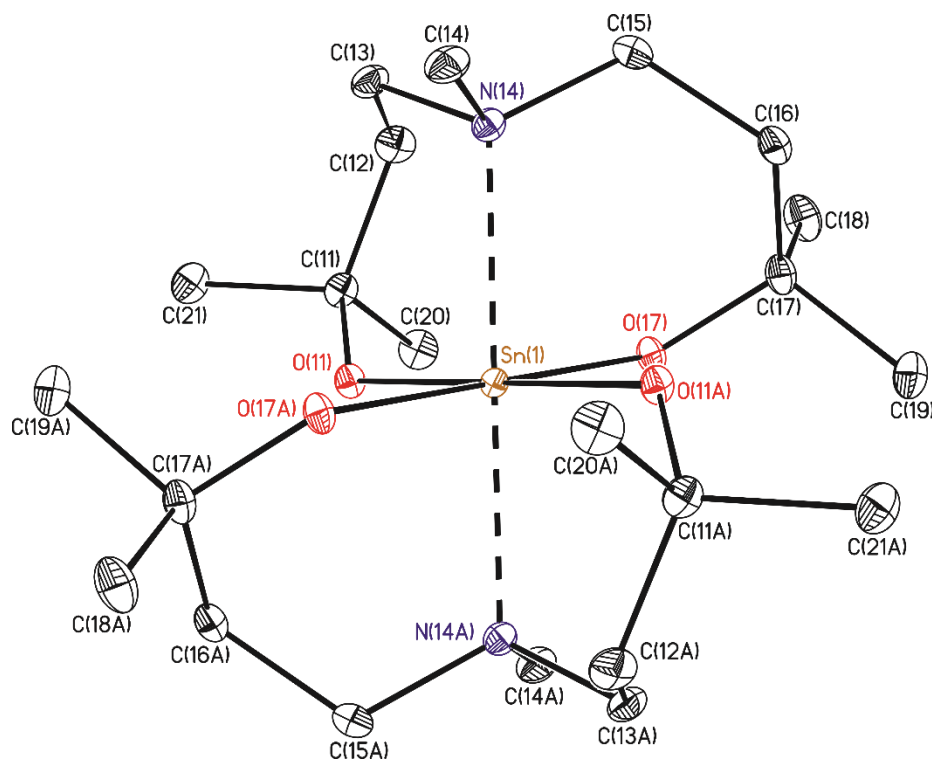


Abbildung 4: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **18**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(1)–O(11) 2.0141(13), Sn(1)–O(17) 2.0183(13), Sn(1)–N(14) 2.2821(17) und ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(11)(i)–Sn(1)–O(11) 180.00(4), O(17)–Sn(1)–O(17)(i) 180.0, N(14)(i)–Sn(1)–N(14) 180.0. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) -x+1,-y,-z+1.

Verbindung **18** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Das Zinnatom weist eine nahezu ideale oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Die entsprechenden *trans*-Winkel O–Sn–O und N–Sn–N ergeben sich durch ein Inversionszentrum am Zinnatom und betragen 180°. Nur die *cis*-Winkel weichen etwas von den idealen 90° ab. Auffällig ist, dass sich in dieser Verbindung die N-Atome in *trans*-Position zueinander befinden. Dies ist ein signifikanter Unterschied im Vergleich zu den Verbindungen **17** und **XXXII**, in denen sie *cis* zueinander stehen.^[5] Die Verbindungen **18** und **XXXII** unterscheiden sich in beiden Aminoalkohol-Seitenketten. In Verbindung **18** ist jede Seitenkette um eine CH₂-Einheit verlängert, wodurch sie mehr Freiheitsgrade besitzen. Da das der einzige Unterschied ist, wird davon ausgegangen, dass dies zur *trans*-Stellung der N-Atome führt. Eine

trans-Anordnung der Stickstoffatome wurde für spirozyklische Aminoalkoholderivate des Zinns bislang noch nicht berichtet.

In Verbindung **18** betragen die Sn–O-Abstände 2.0141(13) Å (Sn(1)–O(11)) und 2.0183(13) (Sn(1)–O(17)) Å, was vergleichbar mit denen in Verbindung **17** ist. Im Gegensatz dazu sind die N→Sn-Abstände (Sn(1)–N(14) 2.2821(17) Å) signifikant kürzer als in Verbindung **17** (2.379(4) und 2.340(4) Å) sowie in **XXXII** [5] (2.392(2) und 2.350(2) Å).

Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **18** (C_6D_6) weist eine Resonanz bei $\delta -603$ auf. Es ist eine deutliche Hochfeldverschiebung gegenüber **17** zu erkennen. Die Verbindung ist nicht stabil unter ESI-MS-Bedingungen (Acetonitril als mobile Phase), es wurde kein entsprechender Sn-haltiger Massencluster beobachtet.

Um den Effekt des Substituenten am Stickstoffatom auf die Koordinationsumgebung des Zinnatoms mit Fokus auf die *cis*- / *trans*-Stellung der Stickstoffatome zueinander zu untersuchen, wurde der publizierte Aminoalkohol *para*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ (**XXVIII**)^[7] mit einem aromatischen Substituenten am Stickstoffatom für die Synthese der spirozyklischen Verbindung **19** verwendet. Diese Verbindung zeigt eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran und Toluol. Einkristalle von **19**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus konzentrierter Toluollösung erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in der Bildunterschrift aufgelistet.

Verbindung **19** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es fällt auf, dass in dieser Verbindung die Stickstoffatome in *trans*-Position zueinander stehen, obwohl die Seitenketten der Aminoalkoholate in ihrer Länge vergleichbar mit denen in **XXXII** und **17** sind. Dieser strukturelle Unterschied kann mit Vorsicht durch den größeren sterischen Anspruch des *para*- FC_6H_4 -Substituenten am Stickstoffatom im Vergleich zu einem Methyl- oder einem *n*-Butyl-Substituenten wie in **XXXII** und **17** begründet werden. Das Zinnatom in **19** ist im Vergleich zu dem in **18** stärker verzerrt oktaedrisch umgeben, was anhand des *trans*-Winkels N(14)–Sn(1)–N(34) mit $165.65(16)^\circ$ deutlich wird.

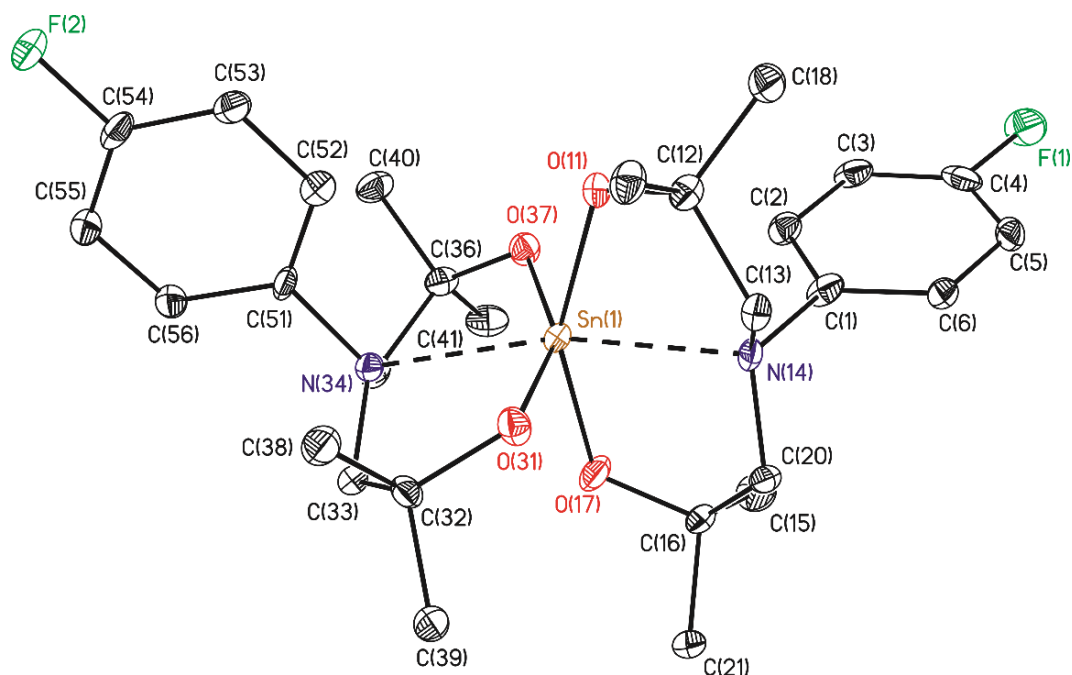


Abbildung 5: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **19**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(1)–O(11) 2.012(4), Sn(1)–O(17) 2.028(4), Sn(1)–O(31) 2.023(4), Sn(1)–O(37) 1.992(4), Sn(1)–N(14) 2.323(5), Sn(1)–N(34) 2.312(5). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(11)–Sn(1)–O(17) 153.63(17), O(31)–Sn(1)–O(37) 153.90(17), N(14)–Sn(1)–N(34) 165.65(16).

Die Sn–O-Abstände in Verbindung **19** variieren zwischen 1.992(4) (Sn(1)–O(37)) Å und 2.028(4) (Sn(1)–O(17)) Å, und sind vergleichbar mit denen der spirozyklischen Verbindung **XXXII** ^[5]. Die N→Sn-Abstände sind mit 2.323(5) Å (Sn(1)–N(14)) und 2.312(5) Å (Sn(1)–N(34)) ähnlich. Sie sind allerdings ein wenig länger als im *trans*-konfigurierten Spirozyklus **18** (2.2821(17) Å). Dies lässt sich durch einen –*M*- und –*I*-Effekt des *para*-FC₆H₄-Substituenten am Stickstoffatom erklären, wodurch das freie Elektronenpaar am Stickstoff weniger Elektronendichte zum Zinnatom doniert.

Die Verbindung **19** ist nicht stabil unter ESI-MS-Bedingungen (Acetonitril als mobile Phase), da kein entsprechender Massencluster beobachtet wurde. Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR Spektrum (C₆D₆) weist ein Signal bei δ –447 auf und im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum wird eine Resonanz bei δ –113.6 beobachtet, die beide der Verbindung **19** zugeordnet werden. Im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum ist eine Tieffeldverschiebung gegenüber dem freien Aminoalkohol *para*-FC₆H₄N(CH₂CMe₂OH)₂ (δ –126.6) zu beobachten. Dieser Effekt deutet (unter Vorbehalt) auf F⋯H–O-Wasserstoffbrücken im freien Alkohol hin.

Die Umsetzung eines Äquivalents Zinn(IV) *tert*-butoxid mit dem bekannten symmetrisch substituierten Aminoalkohol *para*-FC₆H₄N(CH₂CMe₂OH)₂ (**XXVIII**)^[7] führt zur Bildung der Verbindung **20** (*para*-FC₆H₄N(CH₂CMe₂O)₂Sn(O*t*-Bu)₂). Sie zeigt gute Löslichkeit in den gleichen organischen Lösungsmitteln wie **19**. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus der Rohprodukt-Reaktionslösung isoliert. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 6 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Abbildungsunterschrift aufgeführt.

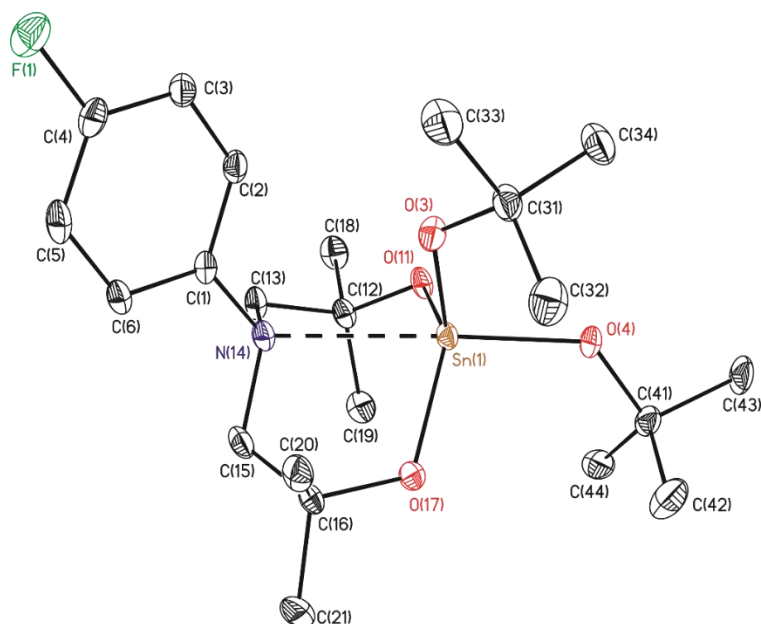


Abbildung 6: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **20**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(1)–O(3) 1.937(3), Sn(1)–O(4) 1.967(3), Sn(1)–O(11) 1.978(3), Sn(1)–O(17) 1.970(3), Sn(1)–N(14) 2.521(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(3)–Sn(1)–O(4) 100.29(12), O(3)–Sn(1)–O(11) 111.79(13), O(3)–Sn(1)–O(17) 119.00(13), O(4)–Sn(1)–O(11) 97.74(12), O(4)–Sn(1)–O(17) 102.37(12), O(11)–Sn(1)–O(17) 119.99(13), O(3)–Sn(1)–N(14) 87.08(11), O(4)–Sn(1)–N(14) 171.65(12), O(11)–Sn(1)–N(14) 75.69(11), O(17)–Sn(1)–N(14) 77.10(12).

Das Zinnatom in **20** ist durch ein Stickstoffatom und vier Sauerstoffatome fünffach koordiniert. Es weist eine verzerrt trigonal bipyramidale Koordinationsumgebung auf (Geometrische Güte $\Delta\Sigma(\vartheta) = 50^\circ$).^[25] Dabei besetzen N(14) und O(4) die axialen und O(1), O(2) und O(3) die äquatorialen Positionen. Das Zinnalkoxid **20** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *I2/a* mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Die Sn–O-Abstände variieren zwischen 1.937(3) (Sn(1)–O(3)) Å und 1.978(3) (Sn(1)–O(11)) Å. Somit ist der axiale Abstand vergleichbar mit den äquatorialen Abständen. Der N→Sn-Abstand beträgt 2.521(3) Å. Dieser ist signifikant länger als in der spirozyklischen Verbindung **19** (Sn(1)–N(14) 2.323(5) Å, Sn(1)–N(34)

2.312(5) Å). Da im Gegensatz zum Spirozyklus **19** ein *tert*-Butoxido-Sauerstoffatom (O(4)) *trans* zum Stickstoffatom (N(14)) angeordnet ist, kann der längere N→Sn-Abstand durch den starken ionogenen Charakter der Sn–O-Bindung in Kombination mit dem –M- und –I-Effekt des *para*-FC₆H₄-Substituenten am Stickstoffatom erklärt werden (*trans*-Einfluss). Der *trans*-Winkel O(4)–Sn(1)–N(14) beträgt 171.65(12)°.

Im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung **20** in C₆D₆ wird das Signal bei δ –402 **20** zugeschrieben und das bei δ –447 wird der spirozyklischen Verbindung **19** zugeordnet. Im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung werden zwei Resonanzen bei δ –113.6 (**19**) und δ –116.4 (**19**) beobachtet.

Aus der Reaktion von Sn(IV)*tert*-butoxid mit *para*-FC₆H₄N(CH₂CHMeOH)₂, **8**, beziehungsweise *para*-FC₆H₄N(CH₂CHMeOH)₂, **9**, wurden die entsprechenden Spirozyklen **21** und **22** erhalten. Die aus konzentrierter Toluollösung entstandenen Kristalle von **21** waren nicht für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet. Aufgrund der stereogenen Zentren in diesem Spirozyklus an den CH(CH₃)-Kohlenstoffatomen sind diesbezüglich nach 2ⁿ = Z, mit n = 4 (Zahl der stereogenen Zentren), insgesamt 32 Stereoisomere (Z) möglich.

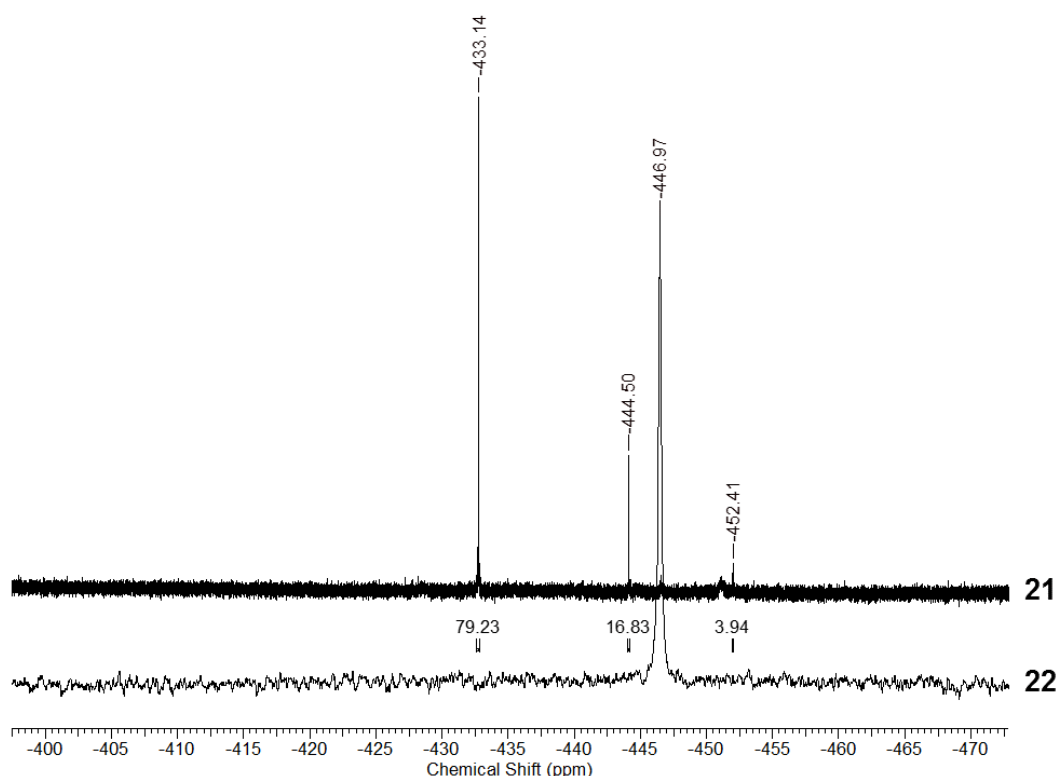


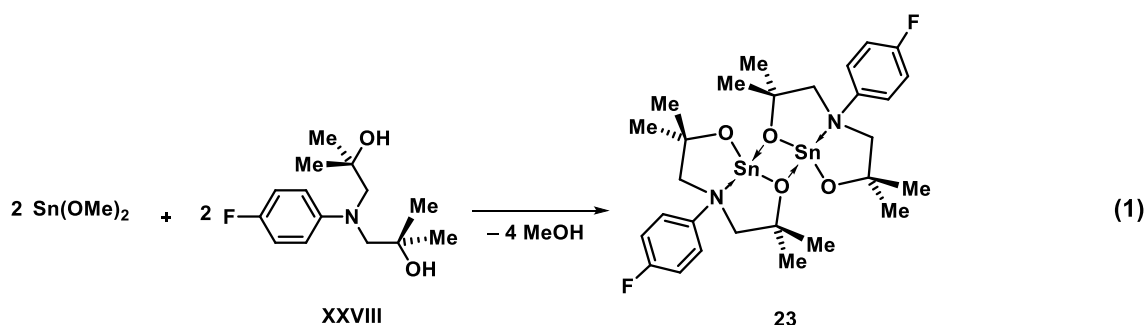
Abbildung 7: ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren der Spirozyklen **21** und **22**.

Ein ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum von **21** (C₆D₆) zeigt lediglich drei Resonanzen bei δ –433 (s, 78%), –445 (s, 17%) und δ –452 (4%) was auf drei Isomere in Lösung, die nicht Enantiomere

sind, hindeutet. Von Verbindung **22** wurden keine Einkristalle erhalten. Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (C_6D_6) zeigt ein Signal bei $\delta -447$ (vgl. Abbildung 7).

4.2.1.1 DAS STANNYLEN [*para*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2\text{Sn}]_2$ (**23**)

Die Umsetzung von *para*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ ^[7] mit Zinn(II)methoxid führte zur Bildung des Stannylens **23** (Gleichung 1).^[24] Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionsmischung zeigt zwei Signale, eins bei $\delta -226$ (80%) und eines bei $\delta -448$ (20%). Das erste wird dem Stannylem und das zweite einer entsprechend oxidierten spirozyklischen Verbindung (**19**) zugeordnet. Aus konzentrierter Toluollösung wird **23** einkristallin erhalten. Die Molekülstruktur wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Sie ist in Abbildung 8 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Abbildungsunterschrift aufgeführt.



Das Stannylem **23** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Durch intermolekulare Zinn-Sauerstoff-Koordinationen unter Bildung von planaren Sn_2O_2 -Vierringen entstehen im Festkörper dimere Strukturen. Das bekannte Stannylem $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}$ ist im Festkörper ebenfalls dimer,^[5] wohingegen das sterisch weniger anspruchsvolle Stannylem $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}$ polymere Strukturen ausbildet.^[7] Die Ausbildung des Dimers von **23** kann prinzipiell über zwei Arten erfolgen, wie es in Abbildung 9 (rechts) anhand der Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (blaue Pfeile) verdeutlicht wird. Anhand der im Festkörper gefundenen Bindungslängen wird vom oberen Fall ausgegangen.

Wenn die Verbindung als Dimer, wie in der Molekülstruktur, vorliegt sind die Stickstoffatome stereogene Zentren.

Der *intramolekulare* $\text{Sn}(1)\text{--O}(11)$ -Abstand in **23** beträgt $2.1374(15)$ Å und ist damit kürzer als der *intermolekulare* $\text{Sn}(1)\text{--O}(11\text{A})$ -Abstand mit $2.2258(14)$ Å. Außerhalb des Vierringes ist der $\text{Sn}\text{--O}$ -Abstand mit $2.0302(16)$ Å ($\text{Sn}(1)\text{--O}(17)$) am kürzesten. Der $\text{Sn}(1)\text{--N}(14)$ -Abstand beträgt $2.6363(17)$ Å und liegt damit zwischen den entsprechenden Abständen in den Verbindungen $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}$ ($2.818(3)$ Å)^[7] und $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}$ ($2.447(10)$ Å).^[5] Dies kann auf den $-I$ -Effekt des elektronenziehenden Fluoratoms zurückgeführt werden.

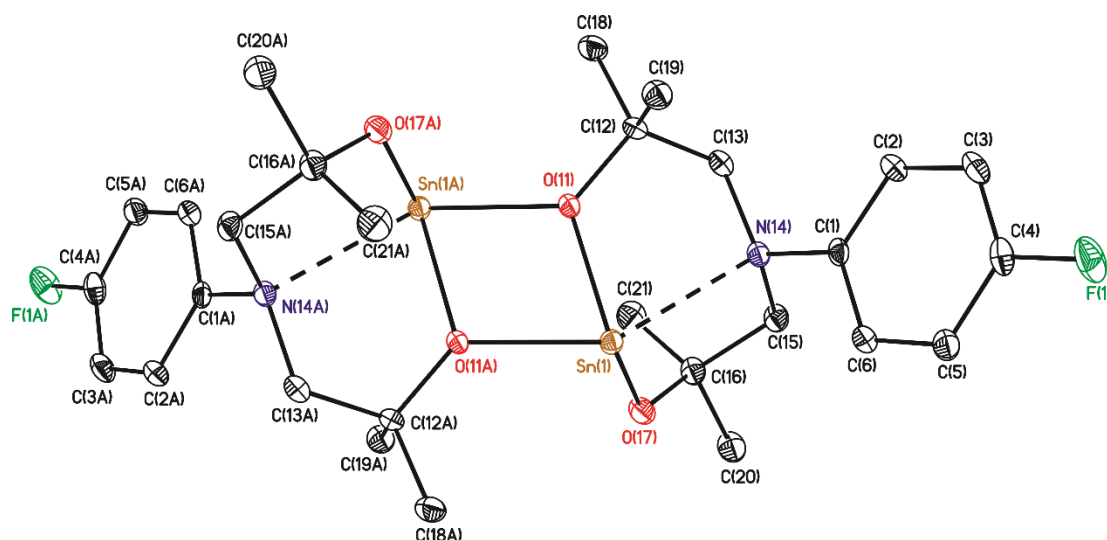


Abbildung 8: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **23**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(1)–O(11) 2.1374(15), Sn(1)–O(11)(i) 2.2258(14), Sn(1)–O(17) 2.0302(16), Sn(1)–N(14) 2.6363(17). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(11)–Sn(1)–O(11)(i) 69.37(6), O(11)–Sn(17)–O(11) 101.88(7), O(11)(i)–Sn(1)–O(17) 90.19(6), O(11)–Sn(1)–N(14) 70.21(5), O(11)(i)–Sn(1)–N(14) 132.12(5), O(17)–Sn(1)–N(14) 74.13(6). Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i): -x+1,-y+1,-z+1.

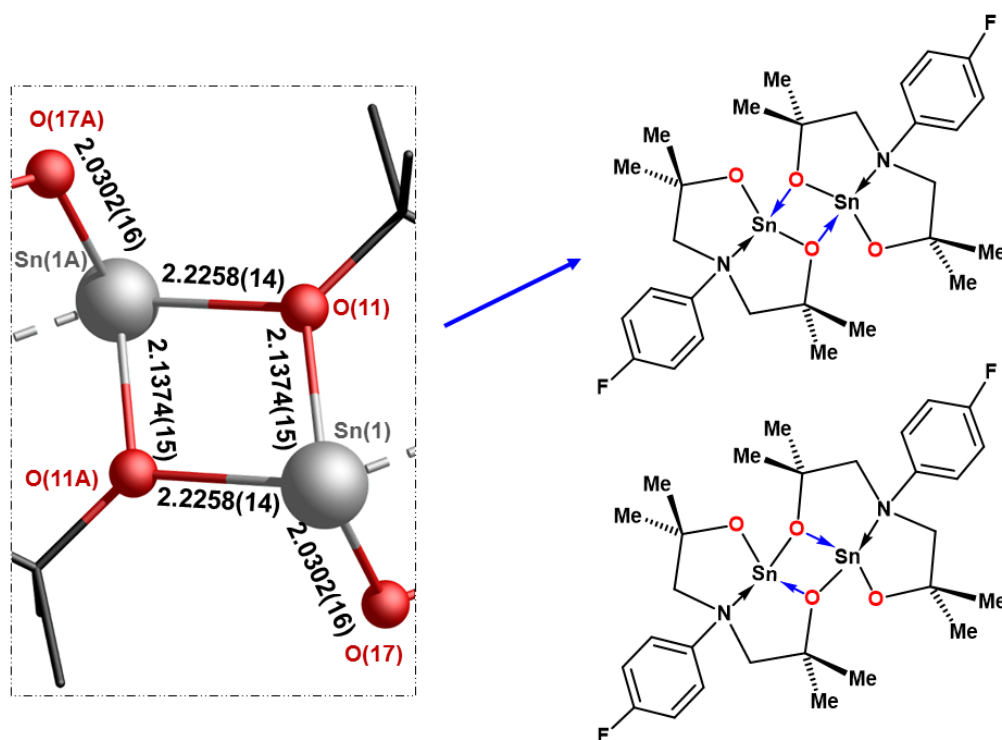


Abbildung 9: Links: Ausschnitt aus der Molekülstruktur **23**, rechts: mögliche Interpretation der dimeren Strukturen.

Es stellt sich die Frage, ob das Stannylene auch in Lösung dimer vorliegt. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in C_6D_6 weist ein Signal bei $\delta -224$ ($\nu_{1/2} = 170$ Hz) auf und das in CD_2Cl_2 eine Resonanz bei $\delta -227$. Der Verschiebungsbereich ist vergleichbar mit folgenden bekannten Stannylenen $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}]_2$ ($\delta -235$, CD_2Cl_2), $[\textit{n}$ -OctylN(CH₂CMe₂O)₂Sn]₂ ($\delta -232$, CD_2Cl_2), $[\textit{n}$ -ButylN(CH₂CMe₂O)₂Sn]₂ ($\delta -229$, CD_2Cl_2).^[4,5] Diese weisen $J(^{117}\text{Sn}-\text{O}-^{119}\text{Sn})$ -Satelliten zwischen 135 und 145 Hz auf. Im Gegensatz zu den genannten Stannylenen sind in dem $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **23** keine derartigen Satelliten zu beobachten. Teilweise sind entsprechende Satelliten in Sn_2O_2 -Vierringen nicht aufgelöst.^[26] Dies kann an den Winkeln in den Sn_2O_2 -Vierringen begründet liegen oder darin, dass die Satelliten vom Signal überdeckt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **23** zeigt zwei Signale ($\delta 1.55$ und 1.29), die den $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen zugeordnet werden. Die beiden Resonanzen bei $\delta 3.05$ ($J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.7$ Hz) und $\delta 2.86$ ($J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.7$ Hz) entsprechen den NCH_2 -Protonen. Aufgrund der Ausrichtung des *para*- FC_6H_4 -Substituenten sind die NCH_2 -Protonen chemisch und magnetisch nicht äquivalent. Da jeweils nur zwei statt vier Signale bei Raumtemperatur beobachtet werden, ist davon auszugehen, dass ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht in Lösung vorliegt.^[5] Die $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ -Koordination ist dabei kinetisch inert. In Analogie zu bekannten Stannylenen^[5] ist davon auszugehen, dass **23** bei tiefer Temperatur ebenfalls dimer vorliegt. Im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums sind zwei Multiples zu beobachten ($\delta 6.72-6.77$ und $7.87-7.91$). Ein $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta -118$. Verbindung **23** ist nicht stabil unter ESI-MS-Bedingungen.

4.2.1.2 DFT-RECHNUNGEN ZU DEN CIS- UND TRANS-ISOMEREN VON **XXXII** UND **18**

Interessanterweise führt der Unterschied von einer CH_2 -Einheit in jeder Aminoalkohol-Seitenkette zu einem *cis*- (im Falle von **XXXII** und **17**) oder einem *trans*-Isomer (im Falle von **18**) bezüglich der Anordnung der Stickstoffatome am Zentralatom im Festkörper (Abbildung 10).

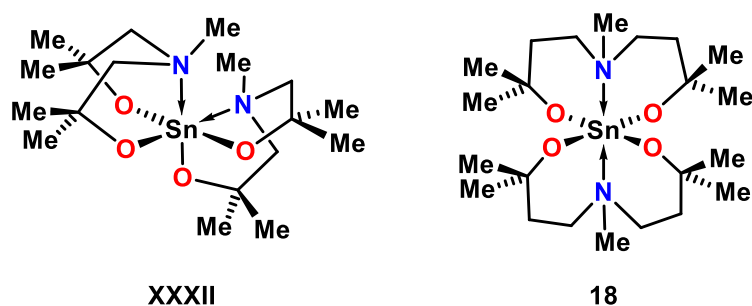


Abbildung 10: Spirozyklen **XXXII** und **18**.

Um einen Einblick in die Energieunterschiede der *cis*- und der entsprechenden *trans*-Isomere zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen zu den Isomeren von **XXXII** und **18** durchgeführt. Die Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian09^[32,33] durchgeführt und das Hybridfunktional B3LYP^[29–31], das reine Funktional BP86^[29,32] sowie das dispersive Funktional wB97xD^[33] verwendet. Als Basissatz wurde def2-TZVP^[34,35] genutzt, welcher ein Pseudopotenzial für die kernnahen Elektronen des Zinnatoms beinhaltet (ECP 28). Es wurden jeweils zuerst Geometrieoptimierungen und anschließend Frequenzanalysen durchgeführt. Für die Geometrieoptimierungen wurden die Molekülstrukturen von **XXXII** (*cis*) und **18** (*trans*) verwendet und auch die Geometrien der entsprechenden *trans*- (für **XXXII**) und *cis*- (für **18**) Isomere wurden berechnet. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind im Vergleich zu denen der Molekülstrukturen in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst. Für beide Strukturen **XXXII** (*cis*) und **18** (*trans*) stimmen die Bindungslängen und -winkel aus den mit dem wB97xD-Funktional berechneten Strukturen am besten mit den Molekülstrukturen im Festkörper überein.

Die relativen nullpunktskorrigierten Energien sind in Abbildung 11 dargestellt. Dabei wird die relative Energie der *nur berechneten* Strukturen mit den berechneten Isomeren, die im Festkörper gefunden wurden, verglichen. Die berechneten relativen Energien von **XXXII** (*trans*) im Vergleich zu **XXXII** (*cis*) betragen 39 kJ/mol (mit B3LYP), 34 kJ/mol (mit BP86) sowie 36 kJ/mol (mit wB97xD) und liegen somit signifikant auf höherem Energielevel als das jeweilige *cis*-Isomer. Dies weist darauf hin, dass die Existenz des *trans*-Isomers für **XXXII** nicht bevorzugt ist. Für die berechneten *cis*- und *trans*-Isomere der Verbindungen **18** ist dies nicht der Fall, da die relativen Energieunterscheide deutlich geringer sind. Die relativen Energielevel von **18** (*cis*) liegen im Vergleich zu **18** (*trans*) bei 2 kJ/mol (mit B3LYP), 9 kJ/mol (mit BP86) sowie 15 kJ/mol (mit wB97xD).

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Molekülstruktur **XXXII** (*cis*) im Festkörper^[5] und der berechneten *cis*- und *trans*-Isomere.

Molekülstruktur	XXXII	Berechnete Strukturen XXXII <i>cis</i>			Berechnete Strukturen XXXII <i>trans</i>		
		B3LYP	BP86	wB97xD	B3LYP	BP86	wB97xD
Sn(1)–O(11)	1.994(2)	2.0040	2.0272	1.9867	2.0512	2.0826	2.0363
Sn(1)–O(17)	1.992(2)	2.0254	2.0547	2.0078	2.0512	2.0761	2.0363
Sn(1)–O(21)	1.982(2)	2.0040	2.0272	1.9867	2.0383	2.0607	2.0251
Sn(1)–O(27)	1.996(2)	2.0254	2.0547	2.0078	2.0383	2.0612	2.0251
Sn(1)–N(14)	2.392(2)	2.4322	2.4229	2.3730	2.2463	2.3620	2.2391
Sn(1)–N(24)	2.350(2)	2.4321	2.4229	2.3730	2.3340	2.3492	2.2394
O(17)–Sn(1)–N(24)	161.81(9)	163.31	162.85	166.44	160.46	159.58	179.96
O(21)–Sn(1)–N(14)	163.85(8)	163.31	162.84	166.44	160.50	159.48	179.96
N(14)–Sn(1)–N(24)	119.41(9)	120.99	121.33	116.98	162.91	162.28	179.95

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Molekülstruktur **18** (*trans*) im Festkörper^[5] und der berechneten *cis*- und *trans*-Isomere.

Molekülstruktur 18		Berechnete Strukturen 18 trans			Berechnete Strukturen 18 cis		
		B3LYP	BP86	wB97xD	B3LYP	BP86	wB97xD
Sn(1)–O(11)	2.0141(13)	2.0366	2.0620	2.0130	1.0084	2.0265	1.9781
Sn(1)–O(11)(i)	2.0141(13)	2.0366	2.0620	2.0130	2.0100	2.0434	1.9872
Sn(1)–O(17)	2.0183(13)	2.0401	2.0656	2.0172	2.0068	2.0392	1.9812
Sn(1)–O(17)(i)	2.0183(13)	2.0401	2.0656	2.0172	2.0033	2.0335	1.9848
Sn(1)–N(14)(i)	2.2821(17)	2.3679	2.3848	2.3212	2.6731	2.6277	2.5978
Sn(1)–N(14)	2.2821(17)	2.3679	2.3848	2.3212	2.5809	2.5535	2.5025
O(11)(i)–Sn(1)–O(11)	180.00(4)	180	180	180	171.53	170.36	171.76
O(17)–Sn(1)–O(17)(i)	180	180	180	180	170.09	168.43	170.41
N(14)(i)–Sn(1)–N(14)	180	180	180	180	108.66	108.92	107.60

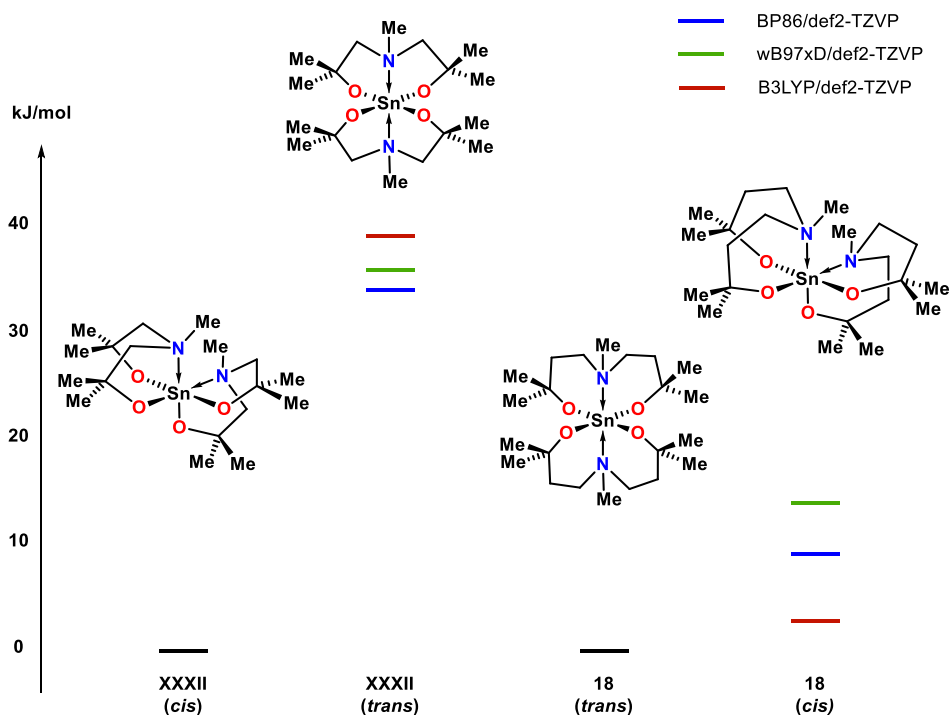


Abbildung 11: Visualisierte relative nullpunktskorrigierte Energien der berechneten *cis*- und *trans*-Isomere der Verbindungen **XXXII** und **18**. Die relativen Energielevel von **XXXII** (*trans*) betragen im Vergleich zu **XXXII** (*cis*): 39 kJ/mol (mit B3LYP), 34 kJ/mol (mit BP86) und 36 kJ/mol (mit wB97xD). Die relativen Energien von **18** (*cis*) gegenüber **18** (*trans*) betragen: 2 kJ/mol (mit B3LYP), 9 kJ/mol (mit BP86) und 15 kJ/mol (mit wB97xD).

4.2.1.3 DFT-RECHNUNGEN ZU DEN CIS- UND TRANS-ISOMEREN VON **19** UND EINEM PENTAKOORDINIERTEN ISOMER **19_{penta}**

Um einen Einblick in die Energiedifferenzen der *cis*- und entsprechenden *trans*-Isomere von Verbindung **19** zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen mit den in Kapitel 4.2.1.2 beschriebenen Methoden durchgeführt. Des Weiteren wurden die Geometrie einer pentakoordinierten Spezies (**19_{penta}**, Abbildung 12) berechnet um herauszufinden, ob das Vorliegen dieser Spezies energetisch wahrscheinlich ist und somit einen Hinweis zu bekommen, ob die N→Sn-Koordination einen dynamischen Charakter aufweist. Denn in der Literatur wird ein dynamischer Charakter der N→Sn-Koordination in Stannabizyklooktanen der Form RN(CH₂CR'₂O)₂SnR₂" (R = H, Alkyl; R' = H, Me; R" = Alkyl, Halogen, Alkoxid) und eine konformative^[5] Änderung am Stickstoffatom diskutiert.^[41] In der Spezies **19_{penta}** koordiniert nur ein Stickstoffatom das Zinnzentrum und das zweite koordiniert nicht. Analog zu vorherigen Berechnungen basiert die Geometrieoptimierung von **19** (*trans*) auf der Molekülstruktur, wie sie im Festkörper gefunden wurde. Ausgewählte berechnete Bindungsabstände und –winkel der Spezies **19** (*trans*), **19** (*cis*) und **19_{penta}** sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Die resultierenden Energien sind in Abbildung 13 graphisch dargestellt.

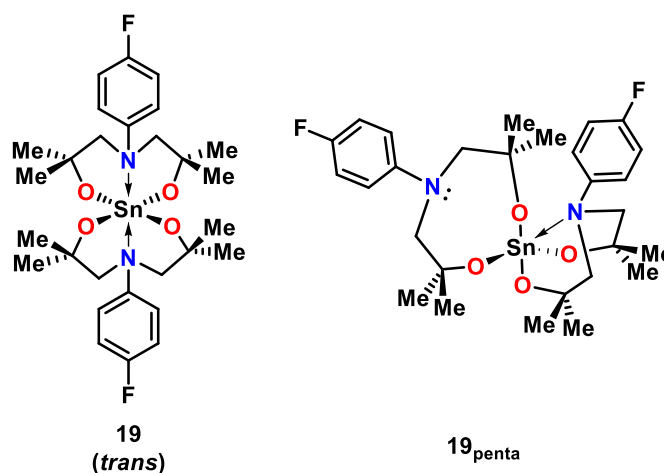


Abbildung 12: Spirozyklus **19** und die pentakoordinierte Spezies **19_{penta}**.

Der gefundene N(14)–Sn(1)–N(34)-Winkel in der Festkörperstruktur von **19** beträgt 165.65(16)°. In den DFT-Rechnungen korrelieren die berechneten Winkel gut mit dem experimentellen Wert. Die Werte variieren zwischen 164.82 und 168.26° (Tabelle 3). Für das berechnete hypothetische *cis*-Isomer liegt der berechnete N–Sn–N-Winkel zwischen 128.75 und 131.56° (Tabelle 4). Dieser Winkel ist größer als er beispielsweise in der Festkörperstruktur von **XXXII** gefunden (119.41(9)°) und für **18** berechnet (108.66° (B3LYP)) wurde. Dies lässt sich durch die sterische Hinderung des *para*-FC₆H₄-Substituenten am Stickstoffatom, verglichen mit einer Methylgruppe am Stickstoffatom, erklären. Die Sn–N-

Abstände in den berechneten *cis*-Isomeren (zwischen 2.76 und 2.87 Å) sind deutlich länger als in den entsprechenden berechneten *trans*-Isomeren (zwischen 2.35 und 2.42 Å), was ebenfalls auf die Sterik des Aminoalkoholats zurückzuführen ist. Aufgrund des großen Sn–N-Abstands in diesen Isomeren kann von einer schwächeren N→Sn-Koordination ausgegangen werden.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Molekülstruktur **19** und der berechneten Strukturen der *trans*-Isomere von Verbindung **19**.

	Molekülstruktur 19	19 (<i>trans</i>)	19 (<i>trans</i>)	19 (<i>trans</i>)
		B3LYP	BP86	wB97xD
Sn–O	2.012(4)	2.0173	2.0420	2.0006
	2.028(4)	2.0362	2.0624	2.0211
	2.023(4)	2.0398	2.0674	2.0211
	1.992(4)	2.0174	2.0414	2.0006
Sn–N	2.323(5)	2.4182	2.4094	2.3475
	2.312(5)	2.4034	2.3955	2.3474
O–Sn–O o. O–Sn–N	153.63(17)	153.06	153.82	153.12
	153.90(17)	152.17	152.65	153.32
N–Sn–N	165.65(16)	168.26	167.04	164.82

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der berechneten Strukturen der prinzipiell möglichen *cis*-, und *penta*-Isomere von Verbindung **19**.

	19 (<i>cis</i>)	19 (<i>cis</i>)	19 (<i>cis</i>)	19 _{penta}	19 _{penta}	19 _{penta}
	B3LYP	BP86	wB97xD	B3LYP	BP86	wB97xD
Sn–O	1.9879	2.0228	1.9675	1.9921	2.0068	1.9541
	1.9846	2.0158	1.9674	1.9774	2.0223	1.9736
	1.9846	2.0158	1.9659	1.9693	2.0049	1.9579
	1.9879	2.0228	1.9660	1.9786	1.9996	1.9491
Sn–N	2.8683	2.8055	2.7621	2.6501	2.6246	2.5701
	2.8693	2.8054	2.7605	4.1595	4.1600	4.0936
O–Sn–O o. O–Sn–N	155.91	154.75	157.40	165.71	164.88	168.48
	155.94	154.75	157.34	130.54	130.34	134.26
N–Sn–N	131.55	131.56	128.75	146.61	146.63	142.27

Die Energiedifferenzen der *cis*-Isomere **19** (*cis*) verglichen mit den *trans*-Isomeren **19** (*trans*) sind sehr gering (1 kJ/mol (mit B3LYP), 3 kJ/mol (mit BP86) und 6 kJ/mol (mit wB97xD)). Daher kann davon ausgegangen werden, dass beide Isomere im Laufe der Reaktion gebildet werden. Die niedrigen Energiedifferenzen zwischen den *cis*- und den *trans*-Isomeren sind vergleichbar mit denen der DFT-Rechnungen für Verbindung **18** (2 kJ/mol (mit B3LYP), 9 kJ/mol (mit BP86))

und 15 kJ/mol (mit wB97xD)). Allerdings ist aufgrund der geringeren Sn–N-Abstände in den *trans*-Isomeren von einer stärkeren Donor-Akzeptor-Wechselwirkung und somit stärkeren *N*-Donorstabilisierung auszugehen.

Die relativen Energieunterschiede der pentakoordinierten Spezies verglichen mit den *trans*-Isomeren **19** (*trans*) sind signifikant höher (38 kJ/mol (mit B3LYP), 40 kJ/mol (mit BP86) und 67 kJ/mol (mit wB97xD)), was offensichtlich der Grund dafür ist, dass bislang keine solche pentakoordinierte Spezies im Festkörper beschrieben wurde. Bei spirozyklischen Aminoalkoholaten des Zinns spielt der Chelateffekt eine entscheidende Rolle, dabei wird die Zähigkeit des Aminoalkohols durch die *N*-Donorstabilisierung erhöht. Da dies für ein Aminoalkoholat in der pentakoordinierten Spezies nicht der Fall ist, lässt sich somit die vergleichsweise hohe energetische Lage dieser postulierten Spezies erklären.

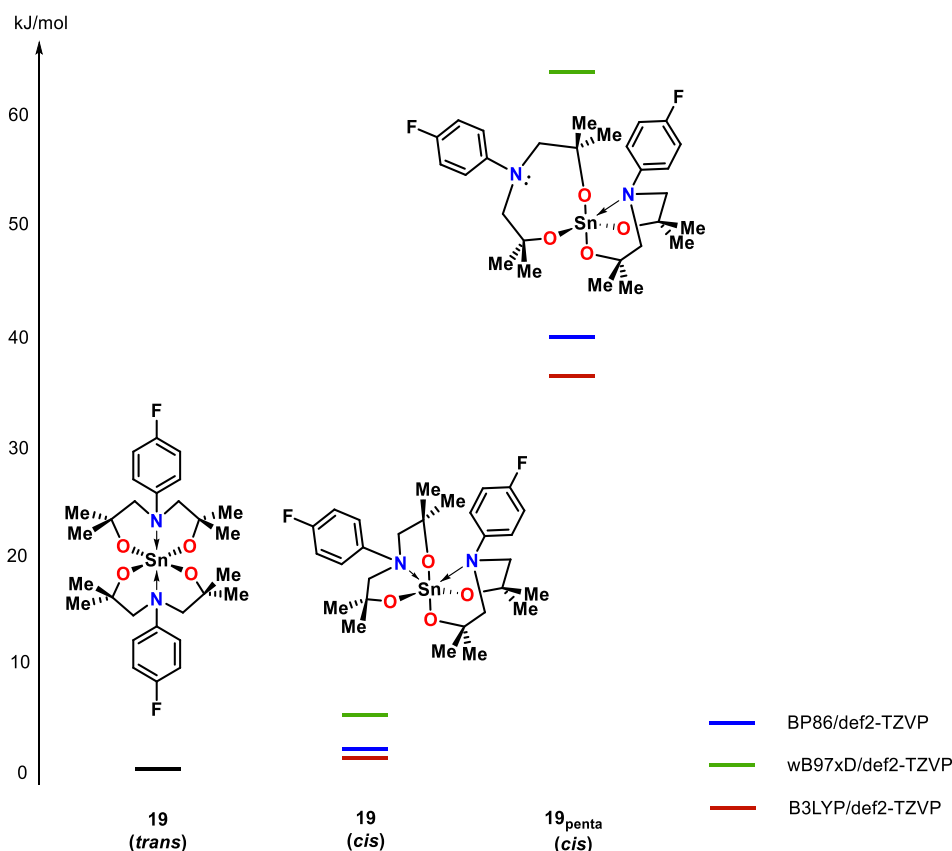
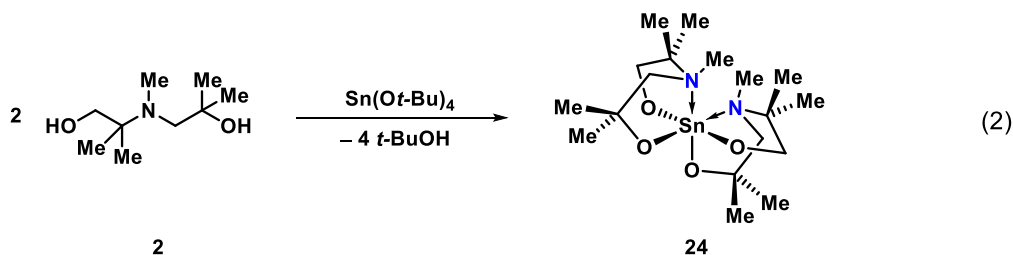


Abbildung 13: Graphisch dargestellte nullpunktskorrigierte Energien der berechneten Strukturen der *cis*- und *trans*-Isomere von Verbindung **19**, sowie der pentakoordinierten Spezies **19**_{penta}(*cis*). Die relativen Energielevel von **19** (*cis*) verglichen mit **19** (*trans*) liegen bei: 1 kJ/mol (mit B3LYP), 3 kJ/mol (mit BP86) und 6 kJ/mol (mit wB97xD). Die relativen Energien von **19**_{penta} (*cis*) im Vergleich zu **19** (*trans*) betragen: 38 kJ/mol (mit B3LYP), 40 kJ/mol (mit BP86) und 67 kJ/mol (mit wB97xD).

4.2.2 SPIROZYKLISCHE VERBINDUNGEN MIT UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTEN AMINODIALKANOLATEN

Um herauszufinden, ob in spirozyklischen Verbindungen die Position der Methylsubstituenten an den Aminoalkohol-Seitenketten einen Einfluss auf eine *cis*- oder *trans*-Position der Stickstoffatome zueinander hat, wurde der Aminoalkohol **2** eingesetzt. Der Spirozyklus **24** wird aus Reaktion von Zinn(IV) *tert*-butoxid mit **2** als farbloser Feststoff erhalten Gleichung 2.



Einkristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus konzentrierter Toluollösung erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 14 dargestellt und ausgewählte interatomare Bindungslängen und –winkel sind in der Abbildungsunterschrift aufgelistet. Verbindung **24** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der Molekülstruktur sind die Stickstoffatome *cis* zueinander angeordnet.

Der N(16)–Sn(11)–N(36)-Winkel beträgt 121.37(9)°. Dieser ist etwas größer als in Verbindungen **XXXII** (119.41(9)°) (Tabelle 5). Das Zinnatom in **24** ist verzerrt oktaedrisch umgeben, da die *intramolekularen trans*-Winkel deutlich von 180° abweichen (O(11)–Sn(11)–N(36) 161.75(9)°, O(31)–Sn(11)–N(16) 159.15(9)°).

Tabelle 5: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] der Molekülstrukturen **XXXII** und **24** im Vergleich.

Molekülstruktur	XXXII	Molekülstruktur	24
Sn(1)–O(11)	1.994(2)	Sn(11)–O(11)	1.996(2)
Sn(1)–O(17)	1.992(2)	Sn(11)–O(22)	2.004(2)
Sn(1)–O(21)	1.982(2)	Sn(11)–O(31)	1.989(2)
Sn(1)–O(27)	1.996(2)	Sn(11)–O(42)	2.000(2)
Sn(1)–N(14)	2.392(2)	Sn(11)–N(16)	2.544(3)
Sn(1)–N(24)	2.350(2)	Sn(11)–N(36)	2.462(3)
O(17)–Sn(1)–N(24)	161.81(9)	O(11)–Sn(11)–N(36)	161.75(9)
O(21)–Sn(1)–N(14)	163.85(8)	O(31)–Sn(11)–N(16)	159.15(9)
N(14)–Sn(1)–N(24)	119.41(9)	N(16)–Sn(11)–N(36)	121.73(9)

Die Sn–O-Abstände sind sehr ähnlich zu denen in Verbindung **XXXII**, sie liegen zwischen 1.989(2) Å (Sn(11)–O(31)) und 2.004(2) Å (Sn(11)–O(22)). Die N→Sn-Abstände in **24** betragen 2.544(3) (Sn(11)–N(16)) Å und 2.462(3) (Sn(11)–N(36)) Å. Sie sind somit deutlich länger als in Verbindung **XXXII** (2.392(2) Å und 2.350(2) Å). Die Stickstoffatome in **24** sind durch die Koordination des freien Elektronenpaars am Zinnatom stereogene Zentren, in der Molekülstruktur sind beide Stickstoffatome (*R*)-konfiguriert. Durch die größeren Sn–N-Abstände und den größeren N–Sn–N-Winkel von **24** als in **XXXII** kann die Molekülstruktur von **24** als „Realstruktur“ auf dem Weg von *cis*- zu *trans*-Isomeren angesehen werden.

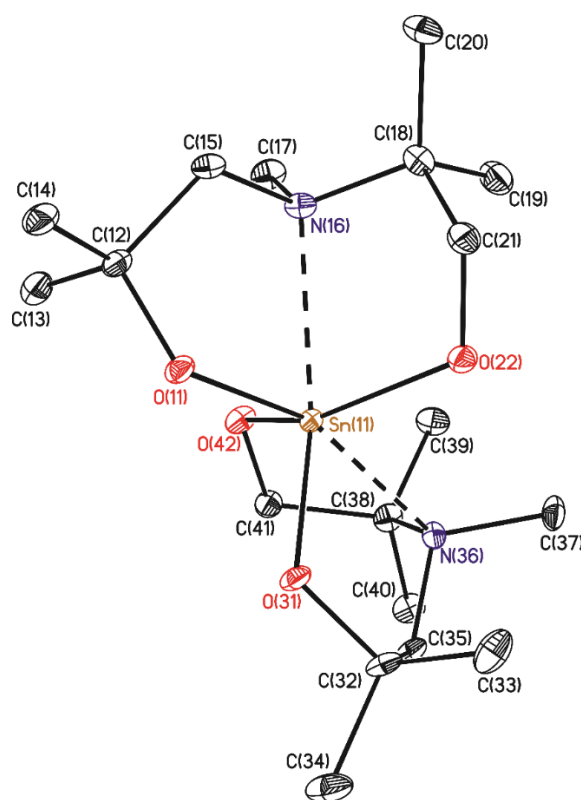


Abbildung 14: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **24**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(11)–O(11) 1.996(2), Sn(11)–O(22) 2.004(2), Sn(11)–O(31) 1.989(2), Sn(11)–O(42) 2.000(2), Sn(11)–N(16) 2.544(3), Sn(11)–N(36) 2.462(3). Ausgewählte interatomare Winkel [°]: O(31)–Sn(11)–N(16) 159.15(9), O(11)–Sn(11)–N(36) 161.75(9), N(16)–Sn(11)–N(36) 121.73(9).

Im ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) wird ein Massencluster hoher Intensität bei $m/z = 467.2$ gefunden, der der protonierten Verbindung entspricht. Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (C_6D_6) der Reaktionsmischung sind insgesamt fünf Signale bei $\delta -398$ (36%), -437 (23%), -443 (35%) and -460 (3%) und -500 (3%) zu erkennen. Die Resonanz bei $\delta -398$ wird dem Nebenprodukt $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Sn}(\text{O}t\text{-Bu})_2$ zugeordnet. Dies wurde durch

eine 1:1-Umsetzung von Zinn(VI)tert-butoxid mit **2** als NMR-Experiment bestätigt. Aufgrund der beiden unterschiedlichen Aminoalkohol-Seitenketten in **24** sind insgesamt drei *cis*- und zwei *trans*-Isomere, die keine Enantiomere sind, möglich (siehe Abbildung 15). Bei der Unterscheidung der Isomere liegt das Hauptaugenmerk auf den *trans* zu einander stehenden Atome und Seitenketten.

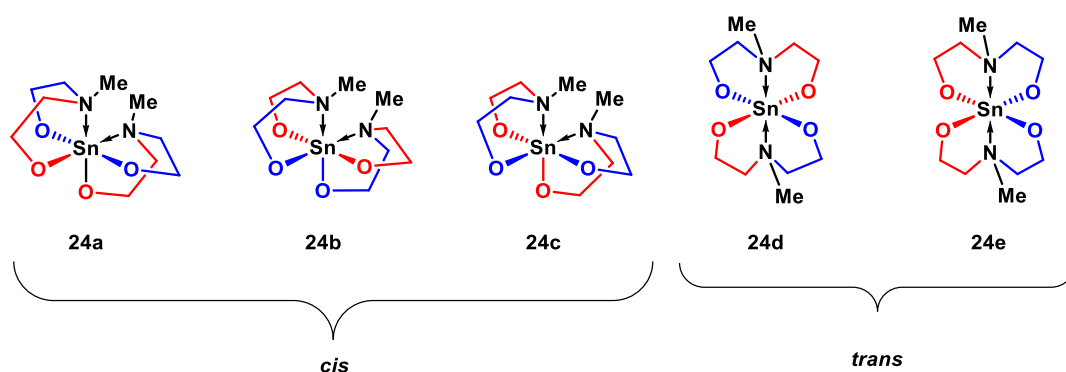


Abbildung 15: Drei mögliche *cis*-Isomere **24a**, **24b** und **24c** (links) sowie zwei mögliche *trans*-Isomere **24d** und **24e** (rechts). Die rote Seitenkette steht für NCH₂CMe₂O und die blaue für NCMe₂CH₂O.

Im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum einer Lösung des kristallinen Materials in C₆D₆ sind nur zwei Resonanzen bei δ –437 (40%) und –443 (60%) zu erkennen. Es wurde ein Pulver-Diffraktogramm des kristallinen Materials von **24** aufgenommen, um die so erhaltenen Daten mit denen aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse mittels PAWLEY-Fit^[42] zu vergleichen. Anhand des Fits (s. Anhang Abbildung 34) hat sich gezeigt, dass neben der Zelle aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse keine weitere für das kristalline Material der Verbindung **24** mittels Pulver-Diffraktometrie gefunden wurde. Daraus wird gefolgert, dass nur ein Isomer (**24a**) kristallisiert ist. Aufgrund der zwei Resonanzen im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR Spektrum (C₆D₆) wird davon ausgegangen, dass eine Isomerisierung in Lösung stattfindet. Denkbar wäre (i) ein Mechanismus über eine N–Sn-Dissoziation eines Stickstoffatoms und anschließender BERRY-Pseudo-Rotation.^[43] (ii) Prinzipiell möglich ist auch eine Protonierung und anschließende Deprotonierung eines Sauerstoffatoms und das damit einhergehende Brechen von Sn–O-Bindungen. Dies ist unter inerten Bedingungen eher unwahrscheinlich. (iii) Eine dritte Möglichkeit ist ein RAY-DUTT-twist- oder BAILAR-twist-ähnlicher Mechanismus.^[44]

Es wurden ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren des kristallinen Materials von **24** in trockenem CDCl₃, CD₂Cl₂, CD₃CN und Aceton-d₆ sowie Tetrachlorethan-d₂ aufgenommen (Abbildung 16). Die Spektren, die mit CDCl₃ und Aceton-d₆ als Lösungsmittel aufgenommen wurden, zeigen jeweils nur eine Resonanz (δ –445 (CDCl₃) und δ –445 (Aceton-d₆)). In den Spektren mit CD₂Cl₂ und CH₃CN sind jeweils ein breites Signal (δ –438 (br. v_{1/2} = 150 Hz), 38% sowie δ –438

(br. $\nu_{1/2} = 134$ Hz, 45%) und ein scharfes ($\delta -443$, 62% sowie $\delta -443$, 55%) zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind im Spektrum, bei dem Tetrachlorethan- d_2 als Lösungsmittel verwendet wurde, drei Resonanzen zu beobachten. Das Hauptsignal liegt bei $\delta -446$ (70%) und zwei weitere Signale bei -443 (18%) und -454 (12%). Anhand der verschiedenen Spektren wird davon ausgegangen, dass die oben beschriebenen Isomere abhängig von den unterschiedlichen Donor-Stärken und Dipolmomenten der verschiedenen Lösungsmittel unterschiedlich populiert sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine mechanistischen Studien zu diesen Beobachtungen durchgeführt.

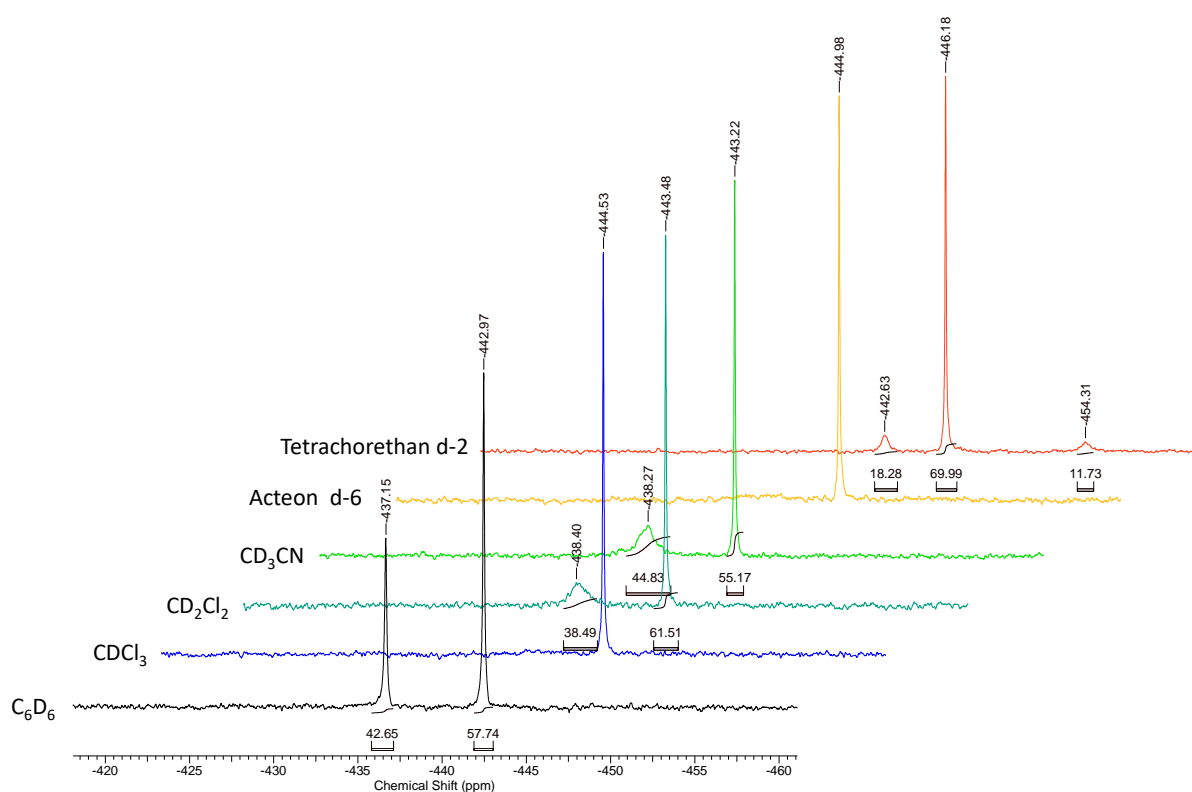
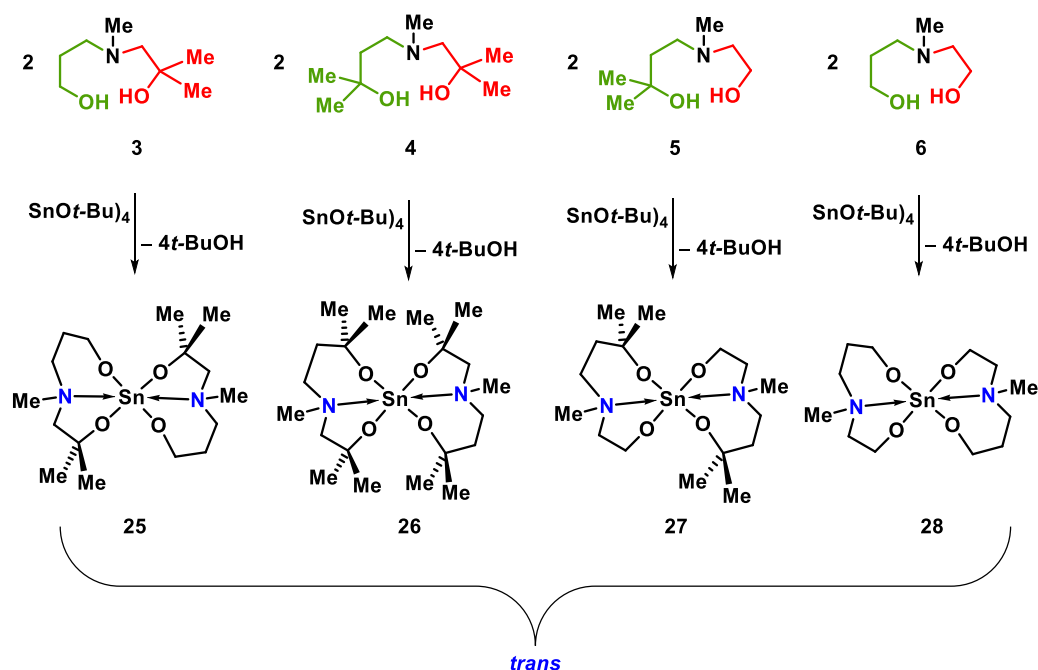


Abbildung 16: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Verbindung **24** in sechs verschiedenen Lösungsmitteln.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese spirozyklischer Zinn(IV)-Verbindungen stellt der Einsatz von Aminoalkoholen dar, die zwei unterschiedlich lange Seitenketten beinhalten. Die Umsetzung von Zinn(IV)*tert*-butoxid mit den unsymmetrisch substituierten Aminoalkoholen **3–6** führt zu den neuen Spirozyklen **25**, **26**, **27** und **28** (Schema 2).^[45]

Verbindung **25** und **26** wurden als farblose zähe Öle erhalten und die Spirozyklen **27** und **28** kristallisierten aus konzentrierter Toluollösung. Alle vier Verbindungen zeigen eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Tetrahydrofuran oder Dichlormethan.



Schema 2: Synthese der spirozyklischen Verbindungen 25–28.

Verbindung **27** wurde zweimal synthetisiert, von jeder Synthese wurden verschiedene Molekülstrukturen **27** und das Toluolsolvat $\mathbf{27} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse der Kristalle erhalten. In beiden Strukturen befinden sich die Stickstoffatome in *trans*-Position zueinander. Die Molekülstrukturen von **27** und $\mathbf{27}' \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ sind in den Abbildungen 17 und 18 dargestellt, relevante Bindungslängen und -winkel sind in den entsprechenden Abbildungsunterschriften aufgeführt.

Der Spirozyklus **27** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit vier Molekülen in der Elementarzelle und das Toluolsolvat $\mathbf{27} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P1* mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. In beiden Molekülstrukturen sind die Zinnatome verzerrt oktaedrisch umgeben und die *trans*-Winkel O–Sn–O und N–Sn–N betragen 180° . Die Sn–O-Abstände sind in beiden Molekülstrukturen etwas länger (Sn(1)–O(11) 2.0337(11) Å, **27** und Sn(1)–O(11) 2.0254(19) Å, $\mathbf{27} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, wenn die kürzere Ligandenseitenkette $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ involviert ist. Im Gegensatz dazu sind die Sn–O-Abstände etwas länger im Falle, dass die längere Seitenkette koordiniert $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O}$ (Sn(1)–O(18) 2.0206(12) Å, **27**, und Sn(1)–O(17) 2.0215(18) Å, $\mathbf{27} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$). Der N→Sn-Abstand in **27** ist vergleichbar (2.2543(14) Å) mit $\mathbf{27} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (2.238(2) Å).

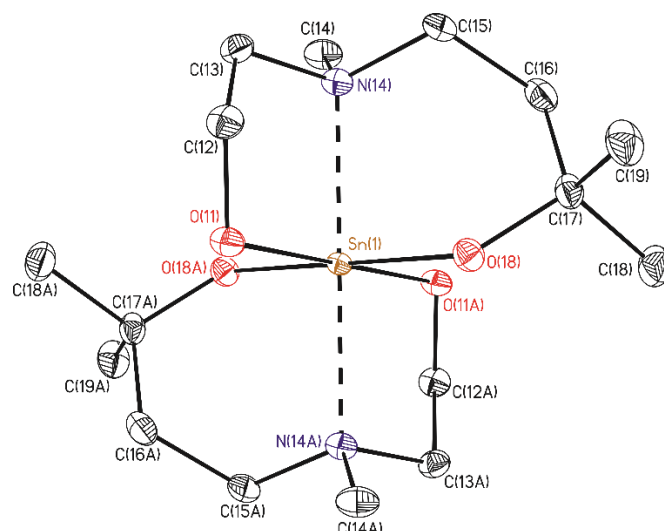


Abbildung 17: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **27**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(1)–O(11) 2.0337(11), Sn(1)–O(18) 2.0206(12), Sn(1)–N(14) 2.2543(14). Ausgewählte interatomare Winkel [°]: O(11)–Sn(1)–O(11)(i) 180.00(7), O(18)(i)–Sn(1)–O(18) 180.0, N(14)(i)–Sn(1)–N(14) 180.0. Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $-x+1, -y, -z+1$.

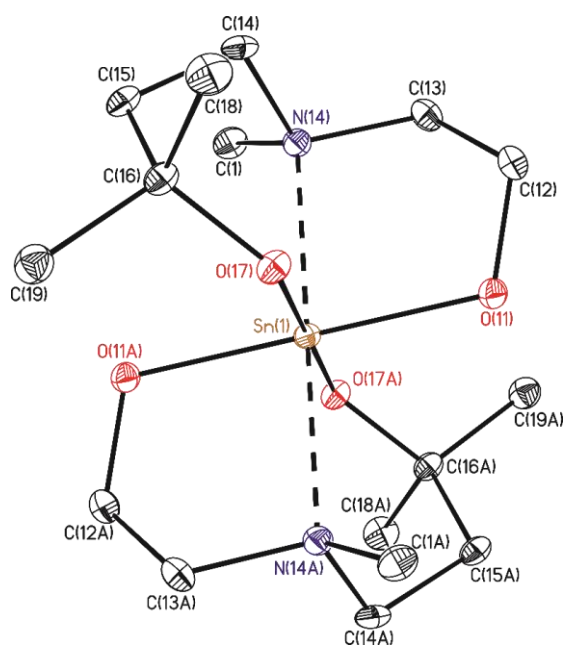


Abbildung 18: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **27-C₇H₈**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(1)–O(11) 2.0254(19), Sn(1)–O(17) 2.0215(18), Sn(1)–N(14) 2.238(2). Ausgewählte interatomare Winkel [°]: O(11)–Sn(1)–O(11)(i) 180.0, O(17)(i)–Sn(1)–O(17) 180.0, N(14)–Sn(1)–N(14)(i) 180.0. Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $-x+1, -y+1, -z$. Das Toluolsolvat ist nicht abgebildet.

Die Molekülstruktur von **28** ist in Abbildung 19 dargestellt. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der Abbildungsunterschrift aufgeführt. Der Spirozyklus **28** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Analog zu den Strukturen von **27** und **27·C₇H₈** befinden sich die beiden Stickstoffatome in *trans*-Position zueinander. Das Zinnatom ist in **28** ebenfalls verzerrt oktaedrisch umgeben, was anhand der Abweichung der *trans*-Winkel von den idealen 180° (O(12)–Sn(1)–O(18), 167.9(2)°, O(21)–Sn(1)–O(28) 165.8(2)°, N(14)–Sn(1)–N(24) 174.2(2)°) deutlich wird. Die N→Sn-Abstände Sn(1)–N(14) und Sn(1)–N(24) betragen 2.244(6) und 2.282(7) Å. Sie sind vergleichbar mit denen in **27** (2.2543(14) Å) und **27·C₇H₈** (2.238(2) Å).

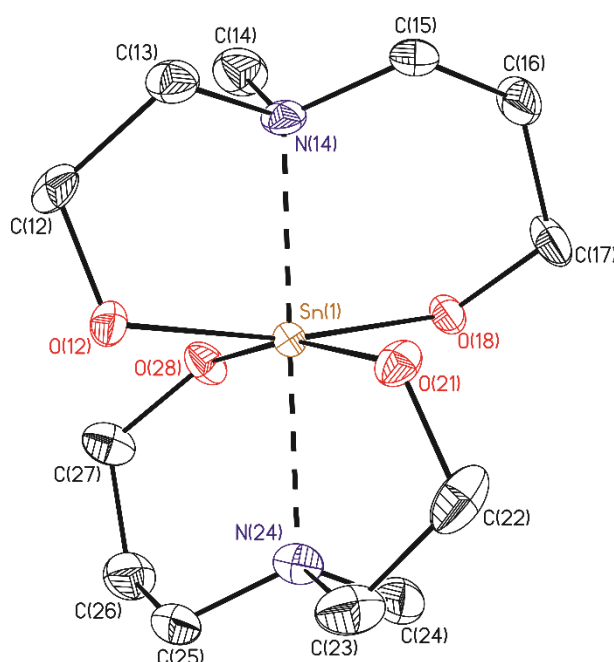


Abbildung 19: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **28**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(1)–O(12) 2.031(5), Sn(1)–O(18) 2.017(5), Sn(1)–O(21) 2.023(5), Sn(1)–O(28) 2.016(5), Sn(1)–N(14) 2.244(6), Sn(1)–N(24) 2.282(7). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(12)–Sn(1)–O(18), 167.9(2), O(21)–Sn(1)–O(28) 165.8(2), N(14)–Sn(1)–N(24) 174.2(2).

In bislang vorgestellten Molekülstrukturen von *trans*-Spirozyklen (**19**, **27** und **27·C₇H₈**) war das jeweilige Zinnatom von den Aminoalkoholaten so umgeben, dass die Sauerstoffatome eines Aminoalkoholates *cis* zueinander angeordnet waren (Typ I, Abbildung 20). Im Gegensatz zu diesen Strukturen sind die Sauerstoffatome eines Aminoalkoholats in **28** *trans*-ständig (Typ II). Dieses wurde bereits für Titan von ZAITSEV et al. diskutiert.^[46]

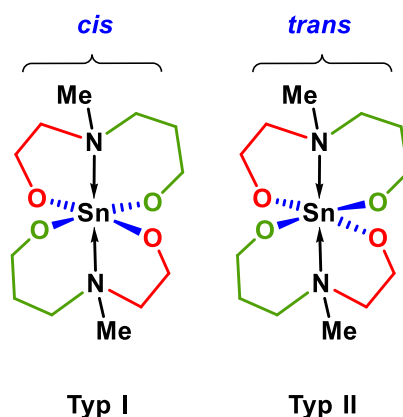


Abbildung 20: Koordinationsumgebung des Zinns in *trans*-Spirozyklen: Typ I: Die Sauerstoffatome eines Aminoalkoholats stehen *cis* zueinander (links). Typ II: Die Die Sauerstoffatome eines Aminoalkoholats stehen *trans* zueinander (rechts).

Die $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **25** (in C_6D_6) und **26–28** (in CDCl_3) zeigen jeweils zwei oder drei Signale (**25**: δ -512 (48%), -512 (46%) und -515 (6%); **26**: δ -529 (66%), -532 (13%) und -555 (21%); **27**: δ -513 (25%), -536 (65%) $\nu_{1/2} = 150$ Hz; **28**: δ -516 (47%), -524 (30%) und -525 (23%)). Diese werden verschiedenen *cis*- oder *trans*-Isomeren der entsprechenden Verbindungen zugeordnet.

In den ESI-Massenspektren (Acetonitril als mobile Phase) der Verbindungen **25–28** ist jeweils ein Peak zu erkennen, der dem protonierten Aminoalkohol zuzuordnen ist ($m/z = 162.1$ [**3** + H] $^+$, 190.1 [**4** + H] $^+$, 162.1 [**5** + H] $^+$, 134.1 [**6** + H] $^+$). In den Spektren von **25** und **28** werden Massencluster bei $m/z = 439.1$ und 383.1 gefunden, die den protonierten Spirozyklen [**25** + H] $^+$ und [**28** + H] $^+$, entsprechen. Im Spektrum von **26** wird kein Massencluster gefunden, der dem Spirozyklus zuzuordnen ist. Für Verbindung **27** ist im Spektrum ein Massencluster zu sehen, der dem protonierten Spirozyklus entspricht [**27** 2 $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$] $^+$ als Acetonitril-Wasser-Addukt.

4.2.2.1 DFT-RECHNUNGEN ZU DEN *CIS*- UND *TRANS*-ISOMEREN VON **24**

Um eine Übersicht über die energetische Lage der zuvor beschriebenen möglichen Isomere der Verbindung **24** zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen mit *Gaussian09*^[32,33] und dem zuvor beschriebenen Basissatz und der Funktional-Kombinationen durchgeführt. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel der berechneten Isomere sind in den Tabellen 6 (*cis*-Isomere) und 7 (*trans*-Isomere) zusammengefasst. Die Berechnungen von Isomer **24a** basieren auf der Molekülstruktur im Festkörper von **24**. Die Sn–O-Abstände

werden am besten mit wB97xD/def2-TZVP beschrieben. Die berechneten interatomaren *trans*-Winkel stimmen gut mit der Molekülstruktur im Kristall überein.

Tabelle 6: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] der berechneten Strukturen der *cis*-Isomere von Verbindung **24**.

	24a			24b			24c		
	B3LYP	BP86	wB97xD	B3LYP	BP86	wB97xD	B3LYP	BP86	wB97xD
Sn–O	2.0130	2.0473	1.9965	2.0029	2.0314	1.9836	2.0052	2.0345	1.9875
	2.0130	2.0472	1.9965	2.0116	2.0358	1.9827	2.0110	2.0472	1.9898
	1.9947	2.0220	1.9750	2.0041	2.4930	1.9907	2.0060	2.0396	1.9868
Sn–N	1.9947	2.0220	1.9775	2.0029	2.0330	1.9857	1.9936	2.0220	1.9757
	2.6573	2.6219	2.5904	2.7245	2.6648	2.5185	2.6399	2.6172	2.6112
	2.6571	2.6214	2.5897	2.5587	2.5403	2.6689	2.6848	2.6323	2.6162
O–Sn–N	161.18	160.14	162.87	148.41	152.34	156.74	152.90	150.90	153.69
	161.18	160.12	162.90	155.03	146.70	149.62	154.76	153.30	157.05
N–Sn–N	123.37	123.63	121.06	131.54	132.33	129.42	129.85	130.40	128.06

Tabelle 7: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] der berechneten Strukturen der *trans*-Isomere von Verbindung **24**.

	24d			24e		
	B3LYP	BP86	wB97xD	B3LYP	BP86	wB97xD
Sn–O	2.0426	2.0673	2.0260	2.0607	2.0810	2.0309
	2.0450	2.0683	2.0271	2.0435	2.0707	2.0296
	2.0448	2.0700	2.0375	2.0391	2.0672	2.0204
	2.0565	2.0806	2.0307	2.0278	2.0547	2.0258
Sn–N	2.3438	2.3583	2.2471	2.3657	2.3549	2.2395
	2.2940	2.3010	2.2925	2.3467	2.3100	2.2866
O–Sn–O	174.41	174.65	176.11	164.76	171.56	173.59
	175.62	175.53	175.78	164.23	173.42	172.95
N–Sn–N	174.79	174.24	174.84	166.08	174.11	174.12

Die berechneten *trans*-Winkel der Isomere **24d** und **24e** variieren je nach Rechenmethode zwischen 164.23° and 176.11°. Demzufolge besitzen die Zinnatome in beiden Isomeren eine verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung, welche vergleichbar mit denen in **XXXII** sowie **17** und verschieden zu **18** ist.

Insgesamt ist das Isomer **24a**, welches identisch zu der gefundenen Molekülstruktur von **24** ist, vergleichsweise energetisch am günstigsten. Die berechneten relativen nullpunktskorrigierten Energien der Isomere zueinander sind in Abbildung 21 graphisch dargestellt. Dabei steht die rote Seitenkette für NCH₂CMe₂O und die blaue für NCMe₂CH₂O.

Die berechneten relativen nullpunktskorrigierten Energien der Isomere von **24** sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die relativen Energielevel der beiden anderen *cis*-Isomere **24b** und **24c** sind sehr ähnlich (31 kJ/mol für **24b** und 28 kJ/mol für **24c** im Vergleich zu **24a**). Die beiden *trans*-Isomere liegen relativ zu den *cis*-Isomeren höher in der Energie (45 kJ/mol (B3LYP), 38 kJ/mol (BP86) 35 kJ/mol (wB97xD) für **24d** und 50 kJ/mol (B3LYP), 59 kJ/mol (BP86 und wB97xD) für **24e**). Die hohe relative Energie des Isomers **24e** wird auf sterische Effekte der benachbart angeordneten Methylsubstituenten der NCH₂CMe₂O-Seitenkette zurückgeführt.

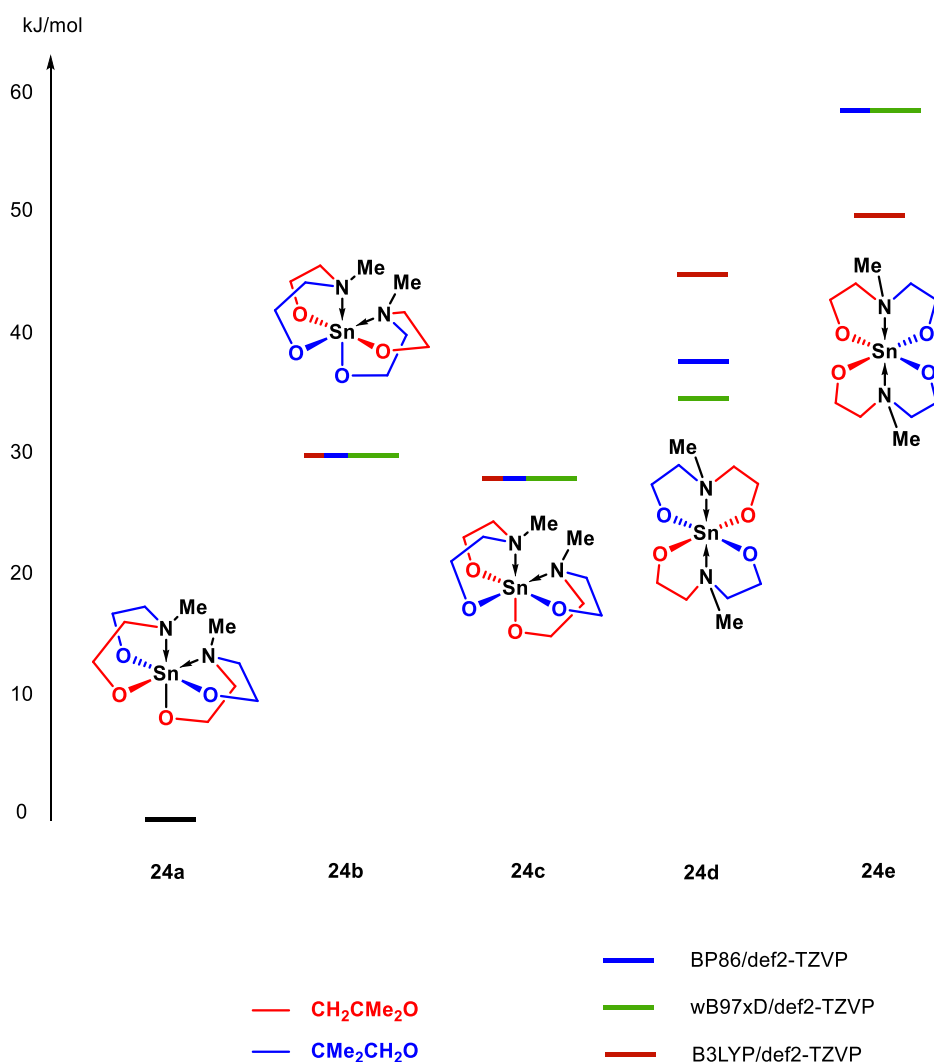


Abbildung 21: Graphische Darstellung der relativen nullpunktskorrigierten Energien der *cis*- und *trans*-Isomere **24a** bis **24e** zueinander. Die Methylgruppen sind zur besseren Übersicht weggelassen. Die rote Seitenkette steht für die NCH₂CMe₂O-Seitenkette und die blaue für die NCMe₂CH₂O-Seitenkette.

Anhand der Molekülstruktur von **24** hat sich herausgestellt, dass die Position der Methylgruppen in den Aminoalkoholseitenketten nicht entscheidend für eine *cis*- oder *trans*-Position der Stickstoffatome zueinander in spirozyklischen Verbindungen ist. Denn in **24** ist genauso wie in **XXXII** die *cis*-Position bevorzugt.

Tabelle 8: Berechnete relative nullpunktskorrigierte Energien der *cis*- und *trans*-Isomere **24a–24e** von Verbindung **24**.

B3LYP	kJ/mol
24a	0
24b	31
24c	28
24d	45
24e	50
BP86	kJ/mol
24a	0
24b	31
24c	28
24d	38
24e	59
wB97xD	kJ/mol
24a	0
24b	31
24c	28
24d	35
24e	59

4.2.2.2 DFT-RECHNUNGEN ZU DEN *CIS*- UND *TRANS*-ISOMEREN VON **27**

Aufgrund der zuvor beschriebenen Molekülstrukturen spirozyklischer Verbindungen sind für die Spirozyklen **27** und **28** insgesamt drei *trans*- (a–c) und drei *cis*-Isomere (d-f) möglich. Exemplarisch wurden DFT-Rechnungen zu den Isomeren von Verbindung **27** mit *Gaussian09*^[32,33] durchgeführt. Es wurden die oben beschriebenen Basissatz-Funktional-Kombinationen eingesetzt. Die Berechnungen des *trans*-Spirozyklus Typ I (vgl. Abbildung 20) **27a** und des *trans*-Spirozyklus Typ II (vgl. Abbildung 20) **27b** basieren auf den entsprechenden Molekülstrukturen im Festkörper. Für **27b** wurde die Molekülstruktur von **28** in GaussView^[47] modifiziert. Im *trans*-Isomer **27c** sind die beiden längeren Seitenketten bei Typ I-Koordination *cis* zueinander angeordnet. Die *cis*-Isomere sind vergleichbar mit den berechneten Strukturen **24a–24c**. Da die kristallinen Spirozyklen aus konzentrierter Toluollösung kristallisiert sind, wurde für die Isomere von **27** exemplarisch mit Toluol als Lösungsmittel unter Verwendung

des Lösungsmittelmodells IEFPCM^[43–47] gerechnet. Die berechneten intramolekularen Abstände und -winkel sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengefasst. Die aus den DFT-Rechnungen resultierenden relativen nullpunktskorrigierten Energien der Isomere von **27** sind in Abbildung 22 visualisiert und in Tabelle 11 zusammengefasst.

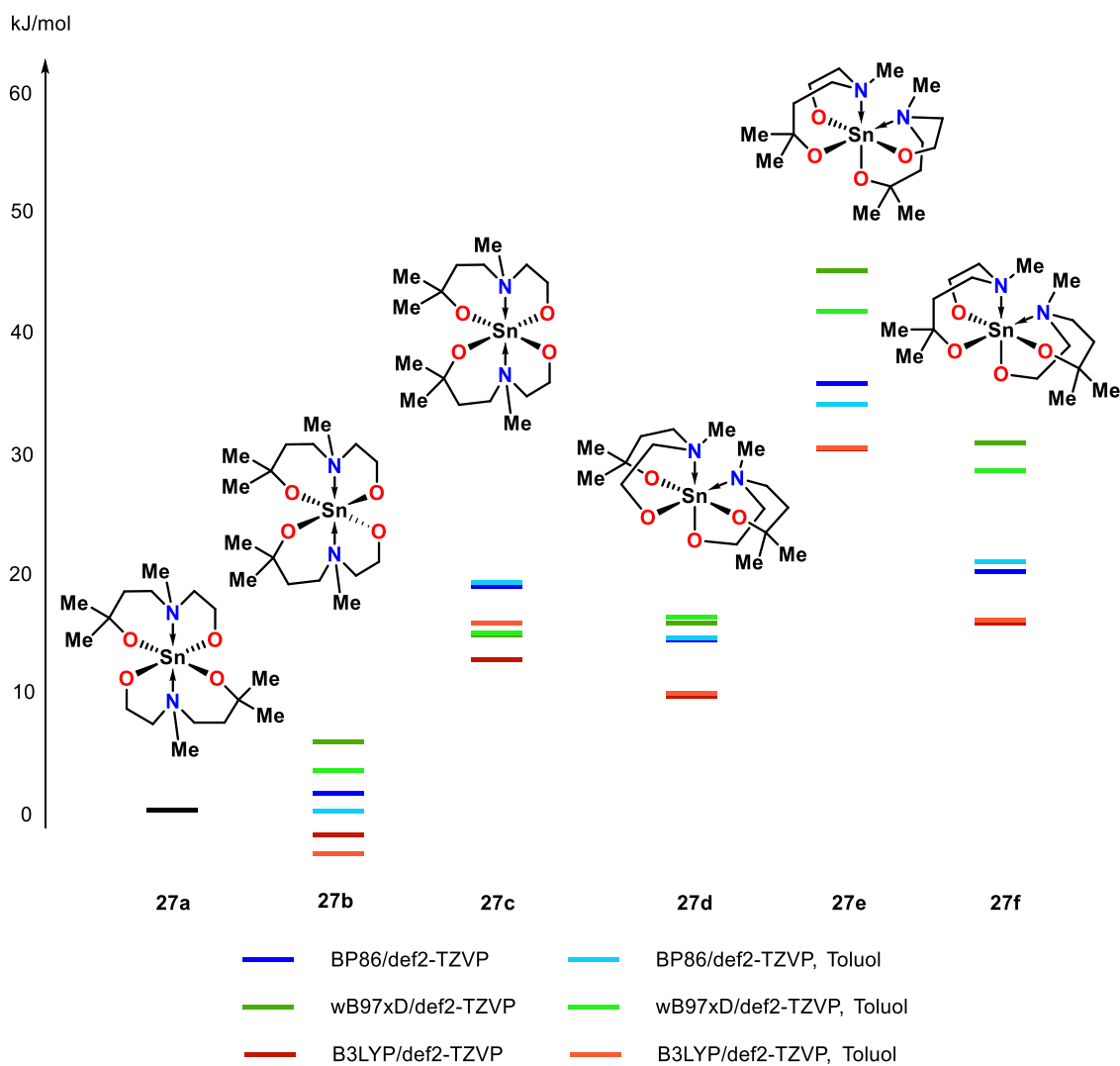


Abbildung 22: Graphische Darstellung der relativen nullpunktskorrigierten Energien der *cis*- und *trans*-Isomere von **27a–f** in der Gasphase und mit dem Lösungsmittelmodell IEFPCM^[36–40] (Toluol).

Tabelle 9: Berechnete intramolekulare Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der *trans*-Isomere **27a**, **27b** und **27c**.

Molekülstruktur	27a			27b			27c			
	B3LYP	BP86	wB97xD	B3LYP	BP86	wB97xD	B3LYP	BP86	wB97xD	
Sn–O	2.0337	2.0426	2.0659	2.0263	2.0231	2.0477	2.0098	2.0136	2.0355	1.9980
	2.0206	2.0437	2.0667	2.0244	2.0549	2.0779	2.0353	2.0618	2.0871	2.0440
	2.0336	2.0426	2.0659	2.0263	2.0543	2.0741	2.0354	2.0617	2.0871	2.0439
	2.0207	2.0437	2.0667	2.0244	2.0279	2.0570	2.0151	2.0137	2.0355	1.9981
Sn–N	2.2543	2.3181	2.3300	2.2712	2.3194	2.3151	2.2657	2.3299	2.3423	2.2754
	2.2543	2.3181	2.3300	2.2712	2.2805	2.3159	2.2633	2.3298	2.3422	2.2754
N–Sn–N	180.00	180.00	180.00	180.00	166.44	171.50	172.07	164.94	164.18	167.94
Rechnungen in Lösung / Toluol										
	B3LYP	BP86	wB97xD	B3LYP	BP86	wB97xD	B3LYP	BP86	wB97xD	
Sn–O	2.0337	2.0458	2.0691	2.0289	2.0365	2.0492	2.0114	2.0193	2.0413	2.0033
	2.0206	2.0467	2.0697	2.0275	2.0580	2.0825	2.0406	2.0635	2.0888	2.0452
	2.0336	2.0458	2.0691	2.0289	2.0594	2.0788	2.0394	2.0635	2.0888	2.0452
	2.0207	2.0467	2.0697	2.0275	2.0266	2.0601	2.0178	2.0193	2.0413	2.0033
Sn–N	2.2543	2.3147	2.3273	2.2689	2.3022	2.3161	2.2662	2.3290	2.3421	2.2765
	2.2543	2.3147	2.3273	2.2689	2.3054	2.3129	2.2620	2.3290	2.3421	2.2766
N–Sn–N	180.00	180.00	180.00	180.00	171.27	171.31	172.25	165.92	164.93	168.61

Tabelle 10: Berechnete intramolekulare Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der *cis*-Isomere **27d**, **27e** und **27f**.

	27d	27d	27d	27e	27e	27e	27f	27f	27f
	B3LYP	BP86	wB97xD	B3LYP	BP86	wB97xD	B3LYP	BP86	wB97xD
Sn–O	2.0008	2.0379	1.9796	2.0011	2.0399	2.0018	2.0223	2.0613	2.0165
	2.0021	2.0331	1.9796	2.0028	2.0369	2.0018	1.9917	2.0229	1.9778
	2.0039	2.0358	1.9927	1.9961	2.0239	1.9709	2.0081	2.0387	1.9896
	2.0078	2.0326	1.9888	1.9918	2.0293	1.9708	1.9956	2.0255	1.9667
Sn–N	2.5561	2.6938	2.6618	2.7363	2.6391	2.4869	2.6039	2.5691	2.4694
	2.7552	2.5363	2.4928	2.7091	2.6777	2.4866	2.6363	2.5931	2.5109
N–Sn–N	128.02	128.80	128.41	121.86	121.04	100.62	123.09	124,17	106.44
N–Sn–O	159.83	154.47	154.67	154.12	150.81	167,09	157.7	155,55	170.39
Rechnungen in Lösung / Toluol									
Sn–O	2.0009	2.0337	1.9800	2.0069	2.0417	2.0057	2.0279	2.0651	2.0210
	2.0018	2.0379	1.9790	2.0078	2.0437	2.0056	2.9948	2.0257	1.9815
	2.0116	2.0402	1.9960	2.0012	2.0326	1.9780	2.0135	2.0426	1.9974
	2.0144	2.0428	1.9940	1.9962	2.0269	1.9778	1.9995	2.0285	1.9747
Sn–N	2.5401	2.5268	2.4790	2.6933	2.6560	2.4564	2.5591	2.5330	2.4301
	2.7369	2.6745	2.6280	2.6642	2.6067	2.4557	2.6100	2.5739	2.4862
N–Sn–N	129.11	130.06	129.65	119.47	118.70	100.02	119.32	120.01	104.87
N–Sn–O	158.27	155.53	155.82	154.79	154.22	166.85	160.82	158,96	170.55

Alle Energien sind in Relation zum *trans*-Isomer **27a** angegeben. Im Vergleich von **27b** mit **27a** liegt **27b** mit B3LYP (–2, –4 (Toluol) kJ/mol) energetisch etwas niedriger. Mit BP86 ist die relative Energie fast gleich (2, 0 (Toluol) kJ/mol) und mit wB97xD etwas höher (5, 3 (Toluol) kJ/mol). Die energetische Lage der *trans*-Isomere **27a** und **27b** ist am niedrigsten. Diese beiden Isomere entsprechen den im Festkörper gefundenen Molekülstrukturen. Das *trans*-Isomer **27c** besitzt eine höhere relative Energie (B3LYP: 13, 16 (Toluol) kJ/mol; BP86: 19, 19 (Toluol) kJ/mol; wB97xD: 15, 15 (Toluol) kJ/mol) als **27a**. Dies wird auf die sterische Hinderung der benachbarten CH₃-substituierten Seitenketten zurückgeführt. Insgesamt ist die energetische Lage der drei *cis*-Isomere **27d–f** höher als die der *trans*-Isomere. Eine Ausnahme bildet **27d**, dessen relative Energie etwas niedriger ist als die von **27c**. Isomer **27d** besitzt vergleichsweise die niedrigste relative Energie aller *cis*-Isomere (relative Energien verglichen mit **27a**: B3LYP: 9, 10 (Toluol) kJ/mol; BP86: 14, 15 (Toluol) kJ/mol; wB97xD: 17, 17 (Toluol) kJ/mol B3LYP). Dann folgt Isomer **27f** (relative Energien verglichen mit **27a**: B3LYP: 16, 16 (Toluol) kJ/mol; BP86: 20, 21 (Toluol) kJ/mol; wB97xD: 31, 28 (Toluol) kJ/mol). Die höchste relative Energie besitzt das *cis*-Isomer **27e** (relative Energien verglichen mit **27a**: B3LYP: 30, 30 (Toluol) kJ/mol; BP86: 36, 34 (Toluol) kJ/mol; wB97xD: 45, 42 (Toluol) kJ/mol).

Tabelle 11: Berechnete relative nullpunktskorrigierte Energien der *cis*- und *trans*-Isomere von **27a–27f** der Verbindung **27** in der Gasphase und in Toluol als Lösungsmittel.

Gasphase		Toluol	
B3LYP	kJ/mol	B3LYP	kJ/mol
27a	0	13a	0
27b	–2	13b	–4
27c	13	13c	16
27d	9	13d	10
27e	30	13e	30
27f	16	13f	16
BP86	kJ/mol	BP86	kJ/mol
27a	0	13a	0
27b	2	13b	0
27c	19	13c	19
27d	14	13d	15
27e	36	13e	34
27f	20	13f	21
wB97xD	kJ/mol	wB97xD	kJ/mol
27a	0	13a	0
27b	5	13b	3
27c	15	13c	15
27d	17	13d	17
27e	45	13e	42
27f	31	13f	28

Bei einem Vergleich der $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beschriebenen spirozyklischen Verbindungen **XXXII**, **17–19**, **21**, **22** und **24–28** wird deutlich, dass die entsprechenden Resonanzen in einem relativ breiten Verschiebungsbereich zwischen etwa δ –430 und –603 liegen (Tabelle 12). Die Spirozyklen **XXXII**, **17** und **19** sowie **21**, **22**, **24**, die jeweils zwei "kurze" Aminoalkohol-Seitenketten (zwei Kohlenstoffatome) beinhalten, zeigen im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Signale bei δ –437 (**17**) und δ –447 (**19**) sowie δ –433, –445, –452 (**21**), δ –447 (**22**), δ –398, –473, –443, –460, –500 (**24**). Wird eine Aminoalkohol-Seitenkette um eine CH_2 -Einheit verlängert, wie in **25–28**, wird eine Hochfeldverschiebung der Resonanzen (zwischen δ –512 und –556) gegenüber **XXXII**, **17** und **19** sowie **21**, **22**, **24** beobachtet. Bei zwei "langen" Aminoalkoholat-Seitenketten (drei Kohlenstoffatome), wie in **18**, weist das Signal im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine deutlich stärkere Hochfeldverschiebung auf (δ –603). Dies ist in Abbildung 23 schematisch dargestellt.

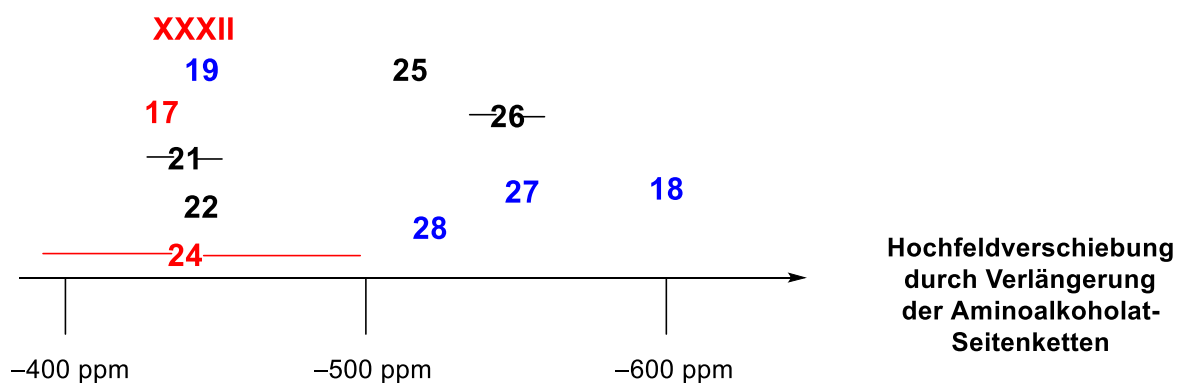
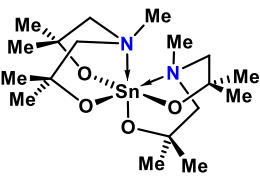
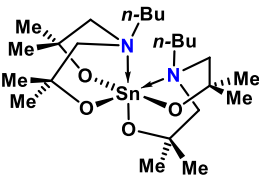
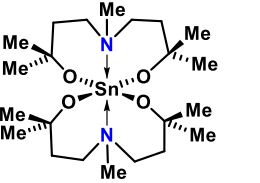
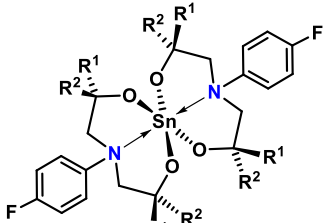
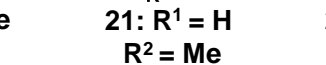
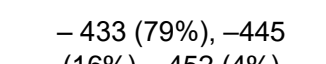
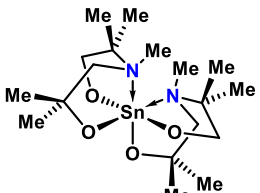
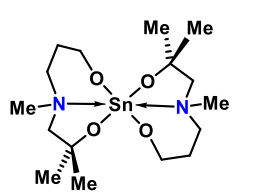
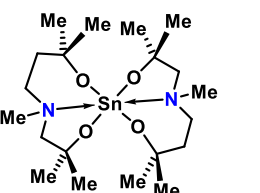
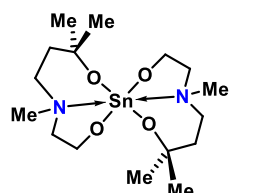
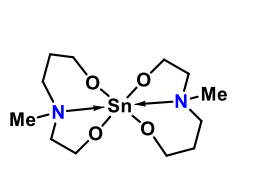


Abbildung 23: Visualisierung der chemischen Verschiebungen der $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale für die Spirozyklen **XXXII** und **17–19**, **21**, **22**, **24–28**. Rot: in *cis*-Konfiguration kristallisiert, blau: in *trans*-Konfiguration kristallisiert, schwarz: keine Molekülstruktur vorhanden. Alle ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden in C_6D_6 aufgenommen, außer für **26**, **27**, **28**. Diese NMR-Spektren wurden in CDCl_3 aufgenommen.

Eine Alternative zu zweifach funktionalisierten Aminoalkoholen stellen Imino-diessigsäure-Derivate des Typs $[\text{RN}[\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}]_2]_2\text{Sn}$ dar. Denn durch elektronenziehende Carboxylat-Liganden im Vergleich zu Alkoholaten wird die elektronische Struktur am Zinnatom verändert, was sich beispielsweise auf die katalytischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse auswirken kann. Bislang wurde von diesen Vertretern keine Molekülstruktur erhalten.

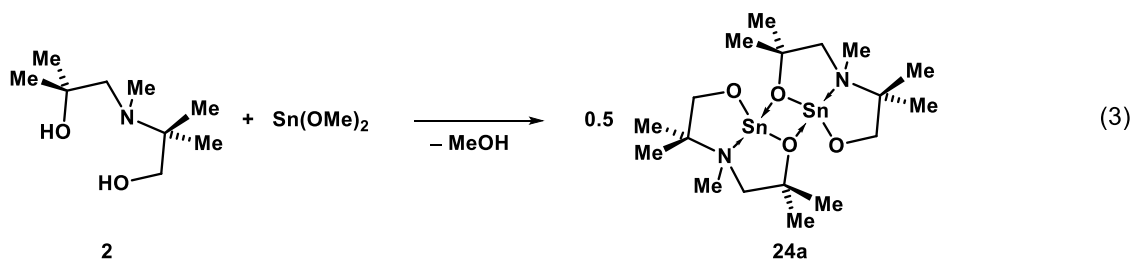
Tabelle 12: Überblick über ausgewählte experimentelle Daten der spirozyklischen Zinn(IV)verbindungen **XXXII**, **17-19**, **21**, **22**, **24-28**.

						
	XXXII	17	18	19: R¹,R² = Me	21: R¹ = H R² = Me	22: R¹,R² = H
¹¹⁹ Sn-NMR [δ]	-442	-437	-603	-447	- 433 (79%), -445 (16%), -452 (4%)	- 447
Sn-O [\AA]	1.982(2)-1.996(2)	2.000(3)-2.017(3)	2.0141(13), 2.0183(13)	1.992(4), 2.028(4)	-	-
Sn-N [\AA]	2.392(2), 2.350(2)	2.340(4)-2.389(4)	2.2821(17)	2.323(5), 2.312(5)	-	-
N-Sn-N [$^\circ$]	119.41(9)	113.80(13), 118.24(13)	180.0	165.65(16)	-	-
						
	24	25	26	27	28	
¹¹⁹ Sn-NMR [δ]	-437 (40%), -443 (60%)	-512 (48%), -512 (46%), -515 (6%)	-529 (66%), -532 (13%), -555 (21%)	-513 (35%), -556 (65%)	-516 (47%), -524 (30%), -525 (23%)	
Sn-O [\AA]	1.996(2)-2.004(2)	-	-	2.0206(12), 2.0337(11)	2.016(5)-2.031(5)	
Sn-N [\AA]	2.462(3), 2.544(3)	-	-	2.2543(14), 2.238(2)	2.244(6), 2.282(7)	
N-Sn-N [$^\circ$]	121.73(9)	-	-	180.0	174.2(2)	

Alle ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren wurden in C₆D₆ aufgenommen, außer für **26**, **27**, **28**. Diese NMR-Spektren wurden in CDCl₃ aufgenommen.

4.2.2.3 DAS STANNYLEN [MeN(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)Sn]₂, (**24a**)

Die Umsetzung von MeN(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH) (**2**) mit Sn(OMe)₂ wurde durchgeführt, um Molekülstrukturen im Festkörper des Stannylens [MeN(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)Sn]₂ (**24a**) zu erhalten (Gleichung 3). Denn durch den unsymmetrisch substituierten Aminoalkohol ist eine Vielzahl an Isomeren zu erwarten.



Ein ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt insgesamt drei Signale. Das breite Signal bei δ -227 (94%, $\nu_{1/2}$ = 780 Hz) entspricht dem Stannylene (Abbildung 24). Die beiden Resonanzen bei -448 (2%) und -444 (4%) werden dem entsprechenden Spirozyklus, einem Oxidationsprodukt, zugeordnet. In Kristallisationsversuchen wurde nur ein partielles Ausölen des Stannylens, jedoch keine Kristallisation beobachtet.

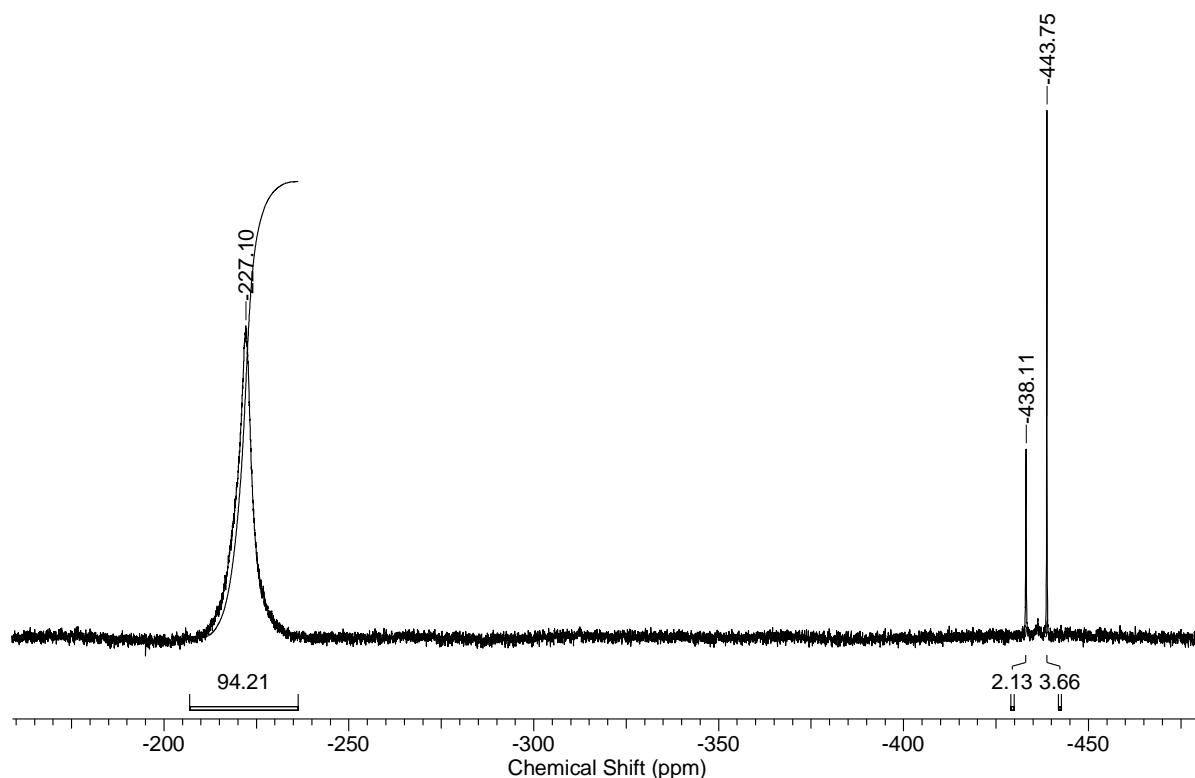


Abbildung 24: Ausschnitt eines ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrums der Reaktionsmischung entsprechend Gl. 3 in C₆D₆ bei Raumtemperatur.

Das Stannylen kann monomer oder dimer vorliegen.^[48] In Analogie zu bekannten Stannylenen wird von dimeren Strukturen im Festkörper und Monomer-Dimer-Gleichgewichten in Lösung ausgegangen.^[5] Für das Stannylen **24a** sind demnach prinzipiell verschiedene Arten von dimeren Strukturen möglich (Abbildung 25): (i) Die Dimerisierung kann ausschließlich über die CH₂O-Sauerstoffatome oder (ii) nur über die CMe₂O-Sauerstoffatome erfolgen. (iii) Weiterhin können sowohl eine CMe₂CH₂O-Seitenkette als auch eine CH₂CMe₂O-Seitenkette involviert sein. Die Dimerisierung kann zudem über *cis*- und über *trans*-Stellung der Stannylen-Untereinheiten erfolgen (Abbildung 26).^[5] Zudem können die Stickstoffatome eine (*R*)- oder (*S*)-Konfiguration aufweisen.

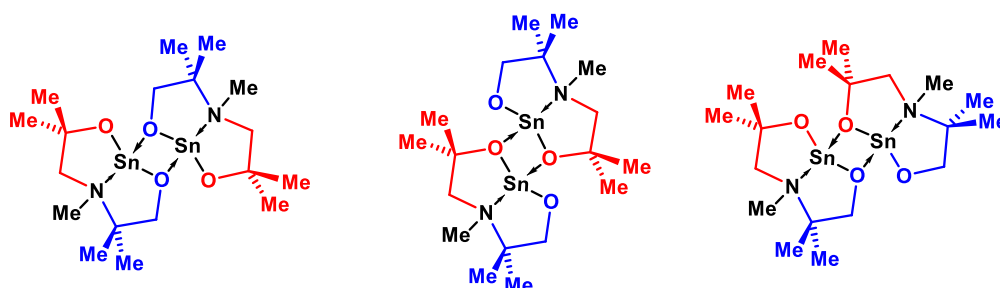


Abbildung 25: Mögliche dimere Strukturen des Stannylens [MeN(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)Sn]₂.

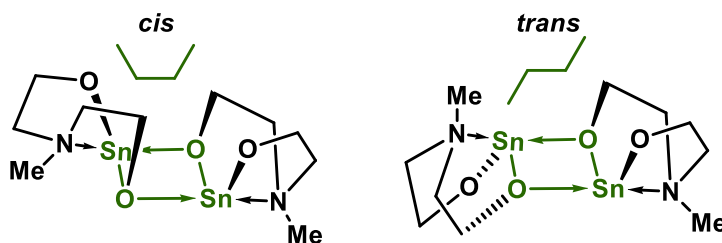


Abbildung 26: Reduzierte Darstellung der *cis*- und *trans*-Konfiguration in Stannylenen wie [MeN(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)Sn]₂. Die Substituenten an den Aminoalkoholat-Seitenketten sind der Übersicht halber weggelassen.

Da bei Raumtemperatur nur ein sehr bereites Signal im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum für das Stannylen zu beobachten ist, wurde ein Spektrum der eingeeengten Reaktionsmischung bei –80 °C in CD₂Cl₂ aufgenommen (Abbildung 27). Es zeigt insgesamt neun Resonanzen. Die Resonanzen bei –212 (7%), –215 (10%), –234 (24%), 303 (18%), –340 (13%), und –359 (12%) werden verschiedenen Isomeren des Stannylens zugeordnet. Die Signale bei –434 (8%) und –438 (5%) entsprechen der spirozyklischen Sn(IV)-Verbindung. Das Signal bei –588 (5%) wird einem partiellen Hydrolyseprodukt zugeordnet.

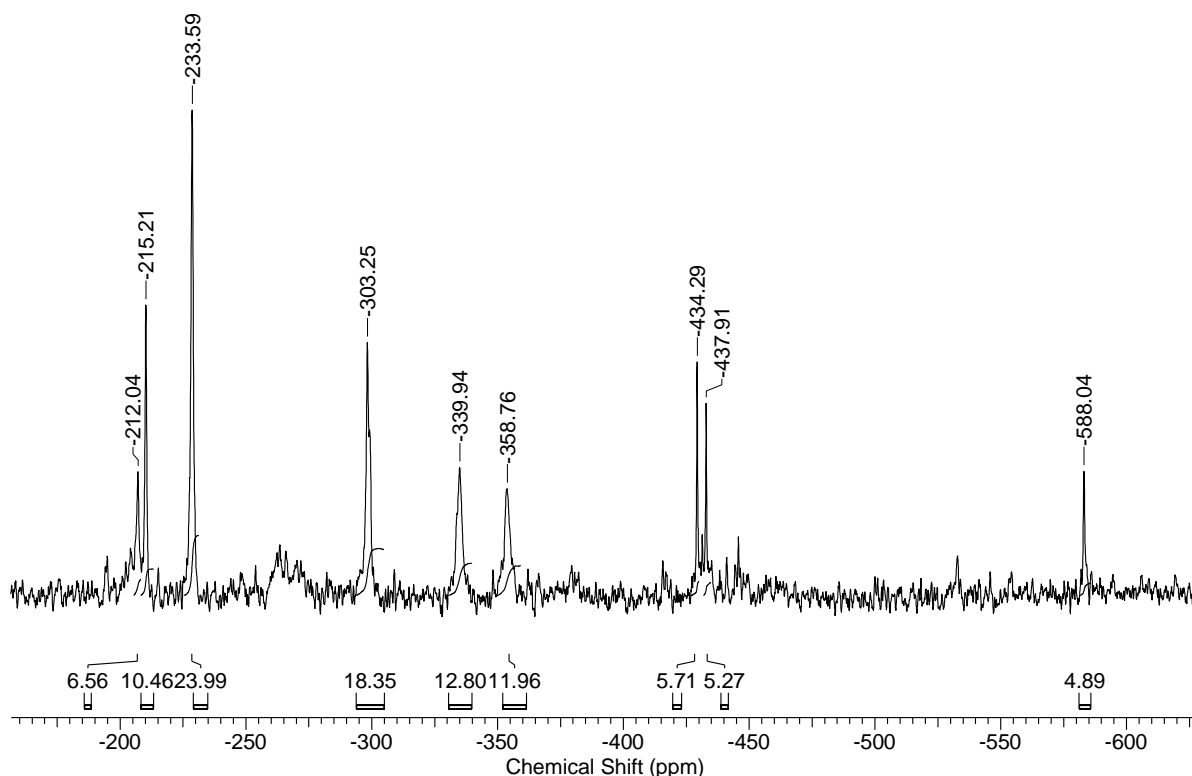
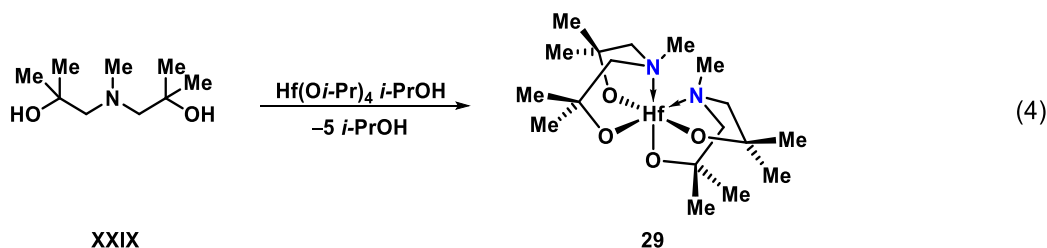


Abbildung 27: Ausschnitt eines $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der eingeeengten Reaktionslösung von **24a** in CD_2Cl_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.3 SPIROZYKLISCHE VERBINDUNGEN DES HAFNIUMS UND TITANS

Die Reaktion von Hafnium(IV)*iso*-propoxid-*i*PrOH mit zwei äquivalenten $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ ergibt den Spirozyklus **29** (Gleichung 4).^[49] Dieser wurde in Form farbloser Kristalle aus konzentrierter Toluollösung erhalten. Im IR-Spektrum (unter nicht inerten Bedingungen) ist eine Bande bei 3305 cm^{-1} (ν_{OH}) zu sehen, wodurch die Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung deutlich wird. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 28 dargestellt, relevante Bindungslängen und -winkel sind in der Abbildungsunterschrift zusammengefasst.



Verbindung **29** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Das Hafniumatom weist eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung

auf, wobei O(11) und N(34) die axialen Positionen und N(14), O(17), O(31) sowie O(34) die äquatorialen Positionen einnehmen. Analog zu dem mit diesem Aminoalkoholat publizierten Spirozyklus^[5] befinden sich die Stickstoffatome in *cis*-Position zueinander (N(14)–Hf(1)–N(34) 122.62(6)°). Dieser Winkel ist etwas größer als in der vergleichbaren Zinnverbindung **XXXII** (119.41(9)°). Die Hf–O-Bindungsabstände bewegen sich zwischen 1.9795(16) und 1.9953(16) Å und sind vergleichbar zu den Sn–O-Abständen im Zinn-Spirozyklus (sie liegen bei 1.982(2) und 1.996(2) Å).^[5] Die N→Hf-Abstände betragen 2.4563(19) und 2.4600(19) Å. Diese sind signifikant länger als in der Zinnverbindung (2.350(2) und 2.392(2) Å). Die VAN DER WAALS-Radien von Hafnium und Zinn unterscheiden sich nach BATSANOV nicht (beide 2.25 Å) und nach ALVAREZ ist der VAN DER WAALS-Radius für Hafnium größer (2.63 Å) als für Zinn (2.42 Å).^[50] Der Kovalenzradius von Sn (1.40 Å) ist ebenfalls kleiner als der von Hafnium (1.52 Å).^[51] Der längere M–O-Abstand in **29** und die tendenziell größeren Radien von Hf können einen entscheidenden Einfluss auf die Hydrolyseempfindlichkeit und katalytische Aktivität haben.

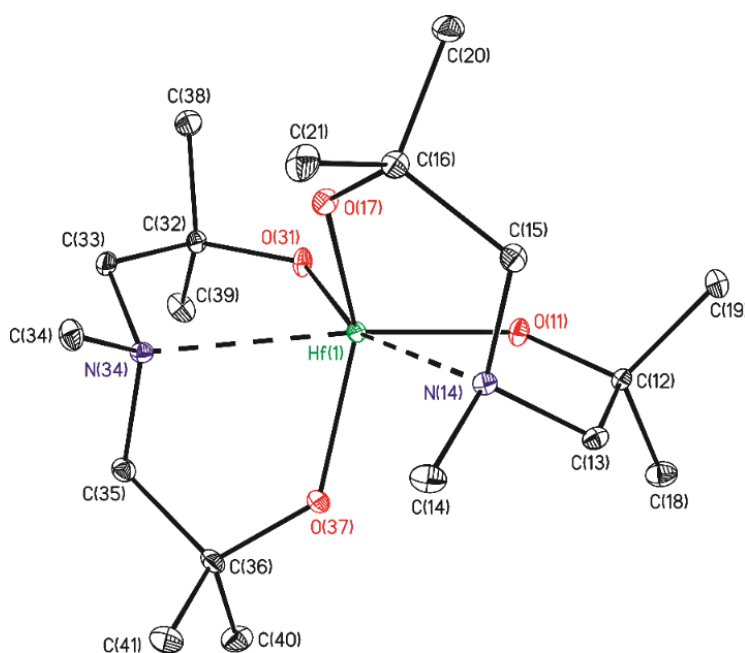
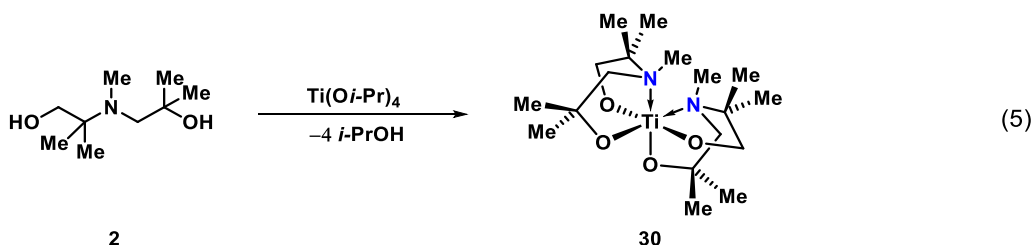


Abbildung 28: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **29**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Hf(1)–O(11) 1.9795(16), Hf(1)–O(17) 1.9914(16), Hf(1)–O(31) 1.9953(16), Hf(1)–O(37) 1.9807(16), Hf(1)–N(14) 2.4563(19), Hf(1)–N(34) 2.4600(19). Ausgewählte interatomare Winkel [°]: O(11)–Hf(1)–N(34) 161.95(6), O(31)–Hf(1)–N(14) 162.41(6), N(14)–Hf(1)–N(34) 122.62(6).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **29** in C₆D₆ zeigt ein Singulett bei δ = 2.33 für die CH₂-Protonen, ein Singulett bei δ = 2.25 für die N-CH₃-Protonen und ein weiteres Singulett bei δ = 1.10 für die Protonen der Methylsubstituenten. Im ¹H-NMR-Spektrum stimmt das Signalmuster mit dem

der entsprechenden Zinnverbindung überein (CDCl_3 , $\delta = 2.49$ (CH_2), 2.44 (NCH_3), 1.14 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)).^[5] Der Spirozyklus **29** ist nicht stabil unter ESI-MS-Bedingungen. Es wird kein Massencluster im Spektrum der Verbindung beobachtet.

Da die Kovalenzradien von Zinn und Titan (PYYKKÖ)^[51] sehr ähnlich sind (Sn: 1.40 \AA , Ti: 1.36 \AA) und auch die VAN DER WAALS-Radien sich nach ALVAREZ gleichen (Sn: 2.42 \AA , Ti: 2.46 \AA)^[50] wurde der Spirozyklus **30**^[49] mit LEWIS-saurem Ti-Zentrum dargestellt. Verbindung **30** wird durch die Umsetzung von Titan(IV)*iso*-propoxid und dem Aminoalkohol $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH})$ in Form farbloser Kristalle erhalten (Gleichung 5), die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 29 dargestellt, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in der Abbildungsunterschrift aufgeführt.



Spirozyklus **30** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Molekülen pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle, deren Stickstoffatome stereogene Zentren sind. In jeder molekularen Einheit ist ein N-Atom (*R*)- und das andere N-Atom (*S*)-konfiguriert (N(36), N(76) (*R*) und N(16), N(56) (*S*)). Prinzipiell sind in Analogie zu Spirozyklus **24** auch für den Titan-Spirozyklus bei Typ I-Koordination (vgl. Abbildung 20) der zwei Aminoalkoholate drei *cis*- und zwei *trans*-Isomere möglich (siehe Abbildung 12). In der Literatur ist beschrieben, dass die Stickstoffatome des Spirozyklus $[\text{MeN}(\text{CHPhCHPhO})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ti}]$ *trans* zueinander stehen.^[46] Somit kann die Substitution der Aminoalkoholseitenketten mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (z. B. Ph) einen deutlichen Einfluss auf die Koordinationsumgebung des Metalls nehmen.

In der asymmetrischen Einheit von **30** befinden sich zwei verschiedene *cis*-Isomere, **30c** (Ti(1)) und **30b** (Ti(2)), die strukturell **24c** und **24b** entsprechen. Die N–Ti–N-Winkel sind in beiden Molekülen gleich groß (rd. 125°) und sie sind etwas größer als der entsprechende N–Sn–N-Winkel ($121.73(9)^\circ$) in **24**. In der Literatur ist der Spirozyklus $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ti}]$ (**XXXVIII**) beschrieben.^[52] In der Molekülstruktur von **XXXVIII** sind die N-Atome ebenfalls *cis* zueinander angeordnet. Der N–Ti–N-Winkel ist kleiner ($118.72(12)^\circ$) als in **30**, was auf den geringeren sterischen Anspruch der Aminoalkoholat-Seitenketten in **XXXVIII** zurückzuführen ist. Die *trans*-Winkel in **30** machen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung des Titanatoms deutlich. Sie variieren zwischen $160.53(9)^\circ$ (O(62)–Ti(2)–N(76)) und $163.32(8)^\circ$

(O(71)–Ti(2)–N(56)). Die Ti–O-Abstände liegen zwischen 1.831(2) Å (Ti(2)–O(51)) und 1.856(2) (Ti(1)–O(22)) Å. Sie sind etwas kürzer als in **XXXVIII** (1.858(2) und 1.863(2) Å).^[52]

Die Ti–O-Abstände in **30** sind kürzer als die Sn–O-Abstände in Spirozyklus **24** (zwischen 1.996(2) und 2.004(2) Å). Analog zu **24** liegt in einer molekularen Einheit von **30** jeweils ein längerer N→M- und ein kürzerer N→M-Abstand vor (Ti(1)–N(16) 2.656(2) Å und Ti(1)–N(36) 2.441(2) Å, sowie Ti(2)–N(56) 2.429(2) Å und Ti(2)–N(76) 2.713(2) Å). Dieser Unterschied ist in der Titan-Verbindung deutlicher als in **24** (N→M: 2.544(3) und 2.462(3) Å). In **XXXVIII** beträgt der N→Ti-Abstand 2.422(2) Å.

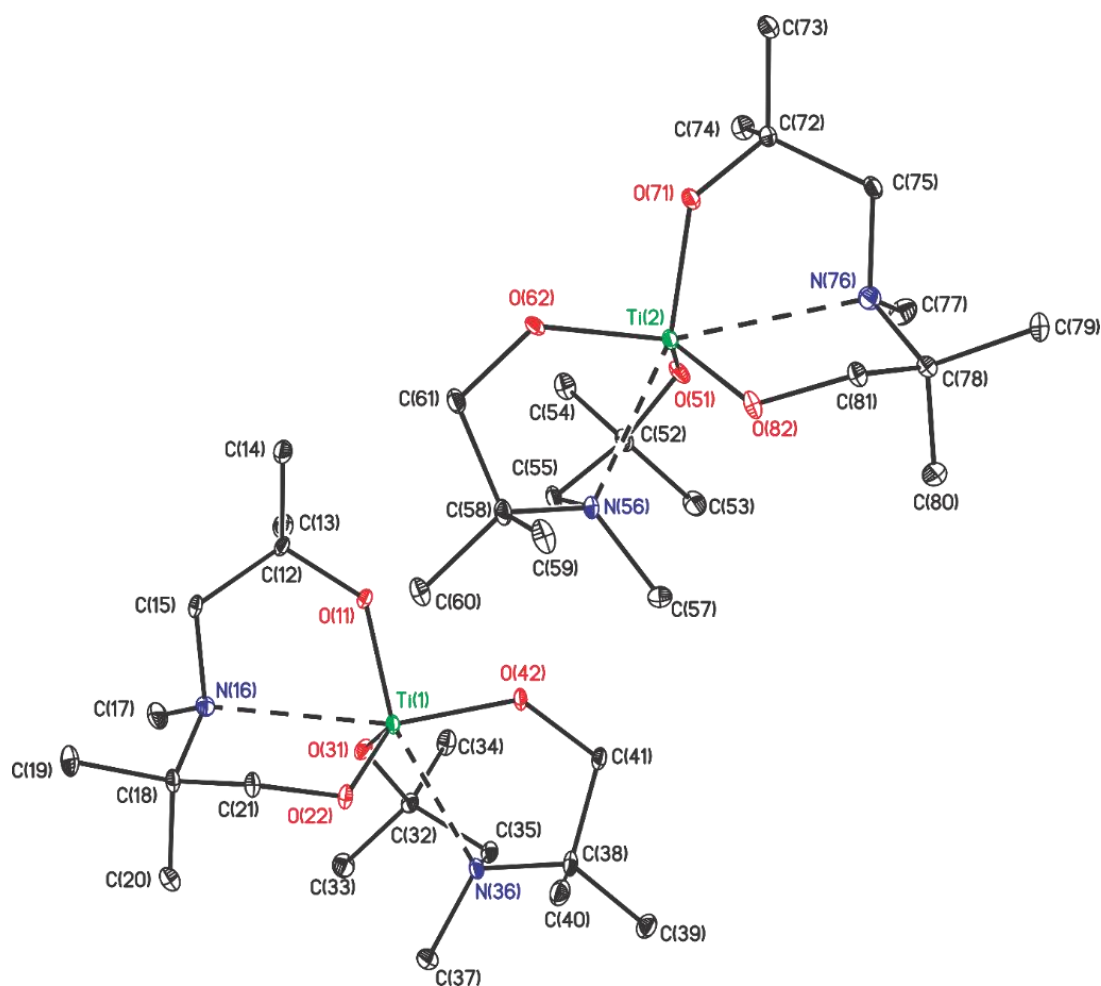


Abbildung 29: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **30**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ti(1)–O(11) 1.838(2), Ti(1)–O(22) 1.856(2), Ti(1)–O(31) 1.835(2), Ti(1)–O(42) 1.8496(18), Ti(1)–N(16) 2.656(2), Ti(1)–N(36) 2.441(2), Ti(2)–O(51) 1.831(2), Ti(2)–O(62) 1.8496(19), Ti(2)–O(71) 1.836(2), Ti(2)–O(82) 1.850(2), Ti(2)–N(56) 2.429(2), Ti(2)–N(76) 2.713(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(11)–Ti(1)–N(36) 162.62(8), O(42)–Ti(1)–N(16) 161.03(9), N(16)–Ti(1)–N(36) 125.16(8), O(62)–Ti(2)–N(76) 160.53(9), O(71)–Ti(2)–N(56) 163.32(8), N(56)–Ti(2)–N(76) 125.12(8).

Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums einer Lösung der Kristalle in C_6D_6 wird deutlich, dass auch bei der Titan-Verbindung **30** verschiedene Isomere in Lösung vorliegen. Ein Ausschnitt des Spektrums ist in Abbildung 30 dargestellt. Im Verschiebungsbereich zwischen δ 4.57 und 4.42 sind die Resonanzen der OCH_2 -Protonen zu finden. In diesem Bereich lassen sich anhand der 2D-NMR-Spektren ($^1\text{H-}^1\text{H-COSY-}$, $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC-}$ und $^1\text{H-}^{13}\text{C-HSQC-NMR-Spektren}$) drei Signalsätze unterscheiden, die jeweils als AX-System vorliegen. Die beiden mit \sim und $*$ gekennzeichneten Signalsätze werden Isomeren zugeordnet, die im Verhältnis 1:1 vorliegen (\sim : δ 4.54, 3.44; $*$: δ 4.47, 3.75). Diese Signalsätze werden den Isomeren **30b** und **30c** zugewiesen. Die Kopplungskonstanten $^2J(^1\text{H-}^1\text{H})$ betragen 10.8 und 11.3 Hz. Zudem liegt ein weniger populiertes Isomer (\circ) vor (δ 4.56 und 3.78), im Verhältnis 0.5:1 zu den Hauptisomeren. Die Signale der NCH_2 -Protonen dieses Isomers sind bei δ 2.95 und 1.95 ($^2J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 12.7$ Hz) lokalisiert. Die entsprechenden Signale der Hauptisomere liegen bei δ 2.94 und 1.95 (Δ) und δ 2.79 und 1.93 ($*$) mit $^2J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 13.2, 12.7$ Hz. Die Signalsätze dieser NCH_2 -Protonen sind mit einem anderen Symbol gekennzeichnet, da aus den 2D-NMR-Spektren nicht zu erkennen ist, zu welchen Signalsätzen der OCH_2 -Protonen sie zuzuordnen sind. Für die beiden Hauptisomere wird die Singulett-Resonanz bei δ 2.40 den NCH_3 -Protonen zugeordnet. Für das weniger populierte Isomer ist das entsprechende Signal bei δ 2.33 zu finden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **30** zeigt jeweils zwei Resonanzen pro Isomer für die diastereotopen $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen, diese sind bei δ 1.63, 1.53, 1.28 und 1.22 für die Hauptisomere lokalisiert und die Signale bei δ 1.51 und 1.25 entsprechen den $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen des weniger populierten Isomers. Die Signale der $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Protonen dieses Isomers sind bei δ 1.17 und 0.62 zu finden. Die Resonanzen bei δ 1.17, 1.13, 0.62 und 0.58 werden den beiden Hauptisomeren zugeordnet (vgl. Tabelle 13). Der Signalsatz des weniger populierten Isomers wird unter Vorbehalt dem dritten möglichen *cis*-Isomer (**30a**) zugeordnet, welches im Falle der Zinnverbindung **24** im Festkörper gefunden wurde.

Tabelle 13: Daten aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **30**. Die chemische Verschiebung ist in δ angegeben und die Kopplungskonstanten J in Hz. Die Daten der oberen beiden Zeilen entsprechen den beiden Haupt-Diastereomeren und die Daten in der unteren Zeile dem weniger populierten Diastereomer.

OCH_2	$^2J(^1\text{H-}^1\text{H})$	NCH_2	$^2J(^1\text{H-}^1\text{H})$	NCH_3	$\text{NC}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$
\sim 4.54, 3.44	10.8	Δ 2.94, 1.95	13.2	Δ 2.40	1.63, 1.28	1.17, 0.62
$*$ 4.47, 3.75	11.3	$*$ 2.79, 1.93	12.7	$*$ 2.40	1.53, 1.22	1.13, 0.58
\circ 4.56, 3.78	12.7	\circ 2.95, 1.95	12.7	\circ 2.33	1.51, 1.25	1.17, 0.62

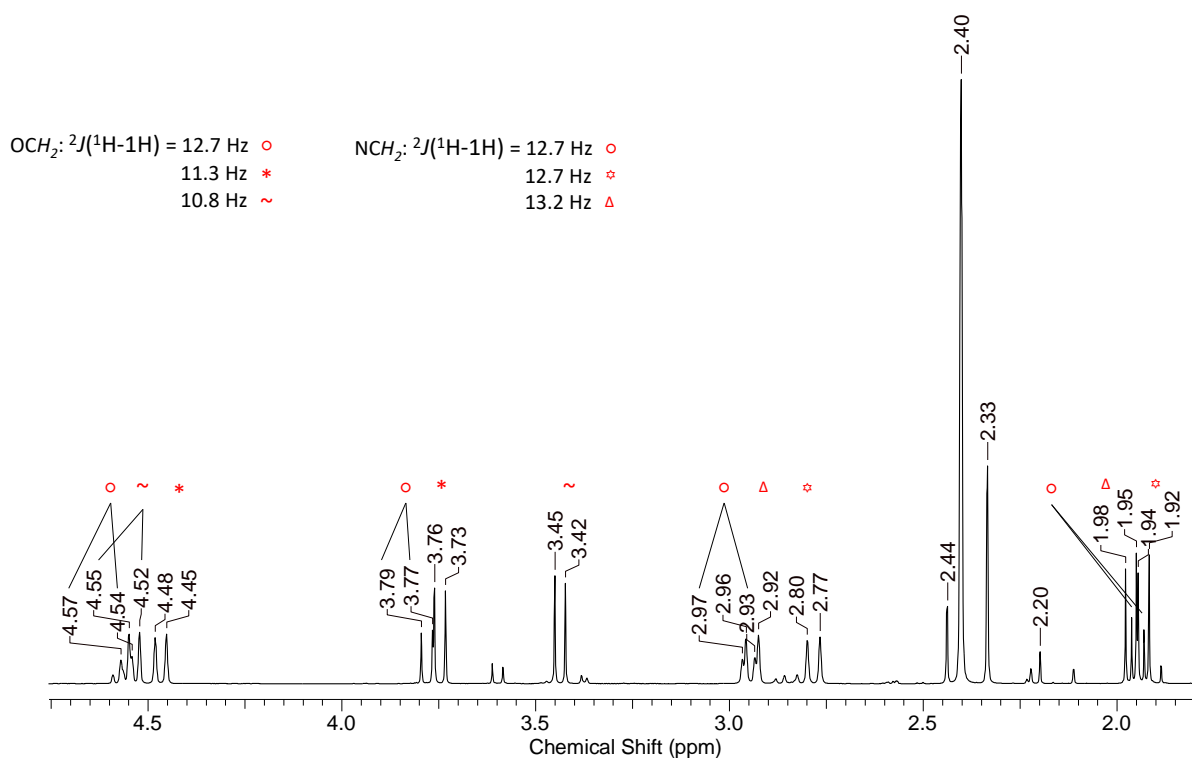


Abbildung 30: Ausschnitt aus dem 1H -NMR-Spektrum des Spirozyklus **30** in C_6D_6 . Die Integration ist der Übersicht halber nicht dargestellt. Die Symbole markieren Signalsätze, die mittels 2D-NMR-Spektren einem AX-System zugeordnet wurden.

Die Elementaranalyse bestätigt die Reinheit der Verbindung. Es ist denkbar, dass das in Lösung weniger populierte Isomer ebenfalls kristallisiert ist, aber mikroskopisch keine optische Unterscheidung getroffen werden konnte. Allerdings weist der Vergleich des Pulverdiffraktogramms der Verbindung **30** mit den Daten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse (PAWLEY-Fit^[42]) darauf hin, dass im kristallinen Material, aus dem der gemessene Einkristall entnommen wurde, eine weitere Zelle vorhanden ist (s. Anhang Abbildung 35). Da im 1H -NMR-Spektrum von **30** drei Isomere identifiziert wurden, ist für Verbindung **30** analog zur Zinnverbindung **24** eine Isomerisierung in Lösung denkbar. Hier wären die Mechanismen, wie sie für die entsprechende Zinnverbindung **24** (siehe Kapitel 4.2.2) diskutiert wurden, ebenfalls denkbar.

Durch quantenchemische Berechnung der relativen Energien der theoretisch möglichen Isomere könnten zukünftig die Energieunterschiede der *cis*-Isomere evaluiert werden.

Im ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) wird im positiven Modus ein Massencluster bei $m/z = 395.3$ gefunden, welcher dem protonierten Spirozyklus $[30 + H]^+$ zugeordnet wird.

4.3 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieses Kapitels wurden die neuen spirozyklischen Metall(IV)-Verbindungen **17–19**, **21**, **22**, **24–28** und **30,31** sowie die Stannylene **23** und **29** beschrieben. Anhand der Molekülstrukturen im Festkörper wird deutlich, dass durch gezielte Variation der eingesetzten Aminoalkoholate Einfluss auf die Koordinationsumgebung der Zentralmetalle in spirozyklischen Verbindungen genommen werden kann. Dies wurde in Festkörper und in Lösung untersucht und die Resultate wurden exemplarisch mittels DFT-Rechnungen bestätigt.

In den spirozyklischen Verbindungen **17** und *spiro*-[MeN(CH₂CMe₂O)₂]₂Sn (**XXXII**) mit *N*-Alkylsubstituenten (*N*-Me, *N*-*n*-Bu) ist die *cis*-Stellung der zwei koordinierenden Stickstoffatome bevorzugt zu sein. Die Verlängerung beider Aminoalkohol-Seitenketten um jeweils eine CH₂-Einheit führt zu einer *trans*-Stellung der Stickstoffatome zueinander (siehe **18**). Der Austausch eines aliphatischen Substituenten am Stickstoffatom gegen einen aromatischen, wie *para*-FC₆H₄-, bewirkt die Kristallisation des *trans*-Isomers im Festkörper (**19**) (Abbildung 31). Aus DFT-Rechnungen geht hervor, dass pentakoordinierte Spezies, wie beispielsweise für **19** berechnet, zwar ein lokales Minimum darstellen, energetisch aber nicht bevorzugt sind.

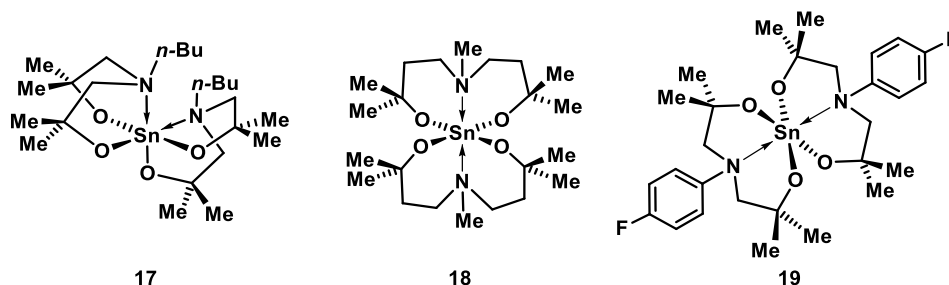


Abbildung 31: Spirozyklische Zinn(IV)-verbindungen mit symmetrisch substituierten Aminoalkoholaten.

Durch die Charakterisierung der dargestellten spirozyklischen Zinnverbindungen mit unsymmetrisch substituierten Aminoalkoholaten (Abbildung 32) hat sich herausgestellt, dass wenn beide Aminoalkoholat-Seitenketten "kurz" sind, die Position der Methylgruppen keine Rolle für die *cis*- oder *trans*-Stellung der Stickstoffatome zueinander (**24**) spielt. Bei der Verlängerung von nur einer Seitenkette um eine CH₂-Einheit, wie bei **25**, **26**, **27** und **28**, werden *trans*-Isomere im Festkörper gefunden (**27** und **28**). Für *trans*-Isomere wird sowohl eine *faciale* auch eine *meridionale* Koordination der Aminoalkoholate im Festkörper beobachtet (**27**). DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass Isomere beider Koordinationsmuster vergleichbare relative Energien besitzen. Das kristallisierte Isomer des Spirozyklus **24** isomerisiert in Lösung.

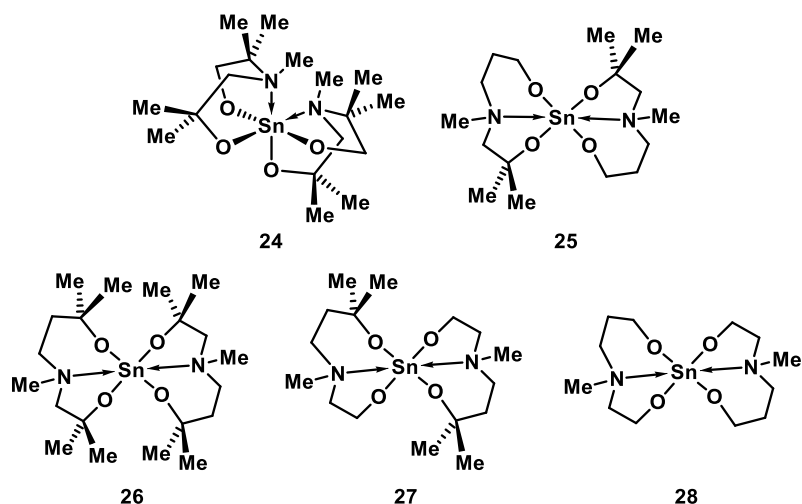


Abbildung 32: Spirozyklische Zinn(IV)-Verbindungen mit unsymmetrisch substituierten Aminoalkoholaten.

Die spirozyklischen Zinnverbindungen weisen einen weiten Verschiebungsbereich zwischen δ –430 und –600 ppm in ihren ^{119}Sn -NMR-Spektren auf. Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen mit „kurzen“ Aminoalkoholat-Seitenketten sind um δ –440 angesiedelt. Ist eine Seitenkette um eine CH_2 -Einheit verlängert, wirkt sich das auf die chemische Verschiebung zu höherem Feld hin aus. Bei zwei „langen“ Aminoalkoholat-Seitenketten, wie in **18**, ist eine weitere Hochfeldverschiebung über δ –600 ppm zu beobachten.

Die Spirozyklen des Hafniums und Titans (**29**, **30**) weisen ebenfalls eine *cis*-Stellung der Stickstoffatome zueinander auf (Abbildung 33). Im Gegensatz zur Zinnverbindung **24** wurden in der Molekülstruktur der Titanverbindung zwei strukturell andere *cis*-Isomere gefunden.

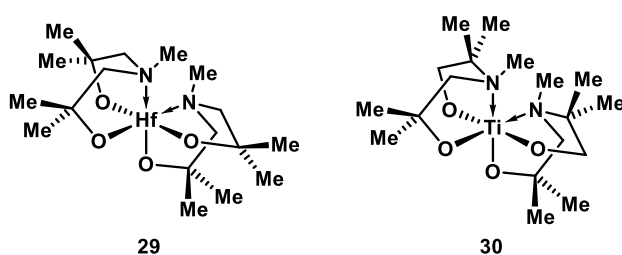


Abbildung 33: Der Hf-Spirozyklus **29** und der Ti-Spirozyklus **30**.

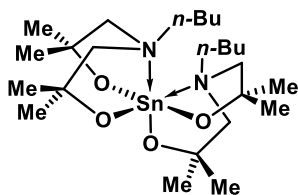
Das Stannylene **23** mit einem symmetrisch substituierten Aminoalkoholat wurde als kristalliner Festkörper erhalten. Das Stannylene **24a**, welches ein unsymmetrisch substituiertes Aminoalkoholat enthält, wurde dagegen nicht in reiner Form isoliert. Ein ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur deutet für **24a** auf eine Vielzahl von Isomeren hin. Die strukturelle Charakterisierung im Festkörper stellt ein lohnenswertes Ziel für zukünftige Arbeiten dar.

4.4 EXPERIMENTELLER TEIL

DFT-RECHNUNGEN

Die DFT-Rechnungen wurden mit Gaussian09^[32,33] durchgeführt unter Verwendung des Hybrid-Funktionales B3LYP^[27–29], des reinen Funktionals BP86^[27,30] und des Funktionals wB97xD^[31], welches disperse Wechselwirkungen berücksichtigt. Als Basissatz wurde def2-TZVP^[34,35] eingesetzt. Es beinhaltet ein Pseudopotential (ECP 28) für die kernnahen Elektronen des Zinnatoms. Nach den Geometrieoptimierungen der jeweiligen Strukturen wurden stationäre Punkte mittels Frequenzrechnungen verifiziert (keine negative Frequenz für lokale Minima). Für die Rechnungen mit Toluol als Lösungsmittel wurde das implementierte Lösungsmittelmodell IEFPCM^[36–40] verwendet.

Synthese des *spiro*-[*n*-BuN(CH₂CMe₂O)₂]₂Sn (**17**)



Zinn(IV)*tert*-butoxid (30.02 g, 73.00 mmol) wurde in Toluol gelöst (900 mL) und eine Lösung von **XXXVIII**, *n*-BuMeN(CH₂CMe₂OH)₂, (30.15 g, 130.70 mmol) in Toluol (200 mL) tropfenweise über einen Zeitraum von 15 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt, und dann das entstandene *tert*-

Butanol mit Toluol azeotrop abdestilliert. Farblose Kristalle von **17** (40.00 g, 72.81 mmol, 99.7%, Smp: 180 °C) wurden aus konzentrierter Toluollösung erhalten.

¹H-NMR (600.29 MHz, C₆D₆, 22 °C): δ 2.43 (s, 8H, NCH₂C(CH₃)₂), 2.35 (m, 4H, NCH₂), 1.31, 1.26, 1.18 and 1.10 (m, 8H, CH₂), 1.14 (s, 24H, CCH₃), 0.87 and 0.84 (t, ³J(¹H–¹H) 7.33 Hz, 6H, CH₂CH₃).

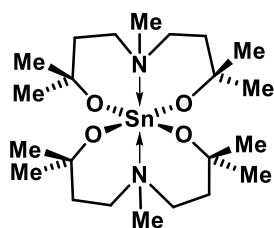
¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 67.5 (s, C(CH₃)₂), 65.4 (s, NCH₂C(CH₃)₂), 60.0 (s, NCH₂), 33.2 (s, CH₂), 25.4 (s, C(CH₃)₂), 21.4 (s, CH₂), 14.4 (s, CH₂CH₃). Zinnsatelliten sind nicht aufgelöst.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ –437.

ESI-MS (+) in Acetonitril: m/z = 218.1 [**XXXVIII** + H]⁺, 551.3 [**17** + H]⁺, 573.4 [**17** + Na]⁺, 589.4 [**17** + K]⁺, 614.4 [**17**+MeCN + H]⁺.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₄H₅₀N₂O₄Sn + 0.5·H₂O (558.78 g/mol) C 51.6, H 9.2, N 5.0. Gefunden C 51.4, H 9.0, N: 5.0. Rechnerisch passt die Analyse mit einem halben Äquivalent Wasser. Die Messung wurde unter nicht inerten Bedingungen durchgeführt.

Synthese des *spiro*-[MeN(CH₂CH₂CMe₂O)₂]₂Sn (18)



Zinn(IV)*tert*-butoxid (1.03 g, 2.51 mmol) wurde in trockenem Toluol gelöst (150 mL) und **7**, MeN(CH₂CH₂CMe₂OH)₂, (1.00 g, 4.92 mmol) gelöst in Toluol (30 mL) tropfenweise über 5 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt und dann das *tert*-Butanol mit Toluol azeotrop abdestilliert. Farblose Kristalle von **18** (Smp: 180 °C, 1.60 g, 3.07 mmol, 31%) wurden aus konzentrierter Toluollösung bei 4 °C erhalten.

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 2.39 (t, ³J(¹H-¹H) = 6.6 Hz, 8H, NCH₂), 1.99 (s, 6H, NCH₃), 1.47 (t, ³J(¹H-¹H) = 6.8 Hz, 8H, NCH₂CH₂).

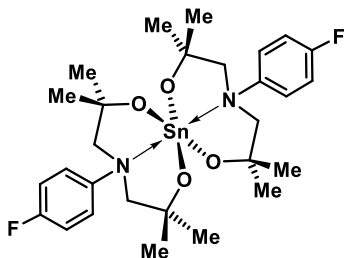
¹³C{¹H}-NMR (100.46 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 70,5 (s, C(CH₃)₂), 54.5 (s, NCH₂), 42.4 (s, NCH₃), 39.8 (s, NCH₂CH₂), 30.4 (s, C(CH₃)₂). Zinnsatelliten sind nicht aufgelöst.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (150.94 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ -603.

Die Verbindung ist nicht stabil unter ESI-MS-Bedingungen.

ESI-MS (-) in Acetonitril: m/z 138.0 [7 + Cl]⁻.

Synthese des *spiro*-[*para*-FC₆H₄N(CH₂CMe₂O)₂]₂Sn (19)



Zinn(IV)*tert*-butoxid (2.01 g, 4.86 mmol) wurde in Toluol gelöst (100 mL) und eine Lösung von **XXVIII**, *para*-FC₆H₄N(CH₂CMe₂OH)₂, (2.42 g, 9.49 mmol) in Toluol (50 mL) wurde tropfenweise über einen Zeitraum von 10 min. zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt und das *tert*-Butanol mit Toluol azeotrop abdestilliert. Nach einer Filtration wurde das Filtrat eingeeengt und bei 4 °C gelagert. Verbindung **19** (1.88 g, 3.19 mmol, 65%) wurde in Form von gelblichen Kristallen erhalten (Smp.: 193-194 °C).

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 7.91–7.87(m, 4H, FC(CH₂)₂), 6.77–6.72 (m, 4H, NC(CH₂)₂), 3.37, 2.98 (d, ⁴J(¹H-¹H) = 11.74 Hz, je 2H, NCH₂), 3.08, (s, 4H, 2 x NCH₂), 1.54, 1.30 (s, 6H, CH₃), 0.78 (s, 12H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 163.4 (s, CF), 146.7 (s, CN), 129.8 (s, HCCF), 129.7 (s, HCCN), 69.0 (s, C(CH₃)₂OSn), 68.4 (s, CH₂), 28.65 (s, CH₃).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.61 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -113.62.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -447.

Elementaranalyse (%) für $C_{28}H_{40}F_2N_2O_4Sn_2 + 0.5 H_2O$ (633.3 g/mol): C 53.0, H 6.5, N 4.4. Gefunden: 53.0, 6.5, 4.2. Rechnerisch passt die Analyse mit einem halben Äquivalent Wasser. Die Messung wurde unter nicht inerten Bedingungen durchgeführt.

Verbindung **19** ist nicht stabil unter ESI-MS Bedingungen.

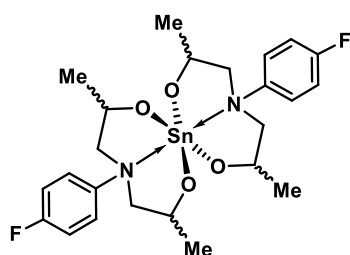
***para*-FC₆H₄N(CH₂CMe₂O)₂Sn(O^{*t*}Bu)₂ (20)**

20 wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von **19** erhalten.

¹⁹F-NMR (376.61 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ –116.42.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ –402.

Synthese des *spiro*-[*para*-FC₆H₄N(CH₂CHMeO)₂]₂Sn (21)



Zinn(IV) *tert*-butoxid (0.79 g, 1.93 mmol) wurde in Toluol (20 mL) gelöst und der Aminoalkohol **8**, FC₆H₄N(CH₂CHMeOH)₂ (0.88 g, 3.86 mmol) in Toluol (20 mL) bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wurde das azeotrope Gemisch bestehend aus *t*-BuOH und Toluol abdestilliert bis noch ca. 10 mL im Kolben verblieben waren. Die Lösung wurde heiß filtriert und das

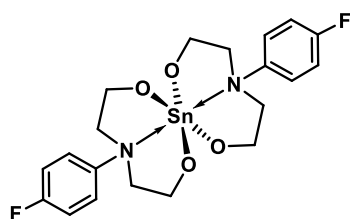
Reaktionsgemisch bei –18 °C gelagert. Es wurden keine Einkristalle der Verbindung **21** erhalten (0.52 g, 0.91 mmol, 47%).

¹H-NMR (600.29 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 6.92 – 6.72 (m, 8H, CH_{arom.}), 4.24^{Haupt.} (m, 4H, CH), 4.16^{Minder.} (m, 4H, CH), 3.85–2.16^{Haupt. und Minder.} (m, 8H pro Isomer, CH₂), 1.22 – 0.83 (s, 12H pro Isomer, OC(CH₃)₂).

¹⁹F{¹H}-NMR (564.84 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ –130.3 (s), –129.4 (s).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (223.85 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ –433 (s, 79%), –445 (s, 16%), –452 (s, 4%).

Synthese des *spiro*-[*para*-FC₆H₄N(CH₂CHMeO)₂]₂Sn (22)



Zinn(IV) *tert*-butoxid (1.03 g, 2.51 mmol) wurde in Toluol (20 mL) gelöst und der Aminoalkohol **9**, FC₆H₄N(CH₂CH₂OH)₂, (1.00 g, 5.02 mmol) in Toluol (20 mL) bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wurde das azeotrope Gemisch bestehend aus *t*-BuOH und Toluol abdestilliert bis noch ca. 10 mL im Kolben

verblieben waren. Da keine klare Lösung erhalten wurde, wurde die Reaktionslösung heiß

filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingeeengt. Verbindung **22** wurde als farbloses Öl (0.51 g, 99 mmol, 39%) erhalten.

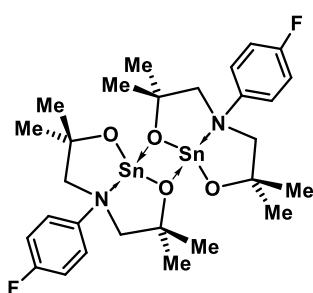
$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 6.78, 6.66 (br., 8H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$) 3.59 (br., 8H, OCH_2), 3.23 (br., 8H, NCH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.64 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 116.2 und 116.0 (br., $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 31.0 (s, OCH_2), 22.0 (s, NCH_2).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.61 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -129.4 bis -130.1 (überlagertes, komplexes Muster).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (149.26 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -447 (s).

Synthese des *N*-6-(4-Fluorphenyl)-4,4,8,8-tetramethyl-2,8-dioxa-5-azastannabicyklo[3.3.0]octans (**23**)



Zu einer Lösung von Zinn(II)methoxid (2.14 g, 11.86 mmol, 1 eq.) in Toluol (150 mL) wurde der in Toluol (50 mL) gelöste Aminoalkohol *para*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ innerhalb von 10 min zugetropft. Das azeotrope Gemisch wurde mittels Destillation auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt und die trübe Lösung filtriert. In der erhaltenen klaren Lösung bildeten sich über Nacht große Einkristalle (Smp.: 212.6 °C). Verbindung **23** (1.01 g, 2.71 mmol, 23%) wurde als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 7.10 - 7.06 (m, 2H, $\text{FC}(\text{CH})_2$), 6.73 - 6.68 (m, 4H, $\text{NC}(\text{CH})_2$), 3.05, 2.86 (d, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.69$ Hz, 4H, NCH_2), 1.55, 1.29 (s, 12 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.64 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 158.9 (s, CF), 150.3 (s, CN), 116.3 (s, 2 x HCCF), 116.1 (s, HCCN), 72.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 66.5 (s, NCH_2), 1.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (376.61 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -118.68.

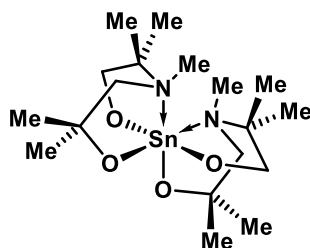
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (149.26 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -224.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (149.26 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ -227.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{FNO}_2\text{Sn}$ (373.05 g/mol): C 45.2, H 5.4, N 3.8. Gefunden (%): C 45.1, H 5.5, N 3.6.

Die Verbindung **23** ist unter ESI-MS Bedingungen nicht stabil.

Synthese des *spiro*-[MeN(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)]₂Sn (**24**)



Zinn(IV)*tert*-butoxid (2.60 g, 6.33 mmol) wurde in Toluol gelöst (150 mL) und eine Lösung von **2**, MeN(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH), (2.16 g, 12.34 mmol) in Toluol (50 mL) tropfenweise über einen Zeitraum von 15 min. zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h zum Rückfluss erhitzt und dann das entstandene *tert*-Butanol azeotrop abdestilliert. Die eingeeengte Lösung wurde bei 4 °C gelagert. Verbindung **24** wurde in Form farbloser Kristalle (2.17 g, 4.66 mmol, 74%) erhalten (Smp.: 186 °C).

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 3.69 und 3.47 (AX, ³J(¹H–¹H) = 10.8 Hz, 2H, OCH₂), 3.68 und 3.51 (AX, ³J(¹H–¹H) = 11.3 Hz, 2H, OCH₂), 2.38 und 1.77 (AX, ³J(¹H–¹H) = 12.7 Hz, 2H, NCH₂), 2.37 und 1.72 (AX, ³J(¹H–¹H) = 12.7 Hz, 2H, NCH₂), 2.27 und 2.26 (s, 6H pro Isomer, NCH₃), 1.53, 1.36, 1.30 und 1.27 (s, 6H jeweils, OC(CH₃)₂), 1.19, 1.04, 0.61 und 0.58 (s, 6H jeweils, NC(CH₃)₂). Es liegen zwei Isomere in Lösung vor.

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ 70.1 (s, J(^{117/119}Sn) = 23 Hz, C(CH₃)₂), 69.6 (s, J(^{117/119}Sn) = 27 Hz, C(CH₃)₂), 67.6 (s, OCH₂), 67.5 (s, OCH₂), 61.3 (s, J(^{117/119}Sn) = 48 Hz, NCH₂), 61.1 (s, J(^{117/119}Sn) = 52 Hz, NCH₂), 40.0 (s, NCH₃), 39.4 (s, NCH₃), 34.1, 34.0, 32.0 und 31.1 (s, OC(CH₃)₂), 24.9, 24.7, 10.1 und 17.6 (s, NC(CH₃)₂).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (der Reaktionsmischung, 194.26 MHz, C₆D₆, 22 °C): δ –398 (36%), –437 (23%), –443 (35%) and –460 (3%) und –500 (3%).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ –437 (40%), –443 (60%).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ –445.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ –438 (br.v_{1/2} = 150 Hz, 38%), –443 (62%).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CH₃CN, 25 °C): δ –438 (br.v_{1/2} = 134 Hz, 45%), –443 (55%).

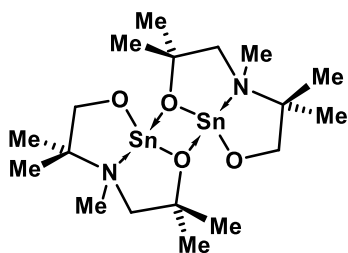
¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, Aceton-d₈, 25 °C): δ –445.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, Tetracholormethan-d₂, 25 °C): δ –446 (70%), –443 (18%), –454 (12%).

ESI-MS (+) in Acetonitril: m/z = 467.2 [**24** + H]⁺.

Elementaranalyse (%) für C₁₈H₃₈N₂O₄Sn + 1H₂O (483.2 g/mol): C 44.7, H 8.3, N 5.8. Gefunden: 44.5, 7.9, 6.6. Rechnerisch passt die Analyse mit einem Äquivalent Wasser. Die Messung wurde unter nicht inerten Bedingungen durchgeführt.

Syntheseversuch des Stannylens [MeN(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)Sn]₂ (24a)

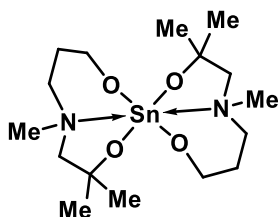


Zinn(II)methoxid (1.33 g, 7.36 mmol) wurde in Toluol (20 mL) suspendiert und der Aminoalkohol **2**, MeN(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH), (1.25 g, 7.36 mmol) unter Rühren zugetropft. Das im Zuge der Reaktion entstehende Methanol wurde azeotrop abdestilliert und die eingeeengte Reaktionsmischung heiß filtriert. Anschließend wurde eingeeengt.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, C₆D₆, 25 °C) der Reaktionslösung: δ -227 (94%, $\nu_{1/2}$ = 780 Hz), -448 (2%), -444 (4%).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ -212 (7%), -215 (10%), -234 (24%), 303 (18%), -340 (13%), -359 (12%), -434 (8%) und -438 (5%), -588 (5%).

Synthese des spiro-[MeN(CH₂CH₂CH₂O)(CH₂CMe₂O)]₂Sn (25)



Zu einer Lösung von Zinn(IV)*tert*-butoxid (1.9 g, 4.55 mmol) in 75 mL Toluol wurde über einen Zeitraum von 10 min bei Raumtemperatur eine Lösung von **3** (1.5 g, 9.1 mmol) in 25 mL Toluol zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min gerührt und anschließend über azeotrope (*t*-BuOH/Toluol) Destillation eingeeengt und die verbliebenen flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der Spirozyklus **25** (1.2 g, 2.7 mmol, 59%) wurde als wachsartige Substanz erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 5.04 – 4.94 (m), 4.69 – 4.80 (m), 3.83 (t, ³J = 6 Hz), 3.31 – 3.47 (m), 2.47 – 2.70 (m), 2.44 (s), 2.32 – 2.42 (m), 2.22 (s), 2.17 (s), 2.11 (s), 1.81 – 1.94 (m), 1.43 (s), 1.60 (q, J(¹H-¹H) = 6 Hz), 1.37 (s), 1.33 (s), 1.30 (s), 1.29 (s), 1.22 (s). Da mehrere Isomere in Lösung vorliegen, erfolgte keine genaue Zuordnung der Resonanzen.

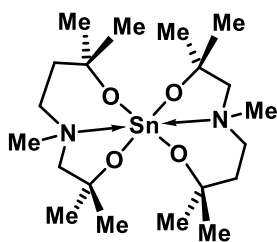
¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ 70.9 (s), 70.5 (s), 69.3 (s), 67.1 (s), 66.3 (s), 65.8 (s), 62.7 (s), 59.1 (s), 44.9 (s), 42.0 (s), 34.2 (s), 33.7 (s), 32.2 (s), 29.1 (s), 29.0 (s), 27.8 (s). Da mehrere Isomere in Lösung vorliegen, erfolgte keine genaue Zuordnung der Resonanzen.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -512 (s, 48%), -512 (s, 46%), -515 (s, 6 %).

Elementaranalyse (%) für C₁₆H₃₄N₂O₄Sn + H₂O (455.18 g/mol): C 42.2, H 8.0, N 6.2. Gefunden: C 42.7, H 8.1, N 6.0. Rechnereisch passt die Elementaranalyse mit einem äquivalent Wasser. Die Messung wurde unter nicht inerten Bedingungen durchgeführt.

ESI-MS (+) in CH₃CN, m/z = 162.1 [**3** + H]⁺, 439.1 [**25** + H]⁺.

Synthese des *spiro*-[MeN(CH₂CH₂CMe₂O)(CH₂CMe₂O)]₂Sn (26)



Zu einer Lösung von Zinn(IV)*tert*-butoxid (1.5 g, 3.6 mmol) in 100 mL Toluol wurde über einen Zeitraum von 10 min in Toluol gelöstes (20 mL) **4** (1.4 g, 7.1 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss mittels azeotroper Destillation eingengt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung **26** (1.2 g, 2.3 mmol, 65%) wurde in Form eines wachsartigen Rückstands erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 7.12 – 7.24 (m), 3.49 – 3.73 (m), 3.12 – 3.36 (m), 2.54 – 2.85 (m), 2.50 (s), 2.41 (s), 2.03 – 2.39 (m), 1.88 (t, ³J(¹H-¹H) = 15 Hz), 1.09 – 1.57 (m), 0.80 – 0.91 (m). Da mehrere Isomere in Lösung vorliegen, erfolgte keine genaue Zuordnung der Resonanzen.

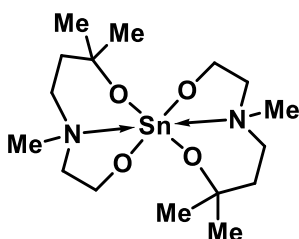
¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 129.0 (s), 128.2 (s), 125.3 (s), 74.6 (s), 69.6 (s), 67.6 (s), 67.5 (s), 57.9 (s), 42.3 (s), 37.2 (s), 35.9 (s), 34.8 (s), 32.7 (s), 30.2 (s), 29.8 (s), 27.8 (s), 21.4 (s). Da mehrere Isomere in Lösung vorliegen, erfolgte keine genaue Zuordnung der Resonanzen.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ –529 (s, 66%), –532 (s, 13%), –555 (s, 21%).

Elementaranalyse (%) für C₂₀H₄₂N₂O₄Sn (493.27 g/mol): C 48.7, H 8.6, N 5.7. Gefunden: C 43.0, H 8.1, N 4.5.

ESI-MS (+) in CH₃CN, m/z = 190.1 [**4** + H]⁺, 479.2 [**26** – H₃C]⁺.

Synthese des *spiro*-[MeN(CH₂CH₂CMe₂O)(CH₂CH₂O)]₂Sn (27)



Zinn(IV)*tert*-butoxid (1.6 g, 4.55 mmol) wurde in Toluol gelöst (100 mL) und der ebenfalls in Toluol gelöste (25 mL) Aminoalkohol **5** (1.3 g, 8.1 mmol) über einen Zeitraum von 10 min zugetropft. Anschließend wurde für 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das im Zuge der Reaktion entstandene *t*-Butanol azeotrop abdestilliert und die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung **27** (0.5 g, 1.1 mmol, 29%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten. Einkristalle des Spirozyklus wurden aus konzentrierter Toluollösung bei –10 °C gewonnen.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 4.08 – 4.18 (m), 3.94 – 4.04 (m), 3.69 (t, ³J(¹H-¹H) = 5 Hz), 3.79 – 3.88 (m), 3.43 – 3.55 (m), 3.05 – 3.36 (m), 2.93 – 3.03 (m), 2.75 (s), 2.60 – 2.69 (m), 2.58 (s), 2.55 (s), 2.19 – 2.53 (m), 1.81 – 2.09 (m), 1.49 – 1.63 (m), 1.45 (s), 1.31 (s), 1.26

(s), 1.25 (s), 1.21 (s), 1.10 (s). Da mehrere Isomere in Lösung vorliegen, erfolgte keine genaue Zuordnung der Resonanzen.

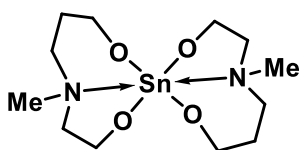
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.68 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 73.60 (s), 72.70 (s), 70.96 (s), 61.37 (s), 59.81 (s), 59.62 (s), 59.53 (s), 58.19 (s), 57.13 (s), 56.98 (s), 56.33 (s), 54.50 (s), 53.33 (s), 44.49 (s), 42.50 (s), 37.79 (s), 37.74 (s), 37.25 (s), 37.13 (s), 34.73 (s), 32.33 (s), 31.40 (s), 29.68 (s), 29.39 (s). Da mehrere Isomere in Lösung vorliegen, erfolgte keine genaue Zuordnung der Resonanzen.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ -513 (s, 35%), -556 (br, $\nu_{1/2}$ = 150 Hz, 65%).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}$ (437.16 g/mol): C 44.0, H 7.8, N 6.4. Gefunden: C 43.6, H 7.7, N 6.3.

ESI-MS (+) in CH_3CN , m/z = 162.1 [**5** + H] $^+$, 539.2 [**27** + 2 CH_3CN + H_2O + H] $^+$.

Synthese des *spiro*-[MeN(CH₂CH₂O)(CH₂CH₂CH₂O)]₂Sn (**28**)



Zu einer Lösung von Zinn(IV)*tert*-butoxid (2.6 g, 6.4 mmol) in Toluol (80 mL) wurde in Toluol gelöstes (**6**) (1.7 g, 12.8 mmol) über 15 min zugetropft. Dann wurde bei Raumtemperatur für 30 min. gerührt. Anschließend wurde das im Zuge der Reaktion entstandene *t*-Butanol azeotrop abdestilliert und dann die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung **28** (1.11 g, 2.9 mmol, 45%) wurde in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Einkristalle des Spirozyklus wurden aus konzentrierter Toluollösung bei -10 °C gewonnen (Smp. 162 °C).

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 7.08 – 7.23 (m), 4.24 – 4.45 (m), 4.02 – 4.23 (m), 3.63 – 4.00 (m), 3.32 – 3.56 (m), 2.80 – 3.11 (m), 2.64 (s), 2.62 (s), 2.59 (s), 2.56 (s), 2.11 – 2.52 (m), 1.35 – 1.50 (m), 1.20 (s). Da mehrere Isomere in Lösung vorliegen, war eine genaue Zuordnung der Signale nicht möglich.

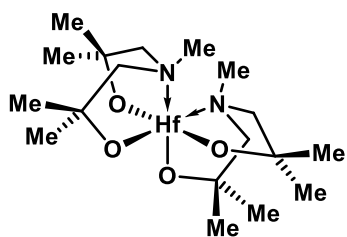
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 28.91 (s), 29.03 (s), 29.16 (s), 39.11 (s), 39.34 (s), 39.70 (s), 39.94 (s), 61.58 (s), 61.64 (s), 61.82 (s), 62.02 (s), 62.18 (s), 62.41 (s), 62.68 (s), 62.87 (s), 64.90 (s), 65.62 (s), 65.62 (s), 66.29 (s). Da mehrere Isomere in Lösung vorliegen, war eine genaue Zuordnung der Signale nicht möglich.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ -516 (s, 47 %), -524 (s, 30 %), -525 (s, 23 %).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}$ (381.06 g/mol): C 37.8, H 6.9, N 7.4. Gefunden: C 37.2, H 7.4, N 7.1.

ESI-MS (+) in CH_3CN , m/z = 134.1 [**6** + H] $^+$, 383.1 [(**28** + H) $^+$.

Darstellung des *spiro*-[MeN(CH₂CMe₂O)₂]₂Hf (29)



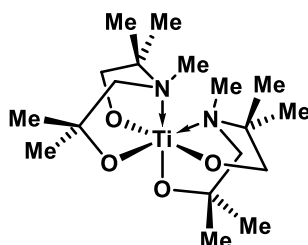
Hafnium(IV)*iso*-propoxid·*i*-PrOH (2.71 g, 5.71 mmol) wurde in Toluol (30 mL) gelöst und der Aminoalkohol MeN(CH₂CMe₂OH)₂ (2.00 g, 11.41 mmol) in Toluol (30 mL) bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wurde das Azeotropgemisch bestehend aus *iso*-Propanol und Toluol destillativ entfernt, bis ein Rückstand von ca. 10 mL verblieb. Nach dem Abkühlen wurde **29** (2.15 g, 4.10 mmol, 76%) in Form farbloser Kristalle (Smp. 175 °C, Zersetzung) erhalten.

¹H-NMR (499.88 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 2.33 (s, 8H, NCH₂), 2.25 (s, 6H, NCH₃), 1.10 (s, 24H, C(CH₃)₂). Laut Integration ist noch 13% freier Ligand enthalten.

Elementaranalyse (%) für C₁₈H₃₈HfN₂O₂ (525.00 g/mol): C 41.2, H 7.3, N 5.3. Gefunden: C 43.8, H 7.7 N 5.0. Die gemessenen Werte stimmen nicht mit den berechneten überein, was auf Hydrolyse bei der Messung unter nicht inerten Bedingungen zurückgeführt werden kann.

Spirozyklus **29** ist nicht stabil unter ESI-MS Bedingungen.

Darstellung des *spiro*-[MeN(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)]₂Ti (30)



Titan(IV)*iso*-propoxid (0.81 g, 2.85 mmol) wurde in Toluol (20 mL) vorgelegt und der Aminoalkohol MeN(CH₂CMe₂OH)(CMe₂CH₂OH) (1.00 g, 5.71 mmol) in Toluol (20 mL) zugetropft. Anschließend wurde die Lösung durch Abdestillieren des *i*-PrOH/Toluol-Azeotropes eingeeengt. Durch Lagerung der Reaktionsmischung bei -18 °C wurde das Produkt (0.95 g, 2.41 mmol, 85%) als farblose Kristalle (Smp.: 141 °C) erhalten.

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 4.56^{Minder.} und 3.78^{Minder.} (AX, ²J(¹H-¹H) = 12.7 Hz, 2H jeweils, OCH₂), 4.54^{Haupt.} und 3.44^{Haupt.} (AX, ²J(¹H-¹H) = 10.8 Hz, 2H jeweils, OCH₂), 4.47^{Haupt.} und 3.75^{Haupt.} (AX, ²J(¹H-¹H) = 11.3 Hz, 2H jeweils, OCH₂), 2.95^{Minder.} und 1.95^{Minder.} (AX, ²J(¹H-¹H) = 12.7 Hz, 2H jeweils, NCH₂), 2.94^{Haupt.} und 1.95^{Haupt.} (AX, ²J(¹H-¹H) = 13.2 Hz, 2H jeweils, NCH₂), 2.79^{Haupt.} und 1.93^{Haupt.} (AX, ²J(¹H-¹H) = 12.7 Hz, 2H jeweils, NCH₂), 2.40^{Haupt.} (s, 12H, 6H pro Isomer, NCH₃), 2.33^{Minder.} (s, 6H, NCH₃), 1.63^{Haupt.}, 1.53^{Haupt.}, 1.28^{Haupt.}, 1.22^{Haupt.} (s, 6H jeweils, NC(CH₃)₂), 1.51^{Minder.}, 1.25^{Minder.} (s, 6H jeweils, NC(CH₃)₂), 1.17^{Minder.}, 0.62^{Minder.} (s, 6H jeweils, C(CH₃)₂O), 1.17^{Haupt.}, 1.13^{Haupt.}, 0.62^{Haupt.}, 0.58^{Haupt.} (s, 6H jeweils, C(CH₃)₂O).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.64 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 83.7–82.6 (s, OCH_2), 64.8–63.0 (s, NCH_2), 40.3–15.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). Aufgrund der vielen Signale, die durch die drei vorliegenden Isomere hervorgerufen werden, konnten die Resonanzen mittels ^1H - ^1H -COSY-, ^1H - ^{13}C -HMBC- und ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektren nicht eindeutig zugeordnet werden.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{TiN}_2\text{O}_4$ (394.23 g/mol): C, 54.8, H, 9.7, N, 7.1. Gefunden: C 54.7; H 9.6; N 7.3.

ESI-MS (+) in CH_3CN , $m/z = 395.3$ [**30** + H] $^+$.

4.5 KRISTALLOGRAFIE UND KRISTALLOGRAFISCHE TABELLEN

Hinweise zur Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Intensitätsdaten der Verbindung **17** wurden auf einem APEX-II CCD Diffraktometer (Bruker Corporation) $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) bei 100(2) K aufgenommen. Die Intensitätsdaten der Verbindungen **18–20**, **23**, **24** und **27–30** wurden auf einem XcaliburS Diffraktometer (Oxford Diffraction) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) bei 173(1) K aufgenommen. Die Kristalle wurden unter Öl aufgesetzt. Die Strukturen wurden mit SHELXS-97^[53] gelöst. Die Verfeinerung wurde gegen F^2 in SHELXL2014/7^[54] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die *CH*-Wasserstoffatome wurden in idealisierten Geometrien positioniert und mit einem starren Modell verfeinert. Für die dezimale Rundung der numerischen Parameter und Standardabweichungen wurden die Regeln der IUCr verwendet^[55]. Darstellungen der Molekülstrukturen wurden mit ORTEP-III^[56] bzw. Diamond 3.2k^[57] erstellt. Die Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **18–20**, **23**, **24** und **27–30** sind in den Tabellen 14–16 zusammengefasst.

Tabelle 14: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen 17–20.

	17	18	19	20
Summenformel	C ₂₄ H ₅₀ N ₂ O ₄ Sn	C ₂₂ H ₄₆ N ₂ O ₄ Sn	C ₂₈ H ₄₀ F ₂ N ₂ O ₄ Sn ₃	C ₂₂ H ₃₈ FNO ₄ Sn ₃
Molekulargewicht	549.35	521.30	625.31	518.22
Temperatur /K	100(2)	173	173(2)	100(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	1.54178
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>I</i> 2/ <i>a</i>
Gitterparameter				
a / Å	9.9849(5)	8.9740(6)	12.8634(11)	17.4495(9)
b / Å	20.7768(12)	9.0662(6)	11.1044(8)	9.3306(6)
c / Å	26.6895(16)	9.1113(7)	21.018(2)	30.854(3)
α / °	90	110.933(7)	90	90
β / °	90	113.533(7)	102.297(9)	101.448(7)
γ / °	90	97.849(5)	90	90
Volumen / Å ³	5536.9(5)	600.09(8)	2933.3(5)	4923.5(7)
Z	8	1	4	8
D _c /(g/cm ³)	1.318	1.442	1.416	1.398
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.952	1.093	0.918	1.070
F(000)	2320	274	1288	2144
Kristallgröße / mm	0.101 x 0.032 x 0.029	0.22 x 0.15 x 0.12	0.180 x 0.120 x 0.060	0.140 x 0.072 x 0.063
θ Intervall /°	2.104 bis 25.499	2.544 bis 25.495°.	2.278 to 25.500	2.284 bis 27.499
Anzahl gesammelter Reflexe	33349	4134	24330	20599
Unabhängige Reflexe	10270 [R(int) = 0.0387]	2219 [R(int) = 0.0248]	5461 [R(int) = 0.1125]	5658 [R(int) = 0.0846]
Daten / Restraints / Parameter	10270 / 0 / 579	2219 / 0 / 133	5461 / 0 / 342	5658 / 0 / 272
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	100.0	99.9	100.0
Goodness-of-fit zu F ²	1.076	1.112	1.035	0.988
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0534	R1 = 0.0205, wR2 = 0.0474	R1 = 0.0588, wR2 = 0.1402	R1 = 0.0468, wR2 = 0.0972
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0624	R1 = 0.0205, wR2 = 0.0474	R1 = 0.0928, wR2 = 0.1553	R1 = 0.0840, wR2 = 0.1064
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.494 und -0.622	0.429 und -0.281	1.445 and -2.047	1.216 und -1.198

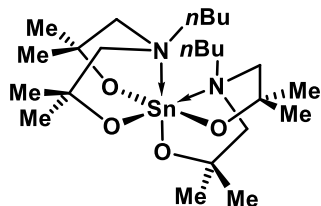
Tabelle 15: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **23–28**.

	23	24	27	27·C₇H₈
Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ FNO ₂ Sn	C ₁₈ H ₃₈ N ₂ O ₄ Sn	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ O ₄ Sn	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ O ₄ Sn·C ₇ H ₈
Molekulargewicht	372.00	465.19	437.14	529.27
Temperatur /K	193.15	173	190(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> _{bca}	<i>P</i> _{bca}	<i>P</i> -1
Gitterparameter				
a / Å	9.2461(4)	14.2833(4)	11.6911(4)	8.5081(8)
b / Å	14.9737(6)	10.2467(4)	9.7938(4)	8.6379(7)
c / Å	11.2519(5)	28.1248(10)	16.5542(6)	9.3513(7)
α / °	90	90	90	96.411(6)
β / °	98.959(4)	90	90	90.637(7)
γ / °	90	90	90	118.611(9)
Volumen / Å ³	1538.80(11)	4116.3(2)	1895.46(12)	597.91(10)
Z	4	8	4	1
D _c /(g/cm ³)	1.606	1.501	1.532	1.470
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.669	1.265	1.368	1.099
F(000)	744	1936	904	276
Kristallgröße / mm	0.480 x 0.430 x 0.400	0.34 x 0.20 x 0.14	0.43 x 0.37 x 0.32	0.130 x 0.120 x 0.120
θ Intervall /°	2.282 bis 25.500	2.551 bis 25.498	3.02 bis 31.56	2.198 bis 25.498
Anzahl gesammelter Reflexe	16079	10943	35759	5071
Unabhängige Reflexe	2866 [R(int) = 0.0318]	3837 [R(int) = 0.0302]	3172[R(int)=0.0215]	2231 [R(int) = 0.0386]
Daten / Restraints / Parameter	2866 / 0 / 176	3837 / 0 / 226	3172 / 0 / 109	2231 / 0 / 174
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	100.0	99.9	99.8	100.0
Goodness-of-fit zu F ²	1.248	0.911	1.131	1.154
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0197, wR ₂ = 0.0498	R ₁ = 0.0315, wR ₂ = 0.1117	R ₁ = 0.0231, wR ₂ = 0.0456	R ₁ = 0.0266, wR ₂ = 0.0743
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0.0233, wR ₂ = 0.0509	R ₁ = 0.0372, wR ₂ = 0.1171	R ₁ = 0.0327, wR ₂ = 0.0538	R ₁ = 0.0267, wR ₂ = 0.0744
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.318 und □0.367	0.728 und -1.323	0.524 und -0.373	0.425 und -0.872

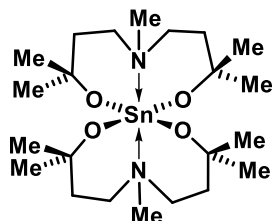
Tabelle 16: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **29** und **30**.

	28	29	30
Summenformel	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ Sn	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₄ Hf	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₄ Ti
Molekulargewicht	381.04	524.99	394.40
Temperatur /K	173	173(2)	173.15
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> _{bca}	<i>P</i> _{2₁/c}	<i>P</i> _{2₁/c}
Gitterparameter			
a / Å	11.5978(3)	15.7886(5)	12.8613(7)
b / Å	13.7396(4)	10.6289(3)	11.0347(5)
c / Å	19.0107(6)	13.9660(4)	29.5132(15)
α / °	90	90	90
β / °	90	111.413(3)	92.494(5)
γ / °	90	90	90
Volumen / Å ³	3029.34(15)	2181.93(12)	4184.6(4)
Z	8	4	8
D _c / (g/cm ³)	1.671	1.598	1.252
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.699	4.803	0.432
F(000)	1552	1056	1712
Kristallgröße / mm	0.34 x 0.32 x 0.22	0.300 x 0.235 x 0.220	0.121 x 0.097 x 0.072
θ Intervall / °	2.536 bis 25.497	2.927 bis 27.497	2.147 bis 25.496
Anzahl gesammelter Reflexe	17985	20830	14995
Unabhängige Reflexe	2817 [R(int) = 0.0247]	5006 [R(int) = 0.0315]	7223 [R(int) = 0.0521]
Daten / Restraints / Parameter	2817 / 0 / 174	5006 / 0 / 236	7223 / 0 / 471
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	100.0	99.8	92.6
Goodness-of-fit zu F ²	2.375	1.226	0.960
Finale R Indizes [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0559, wR2 = 0.2677	R1 = 0.0180, wR2 = 0.0396	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1497
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0590, wR2 = 0.2694	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0406	R1 = 0.0839, wR2 = 0.1680
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	1.136 und -1.736	0.803 und -0.649	0.688 und -0.539

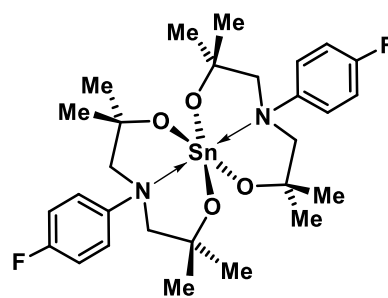
4.6 ÜBERSICHT ÜBER NEUE VERBINDUNGEN



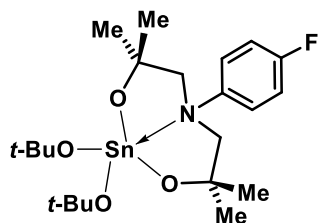
17



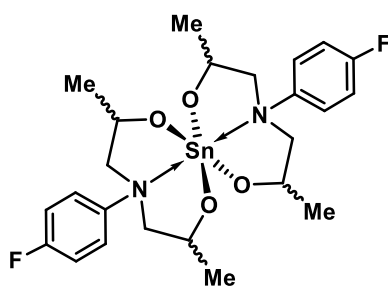
18



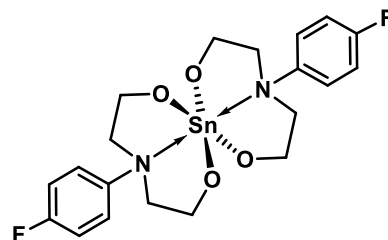
19



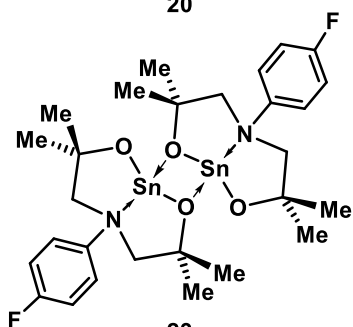
20



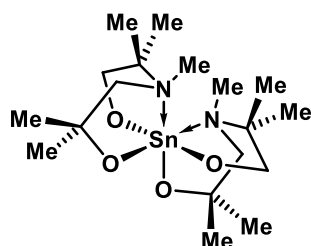
21



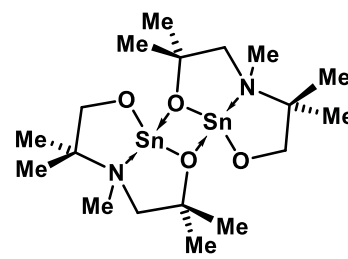
22



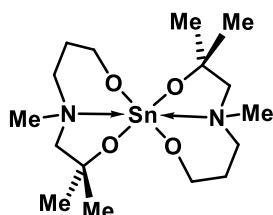
23



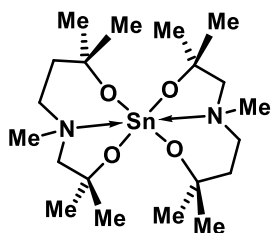
24



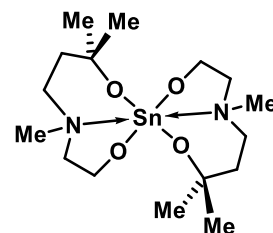
24a*



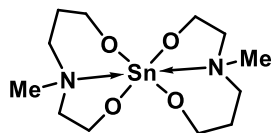
25



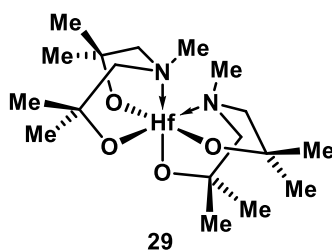
26



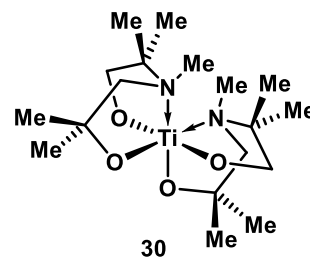
27



28



29



30

* Verbindung **24a** wurde nachgewiesen, aber nicht in Reinsubstanz isoliert.

4.7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) WHO, *Inorganic Tin in Drinking-Water*, Geneva, **2004**; b) IPCS, *Tin and Organotin Compounds*. Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, **2005**; c) IPCS, *Tin and Organotin Compounds. A Preliminary Review*. International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, **1980**; d) European Food Safety Authority, *EFSA Journal* **2005**, 1.
- [2] a) T. Zöllner, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1872; b) T. Zöllner, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1041; c) B. Glowacki, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10218; d) B. Glowacki, M. Lutter, H. Alnasr, R. Seymen, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2017**, 4937; e) K. Jurkschat, C. Klaus, M. Dargatz, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, B. Mathieu, *Z. anorg. allg. Chem.* **1989**, 122; f) T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8645; g) T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2361.
- [3] L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, D. Schollmeyer, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 24, 3632.
- [4] L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöllner, G. Bradtmöller, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 19, 3191.
- [5] L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöllner, D. Schollmeyer, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 21, 3463.
- [6] K. Jurkschat, J. Kalbitz, M. Dargatz, E. Kleinpeter, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, 41.
- [7] M. Lutter, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Main Group Met. Chem.* **2012**, 35.
- [8] a) J. Krause, S. Richter, S. Lindner, A. Schmidt, K. Jurkschat, M. Schürmann, G. Bradtmöller, DE102008021980 A1, **2009**; b) K. Jurkschat, L. Iovkova-Berends, T. Zöllner, M. Schürmann, WO2011113926 A1, **2011**.
- [9] F. Richter, K. Jurkschat, L. Iovkova-Berends, T. Zöllner, EP2772496 A1, **2014**.
- [10] F. Richter, K. Jurkschat, M. Wagner, V. Abeyawarathan, M. Gock, EP2990381 A1, **2016**.
- [11] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 3771.
- [12] a) R. Cea-Olivares, V. Lomelí, S. Hernández-Ortega, I. Haiduc, *Polyhedron* **1995**, 14, 747; b) R. C. Poller, J. A. Spillman, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 958; c) B. Wrackmeyer, H. Vollrath, S. Ali, *Inorganica Chimica Acta* **1999**, 296, 26.

- [13] I. A. Wright, A. L. Kanibolotsky, J. Cameron, T. Tuttle, P. J. Skabara, S. J. Coles, C. T. Howells, S. A. J. Thomson, S. Gambino, I. D. W. Samuel, *Angew. Chem. Internat. Ed.* **2012**, *51*, 4562.
- [14] U. Dämmgen, H. Bürger, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, *429*, 173.
- [15] W. D. Beiersdorf, D. J. Brauer, H. Bürger, *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, *475*, 56.
- [16] a) A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, *Z. anorg. allg. Chem.* **1984**, 147; b) A. Zschunke, M. Scheer, M. Völtzke, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 325.
- [17] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 233.
- [18] S. S. Karlova, D. A. Tyurina, M. V. Zabalova, G. S. Zaitseva, *J. Mol. Struct* **2005**, 31.
- [19] K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, G. Engehardt, E. Lippmaa, M. Mägi, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 301.
- [20] V. Gock, *Dissertation*, **2015**, Technische Universität Dortmund.
- [21] T. Berends, *Dissertation*, **2010**, Technische Universität Dortmund.
- [22] T. Zöllner, *Dissertation*, **2014**, Technische Universität Dortmund.
- [23] C. Thomas, *Bachelorarbeit*, **2015**, Technische Universität Dortmund.
- [24] F. Roesler, *Bachelorarbeit*, **2015**, Technische Universität Dortmund.
- [25] U. Kolb, M. Draeger, M. Dargatz, K. Jurkschat, *Organometallics* **1995**, *14*, 2827.
- [26] A. Zschunke, C. Mügge, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Tzschach, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* **1983**, *13*, 201.
- [27] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [28] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [29] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [30] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [31] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- [32] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O.

- Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [33] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [34] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [35] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.
- [36] E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032.
- [37] B. Mennucci, E. Cancès, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10506.
- [38] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- [39] R. Cammi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1449.
- [40] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- [41] a) A. Zschunke, C. Mügge, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Crystallogr. Spectr. Res.* **1983**, *13*, 201; b) A. Tzschach, H. Weichmann, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *12*, 293; c) L. Korecz, A. A. Saghier, K. Burger, A. Tzschach, K. Jurkschat, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *58*, 243.
- [42] G. S. Pawley, *J Appl Crystallogr* **1981**, *14*, 357.
- [43] R. S. Berry, *J. Chem. Physics* **1960**, *32*, 933.
- [44] A. Rodger, B. F. G. Johnson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3061.
- [45] R. Pallach, *Bachelorarbeit*, **2014**, Technische Universität Dortmund.
- [46] K. V. Zaitsev, S. S. Karlov, A. A. Selina, Yu. F. Oprunenko, A. V. Churakov, B. Neumüller, J. A. K. Howard, G. S. Zaitseva, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1987.
- [47] Æ. Frisch, H. P. Hartchain, R. D. Dennington II, T. A. Keith, J. Millam, *GaussView 5.0.8*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [48] H. Mengmeng, S. S. Karlov, M. V. Zabalov, K. V. Zaitsev, D. A. Lemenovskii, G. S. Zaitseva, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 1576.
- [49] P. Jeganeethan, *Bachelorarbeit*, **2016**, Technische Universität Dortmund.

- [50] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, 8617.
- [51] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2009**, 15, 186.
- [52] T. Kemmitt, N. I. Al-Salim, G. J. Gainsford, W. Henderson, *Aust. J. Chem.* **1999**, 52, 915.
- [53] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, 112.
- [54] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, 3.
- [55] W. Clegg, *Acta Cryst.* **2003**, e2.
- [56] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 565; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 849.
- [57] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1999**.

4.8 ANHANG

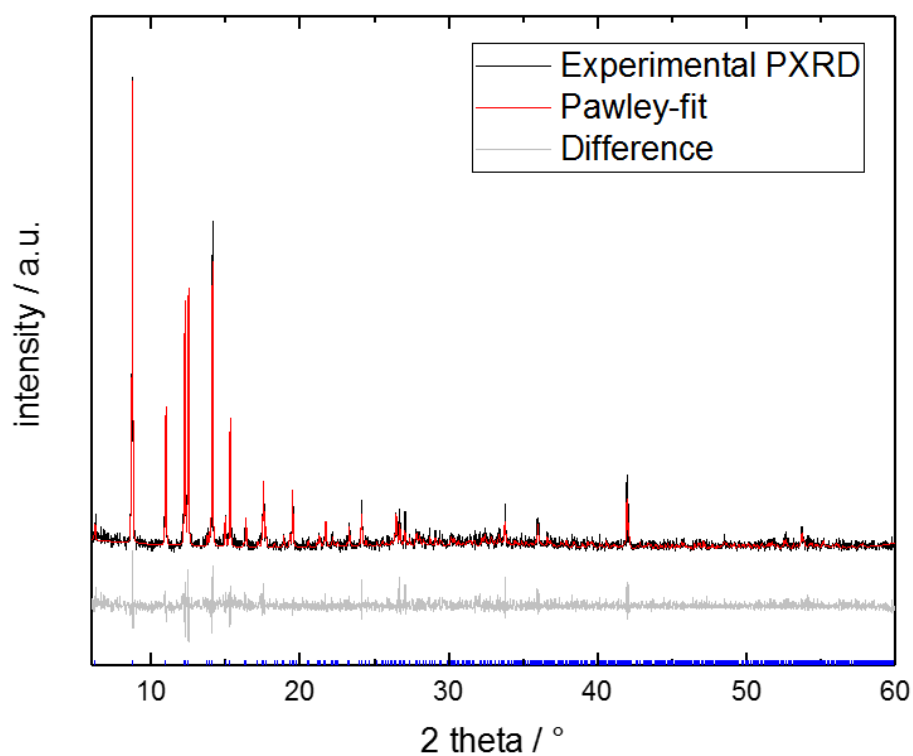


Abbildung 34: Pulverdiffraktogramm des kristallinen Feststoffs der Verbindung 24.

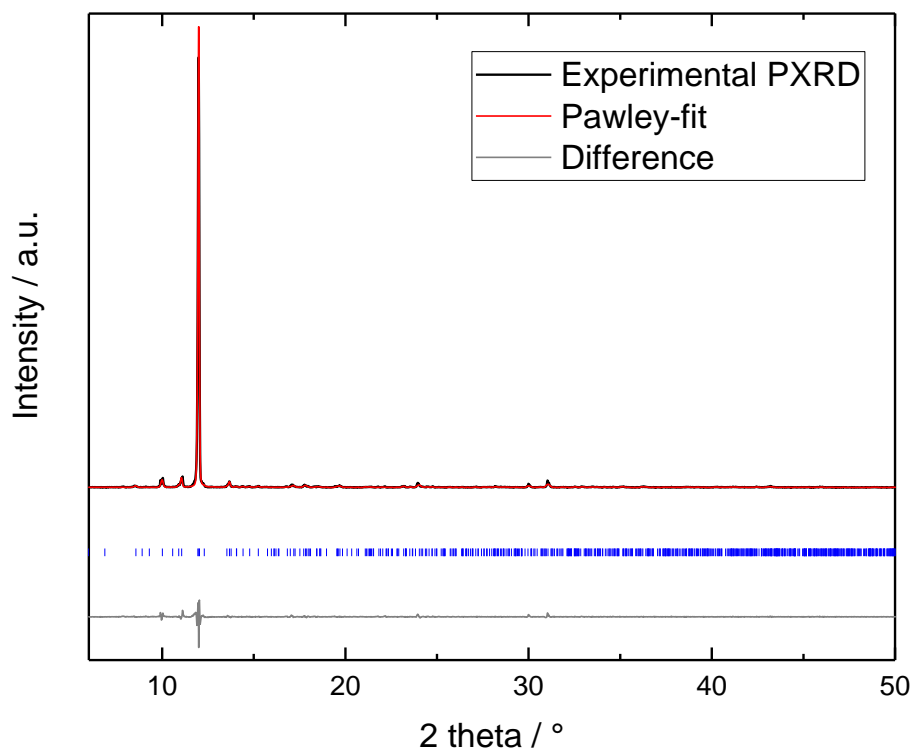
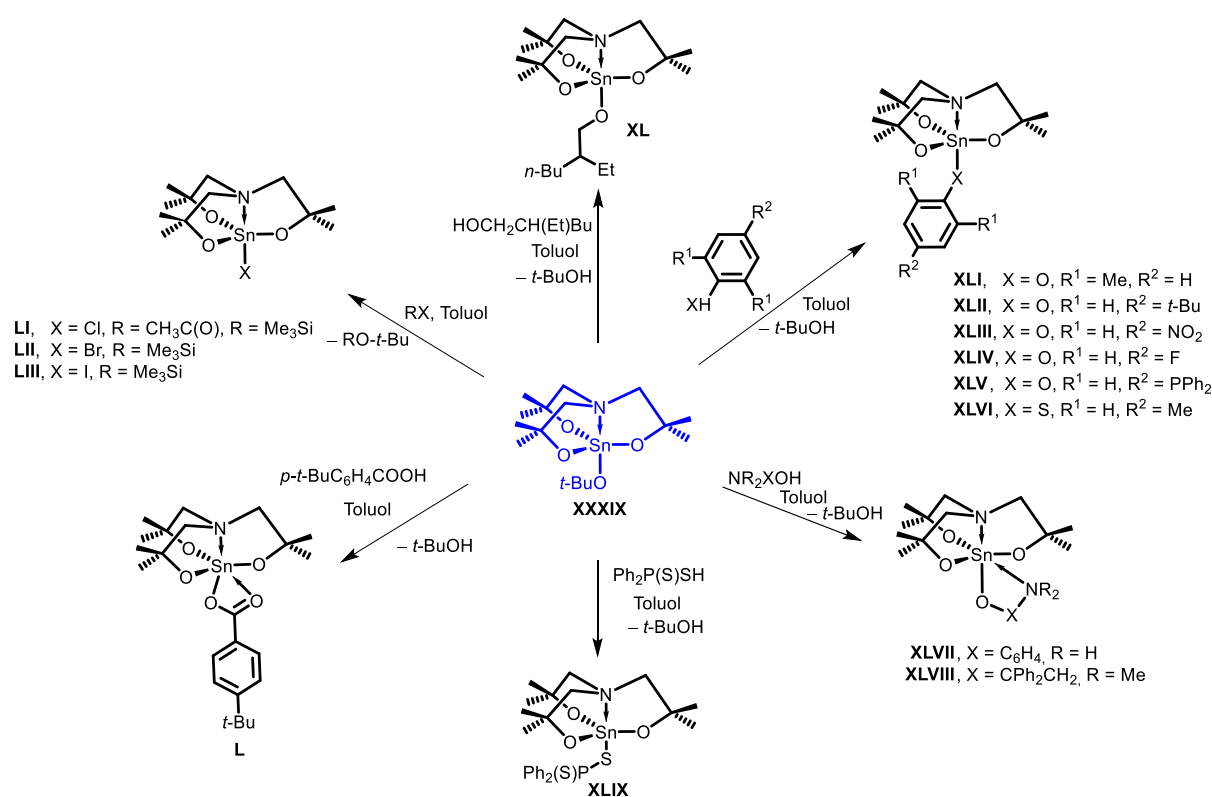


Abbildung 35: Pulverdiffraktogramm des kristallinen Feststoffs der Verbindung 31.

5. SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND REAKTIVITÄT NEUER GRUPPE XIV METALLATRANE

5.1 EINLEITUNG

In der Dissertation von ZÖLLER^[1] wurde das Hexamethyl-1-*tert*-butoxystannatran **XXXIX** und dessen Umsetzung zu weiteren Derivaten, wie beispielsweise den 1-Alkoxy-, 1-Halogenido-, 1-Phenolato-, 1-Carboxylatostannatranen (Schema 1) vorgestellt. Bei der entwickelten Substanzbibliothek handelt es sich um anorganische Zinnverbindungen, in denen keine Sn–C-Bindung vorliegt, wodurch sie deutlich weniger toxisch als Organozinnverbindungen sind.^[2]



Schema 1: Übersicht über Darstellungsmethoden und verschiedene Derivate des Hexamethyl-1-*tert*-butoxystannatrans **XXXIX**.^[1,3,4]

In diesem Kapitel liegt der Fokus auf der weiteren Derivatisierung des Hexamethyl-1-*tert*-butoxystannatrans **XXXIX** sowie verbrückten Stannatranen. Zudem wurden einige Germaniumderivate des Aminoalkoholates N(CH₂CMe₂O⁻)₃, **L**⁶, sowie ein Stannagermoxan hergestellt. Diese erweitern die Bandbreite der bislang bekannten Atranverbindungen.

In monomeren Metallatranen der Gruppe XIV sind die Metallzentren in der Regel pentakoordiniert. Durch die Berechnung der geometrischen Güte $\Delta\Sigma(\vartheta)$ ^[5] können Aussagen

zur Koordinationsumgebung getroffen werden. Diese berechnet sich aus der Differenz der äquatorialen Winkel und der axialen Winkel (Gleichung 1).

$$\Delta\Sigma(\vartheta) = (\vartheta_{\text{äq1}} + \vartheta_{\text{äq2}} + \vartheta_{\text{äq3}}) - (\vartheta_{\text{ax1}} + \vartheta_{\text{ax2}} + \vartheta_{\text{ax3}}) \quad (1)$$

Die idealen Koordinationsumgebungen in pentakoordinierten Metallverbindungen sind trigonal-bipyramidal ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 90$) oder quadratisch pyramidal ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 0$).

Metallatrane weisen durch den trizyklischen Aufbau eine besondere Form der Chiralität auf. Bei der Helizität wird zwischen rechtsgängiger (Δ) und linksgängiger (Λ) Propellertypstruktur unterschieden (Abbildung 1).^[1,4]

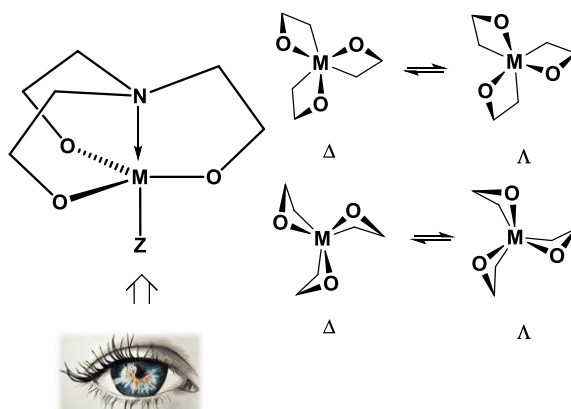


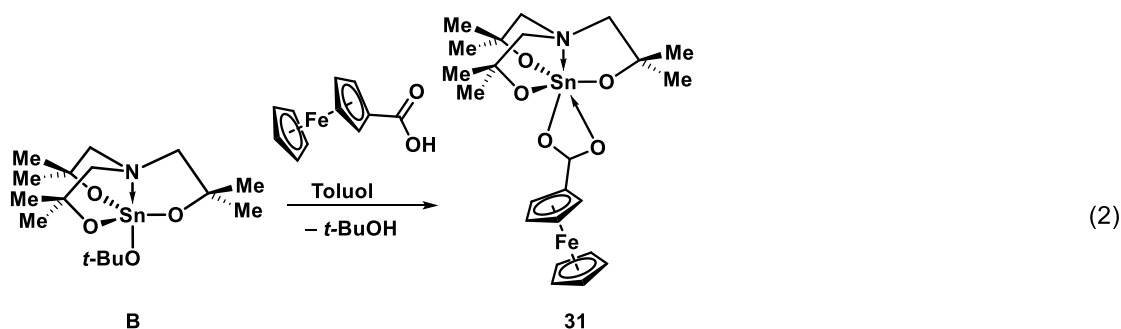
Abbildung 1: Propellertypstruktur Δ und Λ in Atranverbindungen.^[1,4,6]

Die Blickrichtung zur Bestimmung der Drehrichtung des Atrankäfigs ist entlang der Z–M–N-Achse. Die Fünfringe des Atrankäfigs können in der Halbsessel-Konformation (Abbildung 1, oben) oder in der Briefumschlag-Konformation (Abbildung 1, unten) vorliegen, für die Bestimmung der Drehrichtung wird die Ausrichtung des Teils des Fünfrings berücksichtigt, der das Sauerstoffatom enthält.

5.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.2.1 NEUE DERIVATE DES HEXAMETHYLSTANNATRANS XXXIX

Die Umsetzung von *tert*-Butoxy-hexamethylstannatran **XXXIX** mit Ferrocencarbonsäure ergibt Verbindung **31** (Gleichung 2). Aus eingeeengter Toluollösung wird Verbindung **31** in Form dunkelorangener Kristalle erhalten, die gut löslich sind in Dichlormethan, Toluol sowie Tetrahydrofuran. Die Kristalle waren für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet, die Molekülstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt und ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in der Abbildungsunterschrift aufgeführt.



Verbindung **31** kristallisiert als Toluolsolvat $\mathbf{31} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ orthorhombisch in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zwei Atrankäfige sind Λ und zwei sind Δ konfiguriert. Das Zinnatom ist in $\mathbf{31} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ sechsfach koordiniert, da das Ferrocencarboxylat eine anisobidentate Koordination (Sn(1)–O(4) 2.057(3) Å, Sn(1)–O(6) 2.546(3) Å) aufweist. Der Unterschied beider Bindungsabstände ist größer als in dem Benzoat-substituierten Stannatran $\mathbf{L}^6\text{SnOC(O)C}_{10}\text{H}_{13}$ (2.077(3), 2.473(3) Å).^[4] In $\mathbf{31} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ variieren die Sn–O_{Atran}-Abstände zwischen 1.978(3) Å (Sn(1)–O(1)) und 1.985(3) Å (Sn(1)–O(2)). Sie sind vergleichbar mit denen des Benzoat-substituierten Stannatrans^[4] (1.972(2)–1.998(3) Å). Der N→Sn-Abstand in $\mathbf{31} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (2.294(3) Å) ist gleich dem in $\mathbf{L}^6\text{SnOC(O)C}_{10}\text{H}_{13}$ (2.295(3) Å). Der Bisswinkel (O(4)–Sn(1)–O(6)) des Ferrocencarboxylats beträgt 55.92(10)°.

Verbindung **31** wurde ebenfalls in Lösung charakterisiert. Sie ist nicht stabil unter ESI-MS-Bedingungen (Acetonitril als mobile Phase). Im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **31** wird das Toluol-Solvatmolekül über das Integrationsverhältnis nachgewiesen (δ 2.11). Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels 2D-NMR-Spektren. Für die NCH₂-Protonen beträgt die Kopplung der ^{117/119}Sn-Satelliten 18.1 Hz. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum betragen die ^{117/119}Sn-Satelliten der NCH₂-Kohlenstoffatome 27.5 Hz und die der C(CH₃)₂-Kohlenstoffatome 36.3 Hz. Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum von **31** zeigt eine Resonanz bei δ –467 ($\nu_{1/2}$ = 413 Hz) und weist somit eine Hochfeldverschiebung gegenüber $\mathbf{L}^6\text{SnOC(O)C}_{10}\text{H}_{13}$ (δ –416^[4]) auf.

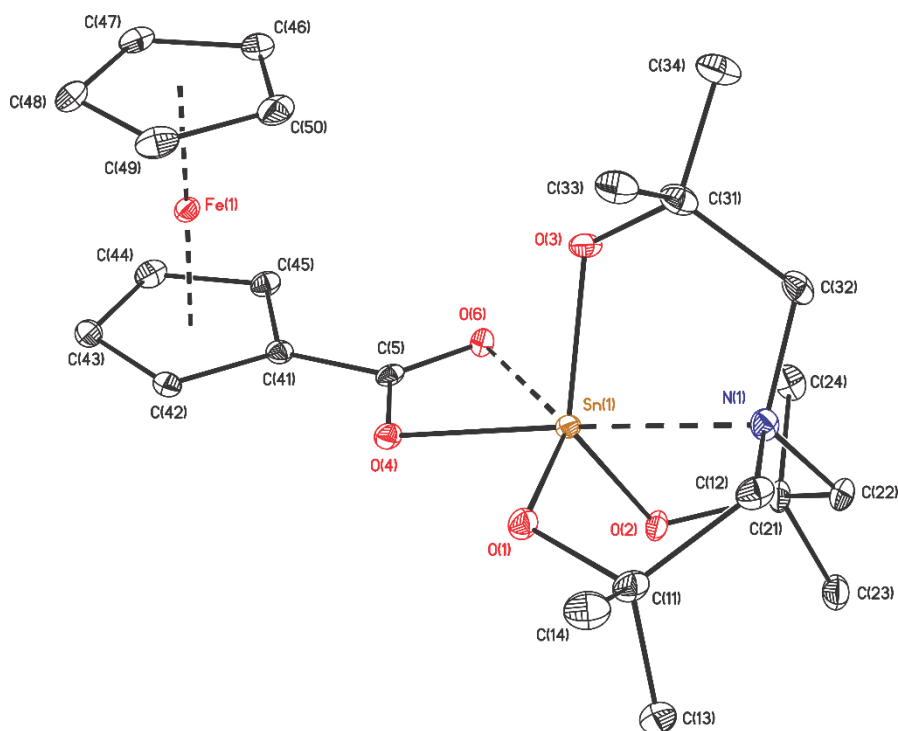
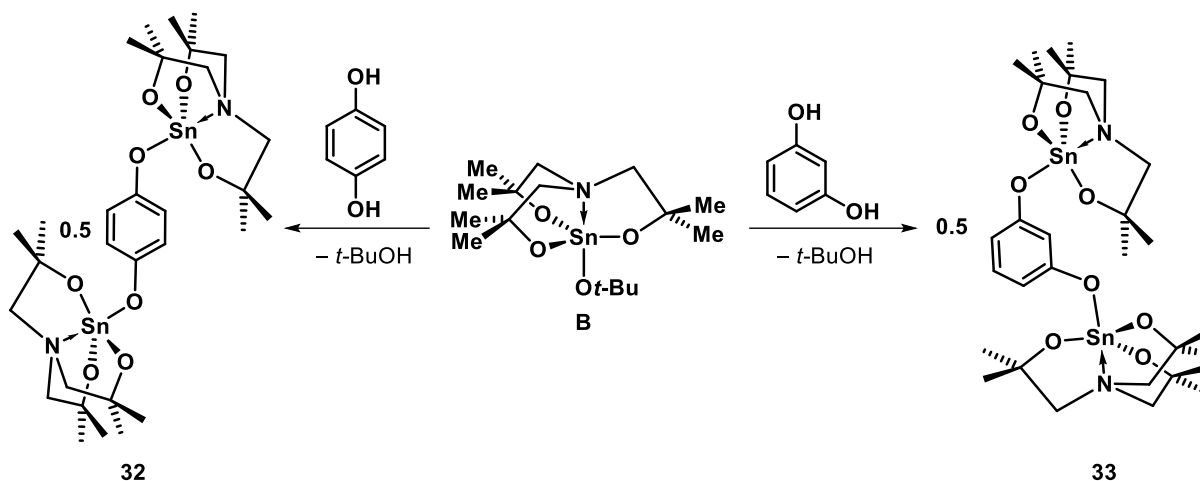


Abbildung 2: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **31**·C₇H₈. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome und das Solvatmolekül sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Sn(1)–O(1) 1.978(3), Sn(1)–O(2) 1.985(3), Sn(1)–O(3) 1.981(3), Sn(1)–O(4) 2.057(3), Sn(1)–O(6) 2.546(3), Sn(1)–N(1) 2.294(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Sn(1)–O(2) 112.07(12), O(1)–Sn(1)–O(3) 113.71(12), O(1)–Sn(1)–O(4) 86.82(11), O(1)–Sn(1)–O(6) 142.74(11), O(2)–Sn(1)–O(3) 126.89(13), O(2)–Sn(1)–O(4) 107.93(12), O(2)–Sn(1)–O(6) 82.86(11), O(3)–Sn(1)–O(4) 100.08(15), O(3)–Sn(1)–O(6) 76.80(11), O(4)–Sn(1)–O(6) 55.92(10), O(1)–Sn(1)–N(1) 80.96(12), O(2)–Sn(1)–N(1) 80.95(12), O(4)–Sn(1)–N(1) 167.02(11), O(6)–Sn(1)–N(1) 136.15(11).

5.2.1.1 DISTANNATRANE

Bereits bekannt ist ein 1,4-Bis(hydroxydimethylsilyl)benzol-verbrücktes Distannatran.^[1,3,4] Durch Umsetzung von L⁶SnOt-Bu (L⁶: N(CH₂CMe₂O)₃) mit Hydrochinon (1,4-Hydroxybenzol) und Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) werden entsprechend die verbrückten Distannatrane **32** und **33** erhalten (Schema 2). Bei der analogen Reaktion von L⁶SnOt-Bu mit Phloroglucin (1,3,5-Trihydroxybenzol) wurde anstelle der Bildung von 1,3,5-(L⁶SnO)₃-C₆H₃ ein Produktgemisch verschiedener Substitutionsgrade erhalten.



Schema 2: Synthese der Distannatrane **32** und **33**.

Von Verbindung **33** wurden für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus konzentrierter Tetrahydrofuran-Lösung erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Abbildungsunterschrift zusammengefasst. Die Kristalle zeigen gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Toluol. Die Verbindung **32** wurde als farbloser Feststoff und Verbindung **33** in Form eines gelblichen Feststoffs erhalten. Beide sind schwerlöslich in Toluol und gering löslich in Tetrahydrofuran, sie weisen eine mäßige Löslichkeit in Dichlormethan auf.

Verbindung **33** kristallisiert als Tetrahydrofuran-Solvat **33**·0.5 C₄H₈O monoklin in der Raumgruppe *P2₁/n* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Molekülstruktur sind die Kohlenstoffatome C(13), C(14) und C(24) des Tetrahydrofuran-Moleküls im Verhältnis 70:30 fehlgeordnet. Die zwei Atrankäfige weisen Δ , Λ -Stereochemie auf. Beide Zinnatome sind verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert ($\Delta\Sigma(\vartheta)^{[5]} = 60$ und 63°). Die geometrische Güte ist vergleichbar mit der des 1,4-Bis(hydroxydimethylsilyl)benzol-verbrückten Distannatrans^[4] ($\Delta\Sigma(\vartheta)^{[5]} = 59^\circ$). Die *trans*-Winkel in **33**·0.5 C₄H₈O betragen 175.1(4) Å (O(4)–Sn(1)–N(1)) und 173.8(4) Å (O(5)–Sn(2)–N(2)). Die Sn–O_{Atran}-Abstände von **33**·0.5 C₄H₈O liegen zwischen 1.936(10) Å (Sn(1)–O(1)) und 1.974(9) Å (Sn(2)–O(7)) und sind damit teilweise kürzer als im publizierten Distannatran^[4] (1.968(2)–1.972(2) Å). Die axialen Sn–O-Abstände sind länger (1.993(9) Å Sn(2)–O(5) und 1.981(8) Å (Sn(1)–O(4)) als die Sn–O_{Atran}-Abstände in **33**·0.5 C₄H₈O und ebenfalls länger als der entsprechende Abstand im bekannten Distannatran (1.942(1) Å). Die N→Sn-Abstände betragen 2.272(11) Å (Sn(1)–N(1)) und 2.253(9) Å (Sn(2)–N(2)).

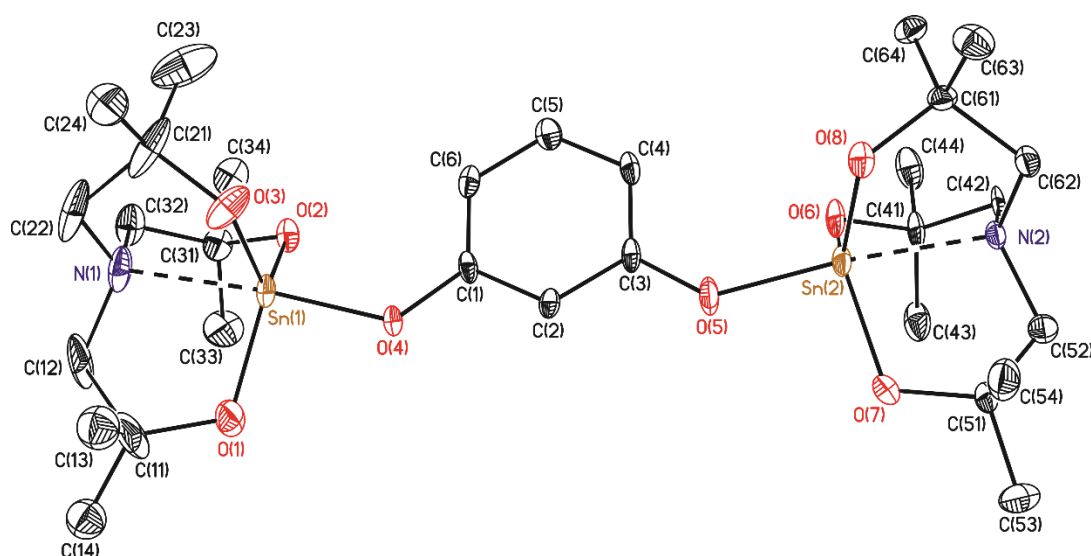
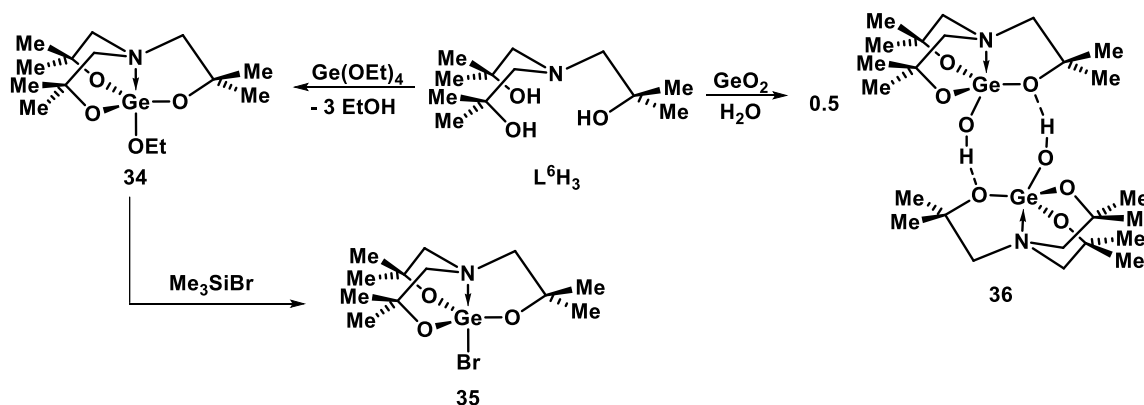


Abbildung 3: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **32**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Sn(1)–O(1) 1.936(10), Sn(1)–O(2) 1.987(9), Sn(1)–O(3) 1.967(10), Sn(1)–O(4) 1.981(8), Sn(1)–N(1) 2.272(11), Sn(2)–O(5) 1.993(9), Sn(2)–O(6) 1.969(9), Sn(2)–O(7) 1.974(9), Sn(2)–O(8) 1.967(9), Sn(2)–N(2) 2.253(9). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Sn(1)–O(2) 118.9(5), O(1)–Sn(1)–O(3) 118.8(5), O(1)–Sn(1)–O(4) 92.0(4), O(2)–Sn(1)–O(3) 117.3(4), O(2)–Sn(1)–O(4) 101.3(4), O(3)–Sn(1)–O(4) 99.2(4), O(1)–Sn(1)–N(1) 83.4(5), O(2)–Sn(1)–N(1) 82.4(4), O(3)–Sn(1)–N(1) 81.8(5), O(4)–Sn(1)–N(1) 175.1(4), O(5)–Sn(2)–O(6) 102.6(4), O(5)–Sn(2)–O(7) 91.5(4), O(5)–Sn(2)–O(8) 99.9(4), O(6)–Sn(2)–O(7) 121.6(4), O(6)–Sn(2)–O(8) 115.4(4), O(7)–Sn(2)–O(8) 117.3(4), O(5)–Sn(2)–N(2) 173.8(4), O(6)–Sn(2)–N(2) 82.3(4), O(7)–Sn(2)–N(2) 82.5(4), O(8)–Sn(2)–N(2) 81.2(4).

Die verbrückten Stannatrane **32** und **33** wurden ebenfalls in Lösung charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum (in CD_2Cl_2) werden jeweils die Signale bei δ 2.95 und 2.90 den NCH_2 -Protonen der Stannatrane zugeordnet. Die Resonanzen bei δ 1.29 (**32**) und 1.30 (**33**) entsprechen den $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen. Beide Verbindungen können anhand der Signale im aromatischen Bereich voneinander unterschieden werden. Die $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beider Verbindungen (in CD_2Cl_2) zeigen für **32** ein Signal bei δ –241 und für **33** eines bei δ –302. In den ESI-Massenspektren wird für **32** und **33** kein Peak gefunden, der dem Molpeak entspricht. In beiden Spektren tritt ein Massencluster von $m/z = 583.3$ auf, der einem partiellen Hydrolyseprodukt $\text{L}^6\text{SnOC}_6\text{H}_5\text{OH}$ mit Methanol und Toluol zugeordnet wird.

5.2.2 DAS HEXAMETHYLGERMATRAN UND SEINE DERIVATE

Durch die Umsetzung von Aminoalkohol $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_3$, L^6H_3 , mit Germanium(IV)ethoxid wird das 1-Ethoxy-hexamethylgermatran **34** erhalten. Die Reaktion von **34** mit Trimethylbromsilan führt zum Bromgermatran **35**. Durch die Reaktion des Aminoalkohols L^6H_3 mit Germanium(IV)oxid in wässriger Lösung resultiert Hydroxygermatran **36** (Schema 3).



Schema 3: Darstellung des Ethoxygermatrans **34**, des Bromgermatrans **35** und des Hydroxygermatrans **36**.

Von den Germatranen **34–36** wurden Einkristalle erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 4-6 dargestellt und ausgewählte intramolekulare Bindungsabstände und -winkel sind in den jeweiligen Abbildungsunterschriften aufgeführt.

Verbindung **34** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Germatran **35** kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In beiden Verbindungen weist das Germaniumatom eine verzerrt trigonal bipyramidale Koordinationsumgebung auf (**34**: $\Delta\Sigma(\vartheta)^{[5]} = 68^\circ$, **35**: $\Delta\Sigma(\vartheta) = 75^\circ$), wobei die Atran-Sauerstoffatome die äquatorialen und das Stickstoffatom sowie der Ethoxy-Substituent beziehungsweise das Bromidanion die axialen Positionen einnehmen. Der *trans*-Winkel in **34** beträgt $175.37(6)^\circ$ ($\text{O}(4)\text{--Ge}(1)\text{--N}(1)$) und in **35** 180.0° ($\text{N}(14)\text{--Ge}(1)\text{--Br}(1)$).

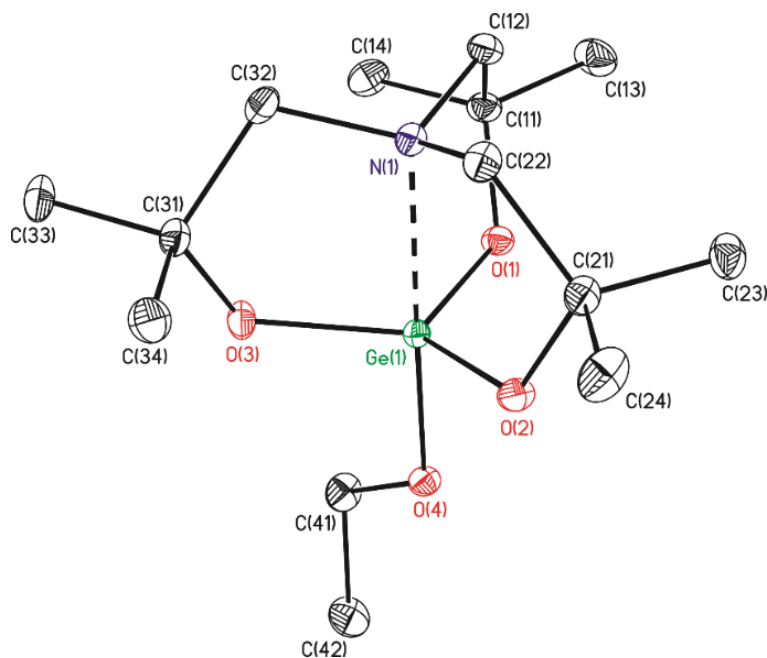


Abbildung 4: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **34**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Ge(1)–O(1) 1.7898(12); Ge(1)–O(2) 1.7868(12); Ge(1)–O(3) 1.7741(13); Ge(1)–O(4) 1.7832(13); Ge(1)–N(1) 2.1591(15). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Ge(1)–O(2) 121.15(6), O(1)–Ge(1)–O(3) 120.02(7), O(1)–Ge(1)–O(4) 91.76(6), O(2)–Ge(1)–O(3) 115.39(6), O(2)–Ge(1)–O(4) 97.16(6), O(3)–Ge(1)–O(4) 99.84(6), O(1)–Ge(1)–N(1) 84.03(6), O(2)–Ge(1)–N(1) 83.42(6), O(3)–Ge(1)–N(1) 83.99(6), O(4)–Ge(1)–N(1) 175.37(6).

In der asymmetrischen Einheit von **34** befinden sich zwei enantiomere Moleküle, in einem ist der Atrankäfig Λ und im anderen Δ konfiguriert. Die Molekülstruktur von **35** weist eine Fehlordnung des Atrankäfigs im Verhältnis von 65:35 auf, in Abbildung 5 ist das Hauptisomer dargestellt. Im Hauptisomer ist der Atrankäfig Λ und im minder populierten Isomer ist er Δ konfiguriert. Somit liegt im vermessenen Kristall ein Enantiomerenüberschuss vor. Es ist denkbar, dass in anderen Kristallen das Verhältnis umgekehrt ist.

Die Sn–O-Abstände in **34** liegen zwischen 1.7741(13) Å (Ge(1)–O(3)) und 1.7898(12) Å (Ge(1)–O(1)). Sie sind vergleichbar mit dem bekannten Germatran $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Ge-}i\text{-Pr}$ (1.779(5)–1.794(5) Å).^[7] Die Sn–O-Abstände in **35** betragen 1.790(11) Å.

Der N→Sn-Abstand in **34** ist länger (2.1591(15) Å) als in **35** (2.118(14) Å), was durch das elektroneivere Bromid zu erklären ist. Der entsprechende Sn–Br-Abstand beträgt 2.3579(18) Å. Der N→Sn Abstand im publizierten *iso*-Propoxygermatran beträgt 2.179(5) Å.^[7]

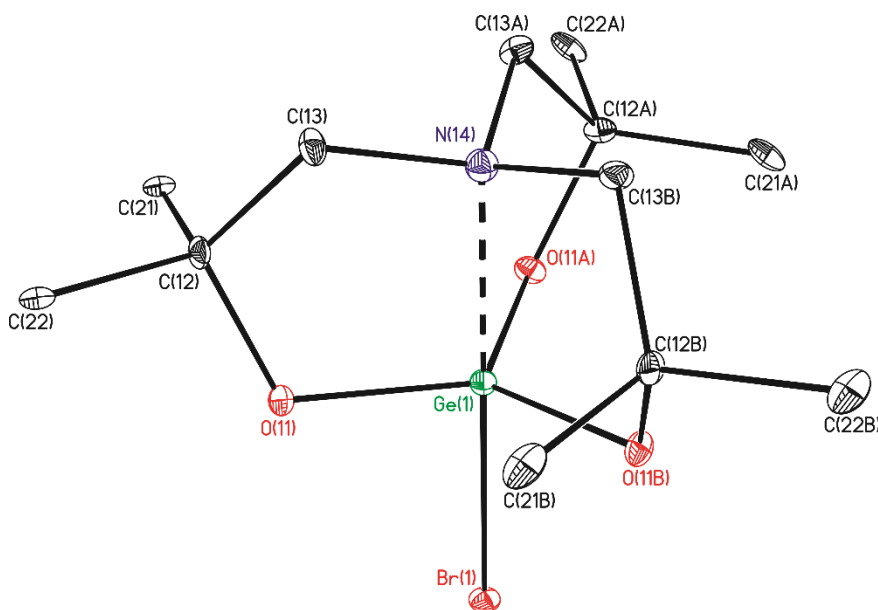


Abbildung 5: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **35**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Ge(1)–Br(1) 2.3579(18), Ge(1)–O(11) 1.790(11), Ge(1)–O(11)ⁱ 1.790(11), Ge(1)–O(11)ⁱⁱ 1.790(11), Ge(1)–O(11)ⁱ 1.78(2), Ge(1)–O(11)ⁱⁱ 1.78(2), Ge(1)–N(14) 2.118(14). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(11)–Ge(1)–Br(1) 94.3(4), O(11)ⁱⁱ–Ge(1)–Br(1) 94.3(4), O(11)ⁱ–Ge(1)–Br(1) 94.3(4), O(11)–Ge(1)–O(11)ⁱ 119.44(10), O(11)ⁱ–Ge(1)–O(11)ⁱⁱ 119.44(9), O(11)–Ge(1)–O(11)ⁱⁱ 119.44(10), O(11)ⁱⁱ–Ge(1)–O(11)ⁱ 119.35(19), O(11)ⁱ–Ge(1)–O(11)ⁱ 119.3(2), O(11)ⁱ–Ge(1)–O(11)ⁱⁱ 119.3(2), O(11)ⁱⁱ–Ge(1)–Br(1) 94.7(7), O(11)ⁱ–Ge(1)–Br(1) 94.7(7), N(14)–Ge(1)–Br(1) 180.0, O(11)–Ge(1)–N(14) 85.7(4), O(11)ⁱ–Ge(1)–N(14) 85.7(4), O(11)ⁱⁱ–Ge(1)–N(14) 85.7(4), O(11)ⁱ–Ge(1)–N(14) 85.3(7), O(11)ⁱⁱ–Ge(1)–N(14) 85.3(7). Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $-y+1, x-y, z$. (ii) $-x+y+1, -x+1, z$.

Die Reaktion von L^6H_3 mit Germanium(IV)oxid in Wasser, in Analogie zur Literatur^[8], führt zur Bildung des Hydroxidogermatrans **36**. Die Verbindung liegt nach der Aufarbeitung als wachsartige trübe Substanz vor, die schlecht löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Hexan ist und mäßige Löslichkeit in Tetrahydrofuran und Fluorbenzol zeigt. Durch Umkristallisation aus Tetrahydrofuran wurden wenige für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 6 dargestellt und entsprechende Bindungsabstände und -winkel sind in der Abbildungsunterschrift aufgeführt.

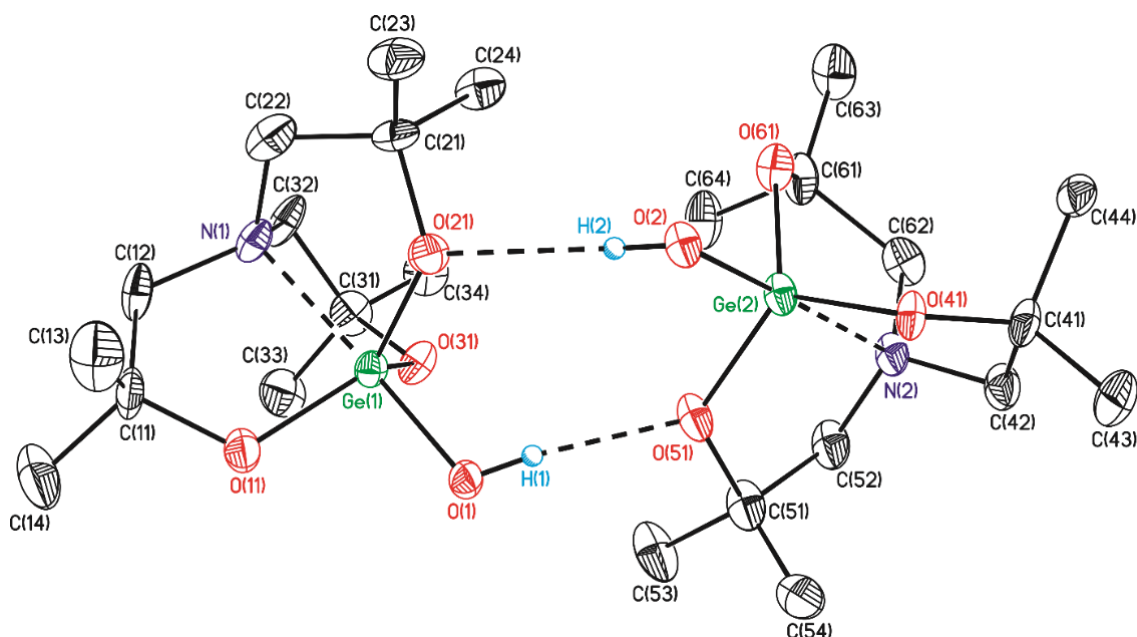


Abbildung 6: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **36-0.5.C₄H₈O**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Für die Abbildung wurden zwei Moleküle um Ge(3) und Ge(4), das Δ,Δ -Dimer, sowie das THF-Solvatmolekül entfernt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Ge(1)–O(1) 1.768(4), Ge(1)–O(11) 1.782(4), Ge(1)–O(21) 1.801(5), Ge(1)–O(31) 1.779(4), Ge(1)–N(1) 2.162(5), Ge(2)–O(2) 1.773(4), Ge(2)–O(41) 1.787(4), Ge(2)–O(51) 1.793(5), Ge(2)–O(61) 1.793(4), Ge(2)–N(2) 2.224(5), Ge(3)–O(3) 1.776(4), Ge(3)–O(71) 1.797(4), Ge(3)–O(81) 1.783(4), Ge(3)–O(91) 1.787(4), Ge(3)–N(3) 2.182(5), Ge(4)–O(4) 1.772(5), Ge(4)–O(101) 1.767(4), Ge(4)–O(111) 1.794(4), Ge(4)–O(121) 1.791(4), Ge(4)–N(4) 2.205(5). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Ge(1)–O(11) 92.8(2), O(1)–Ge(1)–O(21) 95.8(2), O(1)–Ge(1)–O(31) 98.7(2), O(11)–Ge(1)–O(21) 121.2(2), O(11)–Ge(1)–O(31) 120.0(2), O(21)–Ge(1)–O(31) 115.9(2), O(1)–Ge(1)–N(1) 177.0(2), O(11)–Ge(1)–N(1) 84.8(2), O(21)–Ge(1)–N(1) 84.0(2), O(31)–Ge(1)–N(1) 84.0(2), Ge(1)–O(1)–H(1) 106(5), O(2)–Ge(2)–O(41) 95.50(19), O(2)–Ge(2)–O(51) 96.6(2), O(2)–Ge(2)–O(61) 98.0(2), O(41)–Ge(2)–O(51) 118.8(2), O(41)–Ge(2)–O(61) 117.9(2), O(51)–Ge(2)–O(61) 119.2(2), O(2)–Ge(2)–N(2) 178.6(2), O(41)–Ge(2)–N(2) 84.3(2), O(51)–Ge(2)–N(2) 82.3(2), O(61)–Ge(2)–N(2) 83.3(2), Ge(2)–O(2)–H(2) 116(5), O(3)–Ge(3)–O(71) 95.91(18), O(3)–Ge(3)–O(81) 94.93(19), O(3)–Ge(3)–O(91) 97.35(18), O(71)–Ge(3)–O(81) 118.4(2), O(71)–Ge(3)–O(91) 119.42(19), O(81)–Ge(3)–O(91) 118.9(2), O(3)–Ge(3)–N(3) 178.70(19), O(71)–Ge(3)–N(3) 83.59(18), O(81)–Ge(3)–N(3) 84.27(19), O(91)–Ge(3)–N(3) 83.93(18), O(4)–Ge(4)–O(101) 98.4(2), O(4)–Ge(4)–O(111) 95.1(2), O(4)–Ge(4)–O(121) 96.9(2), O(101)–Ge(4)–O(111) 120.5(3), O(101)–Ge(4)–O(121) 119.5(2), O(121)–Ge(4)–O(111) 115.8(2), O(4)–Ge(4)–N(4) 177.9(2), O(101)–Ge(4)–N(4) 83.5(2), O(111)–Ge(4)–N(4) 83.2(2), O(121)–Ge(4)–N(4) 82.8(2), Ge(4)–O(4)–H(4) 112(5).

Verbindung **36** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Hydroxygermatranen und zwei THF-Solvatmolekülen in der asymmetrischen Einheit. Je zwei Moleküle bilden über Wasserstoffbrückenbindungen strukturell sehr ähnliche Ge–O–H \cdots O_{Atran}-Dimere. Die beiden Dimere von Verbindung **36** unterscheiden sich dadurch, dass im Ge(1)/Ge(2)-Dimer der Atrankäfig um Ge(1) eine Δ -Konfiguration und der um Ge(2) eine Λ -Konfiguration aufweist (Λ,Δ -Dimer). Im Ge(3)/Ge(4)-Dimer sind dagegen beide Atrankäfige Δ -konfiguriert (Δ,Δ -Dimer). Dieser Unterschied wird durch die verschiedenen GeO–O_{Atran}-Abstände von rd. 2.81 und 2.95 Å (Λ,Δ -Dimer) und rd. 2.80 und 2.90 Å (Δ,Δ -Dimer) deutlich.

Das Strukturmotiv der Dimere wird nach der Graphensatzanalyse als $R_2^2(8)^{[9]}$ beschrieben. Das gleiche Strukturmotiv wurde im Festkörper für die bekannte Verbindung N(CH₂CH₂O)₂(CHPhCH₂O)GeOH beobachtet.^[8] Die Protonen H(1), H(2) und H(4) in **36** wurden gefunden, die Elektronendichte des Protons H(3) dagegen konnte nicht lokalisiert werden. Die entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungen D–H \cdots A variieren zwischen 2.807(6) Å (O(1)–H(1) \cdots O(51)) und 2.952(6) Å (O(2)–H(2) \cdots O(21)) (Tabelle 1).

Tabelle 1: Wasserstoffbrückenbindungen [Å] und -winkel [°] des Germatrans **36**·0.5 C₄H₈O.

D–H \cdots A	d(D \cdots A)	\angle (DHA)
O(1)–H(1) \cdots O(51)	2.807(6)	162(7)
O(2)–H(2) \cdots O(21)	2.952(6)	167(7)
O(4)–H(4) \cdots O(71)	2.902(5)	169(7)

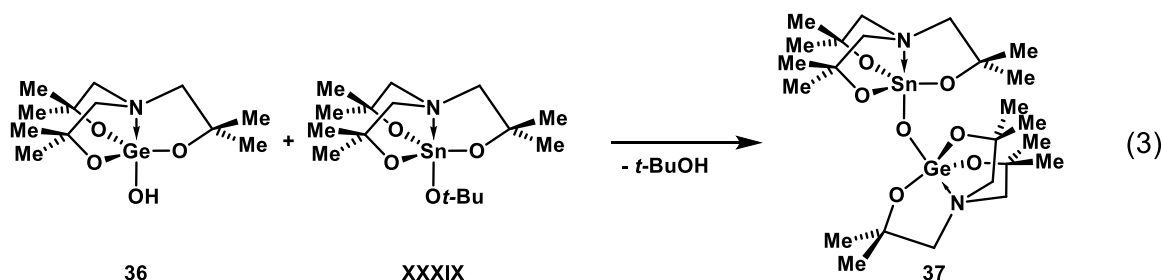
Die Germatrane **34**, **35** und **36** wurden ebenfalls in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. In den ¹H-NMR-Spektren (in CDCl₃) werden die Resonanzen bei δ 2.24 (**34**), δ 3.02 (**35**) und δ 2.93 (**36**) jeweils den NCH₂-Protonen zugeordnet. Die Signale bei δ 1.14 (**34**), δ 1.39 (**35**) und δ 1.32 (**36**) entsprechen jeweils den C(CH₃)₂-Protonen. Bei elektronenziehenden Substituenten wie Br[–] und OH[–] wird eine Tieffeldverschiebung gegenüber dem Ethoxygermatran (**34**) beobachtet. Im ¹H-NMR-Spektrum von **34** sind die Signale der Ethoxy-Protonen bei δ 4.38 (³J(¹H–¹H) = 7. Hz) und δ 1.48 (³J(¹H–¹H) = 7. Hz) zu finden. Im ¹H-NMR-Spektrum von **36**·0.5·C₄H₈O wurden ebenfalls Signale des Tetrahydrofuransolvats bei δ 3.74 und 1.85 beobachtet. Es wurde kein Signal gefunden, das dem OH-Proton zuzuschreiben ist. Im IR-Spektrum von Verbindung **36**·0.5·C₄H₈O wird eine ν_{OH} -Bande bei 3463 cm^{–1} beobachtet.

Im ESI-Massenspektrum von **34** (Acetonitril als mobile Phase) werden zwei Massencluster bei $m/z = 350.3$ und 623.2 gefunden, die dem protonierten Produkt [**34** + H]⁺ und einem protonierten Digermoxan [**L**⁶GeOGe**L**⁶ + H]⁺ entsprechen. Das Spektrum von **35** (Acetonitril als mobile Phase) zeigt einen Massencluster bei $m/z = 447.1$, der dem Natrium-Addukt der

Verbindung mit Acetonitril entspricht $[35 + \text{Na} + \text{MeCN}]^+$. Im ESI-Massenspektrum von $36 \cdot 0.5 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}$ (Acetonitril als mobile Phase) werden die Massencluster bei $m/z = 304.0, 322.0, 360.0$ und 385.1 sowie 623.2 dem Germatran-Kation $[36 - \text{OH}]^+$, der protonierten Verbindung $[36 + \text{H}]^+$, dem Kalium-Addukt $[36 + \text{K}]^+$ der Verbindung sowie einem Natrium-Addukt mit Acetonitril $[36 + \text{MeCN} + \text{Na}]^+$ zugeordnet. Der Peak bei $m/z = 623.2$ entspricht wiederum einem protonierten Digermoxan $[\text{L}^6\text{GeOGeL}^6 + \text{H}]^+$.

Analog zum Hydroxygermatran **36** wurde die Umsetzung von SnO_2 in Wasser mit L^6H_3 durchgeführt. Das entsprechende Hydroxystannatran wurde nicht erhalten. Da Zinn in der Natur vorwiegend als Zinnstein vorkommt, ist davon auszugehen, dass SnO_2 eine deutlich höhere thermodynamische Stabilität aufweist als GeO_2 .

Die Umsetzung von Germatran **36** mit Stannatran $\text{L}^6\text{SnOt-Bu}$ unter Abspaltung von *tert*-Butanol ergibt das Stannagermoxan **37** (Gleichung 3). Dies wird anhand des $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (in C_6D_6) mit einer Resonanz bei $\delta -332$ (91%) deutlich. Es eine weitere Resonanz geringer Intensität bei $\delta -307$ (9%) beobachtet, die einem Hydrolyseprodukt (vgl. Kapitel 7) zugeordnet wird (Abbildung 7).^[1]



Die Verbindung **37** liegt als wachsartige Substanz vor, deren Löslichkeit in Toluol und *iso*-Hexan gering und in Tetrahydrofuran sowie Fluorbenzol mäßig ist. Es wurden keine für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten.

In Lösung wurde die Verbindung **37** mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum (in C_6D_6) ist kein Signal zu finden, das dem *tert*-Butoxid-Substituenten des Edukt-Stannatrans ($\delta 1.66$, vgl. Abbildung 8) entspricht, wodurch von der Produktbildung ausgegangen wird. Dies wird durch die chemische Verschiebung des Signals im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta -331$ bestätigt, da es eine deutliche Hochfeldverschiebung gegenüber dem Stannatran $\text{L}^6\text{SnOt-Bu}$ ($\delta -317$) aufweist (vgl. Abbildung 7).

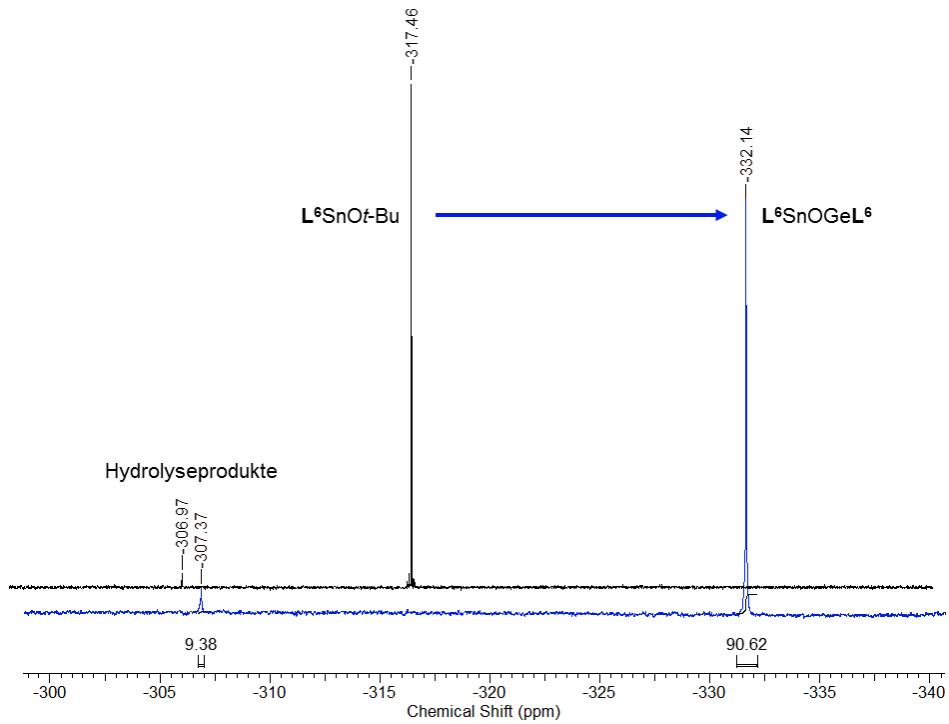


Abbildung 7: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **37** (blau) und dem Edukt $\text{L}^6\text{SnOt-Bu}$ (schwarz) im Vergleich (in C_6D_6).

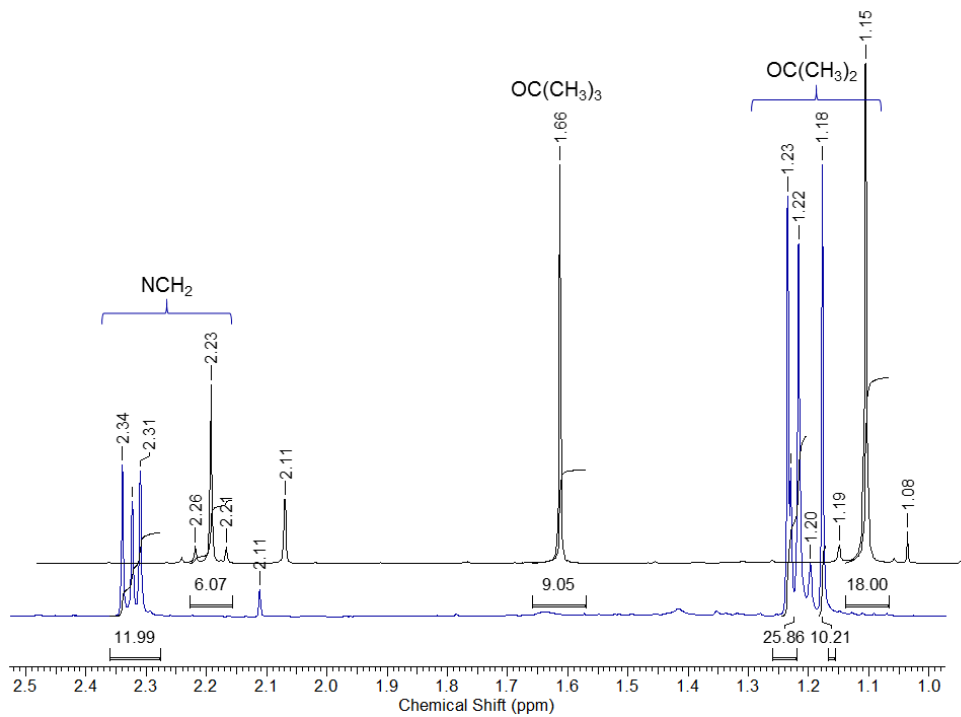


Abbildung 8: ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) der Verbindung **37** (blau) und Edukt $\text{L}^6\text{SnOt-Bu}$ (schwarz). Die Resonanz bei δ 2.11 entspricht Toluol.

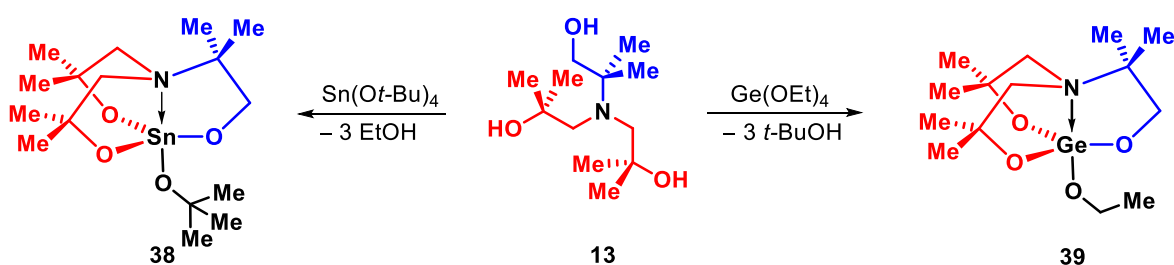
In einem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **37** (in C_6D_6) werden die Resonanzen bei δ 2.34, 2.32 und 2.31 den NCH_2 -Protonen zugeordnet. Es sind keine $^{117/119}\text{Sn}$ -Sateliten zu erkennen, was eine Zuordnung der Signale zur Stannatran-Untereinheit zuließe. Die Signale bei δ 1.23, 1.22 und 1.18 werden den $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen zugeordnet. Die Integration der Signale ergibt 12 (NCH_2) : 36 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), wie es für **37** zu erwarten ist.

Das Stannagermoxan ist nicht stabil unter ESI-MS-Bedingungen (Acetonitril als mobile Phase), es wurden Massencuster gefunden, die Zersetzungsprodukten zugeordnet werden. Die Massencuster $m/z = 322.0, 345.1, 537.3$ und 623.2 werden dem protonierten Hydroxygermatran [**36** + H] $^+$, einem Germatran-Kation mit Acetonitril [$\text{L}^6\text{Ge} - \text{OH} + \text{MeCN}$] $^+$, einem protonierten Aminoalkoholat-substituierten Germatran $\text{L}^6\text{GeL}^6\text{H}_2 + \text{H}$] $^+$ sowie dem entsprechenden Acetonitril-Addukt [$\text{L}^6\text{GeL}^6\text{H}_2 + \text{H} + \text{MeCN}$] $^+$ zugeordnet. Der Massencuster bei $m/z = 645.2$ entspricht dem Natrium-Addukt eines Digermoxans [$\text{L}^6\text{GeOGeL}^6 + \text{Na}$] $^+$.

Das Digermoxan sollte analog zu Verbindung **37** darstellbar sein.

5.2.3 DAS ZINN- UND GERMANIUMDERIVAT DES AMINOALKOHOLS $\text{L}^{42'}\text{H}_3$

Die Reaktion von Aminoalkohol **38**, $\text{L}^{42'}\text{H}_3$ ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH})$), mit Zinn(IV)*tert*-butoxid beziehungsweise Germanium(IV)ethoxid führt zur Bildung des Stannatrans **38** sowie des Germatrans **39** (Schema 4). Sie erweitern die Substanzbreite der bislang bekannten Stanna- und Germatrane.



Schema 4: Synthese des Stannatrans **38** und des Germatrans **39**.

Beide Verbindungen wurden einkristallin aus konzentrierter Toluollösung erhalten. Die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmten Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den entsprechenden Bildunterschriften aufgeführt.

Das Stannatran **38** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und das Germatran **39** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Beide Atrane sind monomer

im Festkörper und ähneln den Strukturen bekannter Verbindungen, wie den halogenido- oder aryloxydo-substituierten Stannatranen $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OAr}$; $\text{Ar} = p\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_4, p\text{-FC}_6\text{H}_4, p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, p\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4, 2,6\text{-Me}_2\text{C}_2\text{H}_3$).^[4] Das Zinn- und das Germaniumatom weisen jeweils eine verzerrt trigonal bipyramidale Koordinationsumgebung auf (**38**: $\Delta\Sigma(\vartheta) = 55^\circ$, **39**: $\Delta\Sigma(\vartheta) = 68^\circ$).^[10]

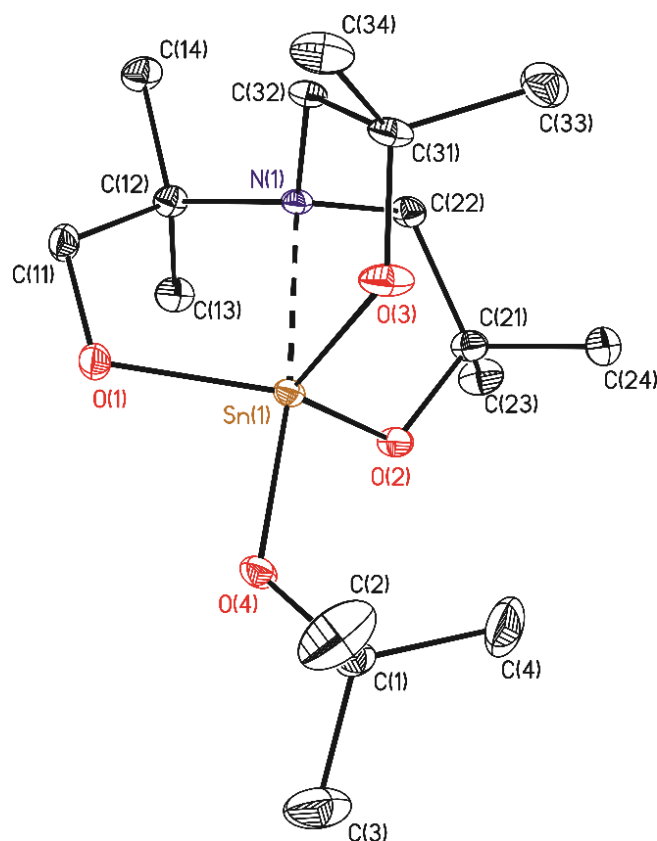


Abbildung 9: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **38**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH -Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: $\text{Sn}(1)\text{--O}(4)$ 1.950(2), $\text{Sn}(1)\text{--O}(3)$ 1.975(3), $\text{Sn}(1)\text{--O}(2)$ 1.981(3), $\text{Sn}(1)\text{--O}(1)$ 1.992(2), $\text{Sn}(1)\text{--N}(1)$ 2.267(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: $\text{O}(1)\text{--Sn}(1)\text{--O}(2)$ 120.80(11), $\text{O}(1)\text{--Sn}(1)\text{--O}(3)$ 116.60(12), $\text{O}(1)\text{--Sn}(1)\text{--O}(4)$ 92.03(10), $\text{O}(2)\text{--Sn}(1)\text{--O}(3)$ 115.13(13), $\text{O}(2)\text{--Sn}(1)\text{--O}(4)$ 100.58(11), $\text{O}(3)\text{--Sn}(1)\text{--O}(4)$ 105.11(12), $\text{O}(1)\text{--Sn}(1)\text{--N}(1)$ 81.09(10), $\text{O}(2)\text{--Sn}(1)\text{--N}(1)$ 80.32(10), $\text{O}(3)\text{--Sn}(1)\text{--N}(1)$ 81.11(11), $\text{O}(4)\text{--Sn}(1)\text{--N}(1)$ 172.36(10).

In Verbindung **38** beträgt der $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ -Abstand 2.267(2) Å, was vergleichbar mit zuvor publizierten Stannatranen ist (2.248(2) – 2.288(2) Å).^[4] Der $\text{Sn}(1)\text{--O}(4)$ -Abstand ist mit 1.950(2) Å kürzer als die Abstände der äquatorial gebundenen Sauerstoffatome (zwischen 1.975(3) Å ($\text{Sn}(1)\text{--O}(3)$) und 1.992(2) Å ($\text{Sn}(1)\text{--O}(1)$)). Wie in einer vorangegangenen Veröffentlichung diskutiert wurde,^[4,11] ist die Verkürzung des $\text{Sn}(1)\text{--O}(4)$ -Abstandes auf den hohen ionogenen Charakter der $\text{Sn}\text{--O}$ -Bindung zurückzuführen. Die Bindungsverhältnisse in

hyperkoordinierten Verbindungen, wie z. B. dem Stannatran **38**, werden als Kombination aus drei äquatorialen Bindungen unter Beteiligung von sp^2 -Hybridorbitalen des Zinnatoms und einer 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung für Achse $N(1) \rightarrow Sn(1) - O(4)$ beschrieben.^[12] In dem gemessenen Kristall von Verbindung **38** weisen alle Atrankäfige linksdrehende (Δ) Propellertypgeometrie auf.^[4] In Germatran **39** hingegen beträgt das Verhältnis von Δ : Δ 1:1.

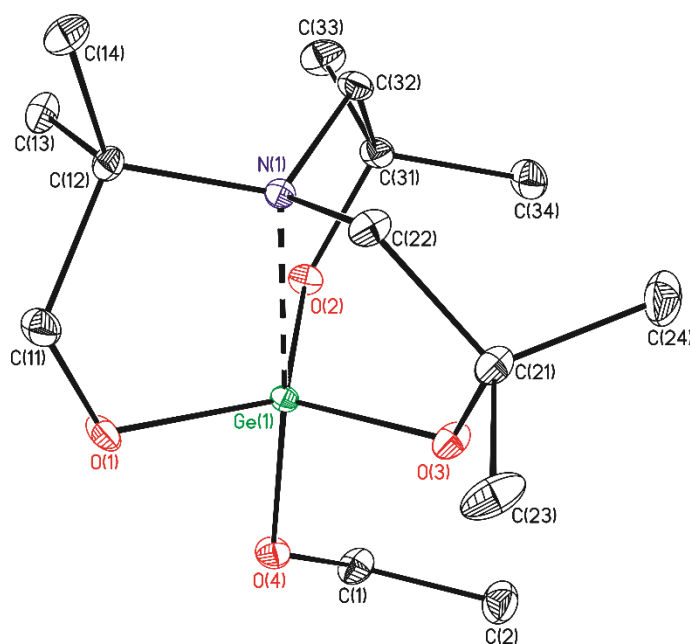


Abbildung 10: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **39**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH -Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ge(1)–O(1) 1.7898(12), Ge(1)–O(2) 1.7868(12), Ge(1)–O(3) 1.7741(13), Ge(1)–O(4) 1.7832(13), Ge(1)–N(1) 2.1591(15). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Ge(1)–O(2) 121.15(6), O(1)–Ge(1)–O(3) 120.02(7), O(1)–Ge(1)–O(4) 91.76(6), O(2)–Ge(1)–O(3) 115.39(6), O(2)–Ge(1)–O(4) 97.16(6), O(3)–Ge(1)–O(4) 99.84(6), O(1)–Ge(1)–N(1) 84.03(6), O(2)–Ge(1)–N(1) 83.42(6), O(3)–Ge(1)–N(1) 83.99(6), O(4)–Ge(1)–N(1) 175.37(6).

Der $N \rightarrow Ge$ -Abstand in **39** beträgt 2.1591(15) Å (Ge(1)–N(1)) und ist somit etwas kürzer als im *iso*-Propoxygermatran $N(CH_2CMe_2O)_2(CH_2CH_2O)GeOi-Pr$ (2.179(5) Å).^[7] Die $Sn-O_{Atran}$ -Abstände variieren zwischen 1.7741(13) (Ge(1)–O(3)) und 1.7898(12) Å (Ge(1)–O(1)), was vergleichbar mit denen des oben genannten Germatrans ist. Der axiale Ge(1)–O(4)-Abstand beträgt 1.7832(13) Å.

Beide Verbindungen **38** und **39** wurden ebenfalls in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert und identifiziert. In den 1H -NMR-Spektren beider Verbindungen in C_6D_6 tritt für die OCH_2 -Protonen des Stannatrans eine höhere

Tiefelfverschiebung (δ 3.42, $J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 78.1$ Hz, $J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 81.8$ Hz) gegenüber der Germatran-Verbindung (δ 3.28) auf. Für die NCH_2 -Protonen wird aufgrund ihrer chemischen Umgebung ein AX-Spinsystem im ähnlichen Verschiebungsbereich (**38**: δ 2.43 und 1.84, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.1, 16.5$ and 15.4 Hz; **39**: δ 2.42 und 1.77, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14.2$ Hz) beobachtet. Die $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Protonen beider Verbindungen weisen im ^1H -NMR-Spektrum ebenfalls eine ähnliche chemische Verschiebung auf (**38**: δ 1.25 und 1.14; **39**: δ 1.26 und 1.13), gleiches wird für die $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen beobachtet (**38**: δ 0.71; **39**: δ 0.69). Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **38** in C_6D_6 ist eine Resonanz bei $\delta -317$ zu beobachten. Die chemische Verschiebung ist vergleichbar mit der für ähnliche Stannatranen und der für $\text{L}^6\text{SnO}-t\text{Bu}$ gemessenen ($\delta -319$ ppm, CDCl_3).^[1]

Es wurde ein $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR-Spektrum einer gesättigten Lösung der Verbindung **38** in C_6D_6 aufgenommen. Das Spektrum weist eine Kreuzresonanz bei $\delta(^{15}\text{N})$ 43.5 auf. Diese ist sehr ähnlich zu der Verschiebung des freien Aminoalkohols **13** ($\delta(^{15}\text{N})$ 45.5). Aufgrund des ähnlichen Verschiebungsbereiches kann keine Aussage über die $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ -Koordination in Stannatranen getroffen werden.

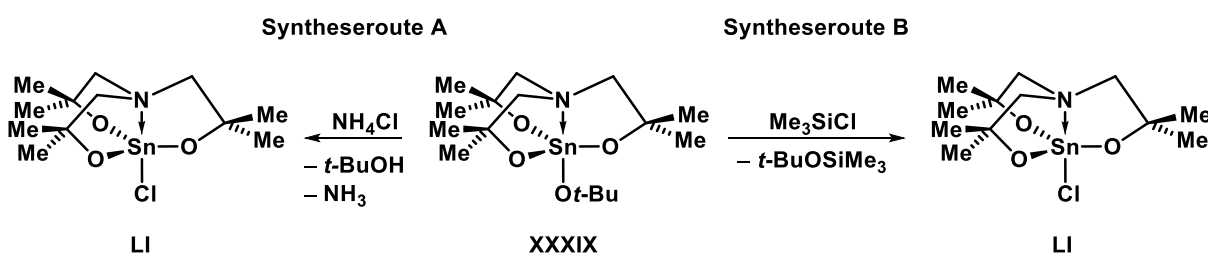
Das ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) der Verbindung **38** zeigt einen Haupt-Massencluster zentriert bei $m/z = 1062.5$, der einem trinuklearen Zinn-Oxocluster-Kation $[(\text{L}^{42}\text{Sn})_3]^+$ entspricht. Massencluster geringerer Intensität werden bei $m/z = 391.2, 422.2, 583.4, 737.3, 753.3, 930.6, 1449.8$ und 1465.9 beobachtet. Sie werden jeweils einem Stannatran-Kation mit Acetonitril $[\text{38} - \text{O}-t\text{Bu} + \text{MeCN}]^+$, einem protonierten Hydroxystannatran mit drei Wassermolekülen $[\text{L}^{42}\text{SnOH} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$, einem Aminoalkoholat-substituierten Stannatran $[\text{38} - \text{O}-t\text{Bu} + \text{L}^{42}\text{H}_3]^+$, Distannoxanen als Natrium- $[\text{L}^{42}\text{SnOSn L}^{42'} + \text{Na}]^+$ oder Kalium-Addukt $[\text{L}^{42}\text{SnOSnL}^{42'} + \text{K}]^+$, einem Aminoalkoholat-verbrückten Distannatran $[\text{L}^{42}\text{SnLHSnL}^{42'} + \text{H}]^+$, sowie jeweils zwei Distannoxanen als Natrium- $[2\cdot\text{L}^{42}\text{SnOSn L}^{42'} + \text{Na}]^+$ beziehungsweise Kalium-Addukt $[2\cdot\text{L}^{42}\text{SnOSnL}^{42'} + \text{K}]^+$ zugewiesen. Der Massencluster bei $m/z = 511.2$ konnte bislang nicht zugeordnet werden. Ein ESI-Massenspektrum im negativen Modus (Acetonitril als mobile Phase) zeigt einen Massencluster bei $m/z = 438.2$, der einem Hydroxystannatran mit zwei Wassermolekülen und einem Chlorid entspricht $[\text{L}^{42}\text{SnOH} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}]^-$.

Im ESI-Massenspektrum der Verbindung **39** (Acetonitril als mobile Phase) werden zwei Massencluster bei $m/z = 350.2$ und 623.2 beobachtet. Sie werden der protonierten Verbindung $[\text{39} + \text{H}]^+$ und einem protonierten Digermoxan $[\text{L}^{42}\text{GeOGeL}^{42'} + \text{H}]^+$ zugewiesen.

5.2.4 REAKTIONEN MIT HEXAMETHYLSTANNATRANEN

5.2.4.1 NEUE DARSTELLUNGSMETHODEN ZUR SYNTHESE CHLORIDO-SUBSTITUIERTER STANNATRANE

Chlorido-substituierte Stannatrane wurden bereits von ZÖLLER beschrieben. Dabei wurde das 1-*tert*-Butoxystannatran mit Acetylchlorid umgesetzt, um Verbindung **LI** zu erhalten.^[4] Im Folgenden werden zwei neue Methoden A und B zur Darstellung des Stannatrans **LI** vorgestellt und mit der bereits bekannten verglichen (Schema 5).



Schema 5: Neue Syntheserouten A und B zur Darstellung von 1-Chloridostannatrane.

Syntheseroute A beinhaltet die Umsetzung von Verbindung **XXXIX** mit trockenem Ammoniumchlorid. Nach der azeotropen Destillation wurde das Stannatran **LI** in Form eines farblosen Feststoffes in einer Ausbeute von 64% erhalten. Die Darstellung des 1-Chloridostannatrans mit Trimethylchlorsilan (Syntheseroute B) erfolgte analog zu A. Verbindung **LI** wurde dabei mit einer isolierten Ausbeute von 82% erhalten. Die beste Ausbeute wurde also durch die Umsetzung von **XXXIX** mit Trimethylchlorsilan (82%) erzielt, gefolgt von der literaturbekannten Synthese mit Acetylchlorid (72%). Die geringste Ausbeute wurde mit Ammoniumchlorid (64%) erhalten (Tabelle 2). Die Reaktion von Stannatran **XXXIX** mit Trimethylchlorsilan ist eine elegante Methode, da das Reagenz im Überschuss eingesetzt und so vollständiger Umsatz erzielt werden kann. Überschüssiges Trimethylchlorsilan kann einfach unter vermindertem Druck entfernt werden.

Tabelle 2: Vergleich der erzielten Ausbeuten des 1-Chloridostannatrans **LI** mit drei verschiedenen Syntheserouten.

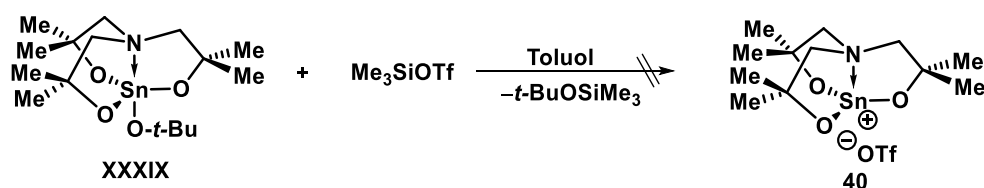
Umsetzung mit	Ausbeute
Acetylchlorid ^[4]	72%
Ammoniumchlorid	64%
Trimethylchlorsilan	82%

Die $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 zeigen je ein Singulett bei $\delta -243$, welches der Angabe aus der Literatur^[4] entspricht. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen zwei Singuletts bei $\delta 2.83$ (s, $^3J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 11.25 \text{ Hz NCH}_2$) und $\delta 1.20$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) und stimmen ebenfalls mit den Literaturwerten^[4] überein.

5.2.4.2 VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON SALZEN, DIE DAS KATION $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{Sn}^+$ ENTHALTEN

Zur Synthese von Kationen bieten sich Salze an, die schwach koordinierende Anionen enthalten. Beispiele für kleinere schwach koordinierende Anionen sind Triflat, Trifluoroacetat, Hexafluoroantimonat oder Hexafluorophosphat.^[13,14] Das Ziel der nachfolgend beschriebenen Reaktionen war die Synthese von Salzen, die das Kation $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{Sn}^+$ enthalten.

Das Stannatran **XXXIX** wurde in Toluol gelöst und mit Trimethylsilyltriflat umgesetzt (Schema 6). Unter Rühren entstand aus der klaren Lösung eine viskose Flüssigkeit.



Schema 6: Darstellungsversuch der Verbindung **40**.

Die Reaktionsmischung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in C_6D_6 weist zwei Signale auf, das Signal sehr geringer Intensität bei $\delta 7.06$ entspricht unter Vorbehalt dem Trimethylsilyltriflat (Literaturwert: $\delta 6.4$ ^[15]) und das Hauptsignal bei $\delta 42.1$ wird dem Koppelprodukt Trimethylsilyl-*tert*-butoxid zugeordnet (Literaturwert: $\delta 43.5$ ^[16]). Eine elegante Lösung, um das Koppelprodukt $t\text{-BuOSiMe}_3$ zu verifizieren, wäre ein ZumischnMR-Experiment, was leider nicht durchgeführt wurde.

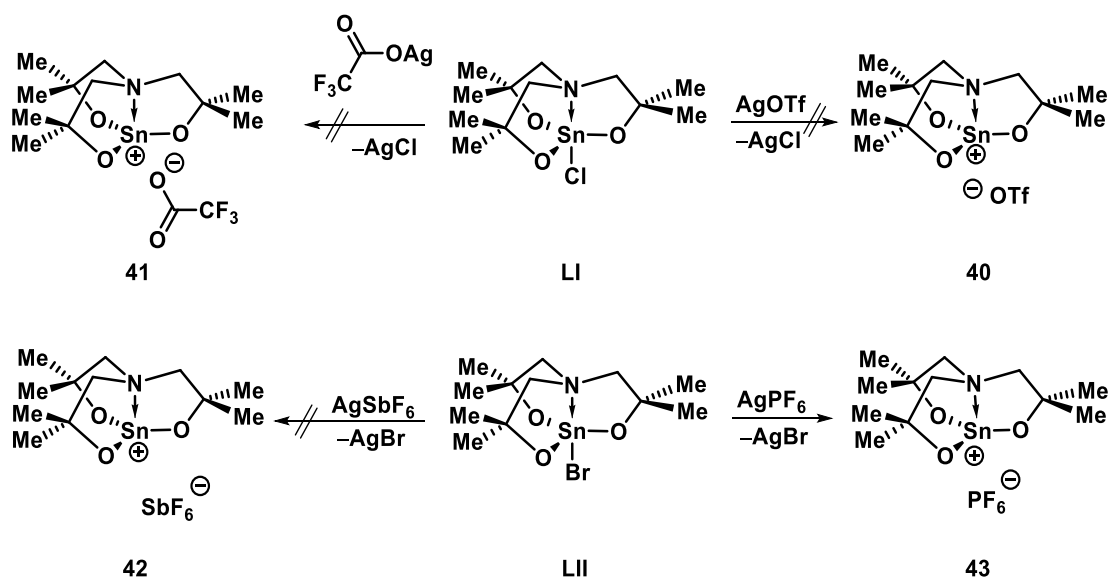
Um die Verbindung **40** zu kristallisieren, wurde das Reaktionsgemisch in zwei Fraktionen aufgeteilt und zur Stabilisierung jeweils mit einem anderen Elektronenpaar-Donor versetzt. Eingesetzt wurden DMAP (Dimethylaminiopyridin) und DMPU (Dimethylpropylenharnstoff). Es zeigte sich, dass beide Fraktionen nach der Zugabe des jeweiligen Donors aufklaren und die Viskosität deutlich abnimmt. Nach einer Nacht bildet sich in der DMPU-Fraktion eine zweite Phase aus, während aus der DMAP-Fraktion wenige Kristalle erhalten wurden, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Bei dem auskristallisierten Produkt handelt

es sich um den sechskernigen Zinn-Oxocluster **64**, dessen Struktur im Festkörper wird in Kapitel 7 genauer betrachtet. Der Zinn-Oxocluster ist ein partielles Hydrolyseprodukt des Salzes **40**. Bei wiederholter Synthese mit Zusatz von DMAP wurden aus mehreren Fraktionen nadelförmige Kristalle erhalten, die DMAPHOTf entsprechen. Diese weisen eine gute Löslichkeit in MeOH und eine geringe in Et₂O auf.

Silbersalze bieten sich ebenfalls zur Darstellung von Kationen an, da bei der Reaktion mit entsprechenden Halogenverbindungen schwerlösliche Silberhalogenide entstehen.^[13,17]

Die Reaktion von 1-Chloridostannatran **LI** mit Silbertriflat (Schema 7) wurde unter der Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Hierbei wurde zum einen Toluol verwendet und zum anderen DMPU, welches sehr gute Elektronenpaar-Donoreigenschaften besitzt. Die Reaktionsmischungen wurden über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Filtrat NMR-spektroskopisch untersucht.

Das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum des Ansatzes in Toluol zeigt keine Resonanzen. Im Gegensatz dazu sind in dem Spektrum des Filtrats des DMPU-Ansatzes fünf Signale bei δ -296 (3%), -485 (6%), -496 ($\nu_{1/2} = 231$ Hz, 75%), -506 ($J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 302$ Hz, 11%) und -686 (5%) zu beobachten. Es wird deutlich, dass das gesamte Edukt (δ -243) vollständig umgesetzt wurde. Das Signal bei δ -506 wird aufgrund seiner Zinnsatelliten einem Distannatran zugeordnet und das Hauptsignal wird unter Vorbehalt dem Produkt zugeordnet. Bislang konnten die entstandenen Produkte trotz des stabilisierenden Elektronenpaar-Donors nicht getrennt oder kristallisiert werden, wodurch die einzelne Charakterisierung nicht möglich war.



Schema 7: Darstellungsversuche der Verbindungen **40** bis **43**.

Die analoge Reaktion wurde mit Silbertrifluoroacetat in DMPU durchgeführt. Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in C_6D_6 zeigt drei Signale. Der Umsatz des Edukts ist vollständig. Das Signal bei $\delta -606$ hat einen Anteil von 88.5% und ist damit als Hauptprodukt anzusehen. Diese Hochfeldverschiebung ist eher bekannt für Aminoalkoholate des Zinns, in denen das Zinnatom hexakoordiniert ist. Daher wird diese Resonanz einem symmetrischen Zinn-Oxo-Cluster zugeordnet. Die Signale bei $\delta -339$ (9%) und $\delta -558$ (2%) treten lediglich mit geringem Integrationsverhältnis auf.

Zur Synthese eines Stannatran-Kations wurde ebenso das 1-Bromidostannatran **LII** mit Silberhexafluoroantimonat beziehungsweise Silberhexafluorophosphat umgesetzt (Schema 7). Es wurde jeweils Triphenylphosphanoxid (TPPO) als Elektronenpaar-Donor hinzugegeben. Nach Abtrennung der Silberhalogenide wurden die Filtrate der Reaktionsmischungen NMR-spektroskopisch in C_6D_6 untersucht.

Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung mit Hexafluoroantimonat (Abbildung 11) weist drei Signale geringer Intensität bei $\delta -92.9$ (3%), -93.4 (3%) und -96.5 (5%) auf. Weiterhin wird ein breites Signal bei $\delta -107.8$ ($\nu_{1/2} = 362$ Hz, 33%) beobachtet, sowie ein Dublett und ein Triplett bei $\delta -133.8$ (32%) und -141.1 (14%) mit gleicher Kopplungskonstante ($J = 61$ Hz). Das Dublett weist Satelliten auf ($J = 1761$ Hz).

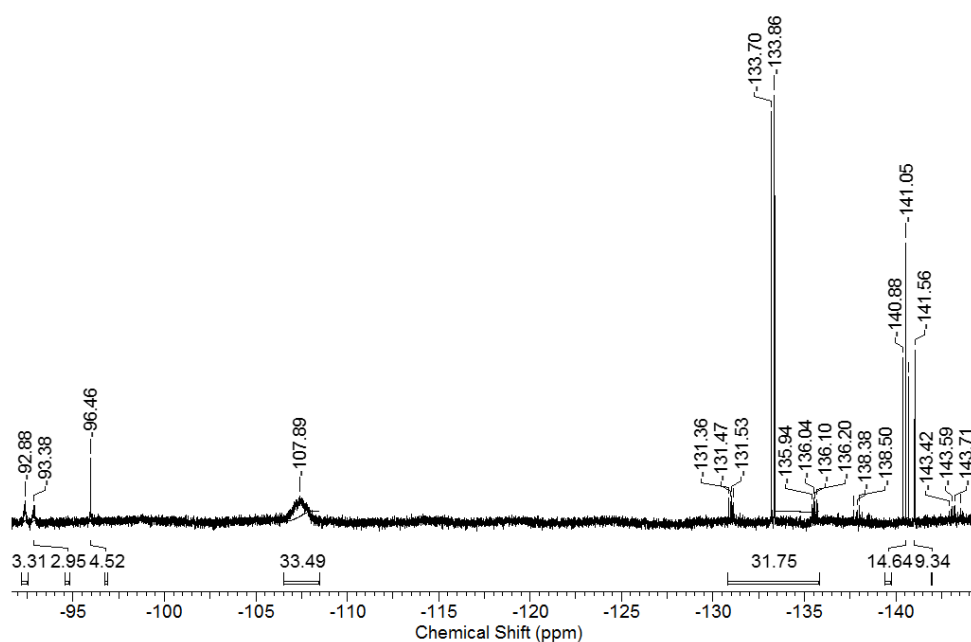


Abbildung 11: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aus dem Versuch zur Darstellung von **42** in C_6D_6 .

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion zu **42** wird das Signal bei δ 45.5 (29%) dem TPPO zugeordnet, aufgrund der Zinnsatelliten ($^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 73$ Hz) wird von einer Koordination des Donors ausgegangen (Abbildung 12). Es tritt ein weiteres, bislang nicht zugeordnetes Signal bei δ 43.5 (9%) mit Satelliten ($^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 56$ Hz) auf. Die breite Resonanz bei δ 29.5 ($\nu_{1/2} = 66$ Hz, 60%) wird freiem TPPO zugewiesen.^[18] Aufgrund des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums kann von partieller Produktbildung (**42**) ausgegangen werden.

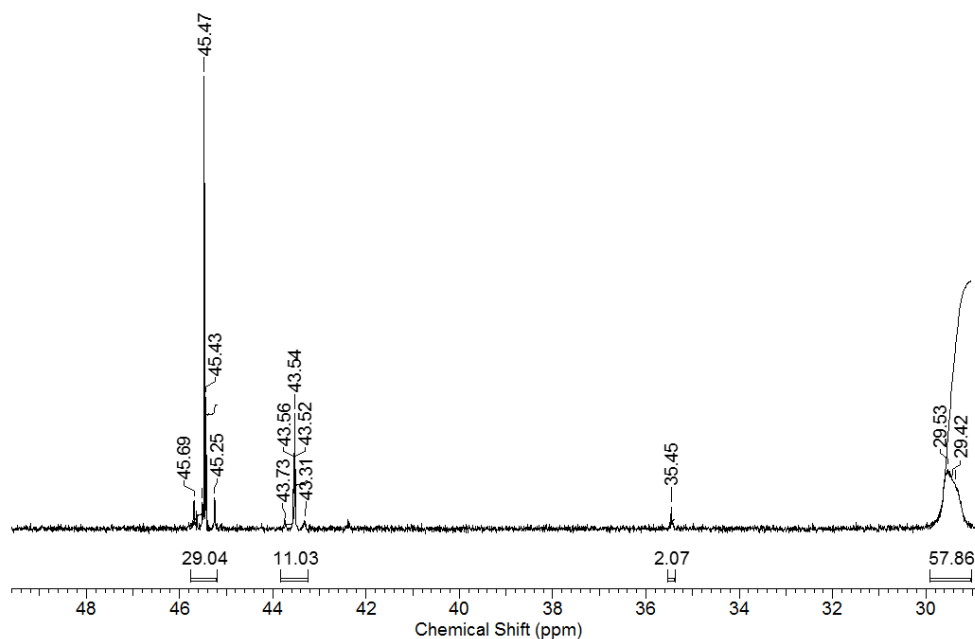


Abbildung 12: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aus dem Versuch zur Darstellung von **42** in C_6D_6 .

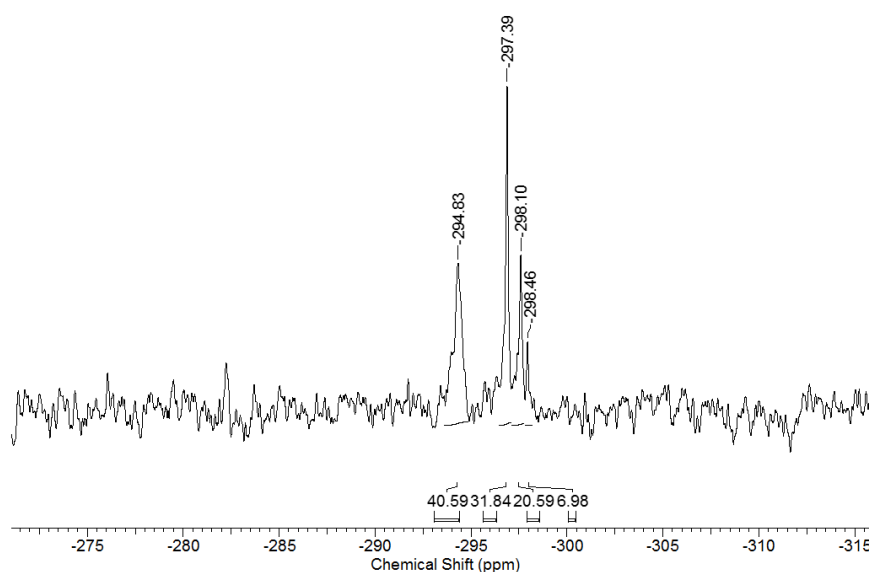


Abbildung 13: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aus dem Versuch zur Darstellung von **42** in C_6D_6 .

Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 13) weist insgesamt vier Resonanzen mit ähnlicher chemischer Verschiebung auf (δ -295 (41%), -297 (32%), -298 (21%), -299 (7%)). Da bei keinem der Signale eine ^{119}Sn - ^{31}P -Kopplung sichtbar ist, kann die Produktbildung nicht eindeutig bestätigt werden.

Ein $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-NMR-Spektrum des Filtrats der Reaktionsmischung **43** weist lediglich ein Dublett bei δ -71.5 ($=^1J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 711$ Hz) auf, welches dem Hexafluorophosphat entspricht (Abbildung 15, rechts).^[19] Das Septett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -143.8 wird ebenfalls dem Hexafluorophosphat zugeordnet, es weist die gleiche Kopplungskonstante auf (vgl. Abbildung 14).^[19] Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt weiterhin drei Resonanzen sehr geringer Intensität (δ 43.5 (7%), -30.5 (2%), -34.8 (1%)) und eine bei 32.5 (24%), sie wurden bislang nicht zugeordnet (vgl. Abbildung 14). Das zweite Hauptsignal bei δ 45.5 (24%) wird wie zuvor dem koordinierenden TPPO zugeordnet ($^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 73$ Hz). Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei δ -291 (45%), -298 (55%), sie weisen jeweils keine Kopplung mit dem Phosphoratom des TPPO (Abbildung 15, links).

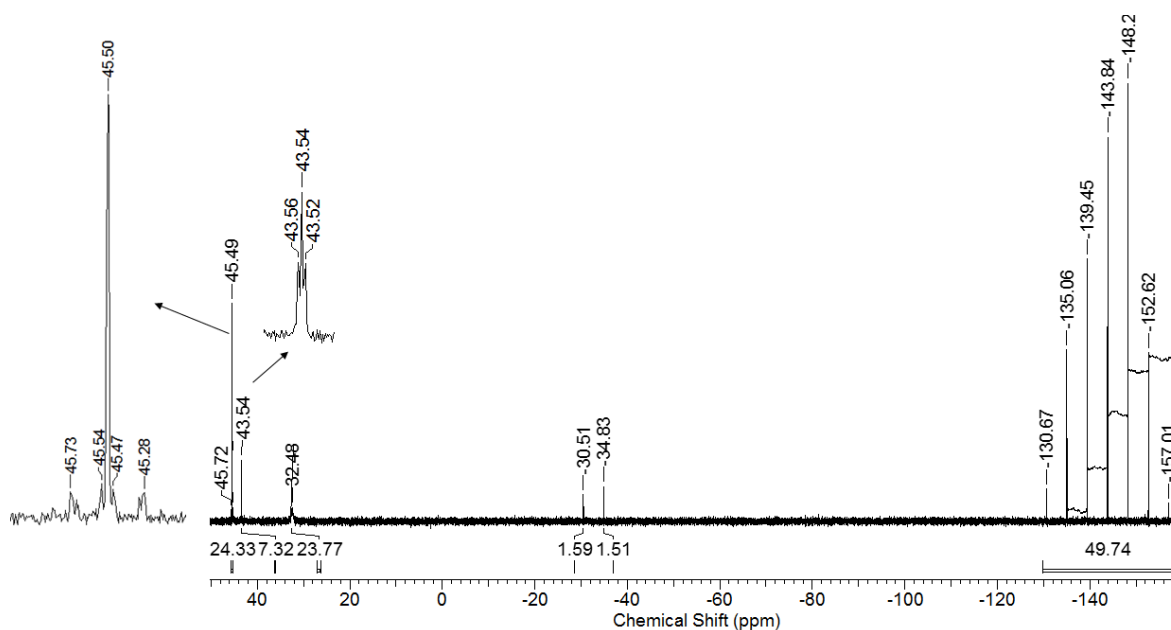


Abbildung 14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Filtrats der Reaktionsmischung aus dem Versuch zur Darstellung von **43** in C_6D_6 .

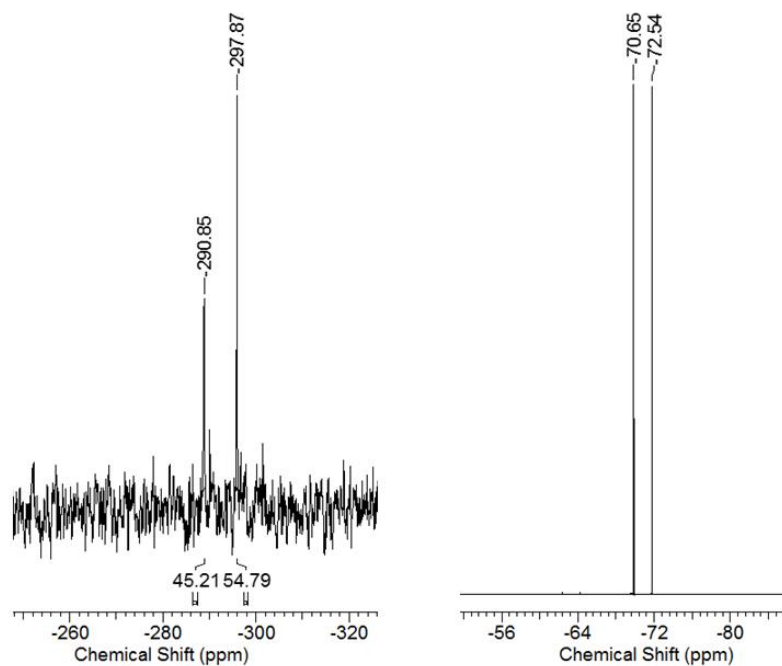


Abbildung 15: Ausschnitt aus den $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ - (links) $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (rechts) und des Filtrats der Reaktionsmischung aus dem Versuch zur Darstellung von **43** in C_6D_6 .

Die Reaktion mit Silberhexafluorophosphat scheint selektiver verlaufen zu sein als mit Silberhexafluoroantimonat. Es wird davon ausgegangen, dass das Kation L^6Sn^+ stabilisiert durch TPPO in Lösung vorliegt. Es konnte bislang nicht isoliert oder kristallisiert werden.

5.3 ZUSAMMENFASSUNG

Durch die Synthese der Ferrocen-substituierten Verbindung **31** und den verbrückten Distannatranen **32** und **33** wurde die Bibliothek der bislang bekannten Hexamethylstannatrane^[1] erweitert.

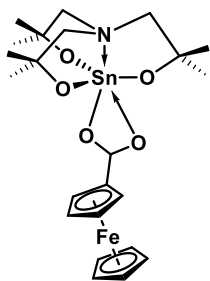
Zum Vergleich mit den Stannatran-Verbindungen wurden einige Hexamethylgermatrane mit axialem Ethoxido-, Bromido- und Hydroxido-Substituenten synthetisiert (**34–36**). Im Gegensatz zu den beiden erstgenannten liegt das Hydroxygermatran dimer im Festkörper vor. Die Dimerisierung erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen. Die Bildung eines Stannagermoxans wurde mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Das Stannatran **38** und das Germatran **39** sind jeweils monomer im Festkörper und ergänzen die Bandbreite der Gruppe XIV-Metallatrane.

Es wurden zwei alternative Syntheserouten zur Darstellung des 1-Cloridostannatrans **L1** vorgestellt. Unter Verwendung von Trimethylchlorsilan wurden bislang die besten Ausbeuten erzielt (82%).

In einer Reihe von Versuchen zur Synthese eines Stannatran-Kations wurden verschiedene Donoren zur Stabilisierung eingesetzt. NMR-Spektren der Reaktionsmischung deuten darauf hin, dass $[\text{L}^6\text{Sn} \cdot \text{TPPO}]^+ [\text{PF}_6]^-$ (**43**) gebildet wurde. Größere schwach koordinierende Anionen könnten die Kristallisationseigenschaften einer kationischen Verbindung begünstigen.^[13]

5.4 EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung des 1-Ferrocencarboxylato-2,8,9-trioxa-5-aza-2,2,7,7,10,10-hexamethylstannatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans (31)



Das Stannatran **XXXIX** (1.29 g, 3.06 mmol) wurde in Toluol gelöst (30 mL) und in Toluol gelöste (15 mL) Ferrocencarbonsäure (0.70 g, 3.06 mmol) über einen Zeitraum von 5 Minuten zugetropft. Dann wurde das im Zuge der Reaktion entstehende tert-Butanol azeotrop abdestilliert und die Reaktionsmischung auf ein Viertel ihres Ausgangsvolumens eingeeengt. Bei 4 °C kristallisiert Verbindung **31** als Toluolsolvat **31**·C₇H₈ in Form rötlicher Kristalle (1.09 g, 1.62 mmol, 53%).

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 7.12 und 7.02 (m, insgesamt 5H, CH_{arom.}), 4.88 (t, ³J(¹H-¹H) = 2.0 Hz, 2H, CH_{Cp}COO), 4.13 (s, 5H, CH_{Cp}'), 3.93 (t, ³J(¹H-¹H) = 2.0 Hz, 2H, CHCH_{Cp}COO), 2.34 (s, J(¹H-^{117/119}Sn) = 18.1 Hz, 6H, NCH₂), 2.11 (s, 3H, CH_{3Toluol}), 1.28 (s, 18H, C(CH₃)₂).

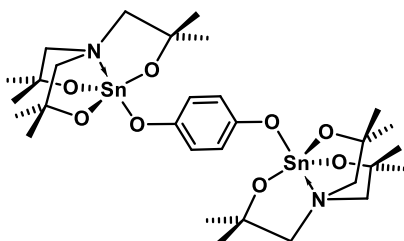
¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 202.8 (s, CH_{Cp}COO), 136.7 (s, C_i), 128.1 (s, CH_o), 127.4 (s, CH_m), 124.5 (s, CH_p), 70.7 (s br., CHCH_{Cp}COO), 70.4 (s br., CH_{Cp}COO), 69.2 (s, C(CH₃)₂), 69.4 (s, CH_{Cp}'), 68.15 (s, J(¹H-^{117/119}Sn) = 27.5 Hz, NCH₂), 30.2 (s, J(¹H-^{117/119}Sn) = 36.3 Hz, C(CH₃)₂), 20.25 (s, CH_{3Toluol}).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -467 (s, ν_{1/2} = 413 Hz).

Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₃H₃₄FeNO₅Sn·C₇H₈ (671.22 g/mol): C 53.7; H 6.3; N 2.1. Gefunden: C 53.5; H 6.1; N 1.9.

Verbindung **31** ist nicht stabil unter ESI-MS Bedingungen.

Darstellung des 1,4-Diphenolato- bis-(2,8,9-trioxa-5-aza-2,2,7,7,10,10-hexamethylstannatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans (32)



In eine Lösung bestehend aus Stannatran **XXXIX** (0.72 g, 1.71 mmol, 2 eq.) und trockenem Toluol (80 mL) wurde Hydrochinon (0.09 g, 0.86 mmol, 1 äquiv.) gegeben und das Reaktionsgemisch 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde in THF (80 mL) und in DCM (70 mL) umkristallisiert. Verbindung **32** (0.37 g, 0.46, 53%) wurde als weißer, amorpher Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.18 und 6.72 (m, 4, CH_{arom.}), 2.95 und 2.90 (s, insgesamt 12H, NCH₂), 1.29 (s, 36H, C(CH₃)₂).

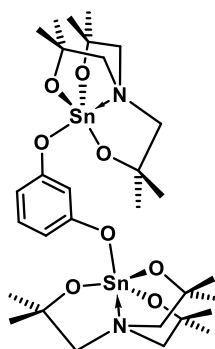
¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, CD₂Cl₂): δ 129.5 und 128.7 (s, C_{arom}-O), 119.6 und 116.2 (s, CH_{arom.}), 70.9 (s, C(CH₃)₂), 70.6 (s, NCH₂), 31.6 (s, C(CH₃)₂).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂): δ -241.

Elementaranalyse (%) für C₃₀H₅₂N₂O₈Sn₂ + 2 H₂O (842.2 g/mol): C 42.8, H 6.7, N 3.3. Gefunden: C 42.7, H 6.6, N 3.4. Mit zwei Äquivalenten Wasser passt die Elementaranalyse rechnerisch. Dies weist auf die Hydrolyseempfindlichkeit unter den nicht inerten Messbedingungen hin.

ESI-MS (+) in Lösungsmittel: *m/z* = 583.3 [32 - L⁶Sn + MeOH + Toluol + 2H]⁺, 1062.4 [(L⁶Sn)₃O]⁺.

Darstellung des 1,3-Diphenolato-bis (2,8,9-trioxa-5-aza-2,2,7,7,10,10-hexamethylstannatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans (33)



Stannatran **XXXIX** (2.32 g, 5.5 mmol, 2 eq.) wurde in Toluol (150 mL) gelöst und Resorcin (0.30 g, 2.76 mmol, 1 eq.) zugegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung 1.5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und ein farbloser Feststoff erhalten. Dieser wurde in THF (150 mL) umkristallisiert. Die entstandene Lösung wurde abdekantiert und die Kristalle im Vakuum getrocknet. Das verbrückte Stannatran **33** (0.52 g, 0.65, 24%) wurde als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600.29 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 6.97–6.95 (m, 1H, CH_o), 6.51–6.42 (m, 1H, CH_p), 6.31–6.24 (m, 2H, CH_m), 2.95, 2.90 (s, 12H, NCH₂), 1.30, 1.32 (s, 36H, C(CH₃)₂).

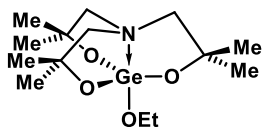
¹³C{¹H}-NMR (150.94 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 158.2, 157.22 (s, C_{arom.}), 129.6 (s, CH_{arom.}), 111.1, 110.3 (s, CH_{arom.}), 106.7, 106.6 (s, CH_{arom.}), 71.1 (s, NCH₂), 67.8 (s, C(CH₃)₂), 30.9 (s, ³J(¹³C–^{119/117}Sn) = 14.31 Hz, C(CH₃)₂).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (223.85 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ -302 (s).

Elementaranalyse (%) für C₃₀H₅₂N₂O₈Sn₂ + 0.5 THF: (842.3 g/mol): C 45.6, H 6.7, N 3.3. Gefunden: C 45.5, H 6.7, N 3.2.

ESI-MS (+) in Acetonitril: *m/z* = 583.3 [33 - L⁶Sn + MeOH + Toluol + 2H]⁺.

Darstellung des 1-Ethoxy-(2,8,9-trioxa-5-aza-2,2,7,7,10,10-hexamethylgermatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans) (34)



Der Aminoalkohol $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_3$ (1.84 g, 7.89 mmol) wurde in Toluol gelöst (10 mL) und im Anschluss das Germanium(IV)ethoxid (2.02 g, 7.89 mmol) unter Rühren zugetropft. Das im Zuge der Reaktion entstandene Ethanol wurde azeotrop abdestilliert und dabei die Reaktionsmischung auf ein Viertel ihres Anfangsvolumens eingengt. Bei Raumtemperatur wurde Verbindung **34** in Form farbloserer Kristalle (0.96 g, 2.49 mmol, 32%, Smp.: 96 °C) erhalten.

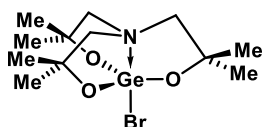
¹H-NMR (400.25 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 4.38 (q, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$. Hz, 2H, CH_2CH_3), 2.24 (s, 6H, NCH_2), 1.48 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$. Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.14 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 70.2 (s, NCH_2), 69.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 60.3 (s, CH_2CH_3), 30.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 20.1 (s, CH_2CH_3).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{Ge}$ (348.02 g/mol) C 48.3, H 8.4, N 4.0. Gefunden: C 47.9, H 8.3, N 3.8.

ESI-MS (+) in Acetonitril $m/z = 350.3$ [**34** + H]⁺, 623.2 [$\text{L}^6\text{GeOGeL}^6$ + H]⁺.

Darstellung des 1-Bromido-(2,8,9-trioxa-5-aza-2,2,7,7,10,10-hexamethylgermatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans) (35)



Verbindung **34** (0.61 g, 1.73 mmol) wurde in trockenem Toluol (15 mL) gelöst und Trimethylbromsilan (0.29 g, 1.91 mmol, 1.1 äquiv.) über eine Spritze zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung für 30 min zum Rückfluss erhitzt, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck zur Trockene eingengt. Der Feststoff wurde in Dichlormethan umkristallisiert und Verbindung **35** in Form orange-gelblicher Kristalle (0.58 g, 1.50 mmol, 87%, Smp.: 330 °C, Zersetzung) erhalten.

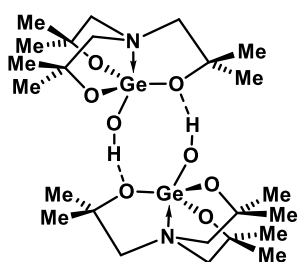
¹H-NMR (600.29 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 3.02 (s, 6H, NCH_2), 1.39 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

¹³C{¹H}-NMR (150.94 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 71.9 (s, NCH_2), 70.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 30.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{BrNO}_3\text{Ge}$ (382.86 g/mol) C 37.7, H 6.3, N 3.7. Gefunden: C 37.4, H 6.3, N 3.5.

ESI-MS (+) in Acetonitril $m/z = 447.1$ [**35** + Na + MeCN]⁺.

Darstellung des 1-Hydroxido-(2,8,9-trioxa-5-aza-2,2,7,7,10,10-hexamethylgermatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans) (36)



Germanium(IV)oxid (2.00 g, 19.11 mmol) wurde in Wasser (30 mL) suspendiert, der Aminoalkohol $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_3$ (4.46 g, 19.11 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch am Rückfluss erhitzt. Durch Zugabe von katalytischen Mengen Kaliumhydroxid wurde die Reaktionslösung klar. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und Verbindung **36**

in Form einer zähen, wachsartigen Substanz erhalten (6.02 g, 18.82 mmol, 98%). Einkristalle wurden aus konzentrierter Tetrahydrofuran-Lösung bei Raumtemperatur erhalten (Smp.: 160 °C).

¹H-NMR (600.29 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 3.74 (m, 2H, CH_2 THF), 2.93 (s, 6H, NCH_2), 1.85 (m, 2H, CH_2 THF), 1.32 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). Es wurde keine Resonanz gefunden, die den OH-Protonen zuzuordnen sind.

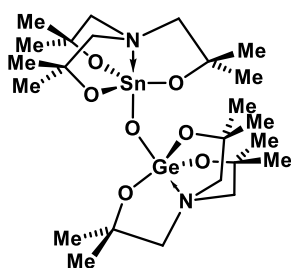
¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 69.9 (s, NCH_2), 68.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 30.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{GeNO}_4$ (319.97 g/mol) C 45.1, H 7.9, N 3.5. Gefunden: C 45.1, H 7.1, N 3.5.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 3463 (ν_{OH}).

ESI-MS (+) in Acetonitril $m/z = 304.0$ [**36** - OH]⁺, 322.0 [**36** + H]⁺, 360.0 [**36** + K]⁺, 385.1 [**36** + MeCN + Na]⁺, 623.2 [$\text{L}^6\text{GeOGeL}^6$ + H]⁺.

Darstellung des 2,8,9-trioxa-5-aza-2,2,7,7,10,10-hexamethylgermatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecan- μ_2 -oxido-2,8,9-trioxa-5-aza-2,2,7,7,10,10-hexamethylstannatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans) Stannagermoxan, (37)



Das Stannatran **XXXIX** (1.00 g, 2.37 mmol) wurde in Toluol mit dem Germatran **36** (0.67 g, 2.38 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde am Rückfluss gekocht und im Zuge der Reaktion gebildetes *tert*-Butanol azeotrop abdestilliert und heiß filtriert. Verbindung **37** wurde als farbloser Feststoff (Smp.: 178 °C, Zersetzung bei 250 °C) erhalten (0.58 g, 0.87 mmol, 37%).

¹H-NMR (400.25 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 2.94 (s, 6H, NCH_2 -Germatran), 2.83, 2.81, 2.80 (s, 6H, NCH_2 -Stannatran), 1.32 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Germatran), 1.26 (m, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Stannatran).

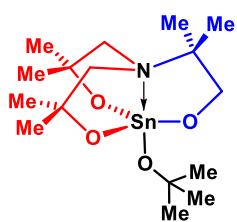
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.64 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 70.8, 70.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 69.9 (s, NCH_2 -Stannatran), 69.4 (s, NCH_2 -Geramatran), 69.0, 68.6 und 68.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.5, 31.3 und 31.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Stannatran), 30.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Geramatran).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (223.85 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ -331 (s).

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{GeN}_2\text{O}_7\text{Sn} + 3\text{H}_2\text{O}$ (668.00 + $3\text{H}_2\text{O}$ g/mol) C 39.9, H 7.5, N 3.9. Gefunden: C 40.1, H 7.1, N 3.7. Mit drei Äquivalenten Wasser passt die Elementaranalyse rechnerisch. Dies weist auf die Hydrolyseempfindlichkeit unter den nicht inertten Messbedingungen hin.

ESI-MS (+) in Acetonitril $m/z = 322.0$ [$\mathbf{37} + \text{H}$] $^+$, 345.1 [$\text{L}^6\text{Ge}-\text{OH} + \text{MeCN}$] $^+$, 537.3 [$\text{L}^6\text{GeL}^6\text{H}_2 + \text{H}$] $^+$, 623.2 [$\text{L}^6\text{GeL}^6\text{H}_2 + \text{H} + \text{MeCN}$] $^+$, 645.2 [$\text{L}^6\text{GeOGeL}^6 + \text{Na}$] $^+$. Verbindung **37** ist nicht stabil unter ESI-MS Bedingungen.

Synthese des 1-*tert*-Butoxido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,11,11-hexamethyl-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans) (**38**)



Zinn(IV)*tert*-butoxid (7.93 g, 19.28 mmol, 1.5 eq) wurde in Toluol gelöst (150 mL) und über einen Zeitraum von 10 min. Aminoalkohol **13** (3.00 g, 12.86 mmol), gelöst in Toluol (20 mL), zugetropft und das Reaktionsgemisch für 30 min. gerührt. Das gebildete *tert*-Butanol wurde azeotrop abdestilliert und anschließend die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene farblose Feststoff wurde aus Toluol umkristallisiert. Bei einer Temperatur der Lösung von 4 °C wurde Verbindung **38** in Form farbloser Kristalle erhalten (3.42 g, 8.16 mmol, 63%, Smp.: 183 °C).

^1H -NMR (600.29 MHz, C_6D_6 , 22 °C): δ 3.42 (s, $J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 78.1$ Hz, $J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 81.8$ Hz, 2H, CH_2O), 2.43 und 1.84 (AX, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.1, 16.5$ and 15.4 Hz, 4H, NCH_2), 1.66 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 31.5$ Hz, 9H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.25 und 1.14 (s, 6H jeweils, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 0.71 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.94 MHz, C_6D_6 , 22 °C): δ 72.7 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 40.1$ Hz, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 69.9 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 16.5$ Hz, CH_2O), 68.1 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 19.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 62.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn}) = 56.1$ Hz, $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 58.3$ Hz, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 61.6 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 51.7$ Hz, NCH_2), 34.1 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 28.1$ Hz, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 33.9 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 34.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 23.1 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$).

Die Zuordnung der Signale wurde durch ^1H - ^1H -COSY-, ^1H - ^{13}C -HMBC- und ^1H - ^{13}C HSQC-NMR-Spektren unterstützt.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (223.85 MHz, C_6D_6 , 22 °C): δ -317 (s).

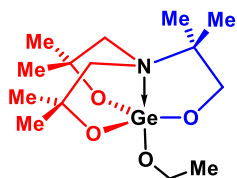
^1H - ^{15}N -HMBC-NMR (600.20, 60.83 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ (^{15}N) 43.5 (referenziert auf NH_3), -338.3 (referenziert auf CH_3NO_2).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{Sn} + 1/3\text{H}_2\text{O}$ (422.15 g/mol + $1/3\text{H}_2\text{O}$) C 44.9, H 7.9, N 3.3. Gefunden: C 44.7, H 7.8, N 3.3. Mit $1/3$ Äquivalenten Wasser passt die Elementaranalyse rechnerisch. Dies weist auf die Hydrolyseempfindlichkeit unter den nicht inerten Messbedingungen hin.

ESI-MS (+) in Acetonitril $m/z = 391.2$ [$\mathbf{38} - \text{O}-t\text{-Bu} + \text{MeCN}$] $^+$, 422.2 [$\text{L}^{42'}\text{SnOH} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{H}$] $^+$, ($\text{L}^{42'} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})^{3-}$), 511.2 (nicht zugeordnet), 583.4 [$\mathbf{38} - \text{O}-t\text{-Bu} + \text{L}^{42'}\text{H}_3$] $^+$, 737.3 [$\text{L}^{42'}\text{SnOSn L}^{42'} + \text{Na}$] $^+$, 753.3 [$\text{L}^{42'}\text{SnOSn L}^{42'} + \text{K}$] $^+$, 930.6 [$\text{L}^{42'}\text{Sn L}^{42'}\text{HSn L}^{42'} + \text{H}$] $^+$, 1062.5 [$(\text{L}^{42'}\text{Sn})_3\text{O} - \text{O}-t\text{-Bu}$] $^+$, 1449.8 [$2 \text{L}^{42'}\text{SnOSn L}^{42'} + \text{Na}$] $^+$ und 1465.9 [$2 \cdot \text{L}^{42'}\text{SnOSn L}^{42'} + \text{K}$] $^+$.

ESI-MS (-) in Acetonitril $m/z = 438.2$ [$\text{L}^{42'}\text{SnOH} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$] $^-$.

Synthese des 1-*tert*-Butoxido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,11,11-hexamethyl-1-germatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans) (39).



Germanium(IV)ethoxid (1.33 g, 5.27 mmol) wurde in Toluol vorgelegt und der Aminoalkohol $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OH})$ (1.23 g, 5.27 mmol) in Toluol bei Raumtemperatur zugetropft. Daraufhin wurde die Lösung durch Abdestillieren des EtOH/Toluol-Azeotropes eingeengt. Das Germatran

kristallisierte über Nacht bei Raumtemperatur. Die überschüssige Lösung wurde über eine Fritte entfernt und das Germatran (1.01 g, 2.89 mmol, 55%) als farblose Kristalle (Smp.: 151 °C) erhalten.

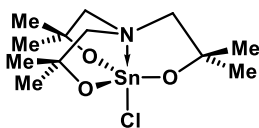
^1H -NMR (499.88 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ (ppm) = 4.38 (q, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.28 (s, 2H, CH_2O), 2.42 und 1.77 (AX, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14.2$ Hz, 4H, NCH_2), 1.51 (t, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.26 und 1.13 (s, 6H jeweils, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), 0.69 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.64 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ (ppm) = 69.2 (s, OCH_2), 67.8 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), 61.1 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 60.1 (s, NCH_2), 59.7 (s, OCH_2CH_3), 32.7 und 32.2 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), 22.2 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 19.4 (s, OCH_2CH_3).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{GeNO}_4 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ (348.02 g/mol + $1/3\text{H}_2\text{O}$): C 47.5; H 8.5; N 4.0. Gefunden: C 47.3; H 8.4; N 3.9. Da die Elementaranalyse nicht unter inerten Bedingungen durchgeführt wurde, ist in der Analyse $1/3$ Wasser enthalten.

ESI-MS (+) in Acetonitril $m/z = 350.2$ [$\mathbf{39} + \text{H}$] $^+$, 623.2 [$\text{L}^{42'}\text{GeOGe L}^{42'} + \text{H}$] $^+$.

Neue Darstellungsmethoden für 1-Chlorido-(2,8,9-trioxa-5-aza-2,2,7,7,10,10-hexamethyl-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecan (LI)



Syntheseroute A: Das Stannatran **XXXIX** (0.87 g, 2.2 mmol, 1 eq.) wurde in Toluol (150 mL) unter Rühren gelöst und Ammoniumchlorid (0.12 g, 2.2 mmol, 1 eq.) zugegeben. Das *t*-Butanol/Toluol-Azeotrop wurde abdestilliert. Dabei konnte das entstandene Ammoniakgas in der Abluft nachgewiesen werden. Das Gemisch wurde auf ca. 30 mL eingengt. Das restliche Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Stannatran **LI** (0.54 g, 64%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 2.88 (s, ³J(¹H–^{119/117}Sn) = 11.25 Hz, 6H, NCH₂), 1.23 (s, 18H, C(CH₃)₂).

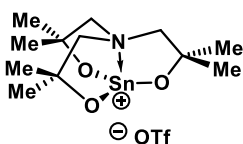
¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ –241 (s).

Syntheseroute B: Stannatran **XXXIX** (0.63 g, 1.57 mmol, 1 eq.) wurde in Toluol (150 mL) unter Rühren gelöst und Trimethylchlorsilan (0.3 mL, 1.57 mmol, 1.5 eq.) über eine Spritze zugegeben. Das Gemisch wurde auf ca. 30 mL eingengt. Das restliche Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Stannatran **LI** (0.492 g, 82%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 2.83 (s, ³J(¹H–^{119/117}Sn) = 11.25 Hz, 6 H, 3 x NCH₂), 1.20 (s, 18 H, 6 x CCH₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ –243 (s).

Versuche zur Synthese von 3,3,7,7,10,10-Hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stannylum tricyclo[3.3.3.0]undecantrifluoromethansulfonat (40)



Syntheseroute A: Stannatran **XXXIX** (0.543 g, 1.24 mmol, 1 eq.) wurde in Toluol (2.5 mL) unter Rühren gelöst und frisch destilliertes Me₃SiOTf (0.23 mL, 1.24 mmol) über eine Spritze zugegeben. Unmittelbar nach der Zugabe nahm die klare Lösung eine gelartige, trübe Konsistenz an. Die Zugabe von Toluol (10 mL) brachte keine Veränderung. Das Reaktionsgemisch wurde in 2 gleichgroße Fraktionen unterteilt. Anschließend wurde in eine Fraktion frisch destilliertes DMPU (0.1 mL, 0.83 mmol, 1.3 eq.) und die andere Fraktion DMAP (0.45 g, 3.768 mmol, 5.9 eq.) gegeben. Beide Mischungen wurden nach dessen Zugabe klar und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. In der DMAP-Fraktion bildeten sich Kristalle und in der DMPU-Fraktion zwei Phasen aus.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.52 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 7.1.

Syntheseroute B: Stannatran **LI** (0.552 g, 1.44 mmol) wurde unter Rühren in Toluol (50 mL) gelöst, AgOTf (0.359 g, 1.44 mmol) hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es fiel ein weißer Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und die klare Lösung auf ein Volumen von etwa 10 mL eingeeengt.

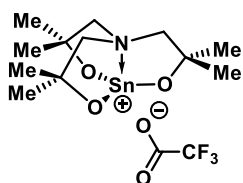
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.61 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -77.2.

Syntheseroute C: Stannatran **LI** (0.583 g, 1.52 mmol) wurde zusammen mit AgOTf (0.431 g, 1.68 mmol) in frisch destilliertes DMPU (3 mL) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es viel ein rosafarbener Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und eine klare Lösung erhalten.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.61 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -78.0.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -666, -506, -496, -296.

Versuch zur Darstellung von 3,3,7,7,10,10-Hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stannylumtricyclo[3.3.3.0]undecan-trifluoroacetat (41)

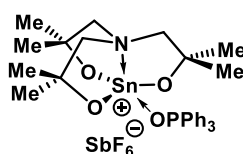


Stannatran **LI** (0.417 g, 1.08 mmol) wurde zusammen mit Silbertrifluoroacetat (0.235 g, 1.08 mmol) in frisch destilliertes DMPU (3 mL) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es fiel ein brauner Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und eine gelbliche Lösung erhalten. Die Lösung wurde auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt, erneut filtriert und eine gelbbraune Lösung erhalten.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.61 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -74.78, -75.37, -76.08.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -340, -558, -606.

Versuch zur Darstellung von 3,3,7,7,10,10-Hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stannylumtricyclo[3.3.3.0]undecan-hexafluoroantimonat (42)



Silberhexafluoroantimonat (0.54 g, 1.57 mmol) wurde in Dichlormethan (5 mL) gelöst und das Bromidostannatran **LII** (0.67 g, 1.57 mmol), gelöst in 5 mL Dichlormethan, hinzugegeben. Es fiel ein hellgelber Feststoff aus.

Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde auf ein Drittel des Anfangsvolumens eingeeengt und der Donor

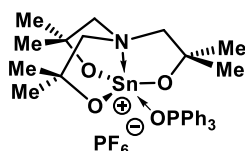
Triphenylphosphanoxid (0.44 g, 1.57 mmol), gelöst in 2 mL Dichlormethan, hinzugegeben. Die Mischung wurde bei 4°C gelagert.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.61 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -92.9 (s, 3%), -93.4 (s, 3%), -96.5 (s, 5%), -107.8 (br. s $\nu_{1/2}$ = 362 Hz, 33%), -133.8 (d, J = 61 Hz, 32%), 141.1 (t, J = 61 Hz, 14%), -141.6 (s, 9%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.02 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 45.5 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ = 73 Hz, OPPh_3 , 29%), 43.5 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ = 56 Hz, 9%), 29.5 (br. s $\nu_{1/2}$ = 66 Hz, 60%).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -295 (s, 41%), -297 (s, 32%), -298 (s, 21%), -299 (s, 7%).

Versuch zur Darstellung von 3,3,7,7,10,10-Hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stannylumtricyclo[3.3.3.0]undecan-hexafluorophosphat (43)



Das Bromstannatran **LII** (0.60 g, 1.40 mmol) wurde zusammen mit Triphenylphosphanoxid (0.39 g, 1.40 mmol) in Dichlormethan (10 mL) gelöst. Unter Lichtausschluss wurde Silberhexafluorophosphat, gelöst in Dichlormethan (5 mL), hinzugegeben. Es fiel ein hellgelber Niederschlag aus. Es wurde 15 min. bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.61 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -71.5 (d, $^1J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ = 711 Hz, PF_6^-).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.02 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 45.5 (s, $^2J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn})$ = 73 Hz, OPPh_3), 43.5 (s, 7%), 32.5 (s, 24%), -30.5 (s, 2%), -34.8 (s, 2%), -143.8 (sept., $^1J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ = 711 Hz, PF_6^- , 50%).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -291 (s, 46%), -298 (s, 54%).

Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **43** weist lediglich ein Dublett bei δ -71.5 ($=^1J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ =

5.5 KRISTALLOGRAFIE UND KRISTALLOGRAFISCHE TABELLEN

Hinweise zur Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Intensitätsdaten der Verbindungen **31**, **33**, **34–36**, **38** und **39** wurden auf einem XcaliburS Diffraktometer (Oxford Diffraction) mit MoK α -Strahlung (0.71073 Å) bei 173(1) K aufgenommen. Die Kristalle wurden unter Öl aufgesetzt. Die Strukturen wurden mit SHELXS-97^[20] gelöst. Die Verfeinerung wurde gegen F² in SHELXL2014/7^[21] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die CH-Protonen wurden in idealisierten Geometrien positioniert und mit einem starren Modell verfeinert. Für die dezimale Rundung der numerischen Parameter und Standardabweichungen wurden die Regeln der IUCr verwendet^[22]. Darstellungen einiger Molekülstrukturen wurden mit ORTEP-III^[23] bzw. Diamond 3.2k^[24] erstellt.

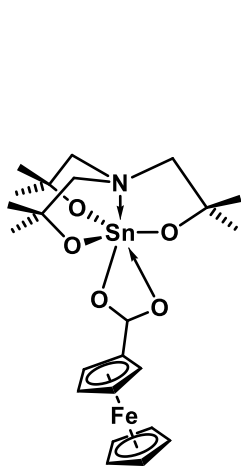
Tabelle 3: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **31**, **33–35**.

	31-C₇H₈	33·0.5 C₄H₄O	34	35
Summenformel	C ₂₃ H ₃₄ N ₂ O ₄ Sn·C ₇ H ₈	C ₃₀ H ₅₂ N ₂ O ₈ Sn ₂ ·0.5 C ₄ H ₄ O	C ₁₄ H ₂₉ NO ₄ Ge	C ₁₂ H ₂₄ BrNO ₃ Ge
Molekulargewicht	670.18	843.17	347.97	382.82
Temperatur /K	173.15	173	173(2)	173.15
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin	hexagonal
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 6 ₃
Gitterparameter				
a / Å	22.4121(6)	14.8745(10)	9.3472(3)	10.2193(2)
b / Å	12.2751(3)	14.6555(9)	10.1664(4)	10.2193(2)
c / Å	10.6331(3)	18.1633(13)	18.1625(6)	8.2888(3)
α / °	90	90	89.629(3)	90
β / °	90	93.899(7)	88.518(3)	90
γ / °	90	90	80.974(3)	120
Volumen / Å ³	2925.28(13)	3950.3(5)	1703.99(10)	749.66(4)
Z	4	4	4	2
D _c /(g/cm ³)	1.522	1.418	1.356	1.696
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.388	1.310	1.810	4.709
F(000)	1376	1724	736	388
Kristallgröße / mm	0.2 x 0.182 x 0.162	0.29 x 0.27 x 0.13	0.147 x 0.138 x 0.117	0.334 x 0.123 x 0.096
θ Intervall /°	2.461 bis 25.500	2.248 bis 25.500	2.207 bis 27.500	2.301 bis 30.404
Anzahl gesammelter Reflexe	19939	21204	20251	8229
Unabhängige Reflexe	5409 [R(int) = 0.0344]	7344 [R(int) = 0.0612]	7826 [R(int) = 0.0413]	1449 [R(int) = 0.0364]
Daten / Restraints / Parameter	5409 / 25 / 339	7344 / 82 / 451	7826 / 0 / 375	1449 / 3 / 66
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	99.9	100.0	100.0
Goodness-of-fit zu F ²	1.115	1.193	1.073	1.333
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0587	R1 = 0.0891, wR2 = 0.2615	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0717	R1 = 0.0439, wR2 = 0.1310
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0246, wR2 = 0.0594	R1 = 0.1118, wR2 = 0.2716	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0750	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1320
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.721 und -0.496	3.246 und -1.914	0.369 und -0.490	0.955 and -1.261

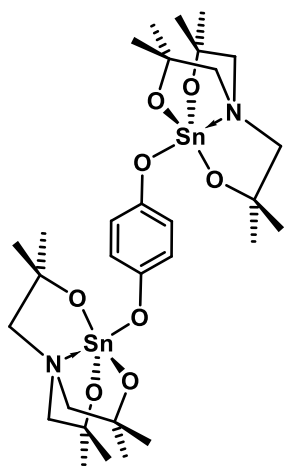
Tabelle 4: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **36**, **38** und **39**.

	36·C₄H₄O	38	39
Summenformel	C ₂₄ H ₅₀ N ₂ O ₈ Ge ₂	C ₁₆ H ₃₃ NO ₄ Sn	C ₁₄ H ₂₉ NO ₄ Ge
Molekulargewicht	1423.88	422.12	347.97
Temperatur /K	193.15	173(2)	173.15
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> bca
Gitterparameter			
a / Å	27.028(3)	9.4130(3)	12.9600(7)
b / Å	12.9000(9)	10.1905(3)	14.2078(7)
c / Å	21.612(3)	19.5205(6)	17.7114(5)
α / °	90	90	90
β / °	112.225(13)	90	90
γ / °	90	90	90
Volumen / Å ³	6975.3(14)	1872.47(10)	3261.3(3)
Z	4	4	8
D _c /(g/cm ³)	1.356	1.497	1.417
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.772	1.381	1.891
F(000)	3008	872	1472
Kristallgröße / mm	0.229 x 0.200 x 0.185	0.210 x 0.180 x 0.150	0.452 x 0.18 x 0.08
θ Intervall /°	2.195 bis 29.000	2.254 bis 25.496	2.300 bis 31.014
Anzahl gesammelter Reflexe	51888	25545	17357
Unabhängige Reflexe	18551 [R(int) = 0.2005]	3482 [R(int) = 0.0338]	4679 [R(int) = 0.0400]
Daten / Restraints / Parameter	18551 / 3 / 728	3482 / 0 / 208	4679 / 0 / 188
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	99.9	100.0
Goodness-of-fit zu F ²	0.857	1.252	1.033
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R1 = 0.0815, wR2 = 0.1361	R1 = 0.0178, wR2 = 0.0585	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0732
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.2278, wR2 = 0.1696	R1 = 0.0189, wR2 = 0.0590	R1 = 0.0510, wR2 = 0.0806
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.698 und -0.643	0.373 und -0.695	0.442 und -0.533

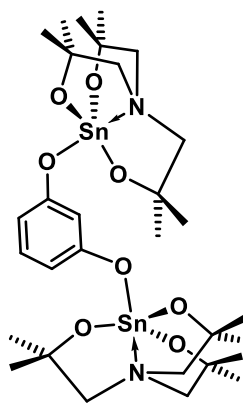
5.6 VERZEICHNIS NEUER VERBINDUNGEN



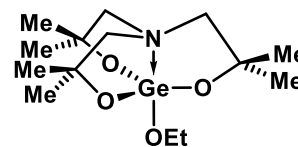
31



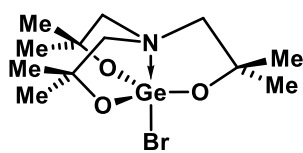
32



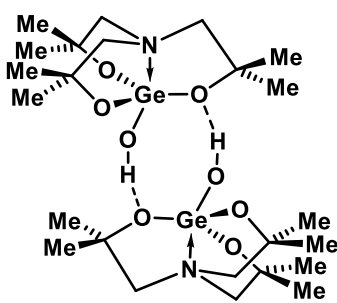
33



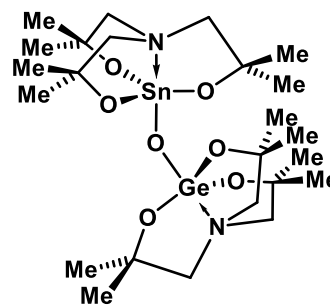
34



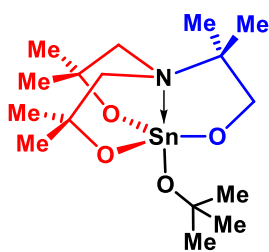
35



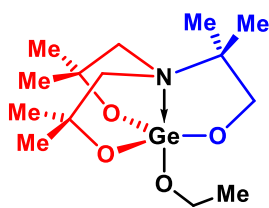
36



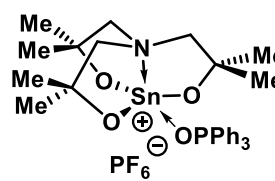
37



38



39



43*

* Verbindung 43 wurde nachgewiesen, aber nicht isoliert.

5.7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. Zöller, *Dissertation*, **2014**, Technische Universität Dortmund.
- [2] a) European Food Safety Authority, *EFSA Journal* **2005**, 1; b) IPCS, *Tin and organotin compounds. A preliminary review*. International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, **1980**; c) IPCS, *Tin and Organotin Compounds*. Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, **2005**; d) WHO, *Inorganic Tin in Drinking-Water*, Geneva, **2004**.
- [3] T. Zöller, *Masterarbeit*, **2010**, Technische Universität Dortmund.
- [4] T. Zöller, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1041.
- [5] U. Kolb, M. Draeger, M. Dargatz, K. Jurkschat, *Organometallics* **1995**, 14, 2827.
- [6] Bild Auge, zu finden unter <http://www.happypainting.de/attachment.php?attachmentid=63451&stc=1&thumb=1&d=1356801115>, **2017**.
- [7] J. H. Moon, S. H. Kim, K. M. Lee, T.-S. You, Y. Do, Y. Kim, *Polyhedron* **2011**, 30, 2333.
- [8] E. V. Gauchenova, S. S. Karlov, A. A. Selina, E. S. Chernyshova, A. V. Churakov, J. A.K. Howard, N. A. Troitsky, S. N. Tandura, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 676, 8.
- [9] a) J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 1555; b) J. Bernstein, M. C. Etter, J. C. MacDonald, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 695; c) J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer, *Acta Cryst.* **1999**, 1030; d) R. C. Poller, J. A. Spillman, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 958.
- [10] B. Glowacki, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10218.
- [11] T. Zöller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1872.
- [12] V. F. Sidorkin, E. F. Belogolova, E. P. Doronina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 26225.
- [13] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116.
- [14] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927.
- [15] Ě. Kupče, E. Liepiņš, I. Zicmane, E. Lukevics, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 818.
- [16] J. Iley, A. R. Bassindale, P. Patel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 77.
- [17] a) M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 7444; b) K. Schwarzkopf, M. Blumenstein, A. Hayen, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1998, 177.

- [18] M. A. Guino-o, B. Buström, R. A. Tigaa, A. de Bettencourt-Dias, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *464*, 23.
- [19] Y. V. Kokunov, M. M. Ershova, G. A. Razgonyaeva, *Russ. J. Coord. Chem.* **2002**, *28*, 461.
- [20] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, 112.
- [21] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, 3.
- [22] W. Clegg, *Acta Cryst.* **2003**, e2.
- [23] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 565; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 849.
- [24] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1999-2014**.

6. EINFÜHRUNG STEREOGENER ZENTREN IN GRUPPE XIV METALLATRANE

6.1 EINLEITUNG

In diesem Kapitel liegt der Fokus auf stereogenen Zentren und Chiralitätszentren in Gruppe XIV Metallatrane. Der Begriff Chiralität wird verwendet, wenn ein Molekül und sein Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden können.^[1] Beispiele dafür sind die rechte und linke Hand oder die Drehrichtung von Schneckenhäusern (Abbildung 1).

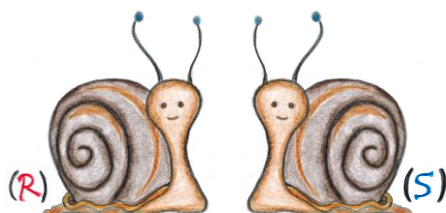


Abbildung 1: Schneckenhäuser als Beispiele für Chiralität in der Natur.

Im chemischen Sinne wurde die Chiralität von PASTEUR im Jahre 1884 entdeckt, als es ihm gelang, die Enantiomere des (\pm)-Ammoniumtartrats zu trennen.^[2] Er selbst bezeichnete diese Entdeckung als „Dissymmetrie“. THOMSON prägte 1894 den Begriff Chiralität, bezogen auf die Händigkeit. MISLOW führte ihn 1962 in die chemische Wissenschaftssprache ein und hat ihn weiterhin maßgeblich geprägt.^[3] Der Begriff „Isomer“ und „Isomerisieren“ wurde von BERZELIUS eingeführt.^[2] Im Jahre 1966 haben CAHN, INGOLD und PRELOG eine Spezifikation zur molekularen Chiralität vorgestellt, woraus die CIP-Regeln entstanden sind.^[4]

In der Literatur wurde bisher mit Ausnahme der Λ - und Δ -Propellertyp-Stereoisomerie nur wenig über Metallatrane mit stereogenen Zentren oder Chiralitätszentren beschrieben. Als Beispiele sind vor allem Silatrane bekannt. Einige Vertreter sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Silatrane des Typs **LIV** besitzen an jeder Aminoalkohol-Seitenkette je ein Stereozentrum.^[5] Bei **LV** handelt es sich um chirale Silatranderivate von Terpenen.^[6] Verbindungen des Typs **LVI** besitzen an einer Aminoalkohol-Seitenkette in Nachbarschaft zum Stickstoffatom ein chirales Zentrum.^[7]

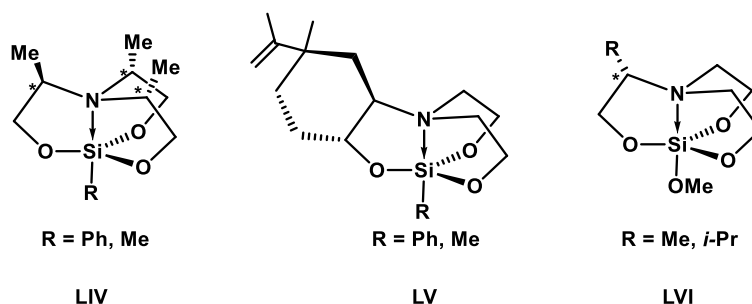


Abbildung 2: Beispiele von Silatrane, die stereogene Zentren enthalten.^[5-7]

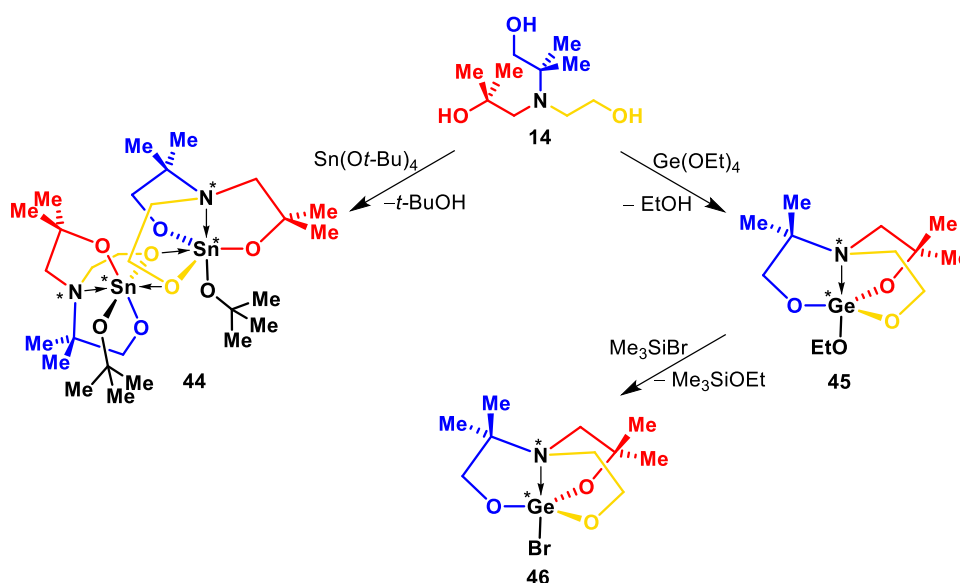
Metallatrane verfügen über Potenzial zur Katalyse oder zur asymmetrischen Synthese. Beispielweise werden Geratrane in der Lactidpolymerisation eingesetzt.^[8] H-Silatrane fungieren als Reduktionsmittel^[9] für Ketone. Folglich sind Verbindungen mit Chiralitätszentren von enormem Interesse. Bei der Recherche wurde kein Metallatran gefunden, welches ein Aminoalkoholat mit drei unterschiedlichen Seitenketten beinhaltet. So wurden entsprechende Metallatrane mit Sn und Ge im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und ihre strukturellen Eigenschaften in Lösung und im Festkörper untersucht.

6.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Dieses Kapitel ist in vier Teile gegliedert. Im ersten Teil werden Stanna- und Germatrane mit dem unsymmetrisch substituierten Aminotrialkanol **14**, welches ein stereogenes Zentrum am Stickstoffatom besitzt, vorgestellt. Dann folgen im zweiten Teil Stanna- und Germatrane, in denen sich ein stereogenes Zentrum im axialen Substituenten befindet. Im Anschluss werden im dritten Teil Überlegungen zum Ringflip-Mechanismus in Atrankäfigen vorgestellt. Im vierten Teil werden die Stanna- und Germatrane der unsymmetrisch substituierten Aminotrialkanole **15** und **16** präsentiert. Hier befindet sich zusätzlich ein Stereozentrum am Kohlenstoffatom einer Seitenkette.

6.2.1 DAS STEREOGENE ZENTRUM AM STICKSTOFF- UND AM METALLATOM¹

Die Reaktion von Zinn(IV)*tert*-butoxid, $\text{Sn}(\text{O}t\text{-Bu})_4$, beziehungsweise Germanium(IV)ethoxid, $\text{Ge}(\text{OEt})_4$, mit dem Aminoalkohol **14** ergibt das entsprechend neue Stannatran **44** und Germatran **45** (Schema1).^[10]



Schema 1: Synthese des Stannatrans **44** und der Germatrane **45** und **46**.

Verbindung **44** liegt als farbloses Öl vor, welches sich gut in heißem Toluol, Benzol und Dichlormethan löst. Einkristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus konzentrierter Toluol-Lösung erhalten. Die Verbindung **44** kristallisiert als

¹ Teile dieses Kapitels wurden publiziert.

[10] B.Glowacki, M. Lutter, H. Alnasr, R. Seymen, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2017**, 4937.

Toluolsolvat $44 \cdot 0.5C_7H_8$, die Molekülstruktur ist in Abbildung 3 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Abbildungsunterschrift aufgeführt.

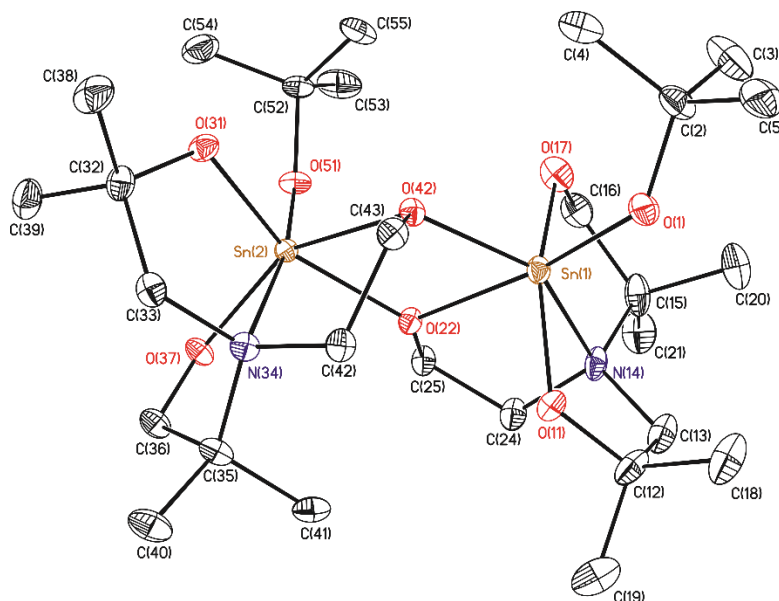


Abbildung 3: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **44**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(1)–O(1) 1.986(2), Sn(1)–O(11) 1.9925(19), Sn(1)–O(17) 1.9930(19), Sn(1)–O(22) 2.1268(18), Sn(1)–O(42) 2.0937(18), Sn(1)–N(14) 2.302(2), Sn(2)–O(22) 2.0799(18), Sn(2)–O(31) 1.9997(19), Sn(2)–N(34) 2.335(2), Sn(2)–O(37) 2.0021(18), Sn(2)–O(42) 2.1809(18), Sn(2)–O(51) 1.9669(17). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Sn(1)–O(22) 164.86(8), O(11)–Sn(1)–O(17) 156.68(9), O(42)–Sn(1)–N(14) 148.91(8), O(22)–Sn(2)–O(31) 155.85(8), O(37)–Sn(2)–O(42) 147.49(7), O(51)–Sn(2)–N(34) 170.34(8).

Verbindung $44 \cdot 0.5C_7H_8$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung liegt im Festkörper als Dimer vor. Die Dimerisierung findet über *intermolekulare* $O \rightarrow Sn$ -Koordination statt, wodurch sich ein viergliedriger Sn_2O_2 -Ring bildet. Durch die Hexakoordination der Zinn-Zentren wird bei der Dimerisierung eine thermodynamische Stabilisierung gegenüber monomeren Spezies erreicht. Die *intracyclischen* Sn–O-Abstände variieren zwischen 2.0799(18) Å (Sn(2)–O(22)) und 2.1809(18) Å (Sn(2)–O(42)). Diese μ_3 -O–Sn-Abstände sind vergleichbar mit denen der publizierten dimeren Stannatrane $[N(CH_2CMe_2O)_2(CH_2CH_2CH_2O)SnOt-Bu]_2$ und $[N(CH_2CMe_2O)_2(CH_2CH_2O)SnO-2,6-Me_2C_6H_3]_2$, welche zwischen 2.046(2) and 2.232(2) Å liegen.^[11] Jedes der beiden kristallographisch unabhängigen Zinnatome besitzt eine verzerrt oktaedrische Umgebung und wird jeweils durch ein Stickstoff- und fünf Sauerstoffatome koordiniert. Die *trans*-Winkel variieren zwischen 147.49(7)° (O(37)–Sn(2)–O(42)) und

170.34(8)° (O(51)–Sn(2)–N(34)). Die Sn–O-Abstände der nicht verbrückenden Sauerstoffatome liegen zwischen 1.9669(17) (Sn(2)–O(51)) und 2.0021(18) (Sn(2)–O(37)) Å. Die Sn–N-Abstände Sn(1)–N(14) (2.302(2) Å) und Sn(2)–N(34) (2.335(2) Å) sind in **44**·0.5C₇H₈ etwas kürzer als in den oben genannten dimeren Stannatranen (2.390(2), 2.401(2) Å).^[11] Die Koordinationsumgebung der beiden Sn(1)- und Sn(2)-Atome ist nicht gleich. Beim Sn(1)-Atom sind das N(14) und das verbrückende Sauerstoffatom O(42) *trans* zueinander angeordnet und bei Sn(2) befindet sich das Stickstoffatom N(24) *trans* zu dem *tert*-Butoxido-Sauerstoffatom O(51). Die verschiedenen Koordinationsumgebungen der Zinnatome Sn(1) und Sn(2) unterscheidet diese dimere Verbindung **44**·0.5C₇H₈ von den publizierten Strukturen [N(CH₂CMe₂O)₂(CH₂CH₂CH₂O)SnO*t*-Bu]₂ und [N(CH₂CMe₂O)₂(CH₂CH₂O)SnO-2,6-Me₂C₆H₃]₂,^[11] in denen die Stickstoffatome immer *trans* zu den *tert*-Butoxido-Sauerstoffatomen angeordnet sind (Abbildung 4). Die Bestimmung der Elementarzelle vier weiterer Einkristalle von **44**·0.5C₇H₈ über Röntgenbeugung führte zum gleichen Ergebnis. Daher wird davon ausgegangen, dass in der Gesamtmasse des kristallinen Materials von **44**·0.5C₇H₈ nur identische Dimere vorliegen. Diese Dimere bestehen aus zwei enantiomeren Stannatran-Einheiten.

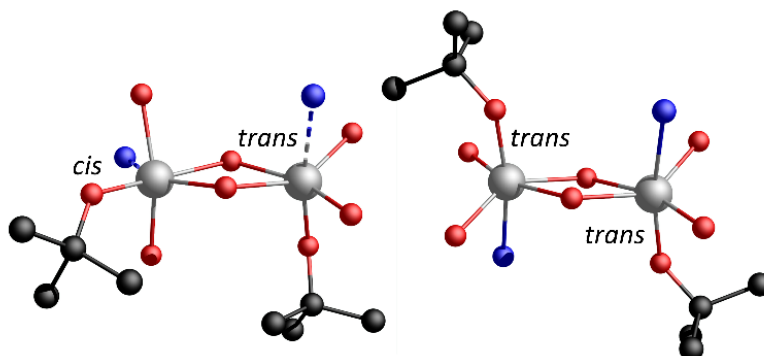
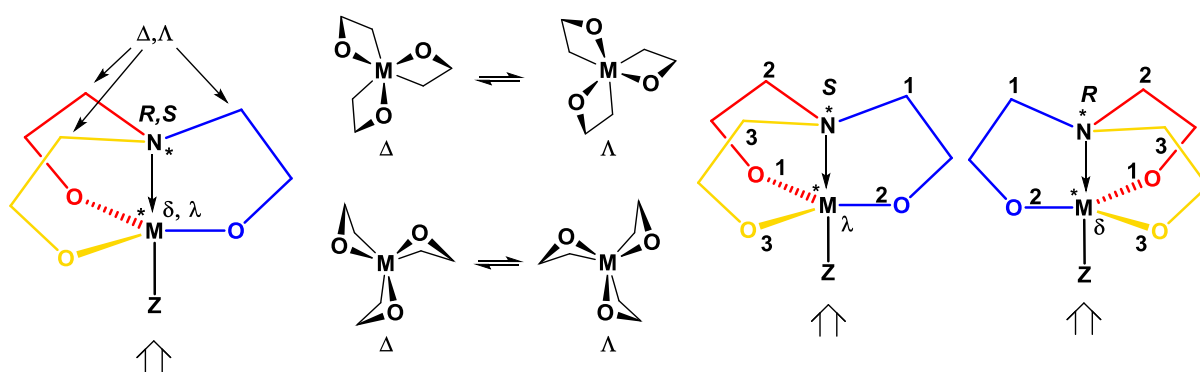


Abbildung 4: Reduzierte Molekülstrukturen von *tert*-Butoxido-substituierten Stannatranen. Links: *cis* konfiguriertes Dimer, entsprechend der im Festkörper gefundenen Struktur von **44**·0.5C₇H₈ und rechts: ein *trans*-Dimer^[11]. Die Atrankäfige sind der Übersicht halber weggelassen. Die Sauerstoffatome sind in rot, die Stickstoffatome sind in blau, die Kohlenstoffatome sind in schwarz und die Zinnatome in grau dargestellt. CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Metallatrane sind Propellertyp-Moleküle, die Λ - und Δ -Stereochemie aufweisen^[12–14] (Schema 2). Für Metallatrane, deren Atrankäfige aus drei verschiedenen Seitenketten zusammengesetzt sind, kann das Stickstoffatom (*R*)- oder (*S*)-konfiguriert sein. Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom koordiniert dabei das Metallatom, ihm wird die niedrigste Priorität zugeschrieben. In dieser Art von Metallatranen wird das Metallatom dann letzten Endes von fünf verschiedenen Substituenten koordiniert. Demzufolge wird das Metallatom ebenfalls als Chiralitätszentrum gesehen (Schema 2). Schaut man vom axialen Substituenten

Z entlang der Z-M-N-Achse, wird eine λ - und δ -Nomenklatur definiert. Dies ist beispielhaft in Schema 2 dargestellt. Die rote, blaue und gelbe Farbe und die Nummerierung der Prioritäten der Liganden-Seitenketten entspricht dem Aminoalkohol **14**.

Da **44**·0.5C₇H₈ als Dimer vorliegt und der verzerrten Koordination zweier Aminoalkoholseitenketten, kann die Δ - und Λ -Stereoinformation nicht definiert werden. Dementsprechend kann die λ - und δ -Notation in diesem Fall auch nicht angewandt werden. Im Dimer **44**·0.5C₇H₈ ist ein Stickstoffatom (*R*)- und das andere (*S*)-konfiguriert.



Schema 2: Chiralität in monomeren Metallatrane am Beispiel eines Aminoalkohols mit drei unterschiedlichen Seitenketten.

Die Verbindung **44**·0.5C₇H₈ wurde in Lösung detailliert mittels NMR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Ein ¹H-NMR-Spektrum des Stannatrans **44**·0.5C₇H₈ (Abbildung 5) in CD₂Cl₂ bei Raumtemperatur zeigt fünf Singulett-Resonanzen für die Methylprotonen sowie AX-Spinsysteme für die NCH₂CH₂O- (δ 3.87 und 3.77), NCH₂CH₂O- (δ 3.09 und 3.67) und die NCH₂-Protonen (δ 2.68 und 2.40, ²J(¹H-¹H) = 14.18 Hz). Weiterhin wird ein AB-Spinsystem für die CH₂O-Protonen (δ 3.52, ²J(¹H-¹H) = 12.72 Hz) beobachtet. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels ¹H-¹H-COSY-, ¹H-¹³C-HMBC- und ¹H-¹³C-HSQC-NMR-Experimente. Im ¹H-NMR-Spektrum bei -80 °C werden die Resonanzen breit und unaufgelöst (Abbildung 5).

Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zeigt insgesamt zwölf Resonanzen (zusätzlich zu denen, die dem Toluol-Solvatmolekül entsprechen). Bei -80 °C werden die Signale breit und einige decoaleszieren.

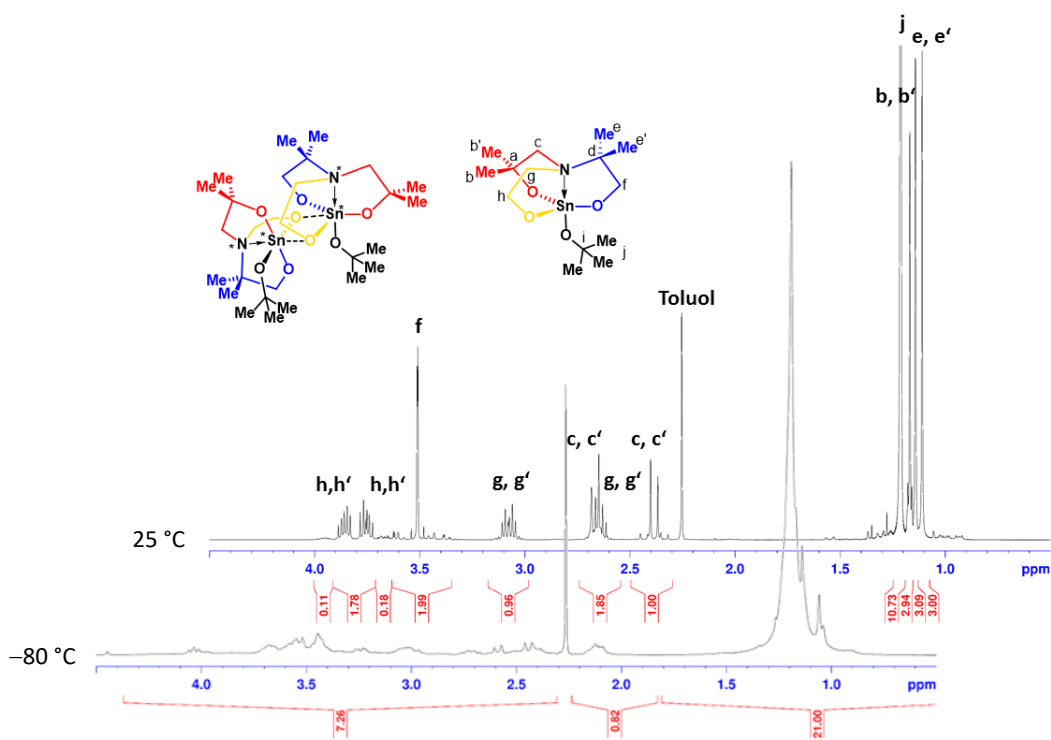


Abbildung 5: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **44**·0.5C₇H₈ in CD₂Cl₂ Lösung (25 °C, -80 °C).

Ein ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum von Verbindung **44**·0.5C₇H₈ bei Raumtemperatur in C₆D₆ zeigt eine breite Resonanz bei δ -343 ($\nu_{1/2}$ = 1430 Hz). Ein ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum von Verbindung **44**·0.5C₇H₈ bei Raumtemperatur in CD₂Cl₂ zeigt ein breites Signal bei δ -314 ($\nu_{1/2}$ = 274 Hz). Das erste ist hochfeldverschoben gegenüber den Signalen, welche für die monomeren Stannatrane N(CH₂CMe₂O)₂(CH₂CH₂O)SnOt-Bu^[11] (C₆D₆, δ -320) und N(CH₂CMe₂O)₂(CMe₂CH₂O)SnOt-Bu (C₆D₆, δ -317) publiziert sind.^[15] Aber die Resonanzen sind deutlich tieffeldverschoben gegenüber dimeren Stannatranen^[11] [N(CH₂CMe₂O)₂(CH₂CH₂CH₂O)SnOR]₂ (R = *t*-Bu, δ -400; R = 2,6-Me₂C₆H₃, δ -417; in CD₂Cl₂).

Bei -80 °C zeigt das ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum von Verbindung **44**·0.5C₇H₈ in CD₂Cl₂ (Abbildung 6) fünf Resonanzen bei δ -303 ($\nu_{1/2}$ = 10 Hz, 25%), -309 ($\nu_{1/2}$ = 24 Hz, 10%), -511 ($\nu_{1/2}$ = 460 Hz, ~22.5%), -512 (22.5%), -522 ($\nu_{1/2}$ = 460 Hz, 17%). Zusätzlich sind zwei weitere Signale geringer Intensität bei δ -619 und -674 (insgesamt 3%) zu sehen, die Oxoclustern unbekannter Struktur zugeordnet werden.

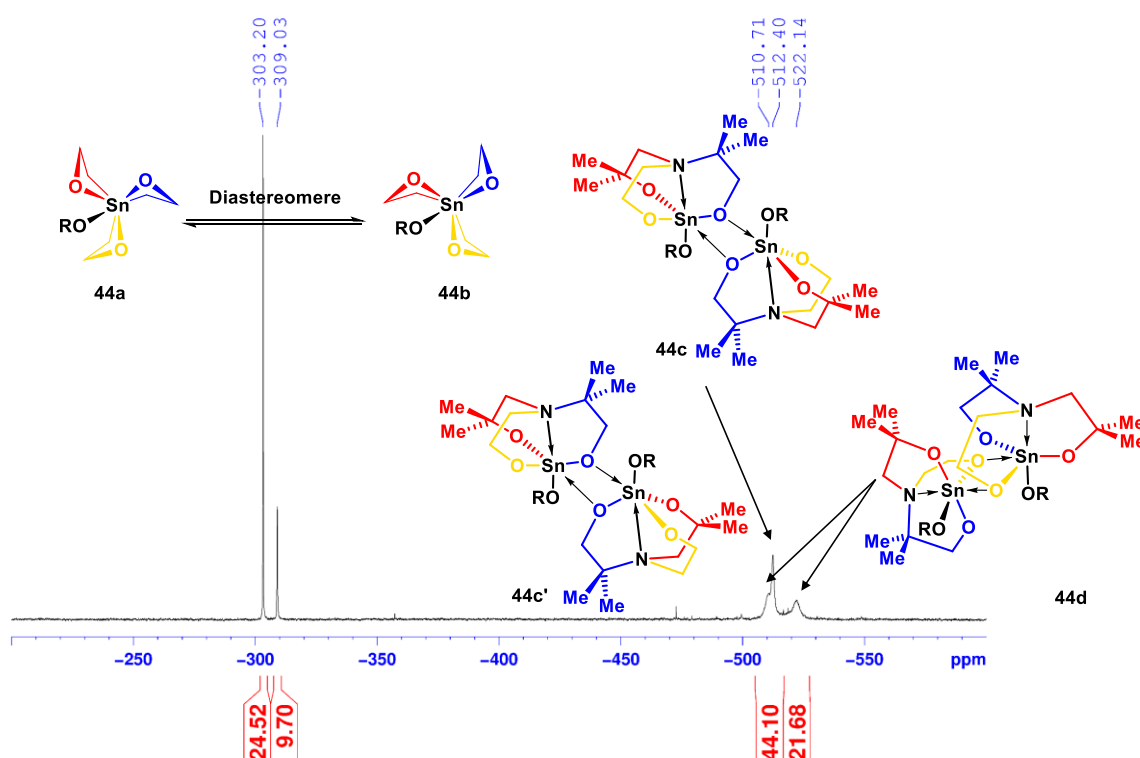
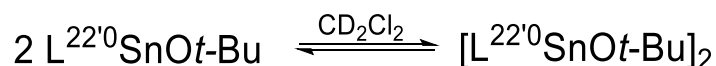


Abbildung 6: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Stannatrans $\mathbf{44}\cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ in CD_2Cl_2 (149.26 MHz, -80°C), $\text{R} = t\text{-Bu}$. Die weniger intensiven Signale bei $\delta -619$ and -674 sind nicht abgebildet. Die Atrankäfige für $\mathbf{44a}$ und $\mathbf{44b}$ sind schematisch gezeichnet, die Methylgruppen sind der Übersicht halber nicht abgebildet und die Stickstoffatome befinden sich in der Ebene hinter dem Zinn-Zentrum. Die Dimere $\mathbf{44c}$ und $\mathbf{44c}'$ sind beides *cis*-Dimere. Während jedoch $\mathbf{44c}'$ aus zwei gleichen monomeren Untereinheiten besteht, beinhaltet $\mathbf{44c}$ zwei enantiomere Untereinheiten so, wie es im Festkörper für das Dimer $\mathbf{44d}$ gefunden wurde. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Dimeren $\mathbf{44c}$ und $\mathbf{44c}'$ wurde nicht gemacht. In Abbildung 12 wird erklärt, warum es sich bei $\mathbf{44a}$ und $\mathbf{44b}$ um Diastereomere handelt.

Anhand der NMR-Daten, und hier insbesondere der $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wird deutlich, dass Verbindung $\mathbf{44}\cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ in Lösung in einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht vorliegt ($\text{L}^{22'0}$ entspricht $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$).



Bei Raumtemperatur scheinen die monomeren Spezies zu dominieren, da in CD_2Cl_2 -Lösung die Resonanz bei $\delta -314$ eine ähnliche chemische Verschiebung wie die Resonanzen bei $\delta -303$ und -309 (-80°C) aufweist, welche den monomeren Spezies $\mathbf{44a}$ und $\mathbf{44b}$ zugeordnet werden (Abbildung 6). Bei tiefer Temperatur (-80°C) wird das beschriebene Gleichgewicht

langsam auf der ^{119}Sn -NMR-Zeitskala. Es ist eine Zunahme der Resonanzen, die den Dimeren Stannatranen entsprechen (δ –500 bis –525), zu beobachten.

Bei den monomeren Spezies **44a** und **44b** handelt es sich um Diastereomere, die durch Epimerisierung in Form einer $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Isomerisierung der Atrankäfige ineinander umwandelbar sind. Diese Art der Isomerisierung wurde erstmals für Tricarbostannatrane postuliert.^[12] Erstaunlicherweise ist die Population eines Diastereomers etwa im Verhältnis 5:2 bevorzugt. Anhand der experimentellen Daten aus den NMR-Spektren kann keine Aussage getroffen werden, worin diese Beobachtung begründet liegt.

Das Signal bei δ –512 wird dem *trans*-Dimer **44c** zugeordnet, in dem beide Zinnatome chemisch äquivalent sind. **44c** kann ein C₂-symmetrisches Dimer sein, welches aus zwei identischen monomeren Untereinheiten aufgebaut ist (**44c'**). Es kann ebenfalls zentrosymmetrisch sein, wobei es aus zwei enantiomeren Untereinheiten besteht, wie es in der Festkörperstruktur von **44**·0.5C₇H₈ gefunden wurde. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen **44c** und **44c'** wurde aus den vorhandenen Daten nicht getroffen. Die beiden Resonanzen gleicher Intensität bei δ –511 und –522 werden einem *cis*-Dimer **44d** zugeordnet, in dem die beiden Zinnatome nicht äquivalent sind. Dieses Dimer entspricht der Struktur, wie sie für Verbindung **44**·0.5C₇H₈ im Festkörper gefunden wurde.

Die Interpretation der beiden scharfen Resonanzen, die **44a** und **44b** zugeordnet werden, wird unterstützt durch ein ^{119}Sn -DOSY-NMR-Experiment bei –80 °C. Das Spektrum ist in Abbildung 7 dargestellt. Es handelt sich unseres Wissens nach um das erste durchgeführte ^{119}Sn -DOSY-NMR-Experiment (Prof. Dr. W. Hiller).

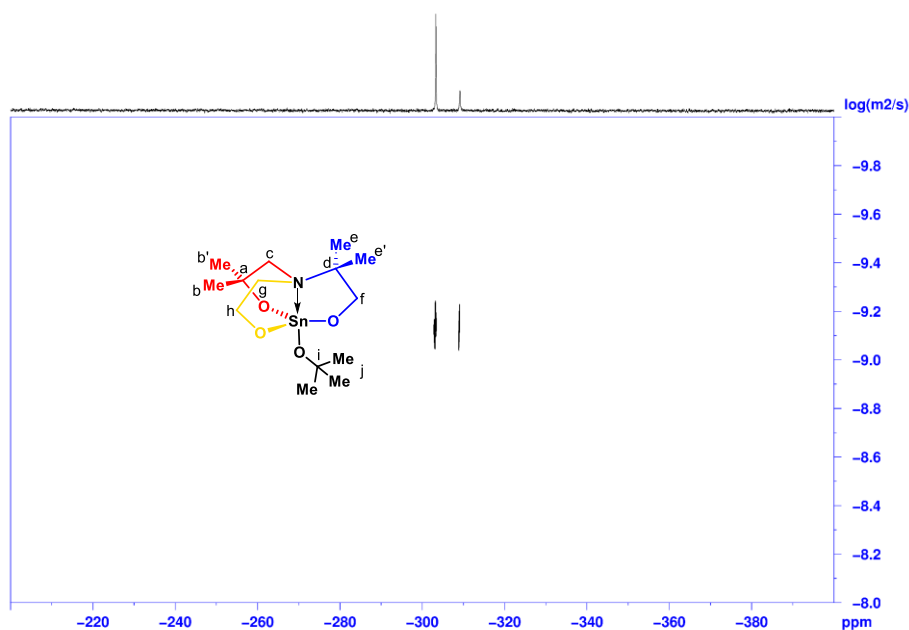


Abbildung 7: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -DOSY-NMR-Experiment der Verbindung **44**·0.5C₇H₈ in CD₂Cl₂ bei –80 °C.

Durch die auftretende Konvektion des Lösungsmittels bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist der gemessene Diffusionskoeffizient zu groß. Daher ergeben sich nach der STOKES-EINSTEIN-Gleichung zu kleine hydrodynamische Radien. Aber die Größenordnung der Werte zeigt eindeutig, dass es sich um monomere Spezies der gleichen Größe handelt, also **44a** und **44b**.

Die Hochfeld-Signale bei $\delta -511$, -512 und -522 , die *cis*- und *trans*-Dimeren zugeordnet wurden, sind im ^{119}Sn -DOSY-NMR-Experiment bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht detektierbar, da sie eine deutlich geringere Intensität als die Tieffeld-Signale aufweisen. Generell hängt die Qualität von DOSY-NMR-Experimenten stark von der Signalintensität und nicht von dem entsprechenden Integral ab.^[16] Die Signale im Hochfeldbereich sind deutlich breiter, da sie eine kürzere transversale Relaxation aufweisen. Dadurch und besonders durch die genutzte höhere Gradientenstärke in der DOSY-Sequenz wird die effiziente Höhe nicht erreicht. Im DOSY-Experiment wird die Gradientenstärke so variiert, dass die ^{119}Sn -Signalintensitäten zwischen 95% und 3% ihrer maximalen Intensität variieren. Aus diesem Grund würden die Tieffeld-Signale ein DOSY-Spektrum mit einem sehr hohen Signal-Rausch-Verhältnis ergeben, woraus kein DOSY-Plot erstellt werden kann.^[16]

Ein ^1H -DOSY-NMR-Experiment bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Abbildung 8) zeigt Kreuzresonanzen für verschiedene Spezies mit Diffusionskoeffizienten zwischen 3.33 and $4.17\text{ m}^2/\text{s}$. Anhand dieser Daten kann nicht zwischen monomeren und dimeren Spezies unterschieden werden. Es scheint, dass das Monomer-Dimer-Gleichgewicht der Verbindung **44** $\cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ nicht langsam genug auf der ^1H -NMR-Zeitskala bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist.

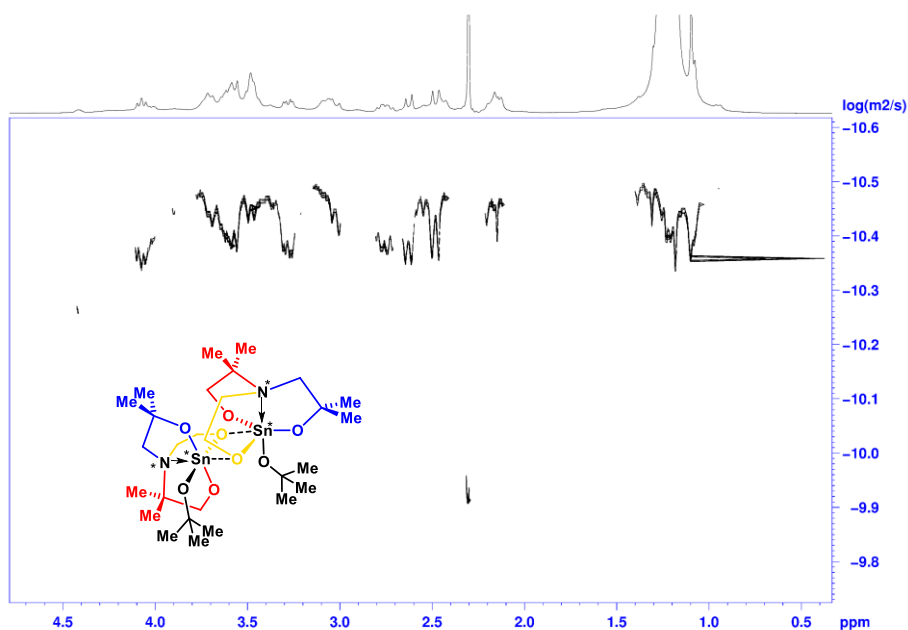


Abbildung 8: ^1H -DOSY-NMR-Experiment der Verbindung **44** $\cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ in CD_2Cl_2 bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Generell könnten die beiden scharfen Resonanzen bei $\delta -303$ und -309 im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **44**·0.5C₇H₈ bei -80 °C auch Rotameren bezüglich des *t*-Butoxido-Substituenten entsprechen. Um dies auszuschließen, wurde das Stannatran N(CH₂CMe₂O)₃SnOC(O)C₉H₁₃O₂, **50**, synthetisiert. In Verbindung **50** ist das Stickstoffatom kein stereogenes Zentrum, allerdings finden sich Stereoinformationen im axialen Substituenten. Die Auswertung der analytischen Daten erfolgt in Kapitel 6.2.2.

Das ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von **44**·0.5C₇H₈ in C₆D₆ zeigt eine Resonanz bei $\delta(^{15}\text{N})$ 35. Diese ist nur leicht hochfeldverschoben gegenüber dem Signal des Aminoalkohols **14** (C₆D₆, δ 38). Somit ist die chemische Verschiebung im ^{15}N -MR-Spektrum kein Maß für die Anwesenheit, Abwesenheit beziehungsweise Stärke der N→Sn-Wechselwirkung.

Ein ESI-Massenspektrum (positiver Modus mit Acetonitril als mobile Phase) zeigt einen Massencuster bei $m/z = 206.2$, welcher dem freien Aminoalkohol als Kalium-Addukt ($[\mathbf{14} + \text{K}]^+$) zugeordnet wird. In einem weiteren ESI-Massenspektrum mit Dichlormethan als mobile Phase (positiver Modus) entspricht der Massencuster bei $m/z = 978.3$ einem trinuklearen Zinn-Oxocuster-Kation $[(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Ot-Bu})\{\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)(\text{OCH}_2\text{CMe}_2)(\text{OCMe}_2\text{CH}_2)\text{N}\}_3 - \text{Ot-Bu}]^+$ ähnlich dem Oxocuster-Kation $[(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Ot-Bu})\{\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CMe}_2)(\text{OCMe}_2\text{CH}_2)_2\text{N}\}_3 - \text{Ot-Bu}]^+$. Ein ESI-Massenspektrum (negativer Modus mit Dichlormethan als mobile Phase) zeigt einen Massencuster von $m/z = 693.1$, der $[2 \mathbf{44} - 2\text{Ot-Bu} + 3\text{OH}]^-$ entspricht. Da kein Molekülpeak beobachtet wird, ist Verbindung **44**·0.5C₇H₈ unter ESI-MS Bedingungen nicht stabil.

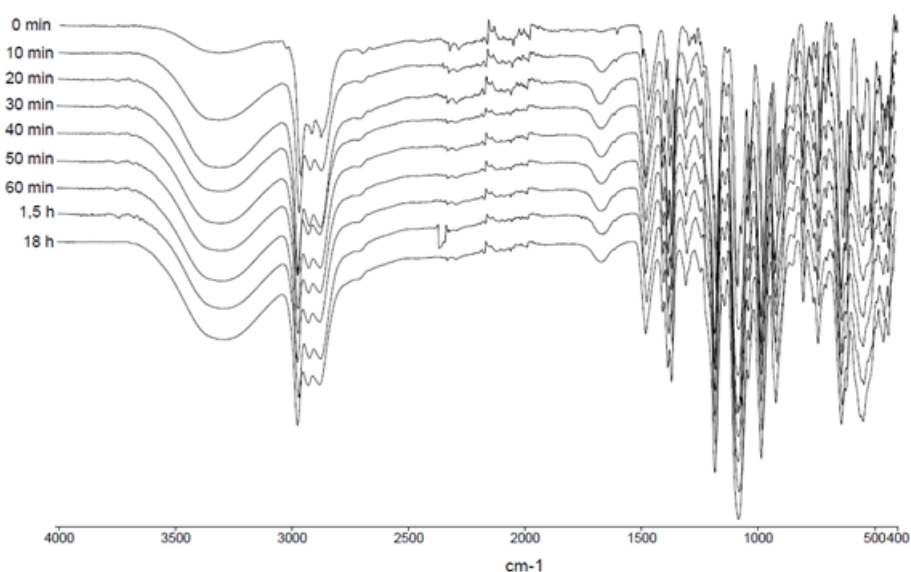


Abbildung 9: Zeitabhängige IR-Messungen der Verbindung **44**·0.5C₇H₈ unter nicht inerten Bedingungen.

Zeitabhängige IR-Messungen unter nicht inerten Bedingungen (Abbildung 9) haben ergeben, dass die Verbindung **44**·0.5C₇H₈ empfindlich gegenüber Feuchtigkeit ist, was sich beispielsweise an der Zunahme der OH-Banden-Intensität bei ca. 3320 cm⁻¹ über die Zeit zeigt.

Die Reaktion von Germanium(IV)ethoxid, Ge(OEt)₄, mit dem Aminoalkohol **14** führt zur Bildung des Germatrans **45** (Schema 1). Es liegt als farbloses kristallines Material vor und zeigt gute Löslichkeit in den gleichen organischen Lösungsmitteln wie **44**. Im Gegensatz zum Stannatran ist das Germatran mindestens zwei Tage lang stabil gegenüber Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit. Die zeitabhängigen IR-Spektren sind in Abbildung 10 dargestellt.

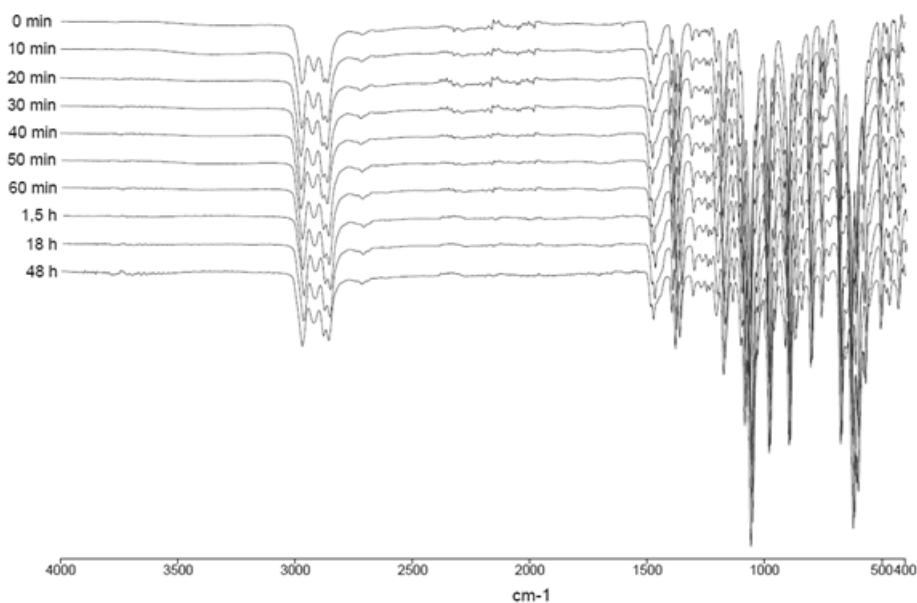


Abbildung 10: Zeitabhängige IR-Messungen der Verbindung **45**·0.5C₇H₈ unter nicht inerten Bedingungen.

Einkristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus konzentrierter Toluollösung erhalten. Das Germatran **45** kristallisiert als Toluolsolvat **45**·0.5C₇H₈. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 11 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2₁/n* mit zwei Paaren kristallographisch unabhängiger Moleküle **45A** und **45B** in der Elementarzelle. Die interatomaren Abstände und Winkel unterscheiden sich nur geringfügig, daher sind hier nur die von Molekül **45A** angegeben. Die Kohlenstoffe C(52) und C(53) der Ethoxygruppe an Ge(2) sind über zwei Positionen im Verhältnis 75/25 fehlgeordnet.

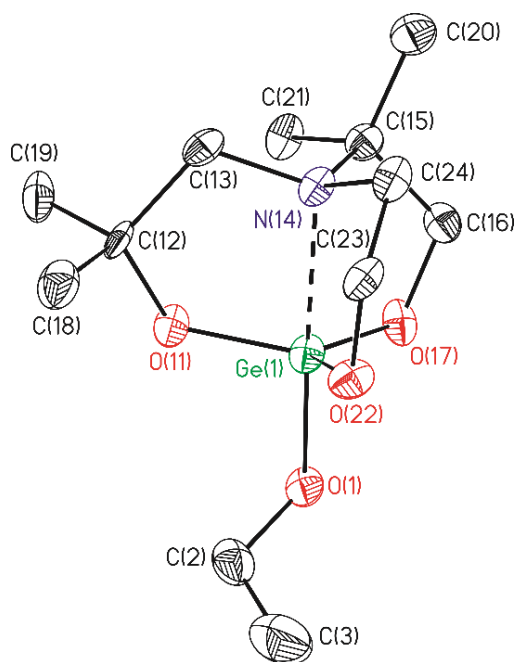


Abbildung 11: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **45**- $0.5\text{C}_7\text{H}_8$. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und das Solvat sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ge(1)–O(1) 1.791(5), Ge(1)–O(11) 1.779(5), Ge(1)–O(17) 1.794(5), Ge(1)–O(22) 1.789(5), Ge(1)–N(14) 2.138(6). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Ge(1)–O(11) 97.6(2), O(1)–Ge(1)–O(17) 91.2(3), O(1)–Ge(1)–O(22) 97.5(2), O(11)–Ge(1)–O(17) 120.9(2), O(11)–Ge(1)–O(22) 116.7(2), O(17)–Ge(1)–O(22) 119.8(2), O(1)–Ge(1)–N(14) 176.0(2), O(11)–Ge(1)–N(14) 84.0(2), O(17)–Ge(1)–N(14) 84.9(2), O(22)–Ge(1)–N(14) 85.0(2), C(2)–O(1)–Ge(1) 121.2(5).

Durch die geringere LEWIS-Azidität von Germaniumalkoxiden im Vergleich zu Zinnalkoxiden sowie durch den geringeren Radius (Kovalenzradius: Ge 1.21 Å, Sn 1.40 Å,^[17] VAN DER WAALS-Radius: Ge 2.29 Å, Sn 2.42 Å^[18]) kristallisiert das Germatran **45** im Gegensatz zum Stannatran **44** als Monomer. Beide Propeller-Typ-Enantiomere liegen in der Elementarzelle vor, eines in Δ - und das zweite in Λ -Konformation. Durch die drei unterschiedlichen Seitenketten ist das Stickstoffatom ebenfalls ein stereogenes Zentrum. Schaut man vom Germaniumatom oder vom Stickstoffatom entlang der N→Ge-Achse, wird deutlich, dass durch die verschiedene Priorität der Ligandenseitenketten beide stereogenen Zentren abhängig voneinander sind (Schema 2). Im Δ -Enantiomer ist das Ge-Atom δ -konfiguriert und das Stickstoffatom (S)-konfiguriert. Entsprechend ist im Λ -Enantiomer das Germaniumatom λ - und das Stickstoffatom (R)-konfiguriert. Unter Berücksichtigung von (R) und (S) sowie Λ und Δ sind insgesamt 4 Isomere möglich. Diese sind als reduzierte Darstellung in Abbildung 12 gezeigt.

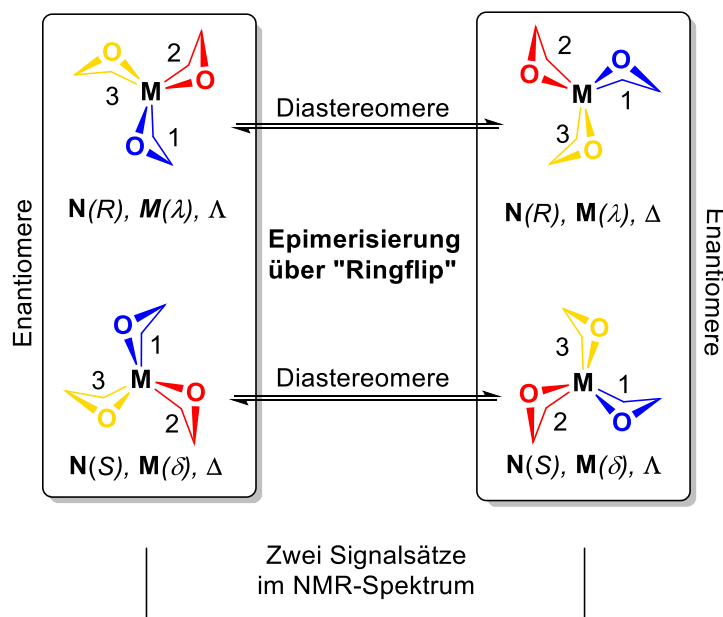


Abbildung 12: Schematische Übersicht über die möglichen Isomere von monomeren Metallatrane, in denen der Atrankäfig aus drei unterschiedlichen Seitenketten aufgebaut ist, wie beispielsweise in **44**, **45** oder **46**. Die Methyl-Substituenten der Atrankäfige und die axialen Substituenten *O**t*-Bu (für **44**) und *O*Et (für **45**) sowie Br (für **46**) sind zur besseren Übersicht weggelassen.

In **45**-0.5C₇H₈ sind die Germaniumatome Ge(1) (**45A**) und Ge(2) (**45B**) pentakoordiniert mit verzerrt trigonal bipyramidaler Umgebung ($\Delta\Sigma(\vartheta)^{[19]} = 71^\circ$ (**45A**), 70° (**45B**)). Dabei besetzen O(1) und N(14) die axialen Positionen (für Molekül **45B**: O(51) und N(64)) und O(11), O(17) und O(22) besetzen die äquatorialen Positionen (für Molekül **45B**: O(61), O(67) und O(72)). Der Ge(1)–N(14)-Abstand beträgt 2.138(6) Å (für Molekül **45B**: Ge(2)–N(64) 2.140(6) Å). Dies ist vergleichbar mit dem bekannten Germatran N(CH₂CMe₂O)₂(CH₂CH₂O)Ge-*i*-Pr^[20,21] (2.179(5) Å) und mit L⁶GeOEt (2.1591(15) Å). Die Ge–O-Abstände variieren zwischen 1.779(5) und 1.794(5) Å, was ebenfalls vergleichbar mit dem zuvor genannten Germatran (1.756(5)–1.781(5) Å)^[20,21] und L⁶GeOEt (1.7741(13)–1.7898(12) Å) ist.

Verbindung **45**-0.5C₇H₈ wurde ebenfalls in Lösung charakterisiert. Im ESI-Massenspektrum (positiver Modus, Acetonitril als mobile Phase) wird der Massencuster bei *m/z* = 322.1 dem protonierten Germatran [**45** + H]⁺ zugeordnet.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **45**-0.5C₇H₈ in CD₂Cl₂ (Abbildung 13) entsprechen die Resonanzen bei δ 2.78 und 2.33 sowie δ 3.04 und 2.62 einem AX-Spinsystem, erstere werden den NCH₂-Protonen ($^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14.2$ Hz) und die beiden anderen den NCH₂CH₂O-Protonen zugeordnet. Für die CH₂O-Protonen wird ein AB-Spinsystem beobachtet (δ 3.45, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 11.3$ Hz). Die vier Signale gleicher Intensität bei δ 1.21, 1.18, 1.15 und 1.13 werden den CH₃-Protonen des

Atrankäfigs zugeordnet und für die CH_3 -Protonen des Ethoxy-Substituenten wird ein Triplett ($^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz) beobachtet.

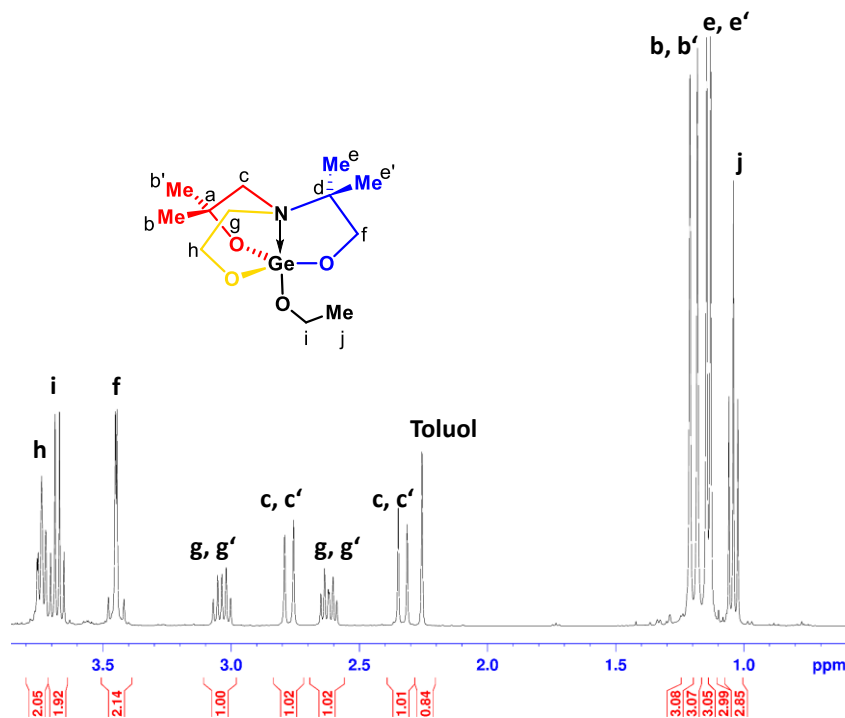


Abbildung 13: 1H -NMR-Spektrum der Verbindung **45**·0.5C₇H₈ in CD₂Cl₂.

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch 1H - 1H -COSY-, 1H - ^{13}C -HMBC- und 1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Experimente bei Raumtemperatur und -80 °C. In einem 1H - 1H -TOCSY-NMR-Spektrum (-80 °C) ist deutlich das Spinsystem der unsubstituierten Seitenkette CH₂CH₂O zu erkennen (Abbildung 14, rot markiert). Das blau markierte Spinsystem konnte bislang nicht zugeordnet werden.

Für Verbindung **45**·0.5C₇H₈ wurden 1H -NMR-Spektren zwischen -85 °C und 30 °C aufgenommen. Die entsprechenden Ausschnitte zwischen 2 und 4 ppm (Region der CH₂-Resonanzen) sind in Abbildung 15 übereinander gelegt. Die Spektren zwischen 30 und -30 °C sind sehr ähnlich. Bei tieferer Temperatur werden die Resonanzen, besonders die Signale der CH₂-Protonen, breit und bei etwa -60 °C wird eine Koaleszenztemperatur erreicht. Wird schrittweise auf -85 °C abgekühlt, werden etwa zehn Signale beobachtet, die mit tieferer Temperatur schärfer und intensiver werden. Die Zuordnung der Signale bei -85 °C erfolgte mittels der 1H - 1H -COSY-, 1H - ^{13}C -HMBC- und 1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektren bei -80 °C. Für die diastereotopen CH₂-Protonen, die mit **c** und **g** markiert sind, werden im Spektrum bei -85 °C vier Signale beobachtet, deren Verhältnis nicht eindeutig bestimmt werden kann. Bei 30 °C wird für diese Protonen eine AX-Typ-Resonanz beobachtet. Für die mit **f**, **h** und **i** markierten CH₂-Protonen wird ebenfalls eine Dekoaleszenz bei tiefer Temperatur beobachtet, wobei

manche dieser Signale überlagert sind. Anhand der ^1H -NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen wird deutlich, dass zwei Isomere vorliegen, die sich über eine $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Isomerisierung ineinander umwandeln. Dieser Prozess ist schnell auf der ^1H -NMR-Zeitskala bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und langsam bei etwa $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

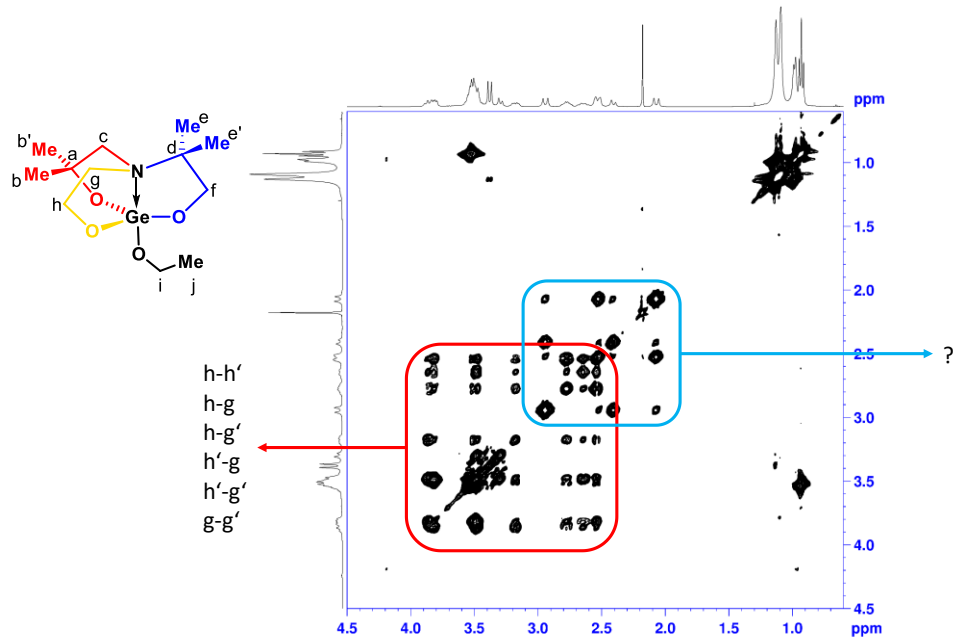


Abbildung 14: ^1H - ^1H -TOCSY-NMR-Spektrum (400.25 MHz, 400.25 MHz, CD_2Cl_2 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$) von Germatran $45\cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$.

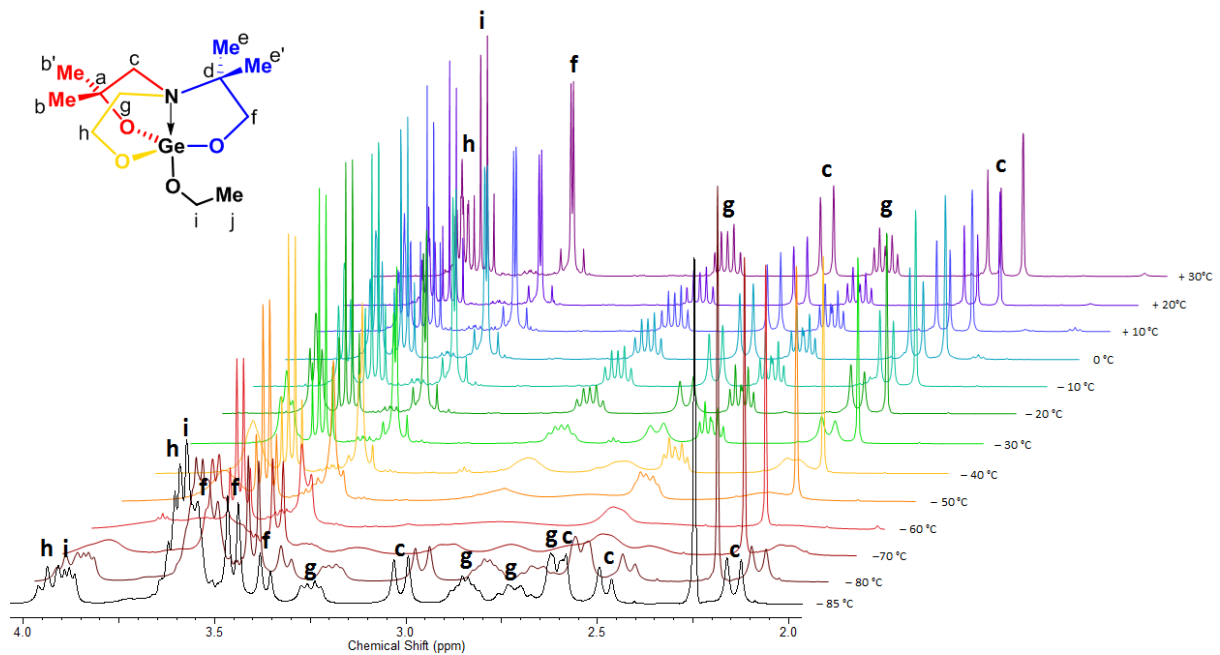


Abbildung 15: Ausschnitte der temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren der Verbindung $45\cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ in CD_2Cl_2 -Lösung (Das Signal bei δ 2.25 wird den CH_3 -Protonen des Toluols zugeordnet).

Diese Beobachtung wird unterstützt durch ein ^1H -DOSY-NMR-Experiment von $45 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ bei tiefer Temperatur ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) in CD_2Cl_2 . Anhand des Spektrums (Abbildung 16) werden zwei monomere Spezies identifiziert, die sich nur durch einen geringeren Unterschied ihrer Diffusionskoeffizienten unterscheiden. Der Durchschnitt der berechneten hydrodynamischen Radien ist 12 \AA . Dieser Wert ist, wie erwartet, etwas größer als der Radius der Molekülstruktur von ca. 9.5 \AA .

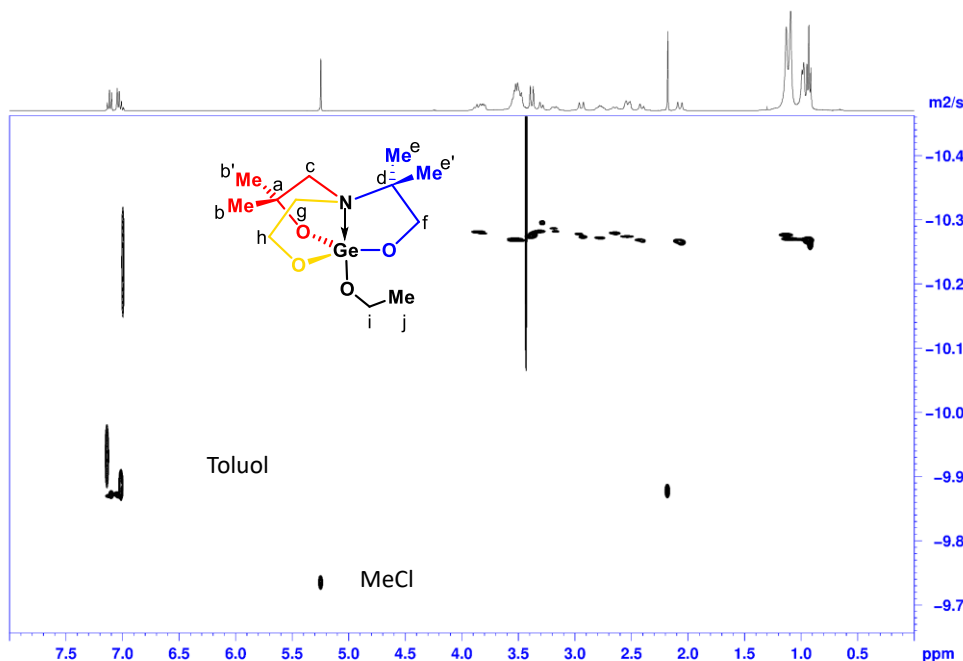


Abbildung 16: ^1H -DOSY-NMR-Experiment von $45 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ in CD_2Cl_2 Lösung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Ein ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum des Geratrans $45 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ in C_6D_6 zeigt ein Signal bei $\delta(^{15}\text{N})$ 42. Es ist etwas tieffeldverschoben im Vergleich zu dem Spektrum von $44 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ ($\delta(^{15}\text{N})$ 35).

Um zu bestätigen, dass die $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Isomerisierung der Grund für das Dekoaleszenz-Phänomen bei tiefer Temperatur ist und nicht die gehinderte Rotation um die Ge-OEt-Bindung, wurde ein Geratrane mit unsymmetrisch substituiertem Atrankäfig ohne flexiblen axialen Substituenten untersucht. Die Reaktion von $45 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ mit Trimethylbromsilan ergibt das 1-Bromido-substituierte Geratrane **46** (Schema 1). Einkristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus konzentrierter Toluollösung erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 17 dargestellt und ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt.

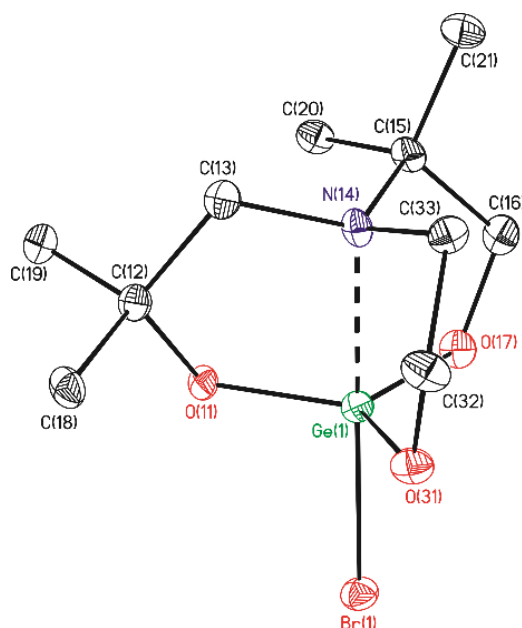


Abbildung 17: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **46**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ge(1)–Br(1) 2.3741(10), Ge(1)–O(11) 1.769(5), Ge(1)–O(17) 1.782(5), Ge(1)–O(31) 1.792(5), Ge(1)–N(14) 2.105(7). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(11)–Ge(1)–O(17) 118.8(3), O(11)–Ge(1)–O(31) 119.5(3), O(17)–Ge(1)–O(31) 120.4(3), O(11)–Ge(1)–N(14) 85.8(2), O(17)–Ge(1)–N(14) 86.3(3), O(31)–Ge(1)–N(14) 86.2(2), O(11)–Ge(1)–Br(1) 94.72(18), O(17)–Ge(1)–Br(1) 93.19(18), O(31)–Ge(1)–Br(1) 93.76(18), N(14)–Ge(1)–Br(1) 179.44(18).

Verbindung **46** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ als Inversionszwilling. Die Atrankäfige sind nicht eindeutig Λ - oder Δ -konfiguriert. In **46** ist das Germaniumatom verzerrt trigonal bipyramidal ($\sum(\vartheta)^{[19]} = 77^\circ$) umgeben. Dabei befinden sich das N(1)- und das Br(1)-Atom in axialer und die Sauerstoffe O(11), O(17) und O(31) in äquatorialer Position.

In Verbindung **46** beträgt der Ge(1)–N(14)-Abstand 2.105(7) Å und ist somit kürzer als im 1-Ethoxygermatran **45**·0.5C₇H₈ (N→Ge 2.138(6) Å) und vergleichbar mit L⁶GeBr (2.118(14) Å). Der kurze N→Ge-Abstand spricht für eine stärkere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom und dem Germaniumzentrum. Diese resultiert aus dem –I-Effekt des Bromid-Substituenten. Der axiale Ge(1)–Br(1)-Abstand beträgt 2.3741(10) Å und ist etwas größer als in L⁶GeBr beobachtet (2.3579(18) Å). Die Ge–O-Abstände in **46** variieren zwischen 1.769(5) und 1.792(5) Å, was vergleichbar ist mit **45** (zwischen 1.779(5) und 1.794(5) Å). Der N(14)–Ge(1)–Br(1)-Winkel von 179.44(18)° ist nahe dem idealen Wert von 180°.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **46** in CD_2Cl_2 wird, analog zu **45**, ein AX-Spinsystem für die NCH_2 -Protonen (δ 2.92 und 2.57, $^2J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 14.2$ Hz) und die $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Protonen (δ 3.26 und 2.84, 2J nicht aufgelöst) beobachtet. Die CH_2O -Protonen weisen wiederum ein AB-Spinsystem auf (δ 3.65, $^2J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 11.7$ Hz). Vier Resonanzen gleicher Intensität (δ 1.31, 1.25, 1.23 und 1.21) werden den Methylprotonen zugeordnet.

Um die Λ - und Δ -Isomerisierung zu untersuchen wurden wiederum $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei Temperaturen zwischen 20 und -80 °C in CD_2Cl_2 aufgenommen (Abbildung 18).

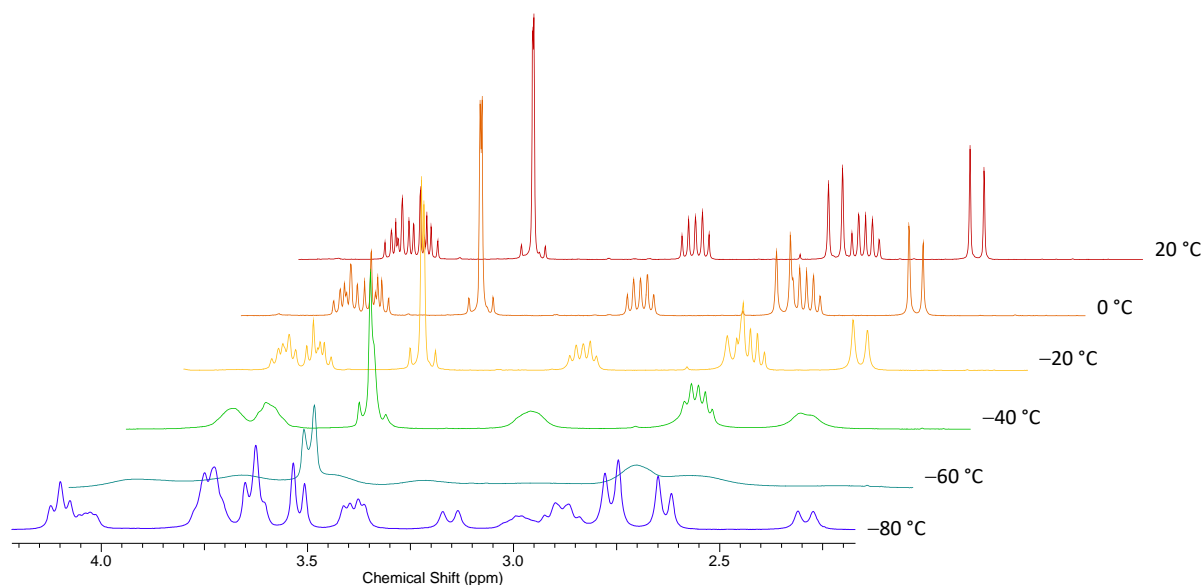
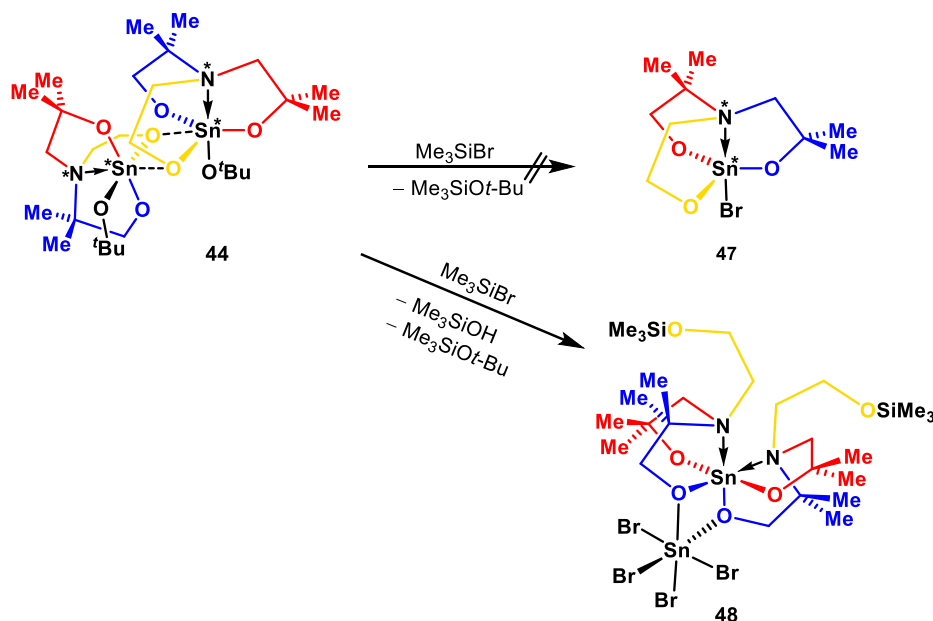


Abbildung 18: Ausschnitte der temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindung **46** in CD_2Cl_2 .

Die Spektren zwischen 20 °C und -20 °C sind sehr ähnlich. Bei tiefer Temperatur ist eine Signalverbreiterung zu beobachten, besonders für die CH_2 -Protonen. Bei etwa -60 °C ist eine Koaleszenztemperatur erreicht. Die ist vergleichbar mit den Messergebnissen der Verbindung **45**· $0.5\text{C}_7\text{H}_8$. Bei -80 °C wird ebenfalls eine Dekoaleszenz beobachtet. Durch die große Ähnlichkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **45**· $0.5\text{C}_7\text{H}_8$ und **46** wird eine Rotation um die Ge–OEt Bindung ausgeschlossen.

Im ESI-Massenspektrum der Verbindung **46** (Acetonitril als mobile Phase) werden die Massencuster $m/z = 276.1$ und 317.1 dem Germatran-Kation $[\mathbf{46} - \text{Br}]^+$ und dem entsprechenden Acetonitril-Addukt $[\mathbf{46} - \text{Br} + \text{MeCN}]^+$ zugeordnet. Der Peak bei $m/z = 355.2$ entspricht der protonierten Verbindung $[\mathbf{46} + \text{H}]^+$ und die Massencuster bei $m/z = 378.0$ und 394.1 jeweils dem Natrium-Addukt $[\mathbf{46} + \text{Na}]^+$ und dem Kalium-Addukt $[\mathbf{46} + \text{K}]^+$. Für das Natrium-Addukt mit Acetonitril wird ein Peak bei $m/z = 419.1$ ($[\mathbf{46} + \text{Na} + \text{MeCN}]^+$) gefunden und der Massencuster bei $m/z = 567.3$ wird dem Digermoxan $[\text{L}^{220}\text{Ge}-\text{O}-\text{GeL}^{220} + \text{H}]^+$ zugeordnet.

Die Umsetzung von **44**·0.5C₇H₈ mit Trimethylbromsilan lieferte nicht wie erwartet die Verbindung **47**. Stattdessen wurde Verbindung **48** isoliert (Schema 3).



Schema 3: Umsetzung von **44**·0.5C₇H₈ mit Trimethylbromsilan. Erhalt des LEWIS-Säure-LEWIS-Base Komplexes von einer spirozyklischen Verbindung und SnBr₄, **48**.

Verbindung **48** kristallisiert in Form gelblicher Blöcke und ist löslich in Chloroform. Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus Toluol erhalten. Verbindung **48** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle mit zwei Toluol-Molekülen (**48**·C₇H₈). Da beide Moleküle sehr ähnlich sind, ist nur eines in Abbildung 19 dargestellt und die entsprechenden Bindungslängen und –winkel sind in der Bildunterschrift angegeben.

Die Verbindung **48**·C₇H₈ lässt sich als LEWIS-Säure-LEWIS-Base-Addukt [(Me₃SiOCH₂CH₂N(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O))₂Sn][SnBr₄] beschreiben, welches aus einer spirozyklischen Verbindung und einer SnBr₄-Einheit besteht. Eine vergleichbare Molekülstruktur ist bereits bekannt, [(MeN(CH₂CMe₂O)((S)-CH(Me)-(R)-CH(Ph)O))₂Sn][SnBr₄].^[22] Im Falle von **48**·C₇H₈ koordinieren die Sauerstoffatome O(3) und O(44) der unsubstituierten Seitenkette CH₂CH₂O das Zinnatom nicht mehr und wurden silyliert. Das Sn(1)-Atom ist von zwei L²²⁰ umgeben. Die Sauerstoffatome (O(11), O(17), O(31) und O(37)) der substituierten Seitenketten CH₂CMe₂O und CMe₂CH₂O sind an Sn(1) gebunden. Die entsprechenden Stickstoffatome (N(14) und N(34)) liegen in einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung mit Sn(1) vor. Die Sauerstoffatome O(17) und O(37) koordinieren zusätzlich

das Sn(2)-Atom, welches noch von vier Br-Atomen (Br(5), Br(6), Br(7) und Br(8)) gebunden ist.

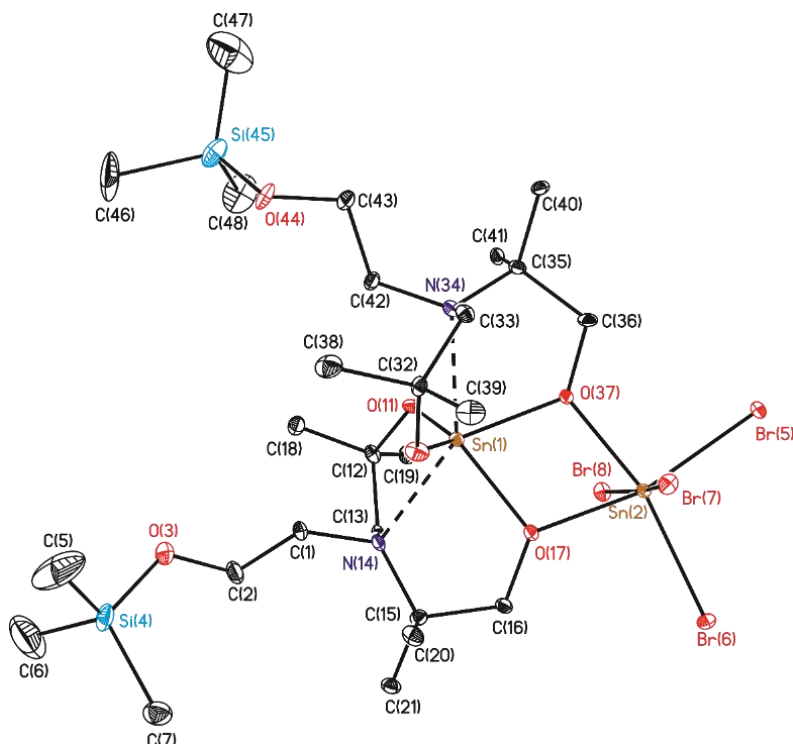


Abbildung 19: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **48**·C₇H₈. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und das Solvat sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(1)–O(11) 1.971(4), Sn(1)–O(17) 2.082(4), Sn(1)–O(31) 1.974(4), Sn(1)–O(37) 2.082(4), Sn(2)–O(17) 2.136(4), Sn(2)–O(37) 2.138(4), Sn(1)–N(34) 2.343(5), Sn(1)–N(14) 2.343(5), Sn(2)–Br(6) 2.5307(7), Sn(2)–Br(5) 2.5400(8), Sn(2)–Br(8) 2.5506(7), Sn(2)–Br(7) 2.5562(7). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(11)–Sn(1)–O(17) 117.23(17), O(11)–Sn(1)–O(31) 134.5(2), O(11)–Sn(1)–O(37) 98.47(17), O(17)–Sn(1)–O(37) 72.53(16), O(17)–Sn(1)–O(31) 99.49(18), O(31)–Sn(1)–O(37) 118.56(17), O(11)–Sn(1)–N(14) 78.81(17), O(11)–Sn(1)–N(34) 87.08(16), O(17)–Sn(1)–N(14) 75.42(17), O(17)–Sn(1)–N(34) 141.49(17), O(31)–Sn(1)–N(14) 85.99(17), O(31)–Sn(1)–N(34) 78.90(17), O(37)–Sn(1)–N(14) 142.16(17), O(37)–Sn(1)–N(34) 74.76(17), N(34)–Sn(1)–N(14) 141.71(19), O(17)–Sn(2)–O(37) 70.37(16), O(17)–Sn(2)–Br(5) 165.63(11), O(17)–Sn(2)–Br(6) 95.51(11), O(17)–Sn(2)–Br(7) 86.14(11), O(17)–Sn(2)–Br(8) 86.48(11), O(37)–Sn(2)–Br(5) 95.27(11), O(37)–Sn(2)–Br(6) 165.88(11), O(37)–Sn(2)–Br(7) 86.41(11), O(37)–Sn(2)–Br(8) 86.56(11), Br(5)–Sn(2)–Br(6) 98.85(3), Br(5)–Sn(2)–Br(7) 93.78(2), Br(5)–Sn(2)–Br(8) 92.16(2), Br(6)–Sn(2)–Br(7) 92.42(2), Br(6)–Sn(2)–Br(8) 93.11(2), Br(7)–Sn(2)–Br(8) 171.17(3).

Beide Zinnatome besitzen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung. Die *trans*-Winkel betragen O(17)–Sn(2)–Br(5) 165.63(11)°, O(37)–Sn(2)–Br(6) 165.88(11)°, Br(7)–Sn(2)–Br(8) 171.17(3)°. Die spirozyklische Einheit dagegen ist sehr stark verzerrt, da die O–

Sn(1)–N-Winkel ($141.49(17)^\circ$ und $142.16(17)^\circ$) fast gleich dem N–Sn(1)–N-Winkel ($141.71(19)^\circ$) sind. Formal kann **48**·C₇H₈ als eine SnBr₄-stabilisierte Realstruktur eines Spirozyklus‘ zwischen *cis*- und *trans*-Anordnung der Stickstoffatome zueinander interpretiert werden. In Kapitel 4 wurden Hinweise auf Isomerisierungsprozesse von spirozyklischen Zinn(IV)-verbindungen vorgestellt; demnach kann **48**·C₇H₈ als ein Intermediat entlang der „Isomerisierungs-Koordinate“ von *cis*→*trans* angesehen werden.

Die Sn(1)–O-Abstände in Verbindung **48**·C₇H₈ variieren zwischen $1.971(4)$ Å (Sn(1)–O(11)) und $2.082(4)$ Å (Sn(1)–O(37)). Die Sn(2)–O-Abstände sind länger (Sn(2)–O(17) $2.136(4)$ Å, Sn(2)–O(37) $2.138(4)$ Å). Die Sn–N-Abstände betragen beide $2.343(5)$ Å und die Sn(2)–Br-Abstände liegen zwischen $2.5562(7)$ Å (Sn(2)–Br(7)) und $2.5307(7)$ Å (Sn(2)–Br(6)). Die beschriebene Bindungssituation ist sehr ähnlich der literaturbekannten Verbindung [(MeN(CH₂CMe₂O))((S)-CH(Me)-(R)-CH(Ph)O)]₂Sn][SnBr₄].^[22]

Ein ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **48**·C₇H₈ in CDCl₃ zeigt teilweise überlagerte Signale, da alle Protonen diastereotop sind. Die Resonanzen bei δ 4.02 und 3.94 ($^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 11.0$ Hz) sowie δ 3.95 und 3.86 entsprechen AB- beziehungsweise AX-Systemen und werden den OCH₂- beziehungsweise CH₂OSiMe₃-Protonen zugeordnet. Für die NCH₂CH₂-Protonen und die NCH₂-Protonen werden AX-Systeme gefunden, die Signale liegen bei δ 3.70 und 3.01 sowie δ 3.23 und 2.46 ($^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.4$ Hz). Die Resonanz bei δ 2.36 entspricht den CH₃-Protonen des Toluol-Solvatmoleküls. Die Signale bei δ 1.67 und 1.26 sowie δ 1.46 und 1.40 werden jeweils den NC(CH₃)₃- und den OC(CH₃)₃-Protonen zugeordnet. Die Zuordnung der Signale erfolgte über 2D-NMR-Spektren. Für die OSi(CH₃)₃-Protonen werden mehrere Resonanzen bei δ 0.20, 0.16 und 0.17 beobachtet, hier wurde keine eindeutige Zuordnung getroffen.

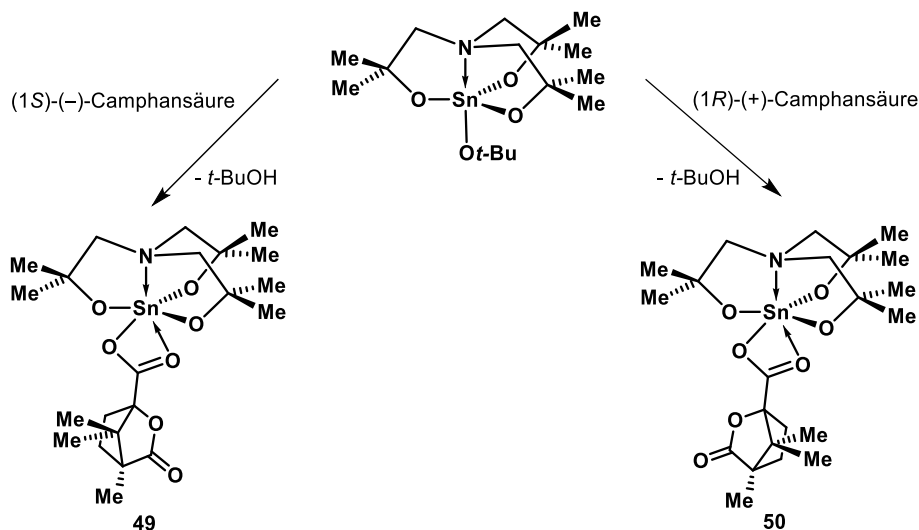
In einem ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum wird ein Signal bei δ 20.1 gefunden, welches dem Produkt zugeordnet wird. Es werden noch weitere Signale geringer Intensität bei δ 23.8, 23.2, 18.1 und 14.7 beobachtet.

Ein ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung **48**·C₇H₈ zeigt eine Resonanz bei δ –499 mit Zinnsatelliten ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 246$ Hz). Aufgrund der natürlichen Häufigkeit der ¹¹⁷Sn- und ¹¹⁹Sn-Isotope (jeweils etwa 8%) und einem Integrationsverhältnis Satellit : Signal : Satellit von 8:84:8 ist von einer Kopplung mit einem weiteren Zinnatom auszugehen. Das Spektrum wurde im Bereich von 400 bis –800 ppm aufgenommen. Freies SnBr₄ (in THF/C₆D₆) besitzt laut Literatur eine chemische Verschiebung von δ –70.7.^[23] Es wurde kein weiteres Signal mit Sn-Satelliten beobachtet. Im Tieffeld des ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrums der Verbindung **48**·C₇H₈ sind Resonanzen sehr geringer Intensität zu sehen (δ –576, –585, –588, –602), die Hydrolyseprodukten zugeordnet werden.

6.2.2 DAS STEREOGENE ZENTRUM IM AXIALEN SUBSTITUENTEN

Durch Substitution des *tert*-Butoxids in 1-*tert*-Butoxystannatran ($L^6SnOt\text{-Bu}$) **XXXIX**^[14] durch einen axialen chiralen Substituenten werden die Λ - und Δ -Enantiomere zu Diastereomeren. Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden die (1*R*)-(+)-Camphansäure sowie die (1*S*)-(-)-Camphansäure, das (1*S*, 2*S*, 3*S*, 3*R*)-(+)-Isopinocampheol und die MOSHER-Säuren^[24–26] (1*R*)-(+)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenylelessigsäure sowie (1*S*)-(-)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenylelessigsäure verwendet.

Die Camphansäure-Derivate wurden durch die Umsetzung von ($L^6SnOt\text{-Bu}$) **XXXIX**^[14] mit (1*R*)-(+)-Camphansäure beziehungsweise (1*S*)-(-)-Camphansäure (Schema 4) erhalten.



Schema 4: Synthese der L^6Sn -Campanoat Derivate **49** und **50**.

Beide Verbindungen kristallisieren aus konzentrierter Toluollösung und zeigen gute Löslichkeit in Toluol, Tetrahydrofuran und Dichlormethan. Einkristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden nur für Verbindung **50** erhalten, diese kristallisiert als Toluolsolvat **50**·C₇H₈. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 20 dargestellt und relevante Bindungslängen und –winkel sind in der Bildunterschrift aufgeführt. Die Einkristalle (Abbildung 21) der Verbindung **49** waren derart verzwilligt, dass die Struktur nicht gelöst werden konnte. Verbindung **50** kristallisiert sowohl in Form von farblosen Blöcken als auch nadelförmig aus.



Abbildung 20: Fotos von Kristallen der Verbindung **49** (rechts) und **50** (Mitte, links).

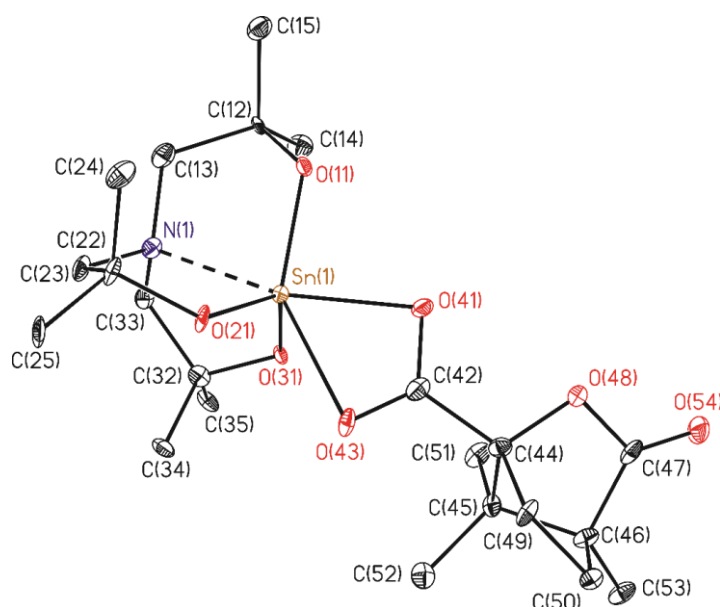


Abbildung 21: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **50**·C₇H₈. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und das Solvat sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(1)–O(11) 1.983(6), Sn(1)–O(21) 1.973(5), Sn(1)–O(31) 1.984(5), Sn(1)–O(41) 2.172(6), Sn(1)–O(43) 2.309(5), Sn(1)–N(1) 2.295(7). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(11)–Sn(1)–O(21) 107.3(2), O(11)–Sn(1)–O(31) 117.6(2), O(11)–Sn(1)–O(41) 85.1(2), O(11)–Sn(1)–O(43) 137.8(2), O(21)–Sn(1)–O(31) 127.7(3), O(21)–Sn(1)–O(41) 119.2(2), O(21)–Sn(1)–O(43) 78.3(2), O(31)–Sn(1)–O(41) 90.9(2), O(31)–Sn(1)–O(43) 85.2(2), O(41)–Sn(1)–O(43) 58.0(2), O(11)–Sn(1)–N(1) 80.9(3), O(21)–Sn(1)–N(1) 82.1(2), O(31)–Sn(1)–N(1) 80.2(2), O(41)–Sn(1)–N(1) 157.4(2), O(43)–Sn(1)–N(1) 140.4(3).

Der gemessene Kristall von Verbindung **50**·C₇H₈ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle Atrankäfige sind Δ-konfiguriert, d. h. es liegt ein reines Diastereomer vor. Das Zinnatom ist hexakoordiniert, wobei das Camphanoat anisobidentat koordiniert (Sn(1)–O(41) 2.172(6) Å, Sn(1)–O(43) 2.309(5) Å). Verbindung **50**·C₇H₈ ist vergleichbar mit dem Benzoat-substituierten Stannatran

$N(CH_2CMe_2O)_3SnOC(O)C_6H_5$ ^[14]. Allerdings ist die *intramolekulare* O→Sn-Koordination des Benzoates schwächer (2.473(3) Å und 2.574(3) Å). Die Sn–O_{Atran}-Abstände liegen in **50** zwischen 1.973(5) Å und 1.984(5) Å und der N→Sn-Abstand beträgt 2.295(7) Å. Aufgrund der anisobidentaten Koordination des Camphanoates sind die O_{Atran}–Sn–N-Winkel deutlich kleiner als 90° (O(11)–Sn(1)–N(1) 80.9(3)°, O(21)–Sn(1)–N(1) 82.1(2)°, O(31)–Sn(1)–N(1) 80.2(2)°).

Die Verbindungen **49** und **50**·C₇H₈ wurden in Lösung mittels NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie charakterisiert. ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren beider Verbindungen wurden sowohl in C₆D₆ als auch in CD₂Cl₂ aufgenommen (Abbildung 22). Es ist jeweils nur ein Signal bei Raumtemperatur zu erkennen. Die Resonanzen der Verbindung **49** (rot, δ –364 in C₆D₆ und δ –357.0 in CD₂Cl₂) weisen eine Hochfeldverschiebung gegenüber den Signalen der Verbindung **50**·C₇H₈ (blau, δ –350 in C₆D₆ und δ –356.7 in CD₂Cl₂) auf.

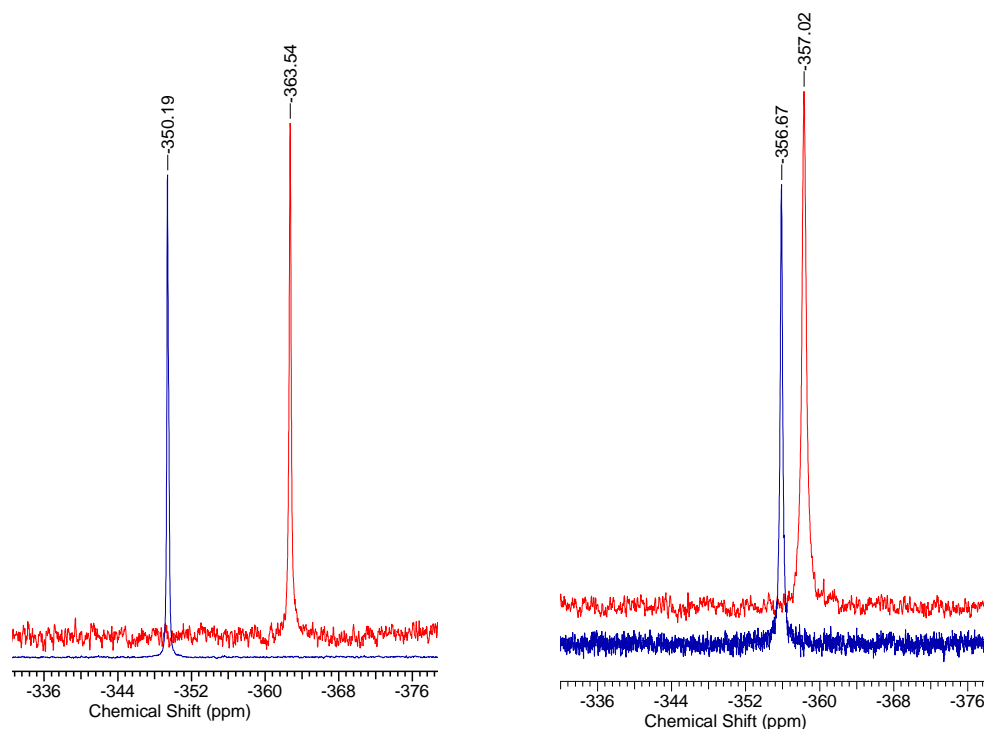


Abbildung 22: Ausschnitte aus den ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren der Verbindungen **49** (rot) und **50**·C₇H₈ (blau) in C₆D₆ (links) und CD₂Cl₂ (rechts) bei Raumtemperatur.

Die ¹H-NMR -Experimente für **49** wurden in C₆D₆-Lösung und die für **50**·C₇H₈ in CD₂Cl₂-Lösung durchgeführt (400 MHz). In einem Spektrum von **49** wird die Resonanz bei δ 2.32 den NCH₂-Protonen (³J(¹H–^{117/119}Sn 19.6 Hz) zugeordnet, entsprechend das aufgesplante Multipllett bei δ 2.88 und δ 2.87 (³J(¹H–^{117/119}Sn 24.5 Hz) im Spektrum von **50**·C₇H₈. Für die CH₂-Protonen werden Signale bei δ 2.10 (zwei Signale überlagert), 1.67 und 1.12 (**49**) sowie δ 2.39, 1.97, 1.87 und 1.58 (**50**·C₇H₈) gefunden (Abbildung 23). Die Resonanzen bei δ 1.22 (**49**) sowie δ 1.24 und 1.23 (**50**·C₇H₈) werden den C(CH₃)₂-Protonen zugewiesen. Durch den Vergleich der

beiden abgebildeten Spektren wird der Einfluss des Lösungsmittels auf die chemische Verschiebung der Resonanzen deutlich. Im Spektrum von **50**·C₇H₈ wird das Signal der CH₃-Protonen des Toluolsolvates bei δ 2.27 gefunden. Die Integration der Resonanzen bestätigt das 1:1-Verhältnis von Toluolsolvat zu Stannatran **50**, wie es in der Molekülstruktur gefunden wurde. Für die CH₃-Protonen des Camphanoat-Substituenten treten Signale bei δ 0.95, 0.75 und 0.74 (**49**) sowie δ 1.01, 1.00 und 0.90 (**50**·C₇H₈) auf. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels ¹H-¹H-COSY-, ¹H-¹³C-HMBC- und ¹H-¹³C-HSQC-NMR-Experimenten. Im ¹H-NMR-Spektrum einer CD₂Cl₂-Lösung von **50**·C₇H₈ ist besonders für die Resonanzen der NCH₂ und C(CH₃)₃-Protonen eine Verdopplung der Signale zu beobachten. Dies weist unter Vorbehalt auf die mögliche Λ - und Δ -Konfiguration des Atrankäfigs der Verbindung **50**·C₇H₈ in Lösung hin. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieses auf den ersten Blick ungewöhnlichen Phänomens stehen noch aus.

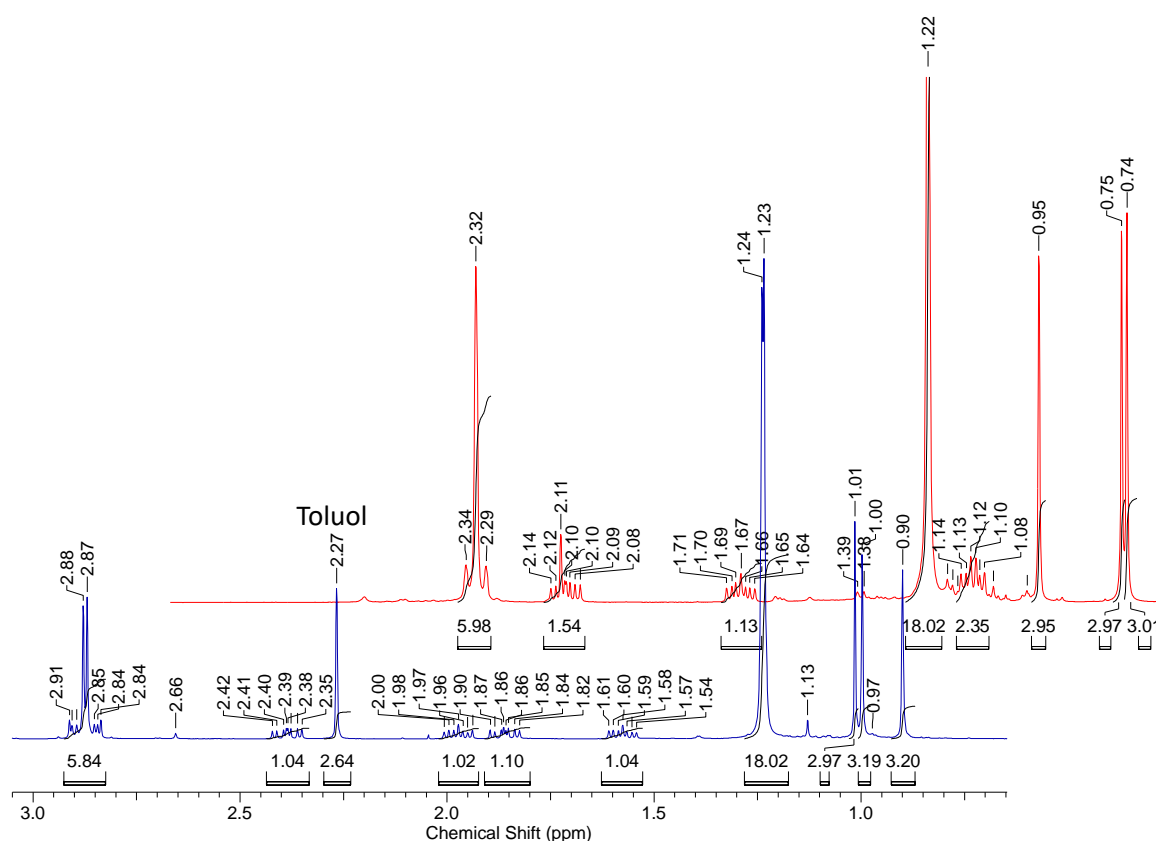


Abbildung 23: Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **49** (rot, C₆D₆) und **50**·C₇H₈ (blau, CD₂Cl₂) bei Raumtemperatur.

Das Stannatran **50**·C₇H₈ wurde umfassend mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. In einem ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) bei Raumtemperatur (Abbildung 24, rot) werden jeweils zwei Singulets für die NCH₂- (δ 70.5 und 70.1) und die CCH₃- (δ 30.9 and 30.8) Kohlenstoffatome des Atrankäfigs beobachtet. Die ^{117/119}Sn Satelliten der CCH₃-Resonanzen

betragen 16.3 und 18.5 Hz. Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Verbreiterung der Signale, beispielsweise für die CCH_3 -Kohlenstoffatome beobachtet (Abbildung 24).

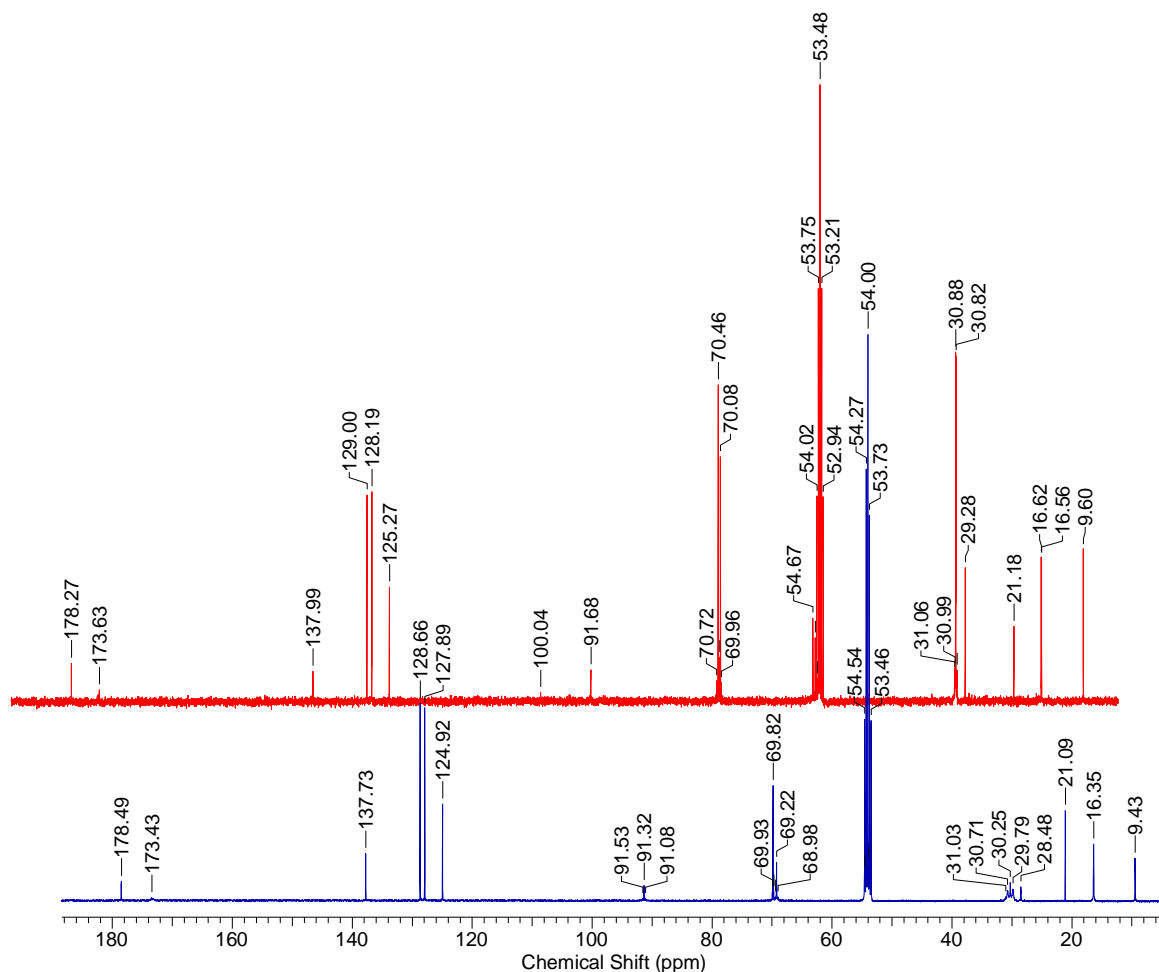


Abbildung 24: Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung $50 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur (rot) und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (blau).

In Abbildung 25 sind $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung $50 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ im Temperaturbereich zwischen $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgebildet. Bei Raumtemperatur wird eine scharfe Resonanz bei $\delta 357$ ($\nu_{1/2} = 43\text{ Hz}$) beobachtet, die bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ breit wird ($\nu_{1/2} = 507\text{ Hz}$). Bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird das Signal wieder scharf ($\nu_{1/2} = 251\text{ Hz}$) bevor bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Beginn einer Dekoaleszenz beobachtet wird. Schließlich sind bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwei scharfe Singulets bei $\delta -346$ ($\nu_{1/2} = 36\text{ Hz}$) und $\delta -352$ ($\nu_{1/2} = 25\text{ Hz}$) im Integrationsverhältnis von 2:3 zu sehen. Die beiden Signale bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden den beiden Diastereomeren $\Lambda 50$ und $\Delta 50$ zugeordnet, allerdings kann nicht differenziert werden, welches Diastereomer welcher Resonanz entspricht. Bei dieser Temperatur ist das Λ - Δ -Isomerie der Atrankäfige langsam auf der ^{119}Sn -NMR-Zeitskala. Die Ursache der Signalverbreiterung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte noch nicht abschließend geklärt werden. Ein Wechsel des Koordinationsmodus des Carboxylats von anisobidentat zu monodentat kann

mittels IR-Spektren ausgeschlossen werden. Das IR-Spektrum des kristallinen Materials von **50** ($\nu_{\text{CO}} = 1783 \text{ cm}^{-1}$) und das in Dichlormethan-Lösung ($\nu_{\text{CO}} = 1784 \text{ cm}^{-1}$) sind nahezu identisch.

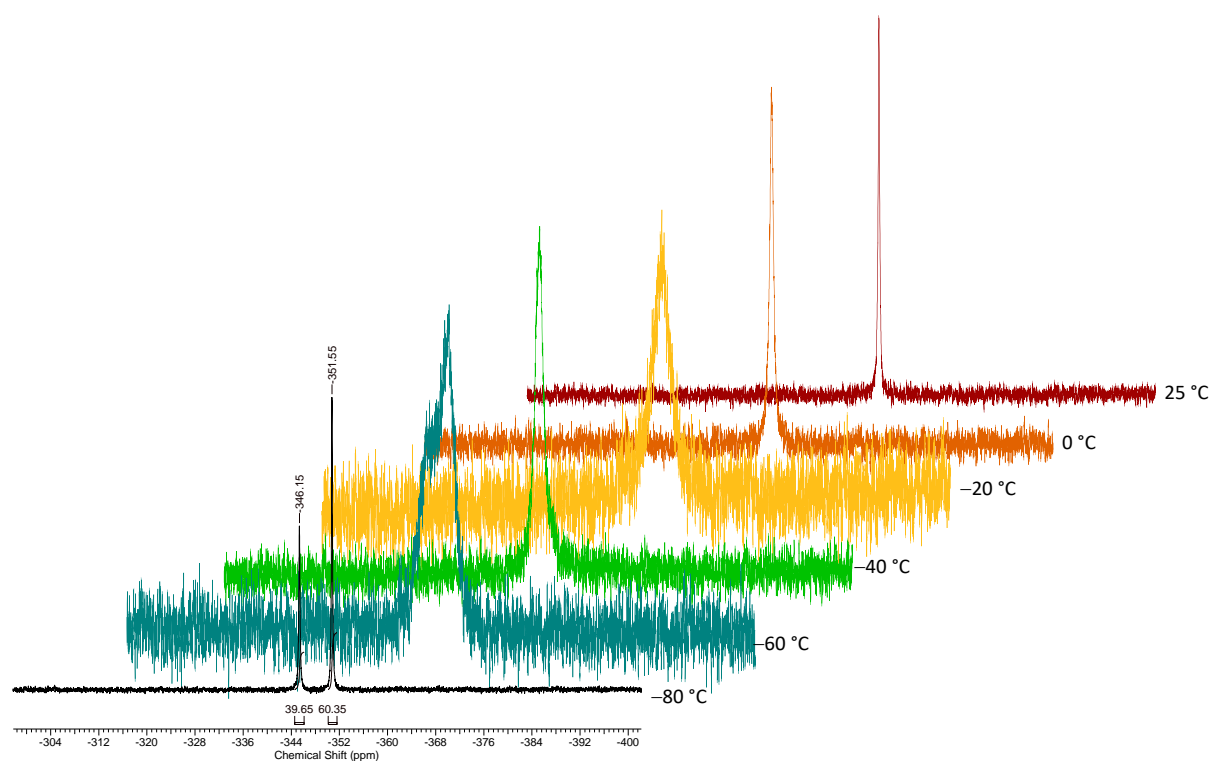
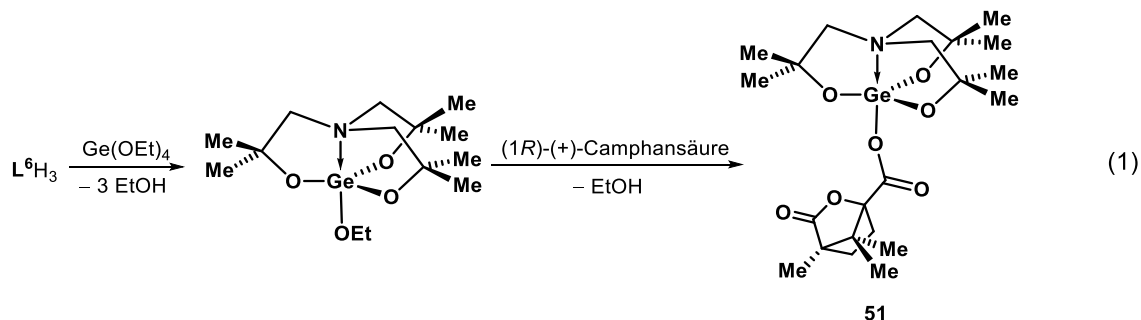


Abbildung 25: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung **50**- C_7H_8 in CD_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen.

Beide Verbindungen **49** und **50** sind nicht stabil unter ESI-MS-Bedingungen (Acetonitril als mobile Phase). Im Spektrum von **49** werden die Massencluster bei $m/z = 234.2$ und 256.2 dem protonierten Aminotrialkanol $[\text{L}^6 + \text{H}]^+$ und dem entsprechenden Natrium-Addukt $[\text{L}^6 + \text{Na}]^+$ zugeordnet. Die folgenden Massencluster werden jeweils in den Spektren beider Verbindungen gefunden. Der Peak bei $m/z = 583.3$ wird dem L^6 -substituierten Stannatran in protonierter Form $[\text{L}^6\text{SnL}^6\text{H}_2 + \text{H}]^+$ zugeordnet. Die Massencluster bei $m/z = 737.3$, 753.3 und 778.3 entsprechen Distannoxanen als Natrium- $[\text{L}^6\text{SnOSnL}^6 + \text{Na}]^+$ und dem Kalium-Addukt $[\text{L}^6\text{SnOSnL}^6 + \text{K}]^+$ sowie dem Natrium-Addukt mit Acetonitril $[\text{L}^6\text{SnOSnL}^6 + \text{MeCN} + \text{Na}]^+$. Der Peak bei $m/z = 930.6$ wird einem protonierten, L^6 -verbrückten Distannatran zugeordnet. Der Massencluster bei $m/z = 1062.5$ hat eine Isotopenverteilung, die auf drei Zinnatome hindeutet, und stimmt mit einem trinuklearen Oxocluster der Form $[(\text{L}^6\text{Sn})_3\text{O}]^+$ überein.

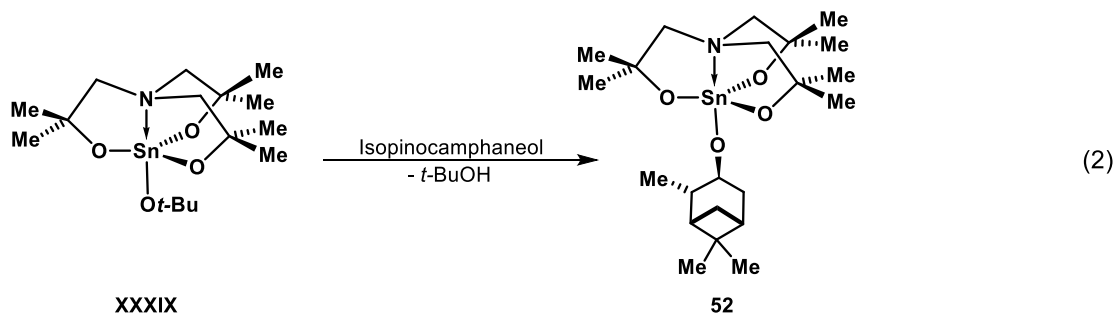
Das (*R*)-(+)-Camphanoatgermatran **51** wird über die Umsetzung vom Aminotrialkanol L^6H_3 mit Germanium(IV)ethoxid zum 1-Ethoxidogermatran und dessen Reaktion mit (*R*)-(+)-Camphansäure synthetisiert (Gleichung 1). Die Verbindung liegt als farbloses Öl vor und

kristallisiert aus konzentrierter Toluollösung. Die erhaltenen Kristalle waren nicht für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet.



Verbindung **51** wurde in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Germatrans in C_6D_6 werden die Resonanzen bei δ 2.64 den NCH_2 -Protonen zugeordnet. Die Signale bei δ 2.35, 1.79 und 1.20 entsprechen den CH_2 -Protonen des Camphanoats und die Resonanz bei δ 1.27 wird den $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen des Atrankäfigs zugewiesen. Für die Methyl-Protonen des Camphanoats werden Signale bei δ 1.12, 0.89 und 0.85 beobachtet. Im ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) werden die Massencluster bei $m/z = 304.1$ und 385.1 einem Germatran-Kation [**51** – $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4$] $^+$ und einem Addukt, bestehend aus einem Hydroxygermatran, Acetonitril und Natrium [$\text{L}^6\text{GeOH} + \text{Na} + \text{MeCN}$] $^+$ zugeordnet. Die Peaks bei $m/z = 524.2$, 540.2 und 565.3 entsprechen dem Natrium-Addukt [**51** + Na] $^+$ und dem Kalium-Addukt [**51** + K] $^+$ der Verbindung sowie einem Natrium-Addukt mit Acetonitril [**51** + $\text{Na} + \text{MeCN}$] $^+$. Der Massencluster bei $m/z = 766.5$ wurde bislang noch nicht zugeordnet.

Die Umsetzung von 1-*tert*-Butoxystannatran **XXXIX**^[14] mit (1*S*, 2*S*, 3*S*, 3*R*)-(+)-Isopinocampheanol führt in einer Säure-Base-Reaktion zu Verbindung **52** (Gleichung 2). Einkristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus konzentrierter Toluollösung erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 26 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Abbildungsunterschrift aufgeführt. Verbindung **52** ist hydrolyseempfindlich und gut löslich in Toluol und Tetrahydrofuran.



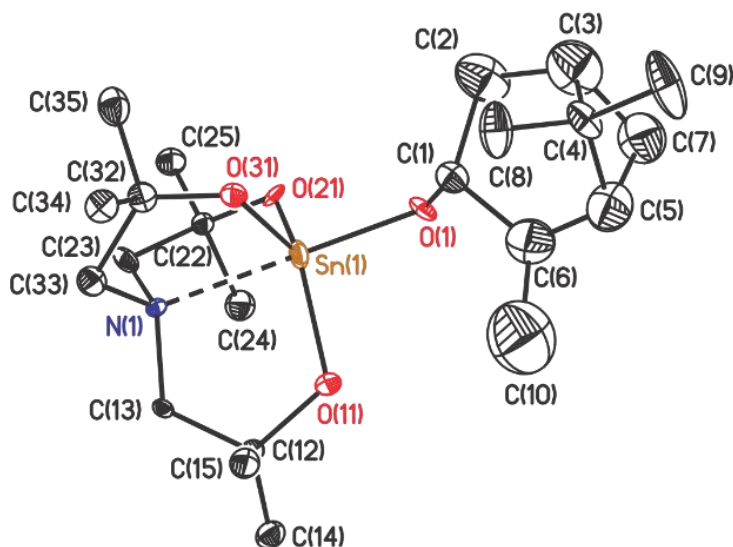


Abbildung 26: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **52**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(1)–O(1) 1.974(15), Sn(1)–O(11) 1.99(3), Sn(1)–O(11') 2.04(3), Sn(1)–O(21) 2.09(3), Sn(1)–O(21') 1.89(3), Sn(1)–O(31) 1.95(3), Sn(1)–O(31') 2.06(3), Sn(1)–N(1) 2.277(17), Sn(2)–O(41) 1.976(16), Sn(2)–O(51) 1.990(18), Sn(2)–O(61) 2.010(18), Sn(2)–O(71) 1.97(2), Sn(2)–N(2) 2.261(17). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Sn(1)–O(11) 98.2(10), O(1)–Sn(1)–O(11') 97.9(10), O(1)–Sn(1)–O(21) 100.2(9), O(1)–Sn(1)–O(21') 97.3(10), O(1)–Sn(1)–O(31) 99.4(10), O(1)–Sn(1)–O(31') 95.4(10), O(11)–Sn(1)–O(21) 110.5(12), O(11')–Sn(1)–O(21') 118.9(13), O(11)–Sn(1)–O(31) 128.9(14), O(11')–Sn(1)–O(31') 118.2(13), O(21)–Sn(1)–O(31) 112.9(12), O(21')–Sn(1)–O(31') 118.7(13), O(1)–Sn(1)–N(1) 179.5(6), O(11)–Sn(1)–N(1) 81.6(10), O(11')–Sn(1)–N(1) 81.7(10), O(21)–Sn(1)–N(1) 80.2(9), O(21')–Sn(1)–N(1) 83.1(10), O(31)–Sn(1)–N(1) 80.5(10), O(31')–Sn(1)–N(1) 84.6(10), O(41)–Sn(2)–O(51) 99.3(7), O(41)–Sn(2)–O(61) 98.8(7), O(41)–Sn(2)–O(71) 99.1(8), O(51)–Sn(2)–O(61) 117.7(7), O(51)–Sn(2)–O(71) 113.9(8), O(61)–Sn(2)–O(71) 121.0(7), O(41)–Sn(2)–N(2) 178.9(6), O(51)–Sn(2)–N(2) 81.8(6), O(61)–Sn(2)–N(2) 80.4(6), O(71)–Sn(2)–N(2) 80.6(6).

Verbindung **52** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei Moleküle, in 1.5 davon ist der Atrankäfig Δ - und in 0.5 davon ist er Δ -konfiguriert. Durch diesen Unterschied in der Konfiguration ergibt sich für das Molekül mit Sn(1) eine Fehlordnung des Atrankäfigs. In der Molekülstruktur von Verbindung **52** sind die Zinnatome verzerrt trigonal bipyramidal ($\sum(\vartheta)^{[19]} = 55^\circ$) umgeben. Die *trans*-Winkel O(1)–Sn(1)–N(1) und O(41)–Sn(2)–N(2) liegen nahe dem idealen Wert von 180° ($179.5(6)^\circ$ und $178.9(6)^\circ$). Die Sn–O-Abstände innerhalb des Atrankäfigs variieren zwischen $1.89(3)$ Å (Sn(1)–O(21')) und $2.09(3)$ Å (Sn(1)–O(21)). Sie sind

vergleichbar mit bekannten Verbindungen.^[11,14] Die Sn–O-Isopinocampheolat-Abstände betragen 1.974(15) Å (Sn(1)–O(1)) und 1.976(16) Å (Sn(2)–O(41)), die Sn–N-Abstände betragen 2.277(17) Å (Sn(1)–N(1)) und 2.261(17) Å (Sn(2)–N(2)).

Verbindung **52** wurde in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Die Signale im ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wurden über 2D-Spektren zugeordnet, wie dem experimentellen Teil zu entnehmen ist.

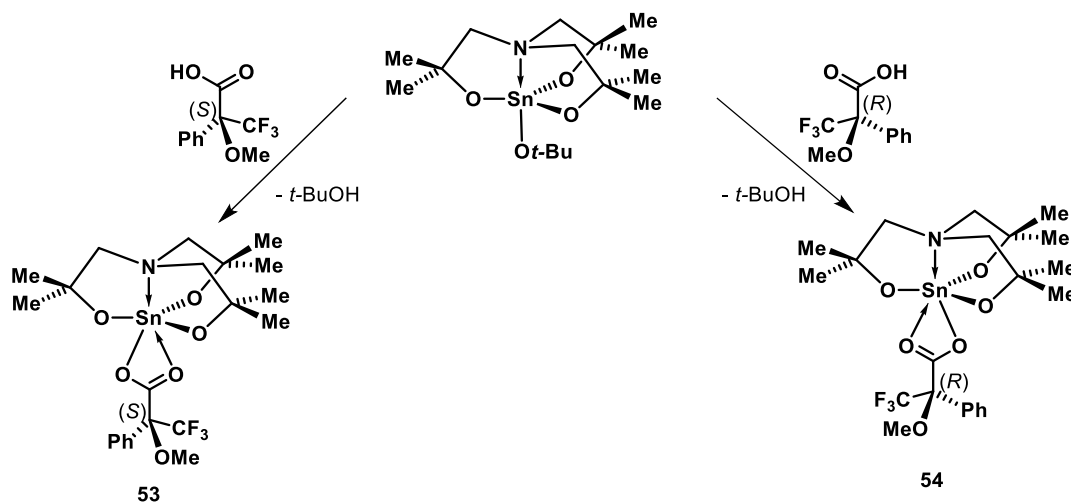
Im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung **52** in CD₂Cl₂ ist ein Hauptsignal bei δ –305 (82%) und ein weiteres Signal bei δ –308 (18%) zu erkennen. Ersteres wird Verbindung **52** zugeordnet und die zweite Resonanz entspricht einem Hydrolyseprodukt.^[27] Im Vergleich zum 1-*tert*-Butoxystannatran **44**^[14] (δ –319, C₆D₆) und dem 1-[(2,6)-Dimethylphenolato]stannatran^[14] (δ –333, C₆D₆) ist das Signal δ –305 von **52** tieffeldverschoben.

Bei tiefer Temperatur (–80 °C) wird für Verbindung **52** im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum ein Hauptsignal bei δ –303 (78%) beobachtet und weitere Resonanzen sind bei δ –301 (13%), δ –302 (8%) und δ –304 (3%) zu sehen. Überraschenderweise sind keine zwei Signale zu beobachten, wie es für die beiden vorliegenden Diastereomere zu erwarten wäre, in denen der Atrankäfig entweder Λ- oder Δ-konfiguriert ist. Offensichtlich ist die Epimerisierung auch bei –80 °C schnell auf der ¹¹⁹Sn-NMR-Zeitskala.

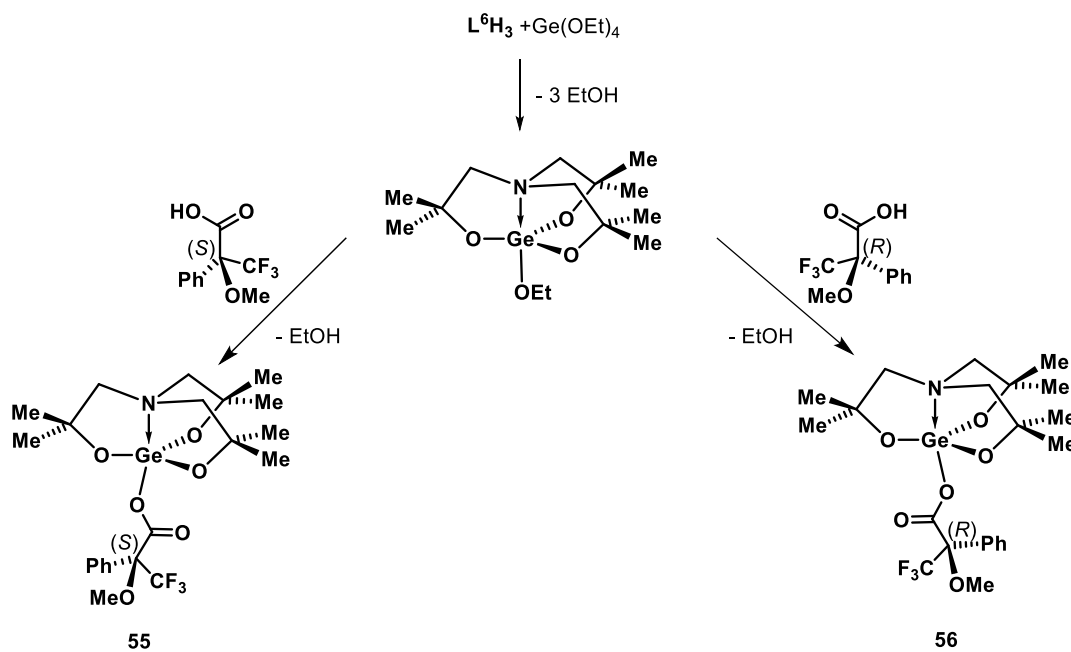
Verbindung **52** ist unter ESI-MS-Bedingungen nicht stabil, da in den ESI-Massenspektren (Acetonitril bzw. Methanol als mobile Phase) keine Massencluster der protonierten Verbindung oder eines entsprechenden Natrium- oder Kalium-Addukts zu sehen sind. Die Massencluster bei *m/z* = 390.1, 404.1, 737.3, 1062.5 (Methanol als mobile Phase) werden entsprechend dem 1-Hydroxystannatran-Natrium-Addukt [**L**⁶SnOH + Na]⁺, dem 1-Methoxystannatran Natrium-Addukt [**L**⁶SnOMe + Na]⁺, sowie einem Distannoxan-Natrium-Addukt [**L**⁶SnOSn**L**⁶ + Na]⁺ und einem trinuklearen Zinn-Oxocluster [(**L**⁶Sn)₃O]⁺ zugeordnet.

Die Umsetzung von 1-*tert*-Butoxidostannatran mit der (*R*)- oder der (*S*)-konfigurierten MOSHER-Säure^[24–26] führt zum Erhalt der Stannatrane **53** und **54** (Schema 5). Die entsprechenden Germatrane **55** und **56** (Schema 6) werden durch die analoge Reaktion ausgehend von 1-Ethoxidogermatran synthetisiert (Schema 10). Alle vier Verbindungen kristallisieren aus konzentrierter Toluollösung. Die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 27 (**53** (links) und **54** (rechts)) und 28 (**55** (links) und **56** (rechts)) dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Bildunterschriften aufgeführt. In Abbildung 29 sind die Molekülstrukturen der Stannatrane **53**

und **54** entlang der O–Sn–N-Achse abgebildet, um den Drehsinn der Atrankäfige zu verdeutlichen.



Schema 5: Synthese der Stannatrane **53** und **54**.



Schema 6: Synthese der Germatrane **55** und **56**.

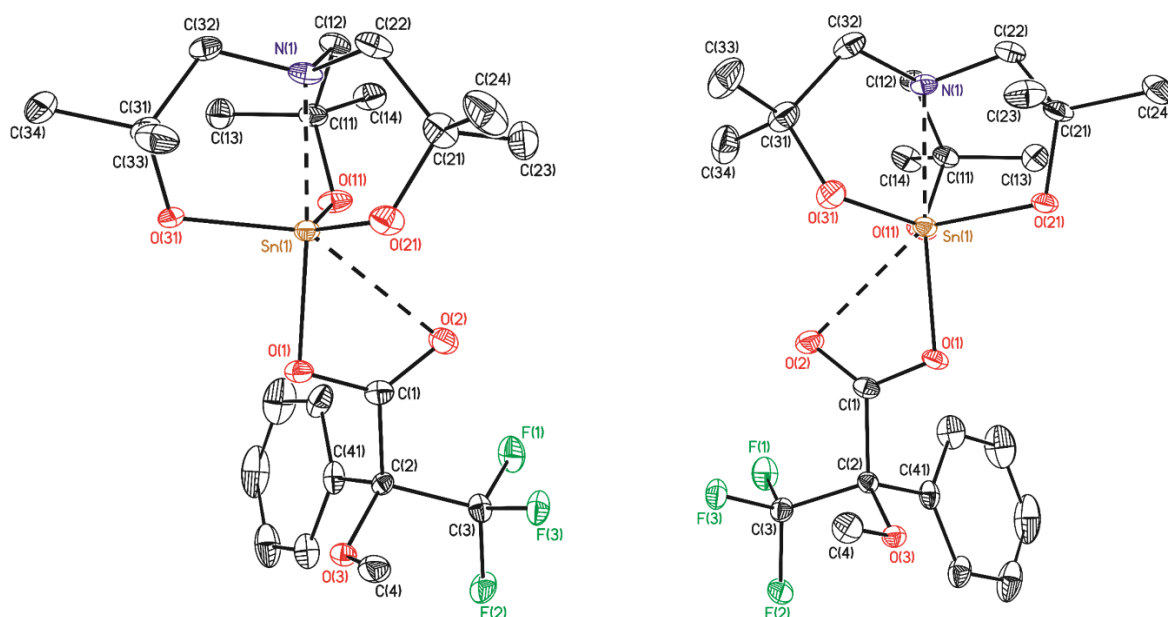


Abbildung 27: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstrukturen im Festkörper der Verbindungen **53** (links) und **54** (rechts). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **53** [Å]: Sn(1)–O(1) 2.0699(18), Sn(1)–O(2) 2.691(2), Sn(1)–O(11) 1.9687(19), Sn(1)–O(21) 1.986(2), Sn(1)–O(31) 1.970(2), Sn(1)–N(1) 2.246(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Sn(1)–O(2) 53.76(7), O(1)–Sn(1)–O(11) 95.93(7), O(1)–Sn(1)–O(21) 93.78(7), O(1)–Sn(1)–O(31) 102.36(8), O(11)–Sn(1)–O(21) 112.61(9), O(11)–Sn(1)–O(31) 130.61(9), O(21)–Sn(1)–O(31) 111.46(8), O(1)–Sn(1)–N(1) 175.52(8), O(2)–Sn(1)–N(1) 129.08(7), O(11)–Sn(1)–N(1) 82.32(8), O(21)–Sn(1)–N(1) 83.14(8), O(31)–Sn(1)–N(1) 81.84(8). Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **54** [Å]: Sn(1)–O(1) 2.071(5), Sn(1)–O(2) 2.698(5), Sn(1)–O(11) 1.970(5), Sn(1)–O(21) 1.959(5), Sn(1)–O(31) 1.985(5), Sn(1)–N(1) 2.252(6). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Sn(1)–O(2) 53.76(7), O(1)–Sn(1)–O(21) 102.6(2), O(1)–Sn(1)–O(11) 96.0(2), O(1)–Sn(1)–O(31) 93.96(19), O(11)–Sn(1)–O(21) 130.5(2), O(11)–Sn(1)–O(31) 112.7(2), O(21)–Sn(1)–O(31) 111.2(2), O(1)–Sn(1)–N(1) 175.5(2), O(2)–Sn(1)–N(1) 129.08(7), O(11)–Sn(1)–N(1) 82.4(2), O(21)–Sn(1)–N(1) 81.6(2), O(31)–Sn(1)–N(1) 82.8(2).

Die beiden Stannatrane **53** und **54** sowie die beiden Geratrane **55** und **56** kristallisieren jeweils orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Für die Stannatrane wird eine anisobidentate Koordination des Acetats an das Zinnatom beobachtet (Sn(1)–O(1) 2.0699(18) Å, Sn(1)–O(2) 2.691(2) Å für **53** und Sn(1)–O(1) 2.071(5), Sn(1)–O(2) 2.698(5) Å für **54**). Der Bisswinkel beträgt 53.76(7)° (O(1)–Sn(1)–O(2)). Im Gegensatz liegt in den Geratrane eine monodentate Koordination vor. Die Ursache hierfür ist die geringere LEWIS-Azidität des Germaniums gegenüber dem Zinn.

Die Zinnatome in **53** und **54** sind verzerrt hexakoordiniert und die Germaniumatome in **55** und **56** pentakoordiniert mit verzerrt trigonal bipyramidaler Koordinationsumgebung ($\Sigma(\vartheta) = \mathbf{55}: 78^\circ$ und **56}: 77^\circ).^[19] Im Festkörper wird sowohl für die Stannatrane als auch für die Geratrane beobachtet, dass bei (*R*)-Konfiguration des Carboxylat-Substituenten der Atrankäfig Δ -konfiguriert (**54** und **56**) und bei (*S*)-Konfiguration des Carboxylat-Substituenten der Atrankäfig Δ -konfiguriert (**53** und **55**) ist. Somit scheint die Konfiguration am axialen Substituenten einen Einfluss auf die Drehrichtung des Atrankäfigs auszuüben.**

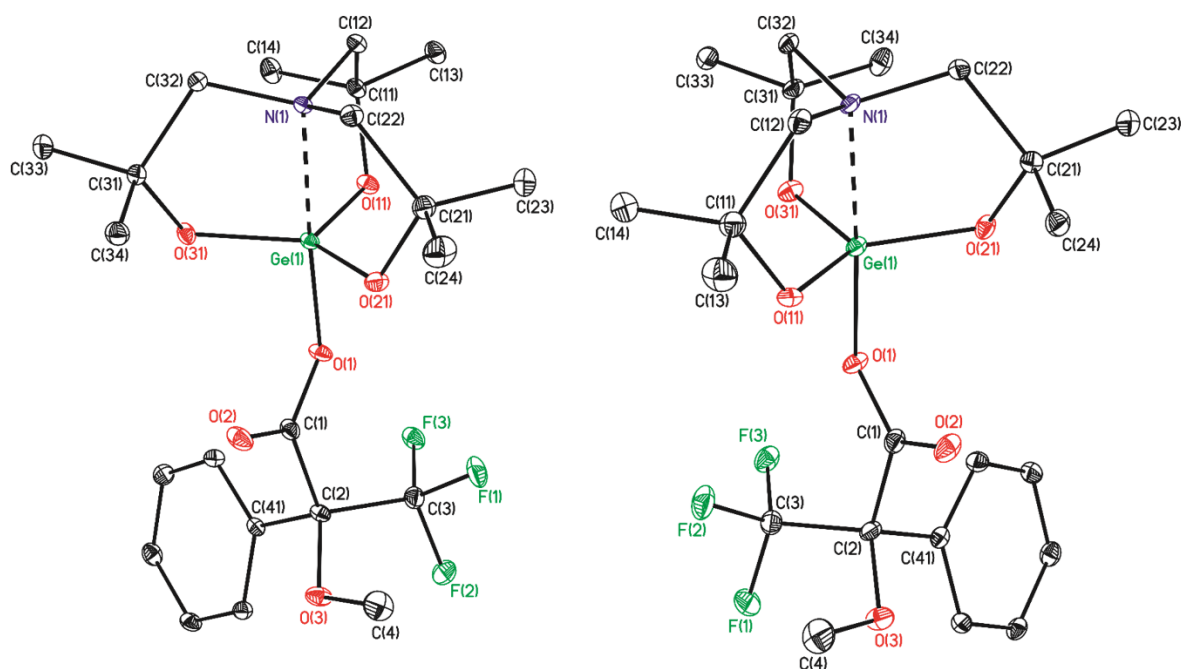


Abbildung 28: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstrukturen im Festkörper der Verbindungen **55** (links) und **56** (rechts). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **55** [Å]: Ge(1)–O(1) 1.8565(13), Ge(1)–O(11) 1.7721(13), Ge(1)–O(21) 1.7723(13), Ge(1)–O(31) 1.7717(13), Ge(1)–N(1) 2.1171(15) und ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Ge(1)–O(11) 91.94(6), O(1)–Ge(1)–O(21) 92.81(6), O(1)–Ge(1)–O(31) 96.34(6), O(11)–Ge(1)–O(21) 119.04(6), O(11)–Ge(1)–O(31) 114.37(6), O(21)–Ge(1)–O(31) 125.33(6), O(1)–Ge(1)–N(1) 177.54(6), O(11)–Ge(1)–N(1) 86.80(6), O(21)–Ge(1)–N(1) 85.96(6), O(31)–Ge(1)–N(1) 86.10(6). Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung **56** [Å]: Ge(1)–O(1) 1.857(3), Ge(1)–O(11) 1.779(3), Ge(1)–O(21) 1.778(3), Ge(1)–O(31) 1.776(3), Ge(1)–N(1) 2.127(3) und ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Ge(1)–O(11) 92.90(12), O(1)–Ge(1)–O(21) 96.52(12), O(1)–Ge(1)–O(31) 91.88(12), O(11)–Ge(1)–O(21) 125.12(13), O(11)–Ge(1)–O(31) 119.12(12), O(21)–Ge(1)–O(31) 114.44(12), O(1)–Ge(1)–N(1) 177.36(13), O(11)–Ge(1)–N(1) 85.86(12), O(21)–Ge(1)–N(1) 86.09(13), O(31)–Ge(1)–N(1) 86.70(13).

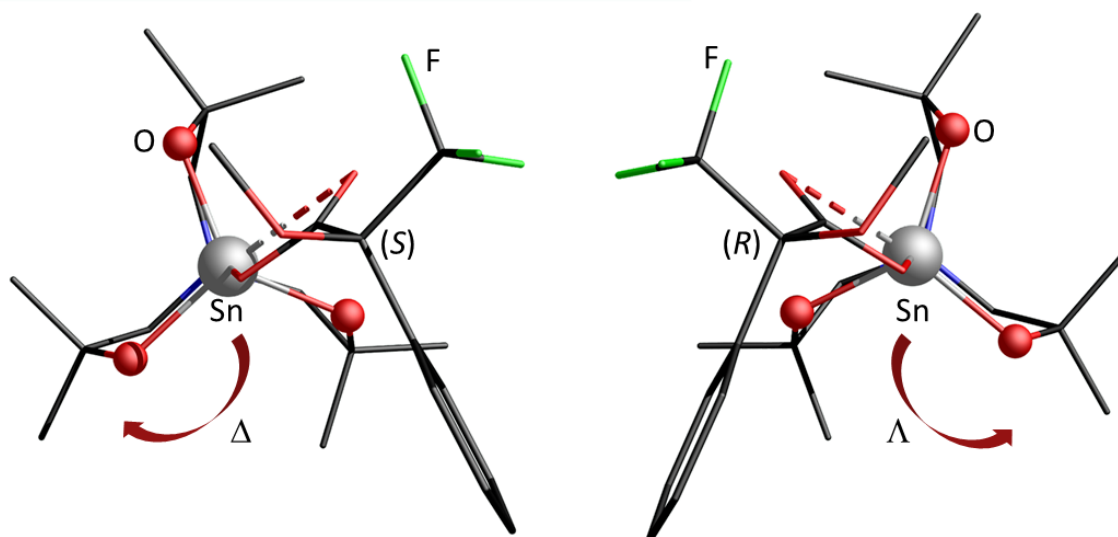


Abbildung 29: Molekülstrukturen im Festkörper der Verbindungen **53** (links) und **54** (rechts) mit Blickrichtung entlang der O–Sn–N-Achse. Die CH-Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

In **55** und **56** betragen die Ge–O_{ax.}-Abstände 1.8565(13) bzw. 1.857(3) Å. Sie sind damit etwas länger als im 1-Alkoxygermatran **45** (1.791(5) Å). Die Sn–O_{Atran}-Abstände in **53** und **54** variieren zwischen 1.959(5) Å (Sn(1)–O(21), **54**) und 1.986(2) Å (Sn(1)–O(21), **53**). Sie liegen damit im üblichen Bereich.^[11,14] Entsprechend sind die Ge–O_{Atran}-Abstände in **55** und **56** kürzer und liegen zwischen 1.7717(13) Å (Ge(1)–O(31), **55**) und 1.779(3) Å (Ge(1)–O(11), **56**). Die N→Sn-Abstände betragen 2.246(2) Å (**53**) und 2.252(6) Å (**54**) und die N→Ge-Abstände liegen bei 2.1171(15) Å (**55**) und 2.127(3) Å (**56**). Die N→M–O_{ax.}-Winkel liegen nahe 180° (Stannatrane: 175.5°, Geratrane: 177.5°), der O(2)–Sn(1)–N(1)-Winkel des bidentaten Carboxylats in den Stannatrane beträgt 129.08°.

Die IR-Spektren der kristallinen Substanz der Geratrane (**55** und **56**) zeigen Carbonyl Valenzschwingungen ($\nu_{C=O}$) bei jeweils 1727 cm⁻¹ (Abbildung 30). Für die Stannatrane **53** und **54** hingegen, werden keine scharfen intensiven Banden beobachtet. Das IR-Spektrum der Verbindung **53** zeigt im Bereich der Carbonyl-Valenzschwingungen vier Banden bei 1724, 1706, 1644 und 1601 cm⁻¹. Für das Stannatran **54** wird eine breite Bande bei 1669 cm⁻¹ beobachtet. Die Stannatrane **53** und **54** weisen wie das Stannatran **50** ($\nu_{C=O} = 1783$ cm⁻¹) eine anisobidentate Koordination des axialen Substituenten auf. Dies kann möglicherweise mit den elektronenziehenden Substituenten -CF₃ und -OMe erklärt werden, wodurch die C=O-Bindung in **53** und **54** gegenüber der in **50** geschwächt wird.

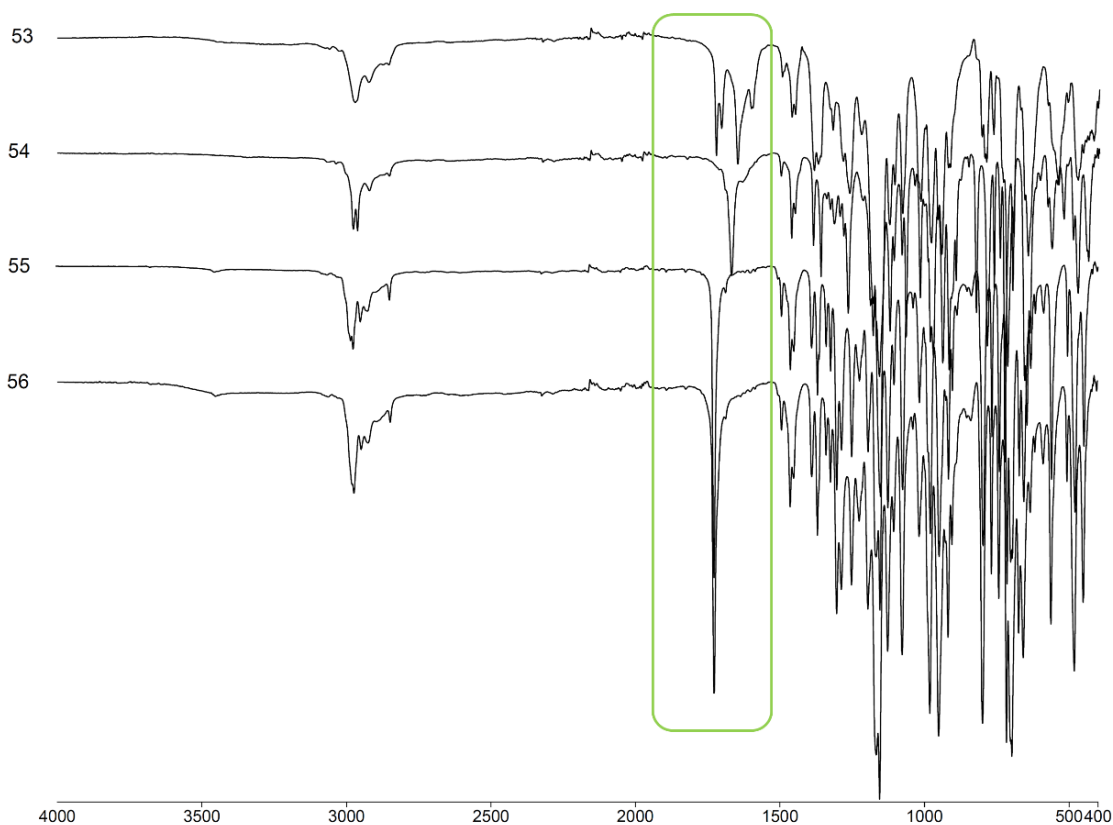


Abbildung 30: IR-Spektren der Stannatrane **53** und **54** sowie der Geratrane **55** und **56**. Der Bereich der Carbonyl-Schwingung ist in grün markiert.

Die Stannatrane **53** und **54** sowie die Geratrane **55** und **56** wurden in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Die NMR-Spektren der Geratrane **55** und **56** wurden in C_6D_6 aufgenommen. In den 1H -NMR-Spektren werden die Signale bei δ 8.07, 7.13 und 7.05 den fünf aromatischen Protonen des Phenylsubstituenten zugeordnet. Für die Methoxy-Protonen wird jeweils ein Singulett bei δ 3.77 gefunden. Die Resonanzen bei δ 2.16 (**55**) beziehungsweise δ 2.13 (**56**) entsprechen den NCH_2 -Protonen. Bei Raumtemperatur wird für diese diastereotopen Protonen ein breites Singulett beobachtet. Die Singulett-Resonanzen bei δ 1.10 (**55**) sowie δ 1.09 (**56**) entsprechen den Protonen der Methylsubstituenten am Atrankäfig. Die $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Geratrane **55** und **56** zeigen jeweils ein Singulett bei δ -71.3, welches den Fluoratomen der CF_3 -Gruppe entspricht.

Die 1H -NMR-Spektren und ^{19}F -NMR-Spektren der Stannatrane **53** und **54** wurden bei Raumtemperatur und $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 aufgenommen. Die Multipletts zwischen δ 7.57 und 7.35 entsprechen den aromatischen Protonen des Phenyl-Substituenten. Bei Raumtemperatur wird das Signal der Methoxy-Protonen bei δ 3.51 gefunden und bei tiefer Temperatur bei δ 3.44. Die Resonanz der diastereotopen CH_2 -Protonen des Atrankäfigs wird bei δ 2.90 mit

$^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachtet ($^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 23.9 \text{ Hz}$). Bei tiefer Temperatur spaltet es zu einem klaren AB-System mit δ 3.19 und 2.56 (53) sowie 3.18 und 2.57 (54) auf ($\Delta\nu = 244 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 23.9 \text{ Hz}$), was in Abbildung 31 mit Pfeilen gekennzeichnet ist. Für die Methylprotonen am Atrankäfig zeigt das ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur Singuletts bei δ 1.26 und bei tiefer Temperatur ein breites Singulett bei δ 1.19.

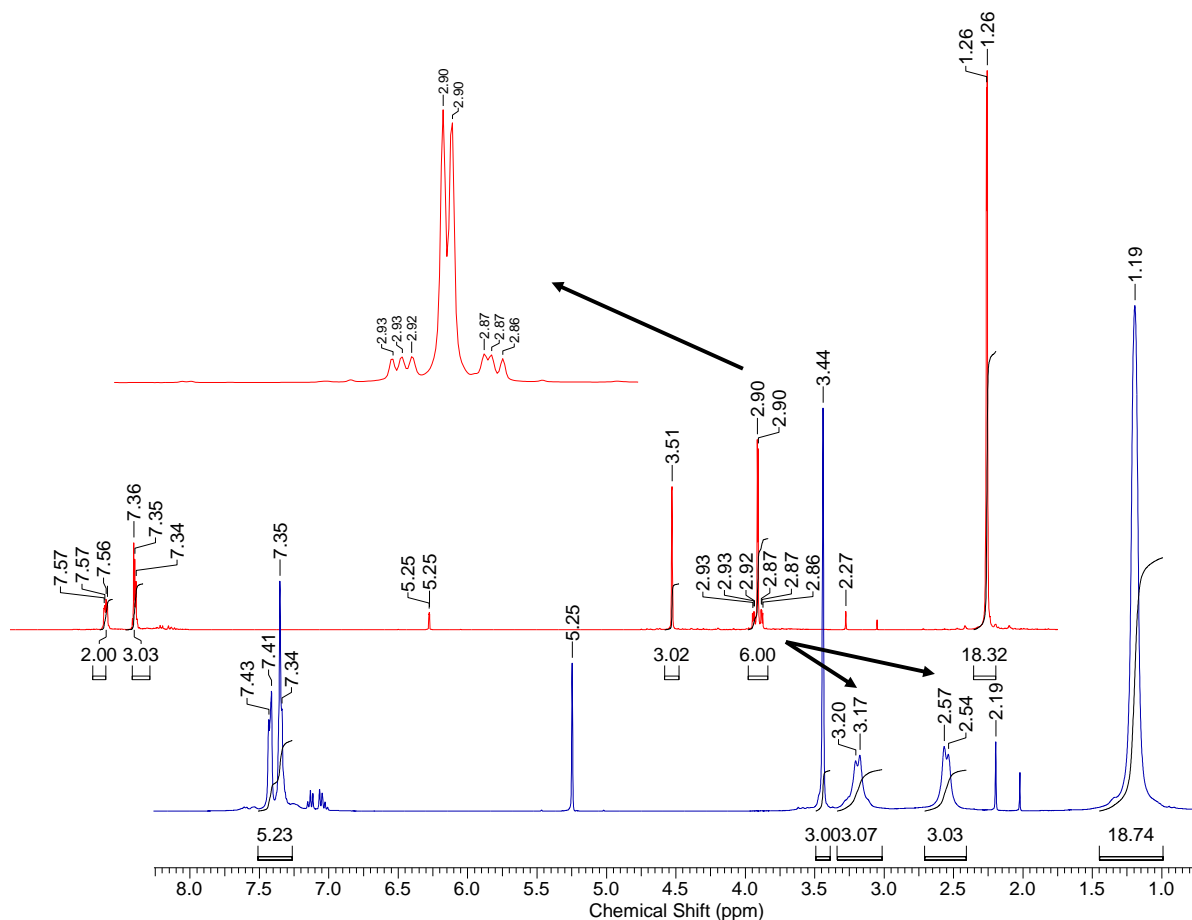


Abbildung 31: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **53** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur (rot) und tiefer Temperatur (-80°C , blau).

Die ^{19}F -NMR-Spektren der Stannatrane **53** und **54** zeigen jeweils ein Singulett bei $\delta -75.7$, welches den Fluoratomen der CF_3 -Gruppe entspricht. Bei -80°C spaltet diese Resonanz zu einem breiten triplettartigen Signal auf bei $\delta -73.5$ (**53**) und $\delta -73.7$ (**54**) mit Halbwertsbreiten von $\nu_{1/2} = 4208$ beziehungsweise 4213 Hz . Daraus ist zu schließen, dass die Rotation der diastereotopen Fluoratome bei -80°C nahe am entsprechenden Koaleszenzpunkt liegt.

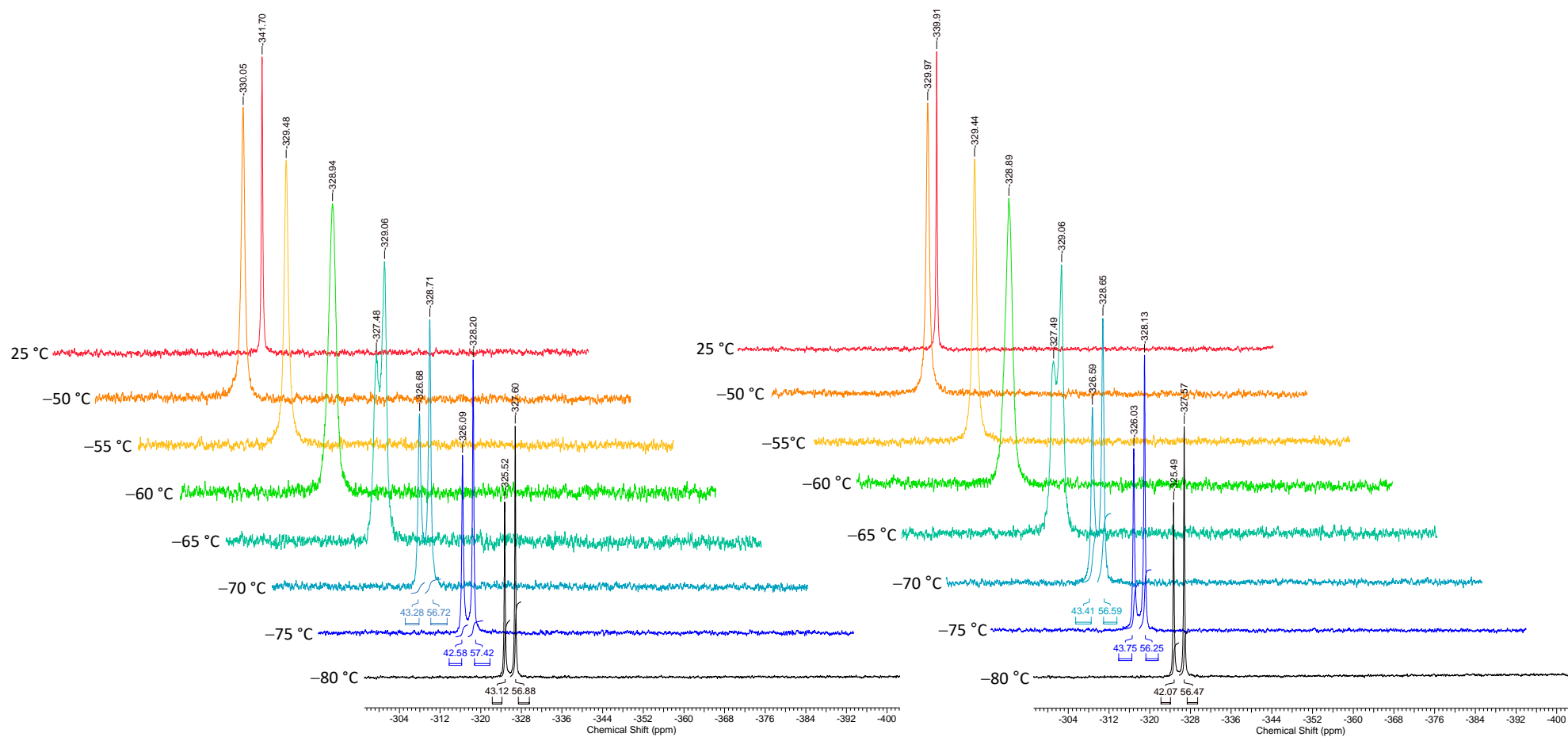


Abbildung 32: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Lösungen der der kristallinen Verbindungen **53** (rechts) und **54** (links) in CD_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen.

Es wurden von **53** und **54** $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 zwischen -55 und -80 °C aufgenommen, um den Ringflipp der Atrankäfige zu untersuchen (Abbildung 32). Bei 25 °C ist ein Singulett bei $\delta -240$ zu sehen. Zwischen -50 °C und -60 °C zeigen die Spektren jeweils ein sich verbreiterndes Singulett (-50 °C: $\delta -330$, $\nu_{1/2} = 109$ bzw. 108 Hz, -55 °C: $\delta -330$, $\nu_{1/2} = 140$ bzw. 132 Hz, -60 °C: $\delta -329$, $\nu_{1/2} = 258$ bzw. 217 Hz). Bei -65 °C ist ein Signal bei $\delta -329$ mit einer Schulter bei $\delta -327$ zu beobachten. Somit liegt die Koaleszenztemperatur zwischen -62 und -64 °C. Zwischen -70 und -80 °C zeigen die $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **53** sowie **54** für jedes der beiden Diastereomere ein Signal (-70 °C: $\delta -327$ (s, 43%) und -329 (s, 57%), -75 °C: $\delta -326$ (s, 44%) und -328 (s, 56%), -80 °C: $\delta -326$ (s, 43%) und -328 (s, 57%). Die $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Isomerie ist unter diesen Bedingungen langsam auf der ^{119}Sn -NMR-Zeitskala. Für beide Verbindungen ist jeweils ein Diastereomer gegenüber dem anderen bevorzugt.

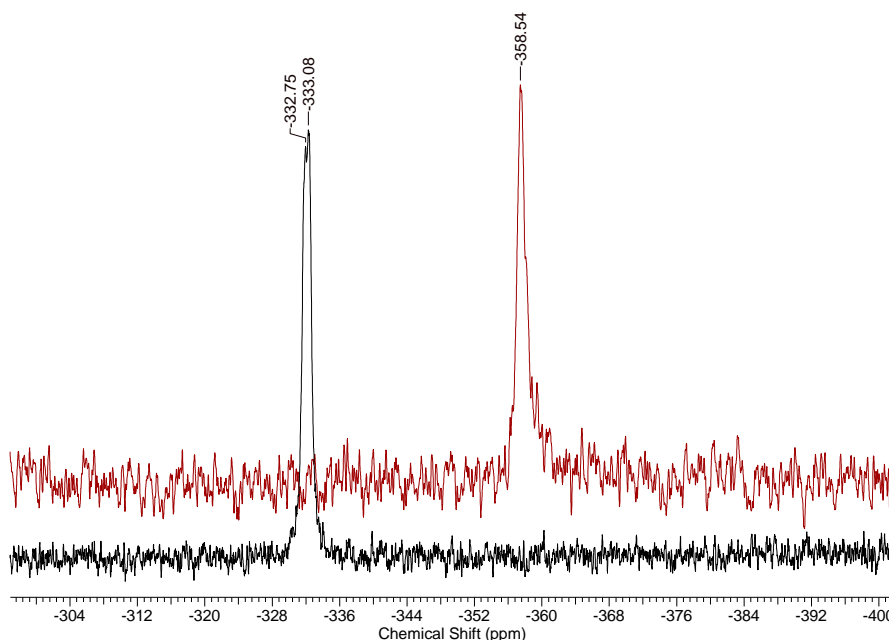


Abbildung 33: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung **53** in Toluol-d_8 bei Raumtemperatur (rot) und tiefer Temperatur (-80 °C, schwarz).

Von den Verbindungen **53** und **54** wurden zudem $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in Toluol-d_8 bei Raumtemperatur und bei -80 °C aufgenommen. Bei Raumtemperatur ist ein Singulett zu beobachten ($\delta -359$ (**53**) und $\delta -356$ (**54**)), wie in den Spektren, die in CD_2Cl_2 aufgenommen wurden. Durch das Spektrum bei -80 °C zeigt sich die Lösungsmittelabhängigkeit der Koaleszenztemperatur, da bei dieser Temperatur die beiden Signale der Diastereomere noch nicht Basislinien-getrennt sind ($\delta -332.8$ und -333.1 , **53**; $\delta -331.9$ und -332.1 , **54**). Exemplarisch sind die Spektren von **53** in Abbildung 33 dargestellt.

Die Stannatrane **53** und **54** sind nicht oder nur zum Teil stabil unter ESI-MS-Bedingungen. In Acetonitril als mobile Phase wurden keine Massencluster gefunden, die der Verbindung oder

entsprechenden Hydrolyseprodukten zugeordnet werden konnten. Die ESI-Massenspektren, aufgenommen mit Methanol als mobile Phase, zeigen jeweils das protonierte 1-Methoxystannatran $m/z = 382.1$ [$L^6SnOMe + H$] $^+$ sowie das entsprechende Natrium-Addukt $m/z = 404.1$ [$L^6SnOMe + Na$] $^+$. Zudem wird für beide Stannatrane ein Peak bei $m/z = 1062.5$ gefunden, der einem trinuklearen Oxocluster [$(L^6Sn)_3O$] $^+$ entspricht. Im Spektrum von **53** wird der Massencuster bei $m/z = 737.3$ einem Distannoxan-Natrium-Addukt [$L^6SnOSnL^6 + Na$] $^+$ zugeordnet. Die Massencuster bei $m/z = 585.3$, 606.3 und 622.2 im ESI-Massenspektrum von **54** entsprechen der protonierten Verbindung [**54** + H] $^+$, dem Natrium-Addukt [**54** + Na] $^+$ und dem Kalium-Addukt [**54** + K] $^+$. Zudem sind im Spektrum von **54** Peaks bei $m/z = 234.2$, 583.3 und 930.5 zu erkennen, welche dem protonierten Aminotrialkanol [$L^6OH_3 + H$] $^+$, einem L^6 -substituierten Stannatran [$L^6SnL^6H_2 + H$] $^+$ und einem L^6H -verbrückten Distannatran [$L^6SnL^6HSnL^6 + H$] $^+$ zugeordnet werden.

Die ESI-Spektren der Germatrane **55** und **56** wurden in Acetonitril als mobile Phase aufgenommen. Sie zeigen Massencuster bei $m/z = 304.1$, 322.1 und 345.1 die dem Germatran-Kation [**M** – OC(O)C(OMe)(CF₃)(C₆H₅)] $^+$ und den entsprechenden Wasser- [**M** – OC(O)C(OMe)(CF₃)(C₆H₅) + H₂O] $^+$ und Acetonitril-Addukten [**M** – OC(O)C(OMe)(CF₃)(C₆H₅) + MeCN] $^+$ zugeordnet werden. Die Massencuster bei $m/z = 560.1$, 576.2 und 601.2 entsprechen dem Natrium- [**M** + Na] $^+$ und dem Kalium-Addukt [**M** + K] $^+$, sowie dem Natrium-Addukt mit Acetonitril [**M** + MeCN + Na] $^+$. Für ein protoniertes Digerinoxan [$L^6GeOGeL^6 + H$] $^+$ wird jeweils ein Massencuster bei $m/z = 623.3$ gefunden. Zusätzlich ist im ESI-Massenspektrum von **56** ein Peak bei $m/z = 363.1$ zu sehen, dieser entspricht einem protonierten 1-Hydroxygermatran [$L^6GeOH + MeCN + H$] $^+$ mit Acetonitril.

6.2.3 $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -ISOMERIE, RINGFLIPP VON ATRANKÄFIGEN

Eine Schlüsselreaktion dieser Arbeit ist die Säure-Base-Reaktion von $Sn(Ot-Bu)_4$ beziehungsweise $Ge(OEt)_4$ mit entsprechenden trisubstituierten Aminoalkoholen unter Bildung von Atranverbindungen. Die Triebkraft der Reaktion ist zum einen der Chelateffekt und zum anderen ist die Reaktion entropisch begünstigt. Die $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Isomerisierung ist, wie vorherige Experimente gezeigt haben, schnell bei Raumtemperatur und langsam bei -80 °C auf der 1H - und ^{119}Sn -NMR-Zeitskala. Wenn davon ausgegangen wird, dass die M–O-Bindungen sich nach Bildung des Metallatrans unter inerten Bedingungen nicht lösen, sind prinzipiell drei Mechanismen für den Ringflipp des Atrankäfigs denkbar: (i) Der Ringflipp kann über einen konzertierten Mechanismus ablaufen, sodass im Übergangszustand nicht zwischen rechts- oder linksdrehend unterschieden werden kann und alle Seitenketten gleichzeitig den Drehsinn

ändern. (ii) Der Ringflipp kann schrittweise erfolgen, sodass bei jedem Übergangszustand nur eine Seitenkette die Drehrichtung ändert. (iii) Wenn die N→Sn-Koordination einen dynamischen Charakter aufweist, kann der Ringflipp konzertiert zu dem Zeitpunkt erfolgen, an dem keine Koordination stattfindet. Für die ersten beiden Varianten wurde der Mechanismus für Carbastannatrane bereits von MÜGGE, JURKSCHAT und TZSCHACH postuliert.^[12] Für Metallatrane des Typs $N(CR^1R^2CR^1R^2O)_3MOR^3$ (mit R^1 und $R^2 = H$ oder Me , $R^3 =$ aliphatisch oder aromatisch, $M = Sn$ oder Ge oder Si) sind die Varianten (i) und (ii) in Abbildung 34 graphisch dargestellt.

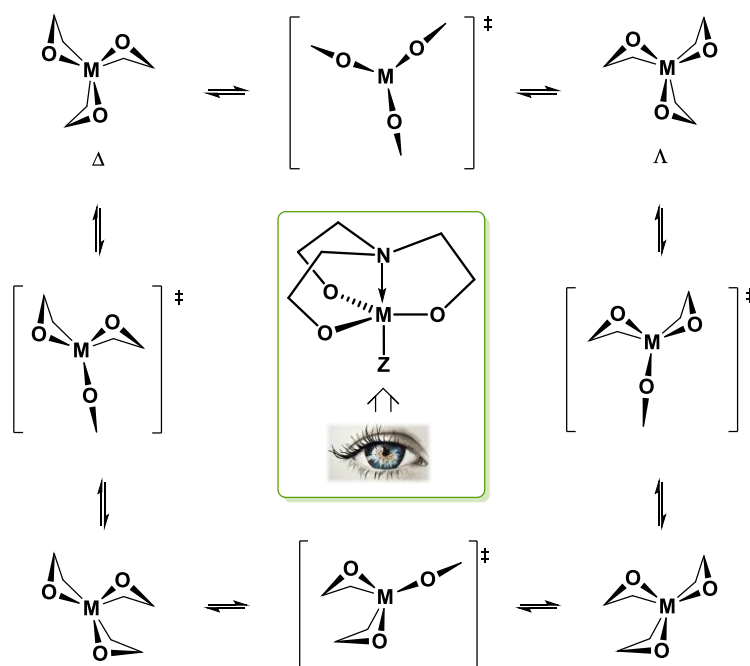


Abbildung 34: Postulierter ein- oder mehrstufiger Mechanismus zum „Ringflipp“ an Atrankäfigen.^[12]

Schaut man sich die Festkörperstrukturen der Stanna- und Germatrane aus dem Arbeitskreis JURKSCHAT an, so liegen in den meisten Fällen das Λ - und das Δ -Isomer zusammen oder nur eines der beiden in der Elementarzelle vor.^[11,14,15,10] Selten können Λ oder Δ nicht eindeutig bestimmt werden. Ein Beispiel dafür ist das 1-Bromidogermatran **46**. In der Festkörperstruktur sind die Aminoalkohol-Seitenketten $NCMe_2CH_2O$ und NCH_2CH_2O Λ -drehend und die Seitenkette NCH_2CMe_2O ist Δ -drehend angeordnet (Abbildung 35, die Drehrichtung ist in grün angedeutet). Diese Molekülstruktur wird als Intermediat der $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Isomerisierung der Variante (ii) angesehen, was für einen stufenweisen Ringflipp-Mechanismus spricht.

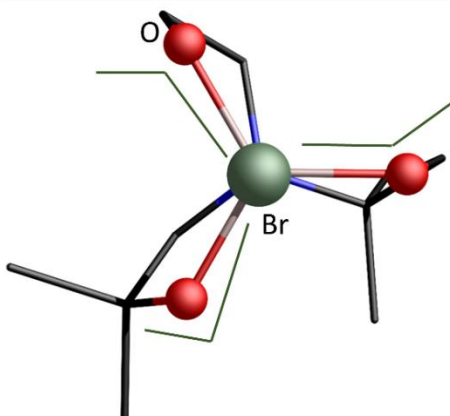


Abbildung 35: Molekülstruktur des Germatrans **46**. Die Blickrichtung geht entlang der Br–Ge–N-Achse. Die Aminoalkohol-Seitenketten $\text{NCMe}_2\text{CH}_2\text{O}$ und $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ sind Λ -drehend und die Seitenkette $\text{NCH}_2\text{CMe}_2\text{O}$ ist Δ -drehend angeordnet. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Bei DFT-Rechnungen^[28] (B3LYP,^[29–31] def2-TZVP^[32,33]) bezüglich eines dynamischen Charakters der $\text{N} \rightarrow \text{M}$ -Koordination, $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$, im Bromidostannatran **LII** und -germatran **35**, wurden bislang keine lokalen Minima für Spezies gefunden, in denen keine $\text{N} \rightarrow \text{M}$ -Koordination vorliegt. Weiterhin wurden entsprechende Molekülstrukturen berechnet, in denen der $\text{M} \rightarrow \text{N}$ -Abstand sukzessive verlängert und fixiert wurde (Für Sn zwischen 2.5 bis 4.0 Å; für Ge zwischen 2.1 und 3.4 Å). Insgesamt ist bei jeder Verlängerung des $\text{M} \rightarrow \text{N}$ -Abstandes eine höhere energetische Lage im Vergleich zu den entsprechend kürzeren Abständen zu beobachten. Dies unterstützt die These, dass eine nicht $\text{N} \rightarrow \text{M}$ -koordinierende Spezies kein lokales Minimum darstellt. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, dass die $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Isomerisierung über die in (iii) vorgeschlagene Variante zeitgleich abläuft.

Wie in Abbildung 32 zu sehen ist, liegt die Koaleszenztemperatur T_c für die Epimerisierung der Stannatrane **53** und **54** gemäß den $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (in CD_2Cl_2) zwischen -60 und -65 °C. Sie ist eine von der Messfrequenz abhängige Größe. Je höher die Messfrequenz des Spektrometers ist, desto höher ist die Koaleszenztemperatur. Laut FRIEBOLIN^[34] liegt T_c bei doppelter Messfrequenz 10 °C höher. Mittels Gleichung 3 lässt sich die Geschwindigkeitskonstante k_c berechnen.^[34]

$$k_c = \frac{\pi \cdot \Delta\nu}{\sqrt{2}} = 2.22 \cdot \Delta\nu \quad (3)$$

$\Delta\nu$ entspricht dem Abstand der Signale in Hz bei der Temperatur, bei der die Resonanzen am Weitesten aufgespalten sind (in diesem Fall -80 °C).

Bei einer Messfrequenz von 149.26 MHz beträgt $\Delta\nu$ 310 Hz. Aus den bekannten Größen wird über die EYRING-Gleichung^[34,35] (Gleichung 4) die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger für den Isomerisierungsprozess berechnet.

$$k_c = x \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT}} \quad (4)$$

Dabei ist x ein Transmissionsfaktor, der gleich 1 gesetzt werden kann^[34], k_B steht für die BOLTZMANN-Konstante und h für das PLANCK'sche Wirkungsquantum. R ist die allgemeine Gaskonstante. Umgestellt ergibt sich daraus Gleichung 4a:

$$\Delta G_c^\ddagger = 19.14 \cdot T_c \cdot \left(10.32 + \log \frac{T_c}{k_c} \right) \text{ J/mol} \quad (4a)$$

Da die Koaleszenztemperatur aus den Spektren nicht exakt hervorgeht, wurde sie für -62°C (211 K), -63°C (210 K) und -64°C (209 K) berechnet. Es werden ΔG_c^\ddagger -Werte zwischen 39 und 40 kJ/mol erhalten ($\Delta G_{209}^\ddagger = 39.21$ kJ/mol, $\Delta G_{210}^\ddagger = 39.44$ kJ/mol und $\Delta G_{211}^\ddagger = 39.60$ kJ/mol). Dies ist vergleichbar mit dem Wert, der für Carbastannatrane mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt wurde (~ 37 kJ/mol).^[12] Zudem wird berichtet, dass der axiale Substituent keinen Einfluss auf den Wert der freien Enthalpie hat.

Das $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Gleichgewicht der Atrankäfige in den Verbindungen **53** und **54** ist jeweils auf die Seite des einen Diastereomers verschoben, was durch Integration der Signale bei -80°C (43% und 57%, im Rahmen der Integrationsgenauigkeit) deutlich wird. Da für **53** das Δ -Diastereomer und für **54** das Λ -Diastereomer als Molekülstruktur im Festkörper gefunden wurde, wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei jeweils um das energetisch günstigere Diastereomer (57%) handelt. Dies wurde bislang in Lösung noch nicht nachgewiesen. Eine Möglichkeit dazu wäre ein NOESY-NMR-Experiment bei tiefer Temperatur.

Die Gleichgewichtskonstante K für den Isomerisierungsprozess berechnet sich nach Gleichung 5. $[I]$ und $[II]$ stehen dabei jeweils für eines der beiden Diastereomere.

$$K = \frac{[I]}{[II]} \quad (5)$$

Mit Gleichung 6 erhält man damit den Unterschied der zwischen den beiden Isomeren.

$$\Delta G_c^\ddagger = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (6)$$

ΔG_c^\ddagger beträgt für die beiden Diastereomere von **53** beziehungsweise **54** jeweils 0.72 bzw. -0.72 kJ/mol, abhängig davon, für welche Richtung das Gleichgewicht $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ betrachtet wird.

Um einen Vergleich zu den experimentellen Daten herzustellen, wurden die Energieunterschiede der Λ - und Δ -Isomere mittels DFT-Rechnungen mit Gaussian09^[28] berechnet. Dazu wurde von der Molekülstruktur der Verbindung **53** (Λ -Isomer) ausgegangen und mit GaussView^[36] das entsprechende Δ -Isomer generiert. Zur Berechnung der Molekülstrukturen wurde das Hybridfunktional B3LYP,^[29–31] das reine Funktional BP86^[37] und das Funktional wB97XD,^[38] welches dispersive Wechselwirkungen berücksichtigt, verwendet. Als Basissatz wurde def2-TZVP^[32,33] eingesetzt, der relativistische Effekte der kernnahen Elektronen des Zinnatoms berücksichtigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der geometrieoptimierten Strukturen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Sn–O_{Atran}-Abstände besonders gut mit wB97xD beschrieben werden. Mit BP86 ist der *trans*-Winkel O(1)–Sn(1)–N(1) (168°) kleiner als in der Molekülstruktur im Festkörper und den übrigen berechneten Strukturen.

Tabelle 1: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstruktur **53** im Vergleich zu den berechneten Λ - und Δ -Isomeren.

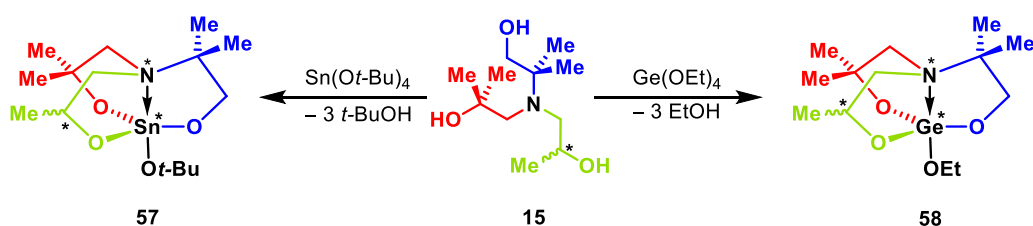
	Molekülstruktur	Δ / B3LYP	Δ / BP86	Δ /wB97xD	Λ / B3LYP	Λ / BP86	Λ /wB97xD	
	Sn(1)–O(1)	2.0699(18)	2.0511	2.1240	2.0454	2.0479	2.1175	2.0396
	Sn(1)–O(2)	2.691(2)	2.8351	2.5620	2.6459	2.8643	2.5903	2.6779
	Sn(1)–O(11)	1.9687(19)	1.9925	2.0229	1.9751	1.9922	2.0214	1.9736
	Sn(1)–O(21)	1.986(2)	1.9917	2.0228	1.9721	1.9899	2.0197	1.9691
	Sn(1)–O(31)	1.970(2)	1.9884	2.0193	1.9714	1.9904	2.0232	1.9734
	Sn(1)–N(1)	2.246(2)	2.3607	2.3822	2.3469	2.3612	2.3824	2.3451
	O(1)–Sn(1)–N(1)	175.52(8)	173.47	168.17	173.00	173.36	168.14	172.90

Die Frequenzanalyse hat die berechneten Strukturen als lokale Minima bestätigt. Die freien nullpunktskorrigierten Enthalpien wurden der Frequenzrechnung entnommen. Für die Rechnungen mit B3LYP wurde eine Differenz der beiden Isomere von 1.08 kJ/mol zugunsten des kristallisierten Δ -Isomers erhalten. Für wB97xD beträgt der Unterschied 0.31 kJ/mol. Die Rechnung mit BP86 ergibt einen Unterschied von –1.79 kJ/mol, somit scheint nach dieser Methode das Λ -Isomer energetisch geringfügig begünstigt, allerdings beschreibt diese Methode die Bindungsabstände und -winkel, verglichen mit der Molekülstruktur im Festkörper nicht so gut. Die Größenordnung der berechneten freien Enthalpien mit B3LYP und wB97xD stimmt mit dem experimentellen Befund von 0.72 kJ/mol gut überein.

Eine Möglichkeit, um detaillierte Aussagen über den Ringflipp-Mechanismus treffen zu können, wären mechanistische DFT-Rechnungen. Des Weiteren könnte der Einsatz von geeigneten NMR-Shift-Reagenzien zur Aufklärung des Mechanismus beitragen.^[39]

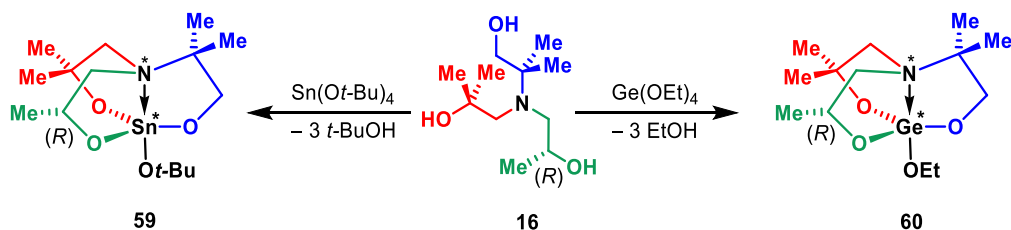
6.2.4 EIN ZUSÄTZLICHES STEREOGENES ZENTRUM AN EINEM KOHLENSTOFFATOM DES ATRANKÄFIGS

In diesem Kapitel werden Stanna- und Germatrane vorgestellt, die neben stereogenen Zentren am Stickstoffatom jeweils ein weiteres stereogenes Zentrum am Kohlenstoffatom einer Aminoalkohol-Seitenkette aufweisen. Durch die Umsetzung des racemischen Aminoalkohols **15** ($L^{22'1}H_3$) mit Zinn(IV)*tert*-butoxid beziehungsweise Germanium(IV)ethoxid werden die racemischen Stanna- und Germatrane **57** und **58** erhalten (Schema 7). Dabei bezieht sich racemisch auf das mit * gekennzeichnete stereogene Zentrum am Kohlenstoffatom.



Schema 7: Darstellung des racemischen Stannatrans **57** und des racemischen Germatrans **58**.

Die analoge Reaktion wurde ebenfalls mit dem chiralen Aminoalkohol **16**, $L^{22'1*}H_3$, durchgeführt und entsprechend wurden die chiralen Metallatranen **59** und **60** erhalten (Schema 8).



Schema 8: Darstellung des chiralen Stannatrans **59** und des chiralen Germatrans **60**.

Die Verbindungen **57–60** werden als zähflüssige Öle erhalten, die nach einiger Zeit auskristallisieren. Sie zeigen gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Dichlormethan und Tetrahydrofuran. Besonders die Stannatranen sind hydrolyseempfindlich. Einkristalle der Verbindungen **57** und **58**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus konzentrierter Toluollösung erhalten. Die Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 36 und 39 dargestellt. Ausgewählte intramolekulare Abstände und -winkel sind in den Abbildungsunterschriften aufgeführt.

In dem vermessenen Kristall ist die Verbindung **57** triklin in der Raumgruppe *P1* kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In beiden Molekülen ist das Zinnatom verzerrt trigonal bipyramidal ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 55$ und 56°)^[19] umgeben. Die *intramolekularen trans*-Winkel betragen $173.53(19)^\circ$ (O(4)–Sn(1)–N(1)) und $172.19(18)^\circ$ (O(8)–Sn(2)–N(2)).

Im Gegensatz zu Stannatran **44** ist das Stannatran **57** monomer im Festkörper. Dies wird mit dem sterischen Anspruch des Methylsubstituenten an der grün markierten Aminoalkoholat-Seitenkette (Schema 8) erklärt. Die Sn–O_{Atran}-Abstände liegen zwischen $1.964(5)$ Å (Sn(2)–O(5)) und $1.988(6)$ Å (Sn(2)–O(7)). Sie sind vergleichbar mit denen des dimeren Stannatrans **44** (zwischen $1.9669(17)$ und $2.0021(18)$ Å).^[10] Die N→Sn-Abstände betragen in **57** $2.288(5)$ Å (Sn(1)–N(1)) und $2.282(5)$ Å (Sn(2)–N(2)). Sie sind wenig länger als in bekannten 1-Alkoxido-substituierten Stannatranen (zwischen $2.248(2)$ Å, **L**⁶SnOC₈H₄NO₂, und $2.258(3)$ Å, **L**⁶SnOC₈H₄*t*-Bu)^[14] und kürzer als in dem Dimer von **44** ($2.302(2)$ Å und $2.335(2)$ Å).^[10]

Die beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit unterscheiden sich nur wenig. In beiden ist der Atrankäfig Λ konfiguriert und das Stickstoffatom (*R*). Das Kohlenstoffatom weist eine (*S*)-Konfiguration auf. Wie bei dem Germatran **45** ist bei einer (*R*)-Konfiguration des Stickstoffatoms im Falle des Stannatrans **57** das Metallzentrum λ konfiguriert, was sich aus der Priorität der Seitenketten ergibt (vgl. Schema 2). In der Elementarzelle liegen zudem die entsprechenden Enantiomere (C(*R*), N(*S*), M(δ), Δ) vor. Da die Stereoinformation des Metallzentrums durch die Stereoinformation am Stickstoffatom bedingt wird, können in **57** drei Stereoinformationen unterschieden werden. Nach $2^n = Z$ ergeben sich mit $n = 3$ acht mögliche Isomere (*Z*). Dies ist in Abbildung 37 schematisch dargestellt. Insgesamt sind vier Enantiomerenpaare möglich, also Isomere, die sich in allen stereogenen Zentren oder Stereoinformationen unterscheiden. Jedes Enantiomer kann über einen Ringflip des Atrankäfigs in ein entsprechendes Epimer überführt werden (waagerechte Beziehungen in Abbildung 37). Epimere sind laut Definition^[1] Diastereomere, welche sich nur in einem stereogenen Zentrum oder einer Stereoinformation voneinander unterscheiden. Bei den senkrechten Beziehungen der Isomere in Abbildung 37 handelt es sich ebenfalls um Epimere, die sich allerdings nicht über einen Ringflip ineinander überführen lassen.

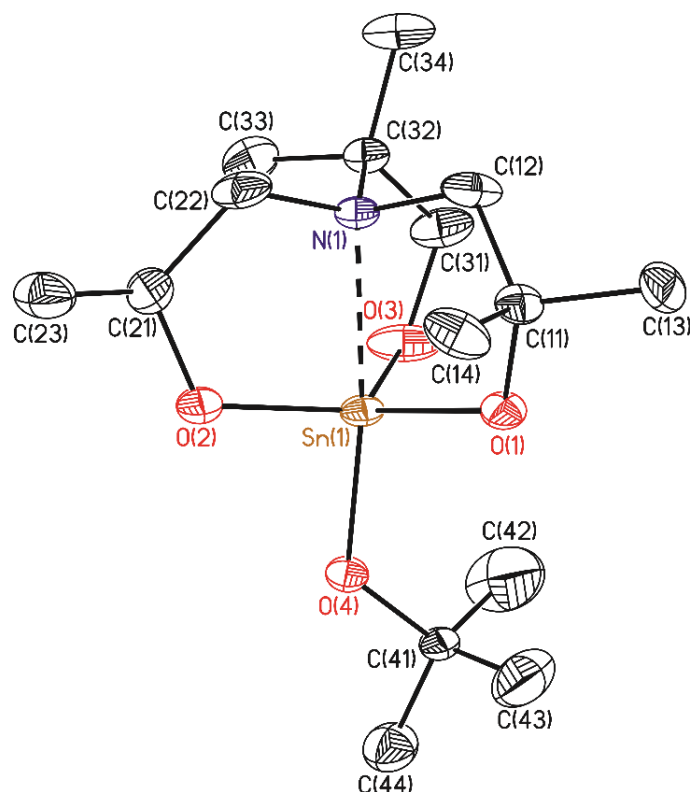


Abbildung 36: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **57**. Wegen der starken strukturellen Ähnlichkeit ist nur eines der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Sn(1)–O(1) 1.974(5), Sn(1)–O(2) 1.976(5), Sn(1)–O(3) 1.982(6), Sn(1)–O(4) 1.970(5), Sn(1)–N(1) 2.288(5), Sn(2)–O(5) 1.964(5), Sn(2)–O(6) 1.968(5), Sn(2)–O(7) 1.988(6), Sn(2)–O(8) 1.963(4), Sn(2)–N(2) 2.282(5) und ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Sn(1)–O(2) 116.5(2), O(1)–Sn(1)–O(3) 110.4(3), O(1)–Sn(1)–O(4) 104.0(2), O(2)–Sn(1)–O(3) 125.8(3), O(2)–Sn(1)–O(4) 93.7(2), O(3)–Sn(1)–O(4) 100.0(2), O(1)–Sn(1)–N(1) 81.39(19), O(2)–Sn(1)–N(1) 80.6(2), O(3)–Sn(1)–N(1) 81.1(2), O(4)–Sn(1)–N(1) 173.53(19), O(5)–Sn(2)–O(6) 115.7(2), O(5)–Sn(2)–O(7) 110.6(3), O(5)–Sn(2)–O(8) 104.80(19), O(6)–Sn(2)–O(7) 126.8(3), O(6)–Sn(2)–O(8) 92.72(19), O(7)–Sn(2)–O(8) 99.5(2), O(5)–Sn(2)–N(2) 82.20(19), O(6)–Sn(2)–N(2) 80.97(19), O(7)–Sn(2)–N(2) 80.8(2), O(8)–Sn(2)–N(2) 172.19(18).

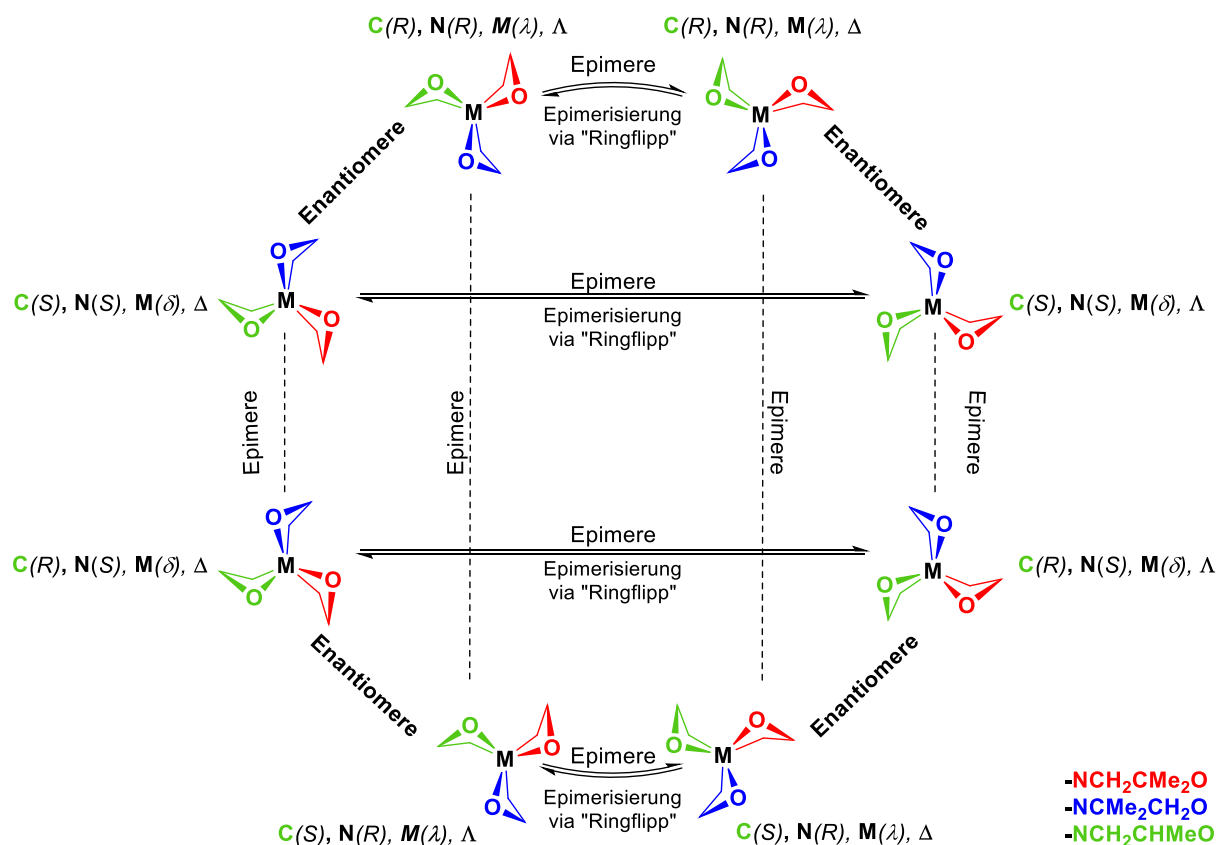


Abbildung 37: Mögliche Isomere der Verbindungen **57** und **58**, der axiale Substituent und die Methylgruppen am Atrankäfig sind zur besseren Übersicht weggelassen. Spiegelebenen zwischen den Enantiomeren befinden sich horizontal oder vertikal.

In dem kristallinen Material von Germatran **58** konnten optisch zwei Arten von Einkristallen unterschieden werden: Nadeln (**A**) und Plättchen (**B**) (Abbildung 38). Die Einkristallröntgenstrukturanalyse beider Kristalltypen führte zu vergleichbaren Molekülstrukturen. Eine Struktur ist in Abbildung 39 dargestellt und ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von beiden vermessenen Kristallen sind in der Abbildungsunterschrift aufgeführt.



Abbildung 38: Einkristalle in Form von Nadeln (links, **A**) und Plättchen (rechts, **B**) der Verbindung **58**.

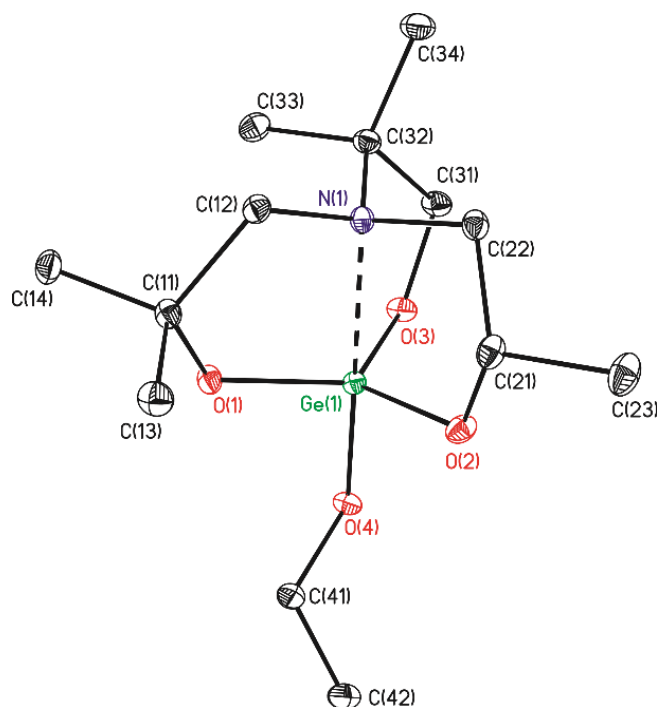


Abbildung 39: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **58** (Kristall **A**). Wegen der starken strukturellen Ähnlichkeit ist nur eines der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen von (Kristall **A**) [Å]: Ge(1)–O(1) 1.775(3), Ge(1)–O(2) 1.792(4), Ge(1)–O(3) 1.798(3), Ge(1)–O(4) 1.788(3), Ge(1)–N(1) 2.146(4), Ge(2)–O(5) 1.778(3), Ge(2)–O(6) 1.776(4), Ge(2)–O(7) 1.791(3), Ge(2)–O(8) 1.773(3), Ge(2)–N(2) 2.176(4) Ausgewählte Bindungswinkel von (Kristall **A**) [°]: O(1)–Ge(1)–O(2) 117.86(16), O(1)–Ge(1)–O(3) 114.67(17), O(1)–Ge(1)–O(4) 99.47(15), O(2)–Ge(1)–O(3) 125.15(16), O(2)–Ge(1)–O(4) 90.80(16), O(3)–Ge(1)–O(4) 95.36(15), O(1)–Ge(1)–N(1) 86.49(15), O(2)–Ge(1)–N(1) 84.43(15), O(3)–Ge(1)–N(1) 84.03(14), O(4)–Ge(1)–N(1) 173.65(16), O(5)–Ge(2)–O(6) 118.38(17), O(5)–Ge(2)–O(7) 114.02(17), O(5)–Ge(2)–O(8) 98.03(15), O(6)–Ge(2)–O(7) 125.09(15), O(6)–Ge(2)–O(8) 92.22(15), O(7)–Ge(2)–O(8) 95.85(15), O(5)–Ge(2)–N(2) 86.15(15), O(6)–Ge(2)–N(2) 83.72(15), O(7)–Ge(2)–N(2) 84.48(14), O(8)–Ge(2)–N(2) 175.22(15). Ausgewählte Bindungslängen von (Kristall **B**) [Å]: Ge(1)–O(1) 1.7856(15), Ge(1)–O(2) 1.7928(15), Ge(1)–O(3) 1.7879(16), Ge(1)–O(4) 1.7849(15), Ge(1)–N(1) 2.1639(19). Ausgewählte Bindungswinkel von (Kristall **B**) [°]: O(1)–Ge(1)–O(2) 118.43(8), O(1)–Ge(1)–O(3) 122.09(7), O(1)–Ge(1)–O(4) 96.95(7), O(2)–Ge(1)–O(3) 116.60(7), O(2)–Ge(1)–O(4) 97.83(7), O(3)–Ge(1)–O(4) 92.20(7), O(1)–Ge(1)–N(1) 83.48(7), O(2)–Ge(1)–N(1) 85.03(7), O(3)–Ge(1)–N(1) 84.59(7), O(4)–Ge(1)–N(1) 176.44(7).

In einem Kristall (**A**) kristallisiert **58** triklin in der Raumgruppe $P1$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit und im anderen (**B**) kristallisiert **58** monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In beiden Strukturen ist das Germaniumatom

verzerrt trigonal bipyramidal umgeben ($\Delta\Sigma(\vartheta)^{[19]} = 72$ und 71° (**58A**) sowie 70° (**58B**)). Die *trans*-Winkel betragen $173.65(16)^\circ$ und $175.22(15)^\circ$ (**58A**, O(4)–Ge(1)–N(1) und O(8)–Ge(2)–N(2)) beziehungsweise $176.44(7)^\circ$ (**58B**, O(4)–Ge(1)–N(1)). In beiden Kristallen liegen die Atrankäfige in Λ - und Δ -Konfiguration im Verhältnis 1:1 vor.

Die Ge–O_{Atran}-Abstände variieren in beiden Strukturen **58A** und **58B** der Verbindung **58** zwischen $1.775(3)$ Å (**58A**, Ge(1)–O(1)) und $1.798(3)$ Å (**58A**, Ge(1)–O(3)) und sind vergleichbar mit denen in Germatran **45**.^[10] Die axialen Ge–O-Abstände betragen $1.788(3)$ Å und $1.773(3)$ Å (**58A**, Ge(1)–O(4), Ge(2)–O(8)) und $1.7849(15)$ Å (**58B**, Ge(1)–O(4)). Die interatomaren N→Ge-Abstände liegen bei $2.146(4)$ Å (**58A**, Ge(1)–N(1)) und $2.176(4)$ Å (**58A**, Ge(2)–N(2)) sowie $2.1639(19)$ Å (**58B**, Ge(1)–N(1)). Sie sind etwas länger als im Germatran **45** ($2.138(6)$ Å).

Bei Betrachtung der vorliegenden stereogenen Informationen in den Molekülstrukturen von **58** (der Kristalle **A** und **B**) fällt auf, dass in **58A** das gleiche Enantiomerenpaar wie im Stannatran **57** kristallisiert ist (C(*R*), N(*S*), M(δ), Δ ; C(*S*), N(*R*), M(λ), Λ , vgl. Abbildung 37). In Kristall **58B** kann die Konfiguration des Atrankäfigs nicht eindeutig bestimmt werden, da in dieser Struktur eine Seitenkette einen anderen Drehsinn als die beiden anderen aufweist, wie es beispielsweise auch für das 1-Bromidogermatran **46** beobachtet wurde. In der Elementarzelle von **58B** liegt wiederum ein Enantiomerenpaar vor. In einem Enantiomer ist die Seitenkette CH₂CMe₂O rechtsdrehend und die Seitenketten CMe₂CH₂O und CH₂CHMeO sind linksdrehend. In diesem Enantiomer sind sowohl das Kohlenstoffatom als auch das Stickstoffatom (*S*)-konfiguriert und das Metallzentrum weist entsprechend eine δ -Konfiguration auf, das zweite Enantiomer ist spiegelbildlich. Die Seitenkette CH₂CMe₂O ist linksdrehend und die Seitenketten CMe₂CH₂O und CH₂CHMeO sind rechtsdrehend und die weiteren Konfigurationen sind C(*R*), N(*R*), M(λ).

In der Molekülstruktur **58A** sind die beiden stereogenen Zentren am Stickstoff- und am Kohlenstoffatom gegensätzlich ((*R*), (*S*); (*S*), (*R*)) und in der Struktur **58B** sind beide gleich ((*R*), (*R*); (*S*), (*S*)). Somit ist das Enantiomerenpaar in **58A** bezüglich dieser beiden stereogenen Zentren diastereomer zu dem Enantiomerenpaar in **58B**. Wenn der Atrankäfig in **58B** eindeutig Λ - oder Δ -konfiguriert wäre, wären beide Molekülstrukturen **A**, **B** Diastereomere (vgl. Abbildung 37). In den Molekülstrukturen der Verbindungen **57** und **58** liegen nur Enantiomerenpaare vor und keine Co-Kristallisate von Diastereomeren.

Das chirale Stannatran **59** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle, in der asymmetrischen Einheit befinden sich vier Moleküle. In zweien davon weist das Stickstoffatom eine (*S*) und das Kohlenstoffatom eine

(*R*)-Konfiguration auf (Sn(1), Sn(2)) und in den anderen beiden (Sn(3), Sn(4)) sind sowohl das Stickstoffatom als auch das entsprechende Kohlenstoffatom (*R*) konfiguriert. Bezüglich dieser stereogenen Zentren liegen die diastereomeren Moleküle als Co-Kristallisate im gemessenen Kristall vor. Die Atrankäfige für die Moleküle um Sn(3) und Sn(4) weisen eine Δ -Konfiguration auf. Für die Moleküle um Sn(1) und Sn(2) kann der Drehsinn nicht eindeutig bestimmt werden. So sind die NCM₂CH₂O- und NCH₂C(*R*)HMeO-Seitenketten linksdrehend und die NCH₂CMe₂O-Seitenkette rechtsdrehend. In Abbildung 40 ist die Molekülstruktur um Sn(1) dargestellt und für alle Stannatrane der asymmetrischen Einheit sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Abbildungsunterschrift aufgeführt.

Analog zu **57** sind in **59** die Zinnatome stark verzerrt trigonal bipyramidal umgeben ($\Delta\Sigma(\vartheta)^{[19]} = 56$ und 57°), die O–Sn–N-*trans*-Winkel variieren zwischen 170.3° und 176.1° (O(121)–Sn(3)–N(3) und O(41)–Sn(1)–N(1)). Die N→Sn-Abstände liegen zwischen $2.264(7)$ Å (Sn(2)–N(2)) und $2.296(7)$ Å (Sn(3)–N(3)). Die Sn–O_{Atran}-Abstände in **59** sind gleich zu denen in **57** (zwischen $1.964(5)$ – $1.988(6)$ Å), sie variieren zwischen $1.971(6)$ Å (Sn(1)–O(21)) und $2.000(5)$ Å (Sn(3)–O(111)). Die Sn–O_{t-Bu}-Abstände sind etwas kürzer und liegen zwischen $1.959(5)$ Å (Sn(1)–O(41)) und $1.971(5)$ Å (Sn(2)–O(81)).

Das chirale Germatran **60** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Molekülstruktur liegt eine Fehlordnung der Seitenketten NCH₂CMe₂O und NCH₂C(*R*)HMeO im Verhältnis 65:35 vor. In dem Isomer, das zu 65% vorliegt, ist das Stickstoffatom (*R*) konfiguriert und in dem weniger populierten Isomer (35%) weist das Stickstoffatom eine (*S*)-Konfiguration auf. Die fehlgeordnete Struktur ist in Abbildung 41 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Abbildungsunterschrift aufgeführt.

Wie in Verbindung **58** ist das Germaniumatom verzerrt trigonal bipyramidal umgeben ($\Delta\Sigma(\vartheta) = 70^\circ$)^[19] Die Ge–O_{Atran}-Abstände in **60** variieren zwischen $1.7860(16)$ Å (Ge(1)–O(11)) und $1.792(2)$ Å (Ge(1)–O(31)) und der N→Ge-Abstand beträgt $2.1658(19)$ Å.

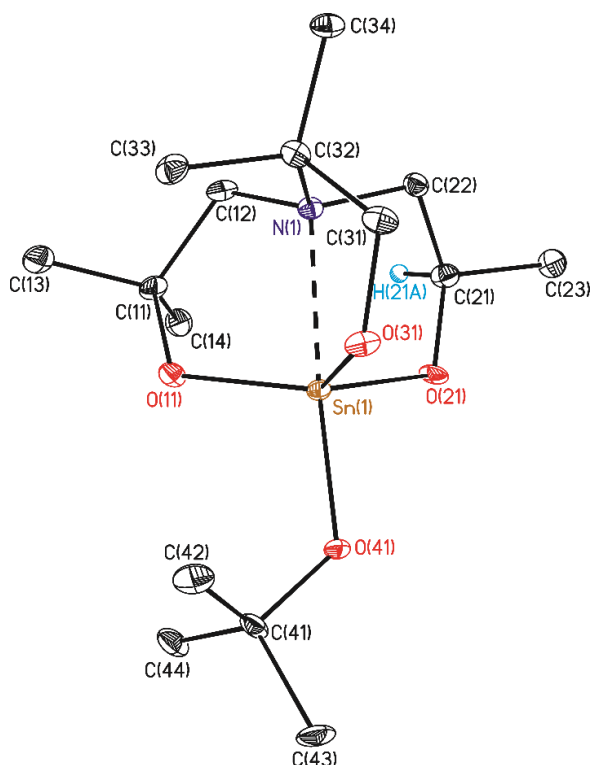


Abbildung 40: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **59**. Wegen der starken strukturellen Ähnlichkeit ist nur eines der vier Moleküle in der asymmetrischen Einheit abgebildet. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Molekülstruktur: Sn(1)–O(11) 1.978(6), Sn(1)–O(21) 1.971(6), Sn(1)–O(31) 1.998(6), Sn(1)–O(41) 1.959(5), Sn(1)–N(1) 2.266(6), Sn(2)–O(51) 1.991(6), Sn(2)–O(61) 1.972(6), Sn(2)–O(71) 1.994(6), Sn(2)–O(81) 1.971(5), Sn(2)–N(2) 2.264(7), Sn(3)–O(91) 1.975(6), Sn(3)–O(101) 1.987(6), Sn(3)–O(111) 2.000(5), Sn(3)–O(121) 1.960(6), Sn(3)–N(3) 2.296(7), Sn(4)–O(131) 1.982(6), Sn(4)–O(141) 1.982(6), Sn(4)–O(151) 1.991(6), Sn(4)–O(161) 1.968(5), Sn(4)–N(4) 2.278(6). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(11)–Sn(1)–O(21) 117.1(3), O(11)–Sn(1)–O(31) 122.1(3), O(11)–Sn(1)–O(41) 103.7(2), O(21)–Sn(1)–O(31) 113.7(3), O(21)–Sn(1)–O(41) 94.6(2), O(31)–Sn(1)–O(41) 98.1(2), O(11)–Sn(1)–N(1) 79.8(2), O(21)–Sn(1)–N(1) 82.1(2), O(31)–Sn(1)–N(1) 81.4(2), O(41)–Sn(1)–N(1) 176.1(3), O(51)–Sn(2)–O(61) 115.8(3), O(51)–Sn(2)–O(71) 122.7(3), O(51)–Sn(2)–O(81) 103.7(2), O(61)–Sn(2)–O(71) 114.1(3), O(61)–Sn(2)–O(81) 95.3(3), O(71)–Sn(2)–O(81) 97.8(2), O(51)–Sn(2)–N(2) 80.3(3), O(61)–Sn(2)–N(2) 81.9(2), O(71)–Sn(2)–N(2) 80.7(2), O(81)–Sn(2)–N(2) 175.8(3), O(91)–Sn(3)–O(101) 117.1(2), O(91)–Sn(3)–O(111) 110.1(3), O(91)–Sn(3)–O(121) 104.6(3), O(101)–Sn(3)–O(111) 125.9(3), O(101)–Sn(3)–O(121) 90.7(3), O(111)–Sn(3)–O(121) 101.8(2), O(91)–Sn(3)–N(3) 82.6(2), O(101)–Sn(3)–N(3) 80.1(3), O(111)–Sn(3)–N(3) 81.4(2), O(121)–Sn(3)–N(3) 170.3(3), O(131)–Sn(4)–O(141) 116.0(3), O(131)–Sn(4)–O(151) 110.4(3), O(131)–Sn(4)–O(161) 105.0(2), O(141)–Sn(4)–O(151) 126.6(3), O(141)–Sn(4)–O(161) 91.1(2), O(151)–Sn(4)–O(161) 101.4(2), O(131)–Sn(4)–N(4) 82.6(2), O(141)–Sn(4)–N(4) 80.2(2), O(151)–Sn(4)–N(4) 80.9(2), O(161)–Sn(4)–N(4) 170.4(3).

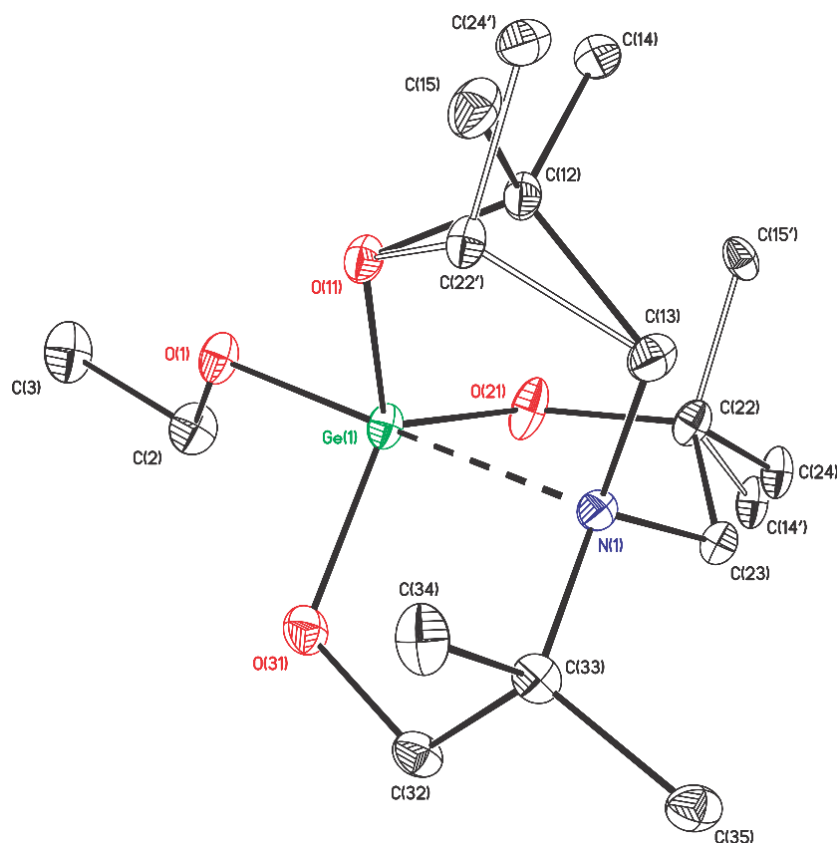


Abbildung 41: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **60**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Molekülstruktur ohne den zweiten Teil (die 35%): Ge(1)–O(1) 1.7894(16), Ge(1)–O(11) 1.7860(16), Ge(1)–O(21) 1.7869(18), Ge(1)–O(31) 1.792(2), Ge(1)–N(1) 2.1658(19) und ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Ge(1)–O(11) 92.73(8), O(1)–Ge(1)–O(21) 98.46(8), O(1)–Ge(1)–O(31) 96.05(9), O(11)–Ge(1)–O(21) 119.46(10), O(11)–Ge(1)–O(31) 120.54(8), O(21)–Ge(1)–O(31) 117.06(10), O(1)–Ge(1)–N(1) 175.85(8), O(11)–Ge(1)–N(1) 83.77(8), O(21)–Ge(1)–N(1) 85.24(8), O(31)–Ge(1)–N(1) 83.85(8).

Durch die festgelegte Konfiguration am Kohlenstoffatom (*R*) können in der Reaktionsmischung von **59** und **60** nach $2^n = Z$ mit $n = 2$ vier mögliche Isomere (*Z*) vorliegen. Es handelt sich um Diastereomere, da durch die festgelegte Stereoinformation am Kohlenstoffatom keine Bildung von Enantiomeren möglich ist. Jeweils zwei Diastereomerenpaare sind Epimere und lassen sich durch einen Ringflip des Atrankäfigs ineinander überführen. Dies ist schematisch in Abbildung 42 dargestellt.

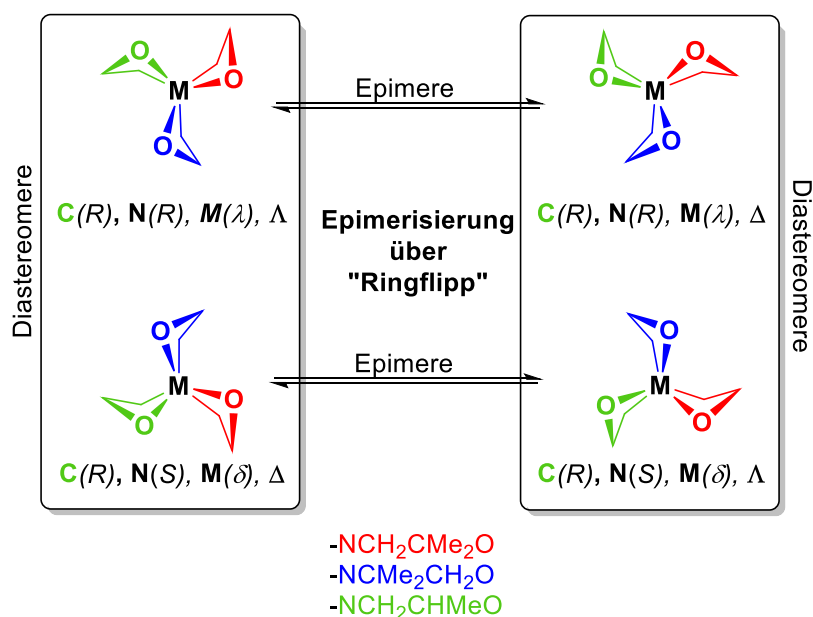


Abbildung 42: Mögliche Isomere der Verbindungen **59** und **60**, der axiale Substituent und die Methylgruppen am Atrankäfig sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Die Stannatrane **57** und **59** und die Geratrane **58** und **60** wurden in Lösung mittels ESI-MS- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Nach dem Einengen der Reaktionsmischung von **57** und **59** wurde ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Zugabe von 0.3 mL C_6D_6) aufgenommen. Die Verbindungen zeigten jeweils zwei Hauptsignale bei δ -317 (59%) und -320 (41%), **57**, beziehungsweise δ -318 (61%) und -320 (39%), **59** und einige Resonanzen sehr geringerer Intensität um δ -620 , die partiellen Hydrolyseprodukten zuzuordnen sind (vgl. Kapitel 7).

In den ^1H -NMR-Spektren der isolierten Kristalle von **57–60** (in C_6D_6) sind jeweils zwei Sätze an Signalen zu beobachten, die entsprechend den beiden vorliegenden Diastereomeren (vgl. Abbildung 43) zuzuordnen sind. Das Gleiche ist für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und die $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (in C_6D_6) zu beobachten. Die Zuordnung der Signale im ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu den jeweiligen Diastereomeren von **57** und **59** sowie **58** und **60** wurde durch ^1H - ^1H -COSY-, ^1H - ^{13}C -HSQC- und ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektren und dem Vergleich der Spektren unterstützt. Exemplarisch sind die ^1H -NMR-Spektren von **58** und **60** in den Abbildungen 44 und 45 dargestellt. In Tabelle 2 sind die ^1H -NMR-Verschiebungen der Stannatrane **57** und **59** sowie der Geratrane **58** und **60** im Vergleich aufgeführt. Dabei steht „Haupt.“ und „Minder.“ für das Hauptdiastereomer und das minder populierte Diastereomer.

Das Diastereomerenverhältnis bei Raumtemperatur wurde mittels Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **58** und **59** (aufgenommen bei 600 MHz) und der $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **57** und **59** (aufgenommen bei 149.26 MHz) bestimmt. Für das Stannatran **57** und das Germatran **58** beträgt das Diastereomerenverhältnis im Rahmen der Integrationsgenauigkeit 4:1 (Haupt. : Minder.). In Gegensatz dazu ergibt sich das Diastereomerenverhältnis von Stannatran **59** zu 3:2 (Haupt. : Minder.) und von Germatran **60** zu 1:1 (A : B).

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der diastereomeren Stannatrane **57** und **59** sowie der Germatrane **58** und **60** im Vergleich. „Haupt.“ und „Minder.“ steht für das Hauptdiastereomer und das minder populierte Diastereomer. Da in Verbindung **60** das Diastereomerenverhältnis 1:1 ist, werden Sie in A und B unterschieden.

	57		59		58		60	
	Haupt.	Minder.	Haupt.	Minder.	Haupt.	Minder.	A	B
OCH_2CH_3	-	-	-	-	4.40	4.43	4.40	4.37
$\text{OCH}(\text{CH}_3)$	3.58	3.56	3.58	3.55	3.54	3.60	3.63	3.57
OCH_2	3.38		3.40		3.36–3.35		3.39–3.19	
$\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$	2.48	2.04	1.92	2.42	1.91	2.45	2.54	1.95
	1.49	1.83	1.78	1.45	1.74	1.63	1.68	1.85
NCH_2	2.11	2.38	2.36	2.08	2.38	2.09	2.13	2.44
	1.84	1.45	1.34	1.80	1.50	1.77	1.85	1.56
$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	1.66	1.64	1.68	1.66	-	-	-	-
OCH_2CH_3	-	-	-	-	1.49	1.51	1.48	1.48
$\text{OC}(\text{CH}_3)_2$	1.16	1.17	1.16	1.17	1.19	1.16	1.17	1.20
	1.12	1.14	1.12	1.14	1.13	1.11	1.12	1.14
$\text{OCH}(\text{CH}_3)$	1.09	1.10	1.09	1.09	1.07	1.07	1.09	1.09
$\text{NC}(\text{CH}_3)_2$	0.95	0.83	0.81	0.94	0.92	0.84	0.89	0.95
	0.42	0.41	0.37	0.38	0.41	0.40	0.48	0.48

Aufgrund der stereogenen Zentren am Stickstoffatom und am Kohlenstoffatom des Atrankäfigs sind die CH_2 -Protonen in **57–60** diastereotop, analog zu **44–46**, und liegen als AB-Systeme (OCH_2) oder AX-Systeme (NCH_2) vor. Die $^2J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungen der AX-Systeme betragen 12.7 Hz (**57**) und 13.2 Hz (**59**) und 15.4 Hz, 13.2 Hz (**58**) sowie 14.7 Hz, 12.8 Hz (**60**). Die Kopplungen der $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ -Protonen können aufgrund geringer Auflösung nicht bestimmt werden. In den Germatranen **58** und **60** betragen die $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplung des Ethoxy-Substituenten 6.9 Hz (OCH_2CH_3) und 5.9 Hz ($\text{OCH}(\text{CH}_3)$). Die Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **57–60** zwischen δ 3.54 und δ 3.63 werden den $\text{OCH}(\text{CH}_3)$ -Protonen zugeordnet und die bei δ 3.38 und δ 3.40 (**57**, **59**) sowie diejenigen zwischen δ 3.30–3.19 (**58** und **60**) entsprechen den OCH_2 -Protonen. Bei der Betrachtung der $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ -Resonanzen fällt auf, dass in **57** das Hauptdiastereomer eine größere Differenz der chemischen

Verschiebungen innerhalb des AX-Spinsystems (δ 2.48, 1.49) gegenüber dem weniger populierten Diastereomer (δ 2.04, 1.83) aufweist. In **59** hingegen wird der größere Abstand für das weniger populierte Diastereomer (δ 2.42, 1.45) gegenüber dem Hauptdiastereomer (δ 1.92, 1.78) beobachtet. Für das Germatran **58** (Haupt.: δ 1.91, 1.74 und Minder.: δ 2.45, 1.63) verhält es sich gegensätzlich zum Stannatran **57**. Beim chiralen Germatran **60** sind die Signale der $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ -Protonen bei δ 2.54, 1.68 (A) und δ 1.95, 1.85 (B) lokalisiert. Für die Resonanzen der NCH_2 -Protonen weisen die Signale des Hauptdiastereomers für **57** eine geringere Distanz (δ 2.11, 1.84) im Vergleich zum weniger populierten Diastereomer (δ 2.38, 1.45) auf. Im ^1H -NMR-Spektrum von **58** und **59** sind die Resonanzen des Hauptdiastereomers weiter voneinander entfernt (**59**; δ 2.36, 1.34 und **58**; δ 2.38, 1.50) als die des weniger populierten Diastereomers (**59**; δ 2.08, 1.80 und **58**; δ 2.09, 1.77). Beim chiralen Germatran **60** sind die Resonanzen der NCH_2 -Protonen des Diastereomers A bei δ 2.13 und 1.85 und die des Diastereomers B bei δ 2.44 und 1.56 lokalisiert. In den ^1H -NMR-Spektren von **57–60** sind die Signale der $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen zwischen 1.20 und 1.11 lokalisiert und die der $\text{OCH}(\text{CH}_3)$ -Protonen weisen eine chemische Verschiebung zwischen δ 1.10 und 1.07 auf. Die Resonanzen der $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen sind zwischen δ 0.95 und 0.37 zu finden (Tabelle 2). Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen **57–60** im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können dem experimentellen Teil entnommen werden.

In den $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Lösungen der kristallinen Stannatrane **57** und **59** (in C_6D_6) sind jeweils zwei Signale zu erkennen bei δ -317 (78%), -321 (22%), **57** (Diastereomerenverhältnis ~4:1), sowie δ -318 (60%), -321 (40%), **59** (Diastereomerenverhältnis ~3:2). Dies ist vergleichbar mit den bei Raumtemperatur aufgenommenen $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 (**57**: δ -312 (85%), -315 (15%) und **59**: δ -312 (60%), -315 (40%)), wobei eine lösungsmittelabhängige Tieffeldverschiebung der Signale zu beobachten ist. Bei -80 °C bleiben die Integrationsverhältnisse etwa gleich, wobei die Resonanzen eine Tieffeldverschiebung gegenüber den Raumtemperaturspektren aufweisen (**57**: δ -307 (78%), -310 (22%); **59**: δ -307 (65%), -310 (35%)). Die $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 25 °C und -80 °C) sind in Abbildung 45 dargestellt. Bei -80 °C werden wie bei den Spektren, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, nur zwei Resonanzen der Diastereomere beobachtet. Wenn die $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Isomerie bei tiefer Temperatur langsam auf der ^{119}Sn -NMR-Zeitskala ist, wären vier Resonanzen zu erwarten. Die Untersuchung dieses Befundes stellt ein zukünftiges Ziel dar.

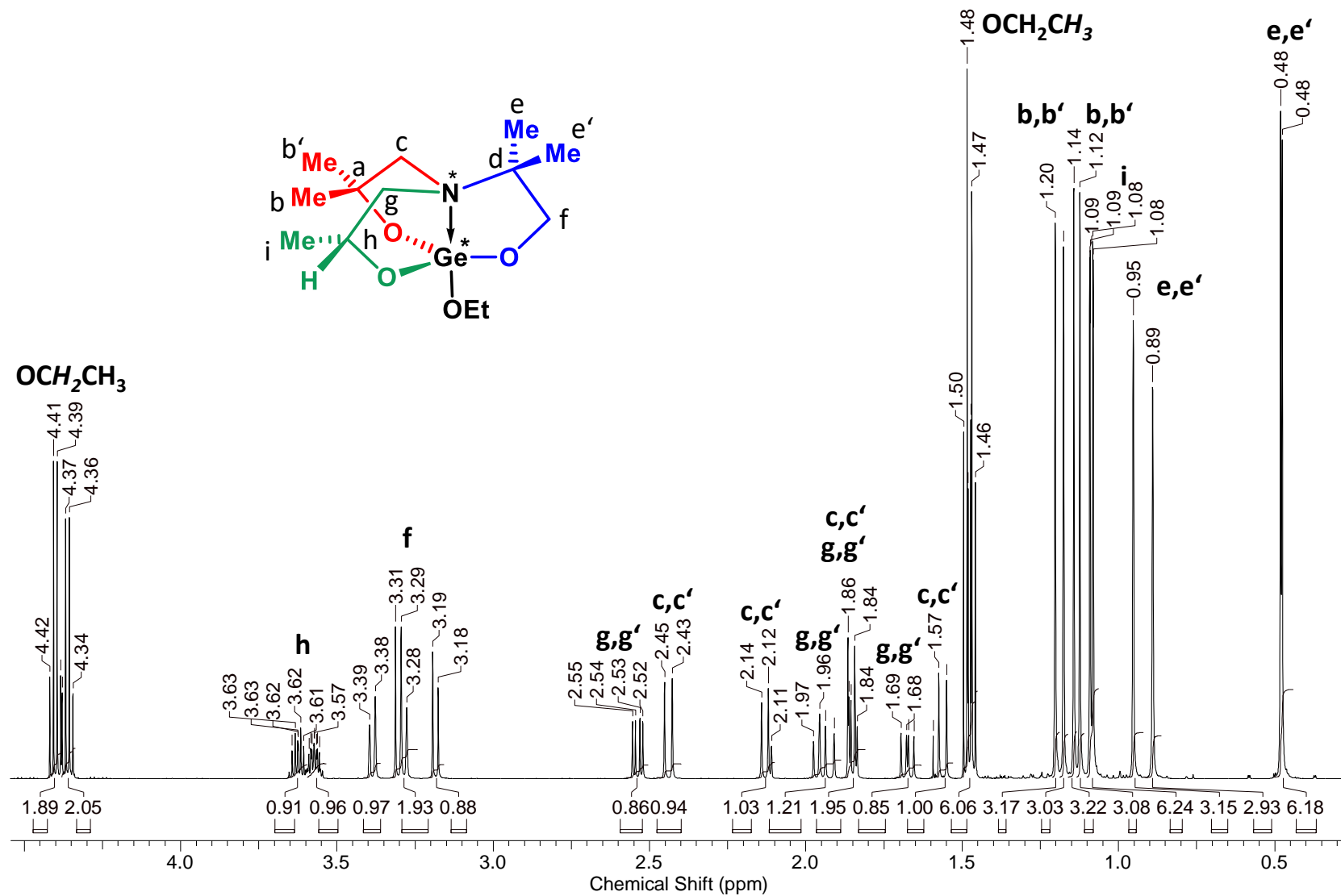


Abbildung 44: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Lösung der isolierten Kristalle des Geratrane **60** in C_6D_6 mit einem Diastereomerenverhältnis von 1:1.

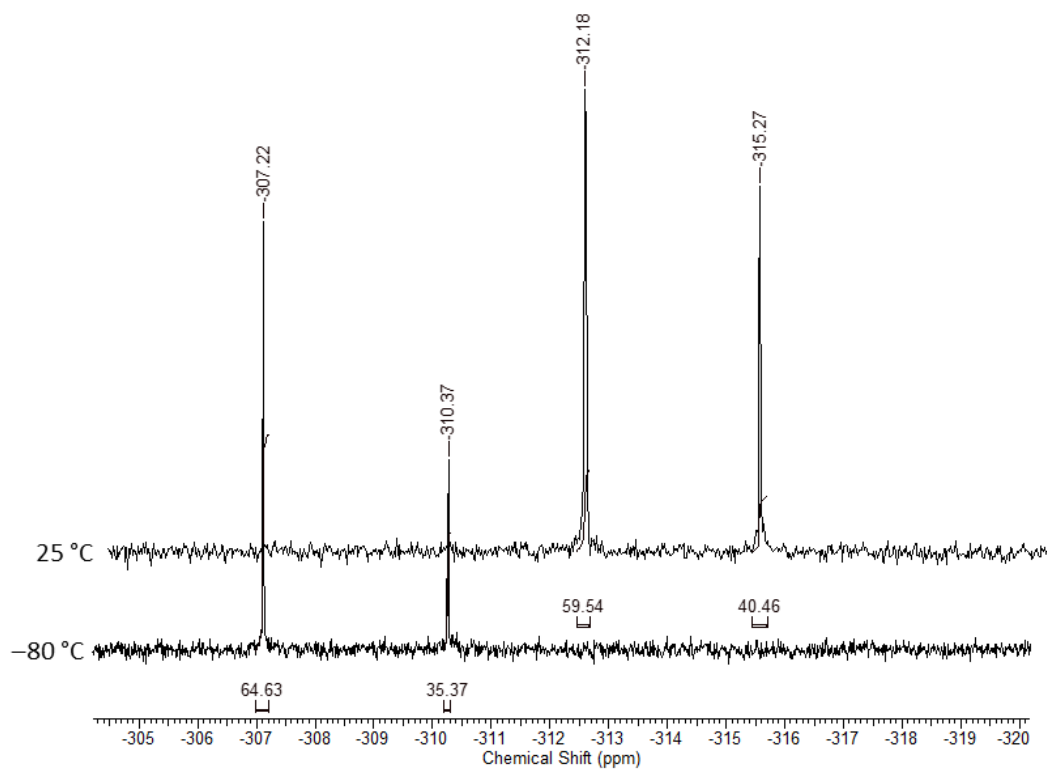
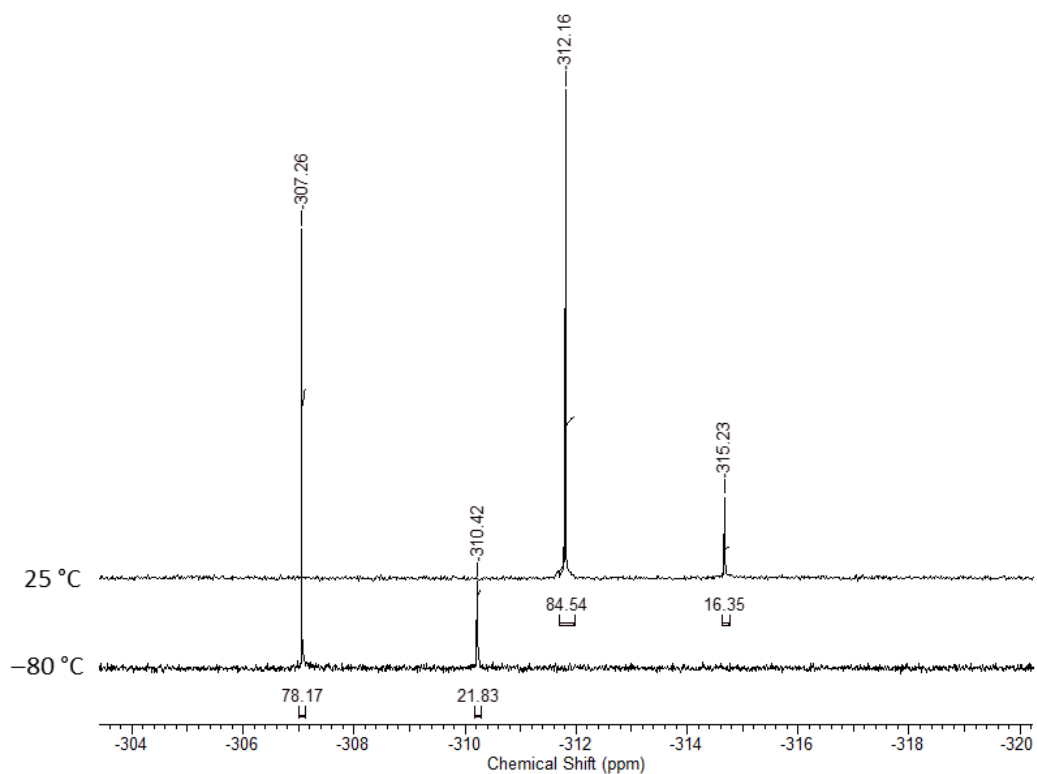


Abbildung 45: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der isolierten Kristalle der Stannatrane **57** (oben) und **59** (unten) in CD_2Cl_2 bei 25°C und -80°C . Die Diastereomerenverhältnissen betragen 4:1 (**57**) und 3:2 (**59**).

Das Stannatran **57** ist nicht stabil unter ESI-MS-Bedingungen (Acetonitril als mobile Phase), das resultierende Spektrum zeigt einen Massencuster bei $m/z = 1020.4$, der einem trinuklearen Zinn-Oxocuster der Form $[(L^{221}Sn)_3O]^+$ zugeordnet wird. Im Spektrum von **59** wird der gleiche Massencuster gefunden und zudem ein Peak bei $m/z = 377.0$ sowie bei $m/z = 687.2$, welche einem Kation-Acetonitril-Addukt $[59 - Ot-Bu + MeCN]^+$ und einem protonierten Distannoxan $[L^{221}SnOSnL^{221} + H]^+$ entsprechen. Die ESI-Massenspektren von **58** und **60** zeigen jeweils Massencuster bei $m/z = 290.9$, 358.1 und 399.1 , die einem Germaniumkation $[L^{221}Ge - OEt]^+$, dem Natrium-Addukt des Germatrans $[L^{221}GeOEt + Na]^+$ und dem Natrium-Addukt des Germatrans mit einem Acetonitril $[L^{221}GeOEt + Na + MeCN]^+$ zugeordnet werden. Zudem sind im Spektrum von **58** vier weitere Peaks bei $m/z = 331.1$, 374.1 , 509.3 und 595.2 zu sehen. Sie werden entsprechend einem Germaniumkation-Acetonitril-Addukt $[58 - OEt + MeCN]^+$, dem Kalium-Addukt der Verbindung $[58 + K]^+$, einem protonierten, Aminoalkohol-substituierten Germatran $[L^{221}GeL^{221}H_2 + H]^+$ und einem protonierten Digermaxan $[L^{221}GeOGeL^{221} + H]^+$ zugeordnet.

Die Metallatrane **57** bis **60** können neben ihrem Potenzial für die asymmetrische Synthese als Modellverbindungen betrachtet werden, da die Metallzentren von Seiten des Atrankäfigs jeweils von einem primären- (blau), einem sekundären- (grün) und einem tertiären- (rot) Alkoholat gebunden sind. Die Sn–O_{Atran}-Abstände zeigen keine gravierenden Unterschiede. Zukünftig wäre es interessant, einen Einblick in die Polarisierung dieser Bindungen zu erhalten und Aussagen über die Unterschiede der Lewis-Basizität der drei Alkoholatreste treffen zu können. Experimentell bietet sich dazu die Einkristallröntgenstrukturanalyse eines besonders regelmäßig gewachsenen Kristalls und anschließend die Erstellung einer Elektronendichtekarte an. Theoretisch könnten NBO-Rechnungen und WIBERG-Bindungsindices^[40] zu einem detaillierteren Einblick beitragen.

6.3 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In diesem Kapitel wurden Gruppe XIV Metallatrane vorgestellt, die zusätzlich zu ihrer Propellertyp-Geometrie und der damit verbundenen Λ - und Δ -Stereoisomerie weitere stereogene Zentren besitzen.

Das Stannatran **44** und die Germatrane **45** und **46** (Abbildung 46) zeichnen sich dadurch aus, dass erstmals das Stickstoffatom in dieser Verbindung aufgrund der drei unterschiedlichen Seitenketten ein stereogenes Zentrum ist. Durch die vier verschiedenen Substituenten und das intramolekular koordinierende Stickstoffatom werden die Metallzentren ebenfalls zu stereogenen Zentren. Die Germatrane **45** und **46** sind monomer im Festkörper. Das Stannatran **44** hingegen liegt im Festkörper dimer vor. Intensive NMR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass in Lösung ein Monomer \rightleftharpoons Dimer-Gleichgewicht für **44** zu beobachten ist, welches langsam auf der ^{119}Sn -NMR-Zeitskala bei tiefer Temperatur ist. Ebenso wird bei tiefer Temperatur die Λ - und Δ -Isomerie des Atrankäfigs langsam auf der ^1H -NMR-Zeitskala.

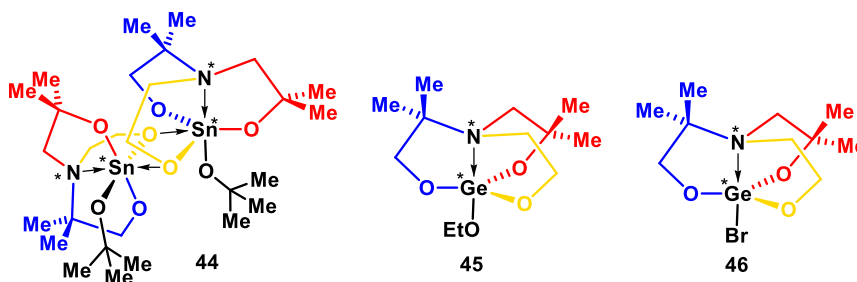


Abbildung 46: Stannatrane und Germatrane 44–46.

Um einen Beitrag zum Verständnis der Λ - und Δ -Isomere in Metallatrane (Abbildung 47) zu leisten, wurden die L^6 -Stannatrane **49**, **50**, **52**, **53** und **54** synthetisiert, charakterisiert und mit entsprechenden Germatranen verglichen (**51**, **55** und **56**). Durch den chiralen axialen Substituenten sind die Λ - und Δ -Isomere Diastereomere und dadurch NMR-spektroskopisch unterscheidbar. Durch die Chiralität des axialen Substituenten lässt sich die Konfiguration des Atrankäfigs beeinflussen. Anhand von $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen wurde die freie Aktivierungsenthalpie (ΔG_c^\ddagger) von rd. 40 kJ/mol mittels der Koaleszenztemperatur für den Ringflip der Atrankäfige in **53** und **54** rechnerisch bestimmt.

In einigen Molekülstrukturen von Alkoxy-metallatrane (beispielsweise **46**) ist die Drehrichtung des Atrankäfigs nicht eindeutig. Diese Strukturen werden als Intermediate des Ringflip-Mechanismus angesehen. Es wird deshalb von einem stufenweisen und nicht von einem

konzertierten Mechanismus ausgegangen. Für ein tieferes Verständnis wären mechanistische DFT-Rechnungen zukünftig von Interesse.

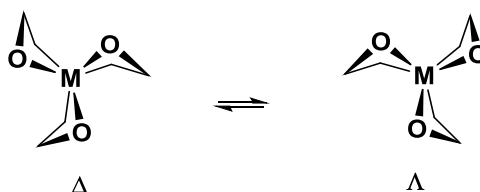


Abbildung 47: Λ - und Δ -Isomerie in Metallatränen.

Die Stannatrane und Geratrane **57–60** zeichnen sich dadurch aus, dass das Metallatrangerüst ebenfalls aus drei verschiedenen Alkoholat-Seitenketten aufgebaut ist und erstmals eine davon ein stereogenes Zentrum aufweist (Abbildung 48). Dadurch sind für **57** und **58** prinzipiell acht Isomere und für **59** und **60** vier Isomere möglich. NMR-Experimente haben gezeigt, dass für jede dieser Verbindungen eine unterschiedliche Population von verschiedenen Isomere in Lösung vorliegt.

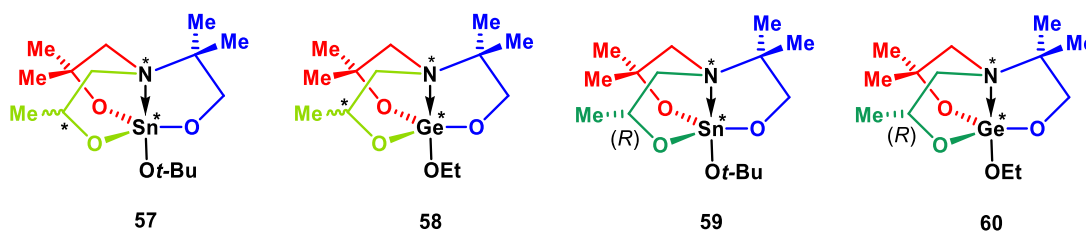


Abbildung 48: Stannatrane und Geratrane **57–60**.

Chiralität beziehungsweise die Übertragung von stereogenen Informationen ist in der chemischen Forschung bezüglich asymmetrischer Synthese und Katalyse von besonderem Interesse. Daher wäre die Testung der hier vorgestellten Geratrane auf ihre Aktivität bezüglich Taktizität in Ringöffnungspolymerisation von Lactid eine lohnenswerte Aufgabe.

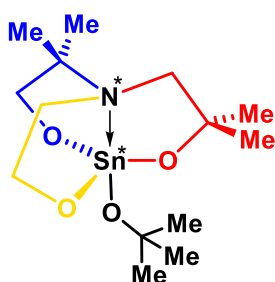
6.4 EXPERIMENTELLER TEIL

Die Spektren, die in CD_2Cl_2 aufgenommen wurden, wurden auf den Dichlormethan-Standard von Bruker (^1H , 5.246 ppm; ^{13}C , 53.4794 ppm) referenziert.

Wenn zwei Diastereomere in ungleichem Verhältnis vorliegen, sind die Resonanzen des Hauptdiastereomers mit ^{Haupt} gekennzeichnet und die Signale des weniger populierten Diastereomers mit ^{Minder}. Das Verhältnis der Diastereomere wird mittels Integration bestimmt.

Die quantenchemischen DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian09^[28] durchgeführt. Die verwendeten Basissätze und Funktionale sind bei den jeweiligen Berechnungen genannt. Die Eingabedateien (Gaussian Job Files, gjf) wurden mit dem Programm GaussView 5.0 erstellt.^[36] Grundzustandsstrukturen wurden zunächst geometrieoptimiert (*opt*), anschließend wurde eine Frequenzrechnung (*freq*) durchgeführt, diese lieferten keine imaginären Frequenzen.

Synthese des 1-*tert*-Butoxido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,6,6-tetramethyl-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans), $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{SnO}t\text{-Bu}$ (**44**)



Zu Zinn(IV)-*tert*-butoxid (5.02 g, 12.20 mmol), gelöst in Toluol (50 mL), wurde der Aminoalkohol **14** (2.50 g, 12.18 mmol) in Toluol (30 mL) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 10 Minuten zugetropft. Das bei der Reaktion entstehende *tert*-Butanol wurde mittels azeotroper Destillation abgetrennt. Die flüchtigen Komponenten wurden unter vermindertem Druck entfernt und es wurde Verbindung **44** als

Toluolsolvat $\mathbf{44} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ (hier wird $\mathbf{44} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ als Monomer angesehen; 4.05 g, 4.60 mmol, 76%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Einkristalle (Smp. 82 °C) wurden aus der Toluollösung bei 4 °C gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 7.18-7.06 (m, 2.5H, CH_{arom}), 3.87 und 3.77 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.52 (AB, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.7$ Hz, 2H, CH_2O), 3.09 und 3.67 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.68 und 2.40 (AX, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14.2$ Hz, 2H, NCH_2), 2.26 (s, 1.5 H, CH_3 , Toluol), 1.22 (s, 9H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 und 1.18 (s, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 7.8$ Hz, 3H jeweils, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 1.15 und 1.12 (s, 3H jeweils, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.64 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 137.9 (s, C_i), 129.0 (s, CH_o), 128.2 (s, CH_m), 125.3 (s, CH_p), 71.8 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 38.7$ Hz, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 69.0 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 17.1$ Hz, CH_2O), 68.1 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 62.7 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 55.0$ Hz, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 59.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 44.2$ Hz, NCH_2), 58.9 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 13.0$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 51.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 65.8$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 32.9 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) =$

27.0 Hz, OC(CH₃)₃, 32.1 und 31.7 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 56.5$ Hz, C(CH₃)₂O), 21.9 und 21.3 (s, NC(CH₃)₂), 21.2 (s, CH₃ Toluol).

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ 137.7 (s, C_i), 128.6 (s, CH_o), 127.9 (s, CH_m), 124.9 (s, CH_p), 71.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 37.7$ Hz, OC(CH₃)₃), 70.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 44.3$ Hz, OC(CH₃)₃), 68.4 (s, CH₂O), 67.8 and 67.6 (s, C(CH₃)₂O), 63.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 40.3$ Hz, NC(CH₃)₂), 60.8 and 60.6 (s, NCH₂), 59.0 (s, NCH₂CH₂O), 49.0 (s, NCH₂CH₂O), 33.3 (s, OC(CH₃)₃), 32.5, 32.4 and 32.3 (s, C(CH₃)₂O), 31.0, 30.6 and 30.1 (s, NC(CH₃)₂), 21.1 (s, CH₃ Toluol). Die Zuordnung der Signale erfolgte in Anlehnung an das Spektrum bei Raumtemperatur.

¹H-¹⁵N-HMBC-NMR (600.20, 60.83 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ (¹⁵N) 35 (referenziert auf NH₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -343 (s, $\nu_{1/2} = 1430$ Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ -314 (s, $\nu_{1/2} = 274$ Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ -303 (s, 25%), -309 (s, 10%), -511 (s, br.), -512 (s) (die beiden letzteren betragen zusammen 44%), -522 (s, $\nu_{1/2} = 274$ Hz, 22%).

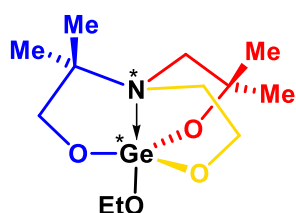
Elementaranalyse (%) für C₁₄H₂₉NO₄Sn·0.5C₇H₈ (**44**·0.5C₇H₈, 440.17 g/mol) C 47.8, H 7.6, N 3.18. Gefunden: C 45.8, H 7.5, N 3.1, berechnet für **44**·0.5C₇H₈ + 1H₂O (**44** ist hygroskopisch und hydrolyseempfindlich, die Messung wurde unter nicht inerten Bedingungen durchgeführt): C 45.9, H 7.7, N 3.1.

ESI-MS (+) in MeCN: $m/z = 206.2$ [**14** + K]⁺.

ESI-MS (+) in DCM: $m/z = 978.3$ [(μ₃-O)(O*t*-Bu){Sn(OCH₂CH₂)(OCH₂CMe₂)(OCMe₂CH₂)N₃}]
oder [(μ₃-O)(μ₃-O*t*-Bu){Sn(OCH₂CH₂)(OCH₂CMe₂)(OCMe₂CH₂)N₃} -O*t*-Bu]⁺

ESI-MS (-) in DCM: $m/z = 693.1$ [Dimer von **44** - 2O*t*-Bu + 3OH]⁻.

Synthese des 1-Ethoxido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,6,6-tetramethyl-1-germatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans), N(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)(CH₂CH₂O)GeOEt (**45**)



Verbindung **14** (0.50 g, 2.44 mmol) wurde in Toluol (20 mL) gelöst und Germanium(IV)ethoxid (0.62 g, 2.44 mmol) wurde bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 5 min. zugetropft. Das bei der Reaktion gebildete Ethanol wurde azeotrop abdestilliert, bis das Reaktionsvolumen auf drei Viertel eingeeengt war. Beim Abkühlen auf

Raumtemperatur kristallisierte Verbindung **45** als Toluolsolvat **45**·0.5C₇H₈ (0.66 g, 1.80 mmol, 74%) in Form farbloser Blöcke aus (Smp. 79. °C).

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₂Cl₂, 26 °C): δ 7.17-7.05 (m, 2.5H, CH_{arom}), 3.74 (m, 2H, NCH₂CH₂O), 3.68 (q, ³J(¹H-¹H) = 13.7, 6.85 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 3.45 (AB, ²J(¹H-¹H) = 11.3 Hz, 2H, CH₂O), 3.04 und 2.62 (m, 2H, NCH₂CH₂O), 2.78 und 2.33 (AX, ²J(¹H-¹H) = 14.2 Hz, 2H, NCH₂), 2.26 (s, 1.5H, CH₃, Toluol), 1.21 und 1.18 (s, 3H jeweils, C(CH₃)₂O), 1.15 und 1.13 (s, 3H jeweils, NC(CH₃)₂), 1.04 (t, ³J(¹H-¹H) = 6.9 Hz, 2H, OCH₂CH₃).

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ 7.13-6.99 (m, 2.5H, CH_{arom}), 3.87 (m, 0.5H, NCH₂CH₂O), 3.81 (m, 0.5H, OCH₂CH₃), 3.53 (m, 1.5H, NCH₂CH₂O), 3.51 (m, 1.5H, OCH₂CH₃), 3.38 (AB, ²J(¹H-¹H) = 33.9 and 11.1 Hz, 2H, CH₂O), 3.18 (m, 0.5H, NCH₂CH₂O), 2.95 (AX, ²J(¹H-¹H) = 14.8 Hz, 0.5H, NCH₂), 2.78 (m, 0.5H, NCH₂CH₂O), 2.65 (m, 0.5H, NCH₂CH₂O), 2.54 (AX, nicht aufgelöst, 0.5H, NCH₂), 2.41 (AX, ²J(¹H-¹H) = 12.8 Hz, 0.5H, NCH₂), 2.18 (s, 1.5H, CH₃, Toluol), 2.09 (AX, ²J(¹H-¹H) = 14.8 Hz, 0.5H, NCH₂), 1.13 und 1.10, 1.00 und 0.98 (s jeweils, 6H C(CH₃)₂O) und 6H, NC(CH₃)₂), 1.93 (t, ³J(¹H-¹H) = 6.4 Hz, 2H, OCH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, CD₂Cl₂, 26 °C): δ 137.6 (s, C_i), 129.0 (s, CH_o), 128.2 (s, CH_m), 125.2 (s, CH_p), 68.9 (s, CH₂O), 68.3 (s, C(CH₃)₂O), 61.2 (s, NC(CH₃)₂), 59.4 (s, OCH₂CH₃), 58.4 (s, NCH₂CH₂O), 57.7 (s, NCH₂), 50.0 (s, NCH₂CH₃), 31.5 und 30.6 (s, C(CH₃)₂O), 22.2 und 21.2 (s, NC(CH₃)₂), 21.1 (s, CH₃, Toluol) 18.8 (s, OCH₂CH₃).

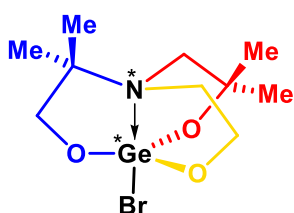
¹³C{¹H} NMR (100.64 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ 137.1 (s, C_i), 128.1 (s, CH_o), 1.27.3 (s, CH_m), 124.4 (s, CH_p), 68.1 und 67.5 (s, CH₂O), 66.9 und 66.8 (s, C(CH₃)₂O), 61.6 (s, NC(CH₃)₂), 59.5 und 59.0 (s, NCH₂), 58.2, 58.1, 58.1 (s, NCH₂CH₂O), 56.5 (OCH₂CH₃), 52.6 (s, NCH₂), 50.2 und 46.8 (s, NCH₂CH₂O), 32.4, 39.9, 28.8, 28.6 (s, C(CH₃)₂O), 24.3, 21.9, 20.5 (s, NC(CH₃)₂ und Toluol), 18.5, 18.0, 17.9, 17.6 (s, OCH₂CH₃).

¹H-¹⁵N-HMBC-NMR (600.20, 60.83 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ (¹⁵N) 42 (referenziert auf NH₃).

Elementaranalyse (%) für C₁₂H₂₅NO₅Ge·0.5C₇H₈ (**45**·0.5C₇H₈, 366.02 g/mol) C 50.9, H 8.0, N 3.8. Gefunden: C 47.1, H 7.7, 4.0, berechnet für **45**·(1/6)C₇H₈: C 45.9, H 7.7, N 3.1. (Beim Trocknen bei 10⁻³ mbar wurde 1/3 Toluolmolekül entfernt).

ESI-MS (+) in MeCN: *m/z* = 322.1 [**45** + H]⁺.

Synthese des 1-Bromido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,6,6-tetramethyl-1-germatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans), N(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)(CH₂CH₂O)GeBr (**46**)



Das Germatran **45**·0.5C₇H₈ (0.18 g, 0.5 mmol) wurde in Toluol (7 mL) gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise Trimethylbromsilan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das gebildete

Trimethylethoxysilan azeotrop abdestilliert. Einkristalle des Produktes **46** (0.17 g, 0.47 mmol, 93%, Smp. 245 °C) wurden aus konzentrierter Toluollösung erhalten.

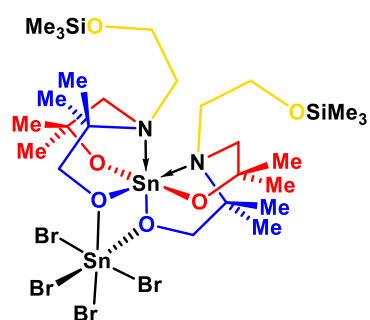
$^1\text{H-NMR}$ (400.25 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 3.90, 3.85 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.58 (AB, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 11.7$ Hz, 2H, CH_2O), 3.18 und 2.77 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.84 und 2.50 (AX, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14.2$ Hz, 2H, NCH_2) 1.31 und 1.25 (s, 3H jeweils, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 1.23 und 1.21 (s, 3H jeweils, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.64 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 71.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 70.1 (s, CH_2O), 62.5 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 60.3 (s, OCH_2CH_2), 58.4 (s, NCH_2), 49.8 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 31.2 und 31.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 21.5 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BrNO}_3\text{Ge}$ (354.81 g/mol) C 33.9, H 5.7, N 4.0. Gefunden: C 34.0, H 5.7, N 3.8.

ESI-MS (+) in Acetonitril $m/z = 276.1$ [**46** – Br^-] $^+$, 317.1 [**46** – Br^- + MeCN] $^+$, 355.2 [**46** + H^+] $^+$, 378.0 [**46** + Na^+] $^+$, 394.1 [**46** + K^+] $^+$, 419.1 [**46** + Na + MeCN] $^+$, 567.3 [$\text{L}^{220}\text{Ge-O-Ge L}^{220}$ + H^+] $^+$.

Synthese des $[(\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O}))_2\text{Sn}][\text{SnBr}_4]$, **48**



Das Stannatran **44**·0.5 C_7H_8 (0.62 g, 1.42 mmol) wurde in Toluol gelöst (10 mL) und Trimethylbromsilan (0.38 g, 1.48 mmol) zugetropft. Anschließend wurde für 1h bei Raumtemperatur gerührt und dann destillativ das Volumen des Reaktionsgemisches auf ein Viertel eingengt. Das entsprechende 1-Bromidostannatan **47** wurde nicht erhalten, stattdessen kristallisierte Verbindung **48** als Toluolsolvat

48· C_7H_8 (0.13 g, 0.12 mmol, Smp. 115 °C, Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (600.29 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 7.25 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.17 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 4.02 und 3.94 (AB, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 11.0$ Hz, 2H, OCH_2), 3.95 und 3.86 (AB, m, 2H, $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$), 3.70 und 3.01 (AX, m, 2H, NCH_2CH_2), 3.23 und 2.46 (AB, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.4$ Hz, 2H, NCH_2), 2.36 (s, 3H, CH_3 von Toluol), 1.67 und 1.26 (s, 3H jeweils, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 und 1.40 (s, 3H jeweils, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 0.20, 0.16 und 0.17 (s, 9H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 139.9 (s, $\text{C}_{\text{arom.}}$), 130.9 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 130.1 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 127.2 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 68.5 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 66.4 (s, OCH_2), 60.9 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 57.7 (s, $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$), 54.3 (s, NCH_2), 51.5 (s, NCH_2CH_2), 33.7 und 32.0 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 23.7 und 22.8 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 21.5 (s, CH_3 Toluol), 0.65 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$).

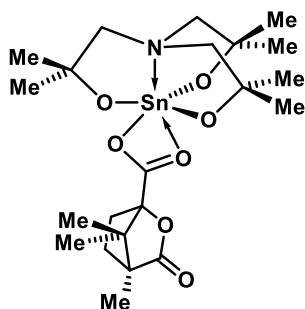
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (119.64 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 20.1 (s).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ -499 (s, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 263$ Hz).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{33}\text{H}_{66}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_2\text{Sn}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (1200.11 g/mol): C 33.0, H 5.5, N 2.3. Gefunden: C 27.0, H 5.2, N 2.3. Die Substanz wurde am Hochvakuum getrocknet und dabei das Toluolsolvat entfernt. Rechnerisch passt die Elementaranalyse mit drei Wassermolekülen: C 26.9, H 5.6, N 2.4. Die Analyse wurde unter nicht inerten Bedingungen durchgeführt.

Die Verbindung ist nicht stabil unter ESI-MS-Bedingungen.

Synthese des 1-(1S)-(-)-Camphanoat-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,10,10-tetramethyl-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans), N(CH₂CMe₂O)₃Sn-(1S)-(-)-OC(O)C₉H₁₃O₂, 49



Das Stannatran 1-*tert*-Butoxido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,10,10-tetramethyl-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}] undecan) (1.17 g, 2.75 mmol) wurde in Toluol (15 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde (1S)-(-)-Camphansäure ((1S)-3-oxo-4,7,7-trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonsäure) (0.55 g, 2.75 mmol) gelöst in Toluol (10 mL) langsam zugetropft. Das im Zuge der Reaktion entstandene *tert*-Butanol wurde azeotrop abdestilliert und die Reaktionslösung eingengt. Die Verbindung **49** kristallisiert aus konzentrierter Toluollösung (1.14 g, 2.09 mmol, 76%, Smp. 211 °C).

^1H -NMR (400.25 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 2.32 (s, 6H, NCH_2), 2.10 (m, 1H, CH_2), 1.67 (m, 1H, CH_2), 1.22 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (m, 2H, NCH_2), 0.95 (s, 3H, CH_3), 0.75 (s, 3H, CH_3), 0.74 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.64 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 178.0 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 171.3 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 91.8 (s, CCH_3), 70.8 und 70.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 48.4, 24.9$ Hz, NCH_2), 54.9 und 54.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 und 31.5 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ nicht aufgelöst, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.5 (s, CH_3), 17.3 und 17.1 (s, CH_3), 10.2 (s, CH_3). Die Resonanzen der quartären Kohlenstoffatome, in deren direkter Nachbarschaft sich kein Proton befindet, sind im Spektrum nicht sichtbar.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -364 (s, $\nu_{1/2} = 38$ Hz).

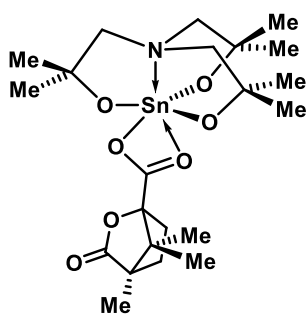
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ -357.0 (s, $\nu_{1/2} = 38$ Hz).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}_7\text{Sn}$ (**49**, 547.25 g/mol) C 48.4, H 6.8, N 2.6. Gefunden: C 48.7, H 6.8, N 2.5.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 1781 ($\nu_{\text{C=O}}$).

ESI-MS (+) in Acetonitril: $m/z = 234.2 [L^6 + H]^+$, $256.1 [L^6 + Na]^+$, $583.3 [L^6SnL^6H_2 + H]^+$, $737.3 [L^6SnOSnL^6 + Na]^+$, $753.3 [L^6SnOSnL^6 + K]^+$, $778.3 [L^6SnOSnL^6 + MeCN + Na]^+$, $930.6 [L^6SnL^6HSn]$

Synthese des 1-(1*R*)-(+)-Camphanoat-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,10,10-tetramethyl-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans), N(CH₂CMe₂O)₃Sn-(1*R*)-(+)-OC(O)C₉H₁₃O₂, 50



Das Stannatan 1-*tert*-Butoxy-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,10,10-tetramethyl-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecan) (1 g, 2.29 mmol) wurde in Toluol (15 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde (1*R*)-(+)-Camphansäure ((1*R*)-3-oxo-4,7,7-trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonsäure) (0.45 g, 2.29 mmol), gelöst in Toluol (10 mL) langsam zugetropft. Das im Zuge der Reaktion entstandene *tert*-Butanol wurde azeotrop abdestilliert und die flüchtigen

Komponenten wurden unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung **50** wird als Toluolsolvat **50**·C₇H₈ (1.03 g, 1.61 mmol, 70%) in Form eines farblosen kristallinen Feststoffs erhalten. Einkristalle (Smp. 211 °C) sind bei 20 °C aus konzentrierter Toluollösung entstanden.

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 7.15 und 7.08 (m, 5H, CH_{arom}), 2.88 und 2.87 (s, 6H, NCH₂), 2.39 (m, 1H, CH₂), 2.27 (s, 3H, CH₃ Toluol) 1.97 (m, 1H, CH₂), 1.87 (m, 1H, CH₂), 1.58 (m, 1H, CH₂), 1.24 und 1.23 (s, 18H, CCH₃), 1.01 (s, 3H, CH₃), 1.00 (s, 3H, CH₃), 0.90 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 178.3 (s, C_{quart.}), 173.6 (s, C_{quart.}), 138.0 (s, C_i), 129.0 (s, CH_o), 128.2 (s, CH_m), 125.3 (s, CH_p), 91.7 (s, 2C, CCH₃), 70.5 und 70.1 (s, NCH₂), 54.7 und 54.3 (s, C(CH₃)₂), 30.9 und 30.8 (s, $J(^{13}C-^{117/119}Sn) = 16.3, 18.5$ Hz, C(CH₃)₂), 29.3 (s, CH₃), 21.2 (s, C₆H₅CH₃), 16.6 (s, CH₃), 16.5 (s, CH₃), 9.6 (s, CH₃). Die Resonanzen der quartären Kohlenstoffatome, in deren direkter Nachbarschaft sich kein Proton befindet, sind in Spektrum nicht sichtbar.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -350 (s, $\nu_{1/2} = 43$ Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ -356.7 (s, $\nu_{1/2} = 43$ Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, 0 °C): δ -356 (s, $\nu_{1/2} = 108$ Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, -20 °C): δ -355 (s, $\nu_{1/2} = 507$ Hz)

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, -40 °C): δ -351 (s, $\nu_{1/2} = 251$ Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, -50 °C): δ -351 (s, $\nu_{1/2} = 236$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, CD_2Cl_2 , $-60\text{ }^\circ\text{C}$): δ -352, -348 (Schulter).

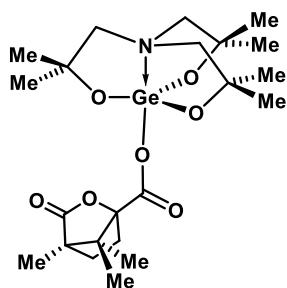
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, CD_2Cl_2 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$): δ -346 ($\nu_{1/2} = 36\text{ Hz}$), δ -352 ($\nu_{1/2} = 25\text{ Hz}$).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}_7\text{Sn}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ (**50**· C_7H_8 , 638.39 g/mol) C 54.6, H 7.1, N 2.2. Gefunden: C 48.5, H 6.8, N 2.6. Durch Trocknung am Hochvakuum wurden das Solvatmolekül Toluol entfernt (berechnet für **50** C 48.4, H 6.8, N 2.6).

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 1783 ($\nu_{\text{C=O}}$). In CH_2Cl_2 -Lösung: 1784 ($\nu_{\text{C=O}}$).

ESI-MS (+) in Acetonitril: $m/z = 234.2$ [$\text{L}^6 + \text{H}$] $^+$, 256.1 [$\text{L}^6 + \text{H}$] $^+$, 583.3 [$\text{L}^6\text{SnL}^6\text{H}_2 + \text{H}$] $^+$, 737.3 [$\text{L}^6\text{SnOSnL}^6 + \text{Na}$] $^+$, 753.3 [$\text{L}^6\text{SnOSnL}^6 + \text{K}$] $^+$, 778.3 [$\text{L}^6\text{SnOSnL}^6 + \text{MeCN} + \text{Na}$] $^+$, 930.6 [$\text{L}^6\text{SnL}^6\text{HSnL}^6 + \text{H}$] $^+$, 1062.5. [$(\text{L}^6\text{Sn})_3\text{O}$] $^+$.

Synthese des (1R)-(+)-Camphanoat-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,10,10-tetramethyl-1-germatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans), N(CH₂CMe₂O)Ge-(1R)-(+)-OC(O)C₉H₁₃O₂, 51



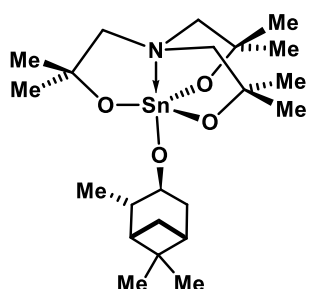
Der Aminoalkohol L^6H_3 (1.00 g, 4.29 mmol) wurde in Toluol (40 mL) gelöst und dann zu der Lösung Germanium(IV)ethoxid (1.21 g, 4.29 mmol) hinzugegeben. Das während der Reaktion entstehende Ethanol wurde azeotrop abdestilliert und die Reaktionsmischung auf 10 mL eingeeengt. Das entstandene Ethoxygermatran wurde nicht isoliert, sondern in 30 mL Toluol aufgenommen und (1R)-(+)-Camphansäure (0.85 g, 4.29 mmol) in Toluol (10 mL) hinzugegeben. Entstehendes Ethanol wurde wiederum azeotrop abdestilliert und das Germatran **51** als dunkelgelbes Öl erhalten, das nach mehreren Wochen auskristallisiert (1.11 g, 2.22 mmol, 52%).

^1H -NMR (500.08 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 2.64 und 2.64 (s, 6H, CH_2), 2.35 (m, 1H, CH_2), 1.79 (m, 2H, CH_2), 1.27 (s, 18H, CCH_3), 1.20 (m, 1H, CH_2), 1.12 (s, 3H, CH_3), 0.89 (s, 3H, CH_3), 0.85 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.75 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 178.4 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 167.2 (s, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 92.5 (s, CCH_3), 70.4 und 69.5 (s, NCH_2), 54.4 und 53.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.1 und 30.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.1 (s, CH_3), 16.9 und 16.7 (s, CH_3), 9.6 (s, CH_3). Die Resonanzen der quartären Kohlenstoffatome, in deren direkter Nachbarschaft sich kein Proton befindet, sind in Spektrum nicht sichtbar.

ESI-MS (+) in Acetonitril: $m/z = 304.1$ [**51** - $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4$] $^+$, 385.1 [$\text{L}^6\text{GeOH} + \text{Na} + \text{MeCN}$] $^+$, 524.2 [**51** + Na] $^+$, 540.2 [**51** + K] $^+$, 565.3 [**51** + $\text{Na} + \text{MeCN}$] $^+$, 766.5, bislang nicht zugeordnet.

Synthese des 1-(1*S*, 2*S*, 3*S*, 3*R*)-(+)-Isopinocampheolato)-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans, N(CH₂CMe₂O)₃Sn-OC₉H₁₇ (52**)**



Zu einer Lösung von 1-*tert*-Butoxido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,10,10-tetramethyl-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecan) (1.23 g, 2.67 mmol) in Toluol (30 mL) wurde unter Rühren eine Toluollösung (20 mL) von 1*S*, 2*S*, 3*S*, 3*R*-(+)-Isopinocampheol (0.41 g, 2.67 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min. zum Rückfluss erhitzt, anschließend das entstehende *tert*-Butanol azeotrop abdestilliert und die Reaktionsmischung auf ein Viertel des

Anfangsvolumens eingengt. Nach einigen Tagen ist **52** (0.81 g, 1.62 mmol, 61%) in Form farbloser Kristalle ausgefallen.

¹H-NMR (400.25 MHz, C₂DCl₂, 25 °C): δ 4.02 (m, 1H, OCH), 2.85 (s, 6H, NCH₂), 2.50 und 1.70 (AX, m, 1H jeweils, OCHCH₂), 2.36 und 1.12 (AX, m, 1H jeweils, CHCH₂CH), 1.90 (m, 1H, OCHCH(Me)), 1.81 (m, 1H, CH₂CHCH₂), 1.59 (m, 1H, CH(Me)CHCH₂), 1.27 (s, 18H, C(CH₃)₂), 1.22 und 0.92 (s, 3H jeweils, CHC(CH₃)₂CH), 1.12 (dd, *J*(¹H-¹H) = 7.3 Hz, 2.0 Hz, 3H, OCHCH(CH₃)).

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 72.0 (s, OCH), 71.1 und 69.2 (s, NCH₂), das Signal des OC(CH₃)₂ liegt unter dem Signal des CD₂Cl₂, 48.5 (s, CH(Me)CHCH₂), 48.4 (s, OCHCH(CH₃)), 42.5 (s, CH₂CHCH₂), 39.6 (s, OCHCH₂), 38.7 (s, CHC(CH₃)₂CH), 34.8 (s, CHCH₂CH), 31.7 (s, OC(CH₃)₂), 28.0 und 24.0 (s, CHC(CH₃)₂CH), 21.7 (s, OCHCH(CH₃)).

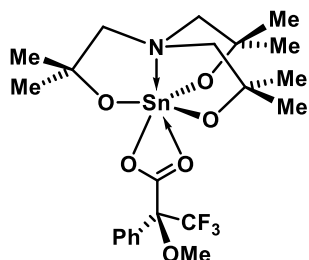
¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₂DCl₂, 25 °C): δ -305 (82%), -308 (18%).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₂DCl₂, -80 °C): δ -303 (78%), -301 (13%), -302 (8%), -304 (3%).

Elementaranalyse (%) für C₂₂H₄₁NO₄Sn (**52**, 502.28 g/mol) C 52.6, H 8.2, N 2.8. Gefunden: C 49.6, H 7.9, N 2.8. Da die Elementaranalyse unter nicht inerten Bedingungen durchgeführt wurde, hat vermutlich partielle Hydrolyse stattgefunden. Berechnet für **52**·1.5 H₂O: C 49.9, H 8.4, N 2.7.

ESI-MS (+) in Methanol: *m/z* = 390.1 [L⁶SnOH + Na]⁺, 404.1 [L⁶SnOMe + Na]⁺, 737.3 [L⁶SnOSnL⁶ + Na]⁺, 1062.5 [(L⁶Sn)₃O]⁺.

Synthese des 1-(1S)-(-)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenylacetat(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,10,10-tetramethyl-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans), N(CH₂CMe₂O)₃Sn-(1S)-(-)-OC(O)C(OMe)(CF₃)(C₆H₅), 53



Das Stannatran 1-*tert*-Butoxido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,10,10-tetramethyl-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecan) (0.60 g, 1.14 mmol) wurde in Toluol (10 mL) gelöst und 1-(1S)-(-)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenyllessigsäure (0.33 g, 1.14 mmol) dazu gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das im Zuge der Reaktion entstandene *tert*-Butanol azeotrop abdestilliert. Die Reaktionslösung wurde stark eingeeengt. Beim Abkühlen der Lösung wurde **53** (0.32 g, 0.56 mmol, 49%) in Form farbloser Kristalle erhalten (Smp. 154 °C).

Die Reaktionslösung wurde stark eingeeengt. Beim Abkühlen der Lösung wurde **53** (0.32 g, 0.56 mmol, 49%) in Form farbloser Kristalle erhalten (Smp. 154 °C).

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 7.57 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.35 (m, 3H, CH_{arom.}), 3.51 (s, 3H, OCH₃), 2.90 und 2.90 (AB, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 23.9 Hz, 6H, NCH₂), 1.26 und 1.26 (s, 18H, C(CH₃)₃).

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ 7.42 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.35 (m, 3H, CH_{arom.}), 3.44 (s, 3H, OCH₃), 3.19 und 2.56 (AB, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 12.2 Hz, 6H, NCH₂), 1.19 (s, 1(H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 171.5 (s, C_{quat. Ph}), 132.7, 129.5, 128.3 und 127.9 (s, CH_{Ph}), 70.4 und 70.3 (s, J(¹³C-^{117/119}Sn) = 41.5 Hz, NCH₂), 55.4 (s, OCH₃), 30.9, 30.8 (s, J(¹³C-^{117/119}Sn) = 37.1 Hz, C(CH₃)₂). Die quartären Kohlenstoffatome des Carboxylat-Substituenten wurden aufgrund ihrer Kopplung mit den F-Atomen und der daraus resultierenden geringen Intensität nicht gefunden. Der Einsatz von Cr(acac)₃ als Relaxationsmittel war erfolglos.

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ 170.3 (s, C_{quat. Ph}), 129.0, 127.7 und 126.5 (s, CH_{Ph}), 69.7 (s, J(¹³C-^{117/119}Sn) = 30.0 Hz, NCH₂), 68.6 (s br., $\nu_{1/2}$ = 6.4 Hz, NCH₂), 55.0 (s, OCH₃), 30.1 (s br., $\nu_{1/2}$ = 16.4 Hz, C(CH₃)₂), 30.3 (s br., s br., $\nu_{1/2}$ = 20.3 Hz, C(CH₃)₂). Die quartären Kohlenstoffatome des Carboxylat-Substituenten wurden aufgrund ihrer Kopplung mit den F-Atomen und der daraus resultierenden geringen Intensität nicht gefunden.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.61 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ -75.7 (s).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.61 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ -73.5 (t br. $\nu_{1/2}$ = 4208 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₇D₈, 25 °C): δ -359 (s).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₇D₈, -80 °C): δ -332.8, -333.1 (nicht Basislinien-getrennt).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ -240 (s).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, -50 °C): δ -330 (s, $\nu_{1/2}$ = 109 Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, CD_2Cl_2 , $-55\text{ }^\circ\text{C}$): δ -329 (s, $\nu_{1/2} = 140$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, CD_2Cl_2 , $-60\text{ }^\circ\text{C}$): δ -329 (s, $\nu_{1/2} = 258$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, CD_2Cl_2 , $-65\text{ }^\circ\text{C}$): δ -327 (Schulter), -329 (s) ($\nu_{1/2} = 431$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, CD_2Cl_2 , $-70\text{ }^\circ\text{C}$): δ -327 (s, 43%), -329 (s, 57%).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, CD_2Cl_2 , $-75\text{ }^\circ\text{C}$): δ -326 (s, 43%), -328 (s, 57%).

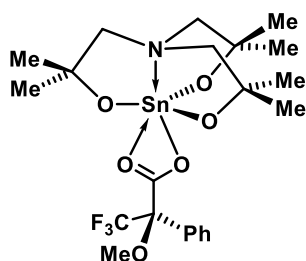
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, CD_2Cl_2 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$): δ -326 (s, 43%), -328 (s, 57%).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{NO}_7\text{F}_3\text{Sn}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ (**53**, 582.20 g/mol) C 45.4, H 5.5, N 2.4.
Gefunden: C 45.7, H 5.5, N 2.4.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 1724, 1706, 1644 und 1601 ($\nu_{\text{C=O}}$).

ESI-MS (+) in Methanol: $m/z = 382.1$ [$\text{L}^6\text{SnOMe} + \text{H}$] $^+$, 404.1 [$\text{L}^6\text{SnOMe} + \text{Na}$] $^+$, 737.3 [$\text{L}^6\text{SnOSnL}^6 + \text{Na}$] $^+$, 1062.5. [$(\text{L}^6\text{Sn})_3\text{O}$] $^+$.

Synthese des 1-(1*R*)-(+)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenylacetat(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,10,10-tetramethyl-1-stannatricyclo[3.3.3.0 1,5]undecans), $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{Sn}$ -(1*R*)-(+)- $\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{OMe})(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$, **54**



Das Stannatran 1-*tert*-Butoxido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,10,10-tetramethyl-1-stannatricyclo[3.3.3.0 1,5]undecan) (1.15 g, 2.72 mmol) wurde in Toluol (10 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde 1-(1*R*)-(+)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenylessigsäure (0.64 g, 2.72 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das im Zuge der Reaktion entstandene *tert*-Butanol azeotrop abdestilliert. Die Reaktionslösung wurde stark eingeeengt. Beim Abkühlen der Lösung wurde **54** (0.68 g, 1.17 mmol, 43%) in Form farbloser Kristalle erhalten (Smp. $151\text{ }^\circ\text{C}$).

^1H -NMR (400.25 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 7.57 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.35 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3.51 (s, 3H, OCH_3), 2.90 und 2.90 (AB, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 23.9$ Hz, 6H, NCH_2), 1.26 und 1.26 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^1H -NMR (400.25 MHz, CD_2Cl_2 , $-80\text{ }^\circ\text{C}$): δ 7.42 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.34 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3.44 (s, 3H, OCH_3), 3.18 und 2.57 (AB, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 12.2$ Hz, 6H, NCH_2), 1.19 (s, 1(H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.64 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 171.5 (s, $\text{C}_{\text{quat. Ph}}$), 129.5, 128.3 und 127.9 (s, CH_{Ph}), 70.4 und 70.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 42.3$ Hz, NCH_2), 55.5 (s, OCH_3), 30.9 und 30.8 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 37.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). Die quartären Kohlenstoffatome des Carboxylat-

Substituenten wurden aufgrund ihrer Kopplung mit den F-Atomen und der daraus resultierenden geringen Intensität nicht gefunden. Der Einsatz von Cr(acac)₃ als Relaxationsmittel war erfolglos.

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ 170.3 (s, C_{quat. Ph}), 129.0, 127.7 und 126.5 (s, CH_{Ph}), 69.7 (s, J(¹³C-^{117/119}Sn) = 42.3 Hz, NCH₂) und 68.6 (s br., ν_{1/2} = 7.6 Hz, NCH₂), 54.9 (s br. ν_{1/2} = 23.1 Hz, OCH₃), 30.1 (s br., ν_{1/2} = 15.6, C(CH₃)₂), 39.4 (s br., ν_{1/2} = 17.8, C(CH₃)₂). Die quartären Kohlenstoffatome des Carboxylat-Substituenten wurden aufgrund ihrer Kopplung mit den F-Atomen und der daraus resultierenden geringen Intensität nicht gefunden.

¹⁹F{¹H}-NMR (376.61 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ -75.7 (s).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.61 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ -73.7 (t br. ν_{1/2} = 4213 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₇D₈, 25 °C): δ -356 (s).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₇D₈, -80 °C): δ -331.9, -332.1 (nicht Basislinien-getrennt).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ -240 (s).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, -50 °C): δ -330 (s, ν_{1/2} = 108 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, -55 °C): δ -329 (s, ν_{1/2} = 132 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, -60 °C): δ -329 (s, ν_{1/2} = 217 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, -65 °C): δ -327 (Schulter), -329 (s) (ν_{1/2} = 387 Hz) .

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, -70 °C): δ -327 (s, 43%), -329 (s, 57%).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, -75 °C): δ -326 (s, 44%), -328 (s, 56%).

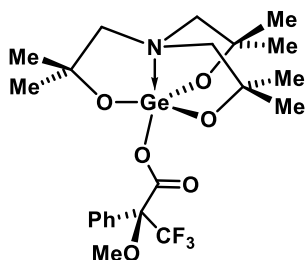
¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ -326 (s, 43%), -328 (s, 57%).

Elementaranalyse (%) für C₂₂H₃₂NO₇F₃Sn·C₇H₈ (**54**, 582.20 g/mol) C 45.4, H 5.5, N 2.4.
Gefunden: C 45.6, H 5.5, N 2.3.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 1669 (ν_{C=O}).

ESI-MS (+) in Methanol: m/z = 234.2 [L⁶ + H]⁺, 382.1 [L⁶SnOMe + H]⁺, 404.1 [L⁶SnOMe + Na]⁺, 583.3 [L⁶SnL⁶H₂ + H]⁺, 585.3 [**54** + H]⁺, 606.3 [**54** + Na]⁺, 622.2 [**54** + K]⁺, 930.5 [L⁶SnL⁶HSnL⁶ + H]⁺, 1062.5. [(L⁶Sn)₃O]⁺.

Synthese des 1-(1S)-(-)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenylacetat(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,10,10-tetramethyl-1-germatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans), N(CH₂CMe₂O)₃Ge-(1S)-(-)-OC(O)C(OMe)(CF₃)(C₆H₅), **55**



1,1',1''-Nitrilotris(2-methylpropan-2-ol), L⁶H₃, (0.74 g, 3.18 mmol) wurde in Toluol gelöst (15 mL). Zu dieser Lösung wurde Germanium(IV)ethoxid getropft (0.90 g, 3.18 mmol), und durch azeotrope Destillation das entstehende Ethanol abgetrennt. Das entstandene Germatran wurde nicht isoliert. Anschließend wurde Toluol (15 mL) zugegeben und 1-(1S)-(-)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenyllessigsäure (0.74 g, 3.18 mmol) zugetropft. Es wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das entstandene Ethanol azeotrop abdestilliert und die Reaktionslösung stark eingeeengt. Das Germatran **55** wurde als kristalliner Feststoff (1.10 g, 2.04 mmol, 64%) erhalten (Smp. 169 °C).

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 8.07 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.13 und 7.05 (m, 3H, CH_{arom.}), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 2.16 (s, br., 6H, NCH₂), 1.10 (s, 18H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H} NMR (100.64 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 167.0 (s, C_{quat. Ph}), 129.7, 129.2 und 129.1 (s, CH_{Ph}), 71.0 und 70.2 (s, NCH₂), 55.9 (s, OCH₃), 30.7 und 30.5 (s, C(CH₃)₂). Die quartären Kohlenstoffatome des Carboxylat-Substituenten wurden aufgrund ihrer Kopplung mit den F-Atomen und der daraus resultierenden geringen Intensität nicht gefunden. Der Einsatz von Cr(acac)₃ als Relaxationsmittel war erfolglos.

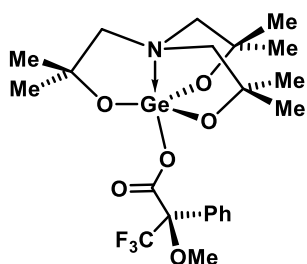
¹⁹F{¹H}-NMR (376.61 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -71.3 (s).

Elementaranalyse (%) für C₂₂H₃₂NO₆F₃Ge (**55**, 536.12 g/mol) C 49.3, H 6.2, N 2.6. Gefunden: C 49.5, H 6.0, N 2.5.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 1727 ($\nu_{C=O}$).

ESI-MS (+) in Acetonitril: m/z = 304.1 [**55** - OC(O)C(OMe)(CF₃)(C₆H₅)]⁺, 322.1 [**55** - OC(O)C(OMe)(CF₃)(C₆H₅) + H₂O]⁺, 345.1 [**55** - OC(O)C(OMe)(CF₃)(C₆H₅) + MeCN]⁺, 560.1 [**55** + Na]⁺, 576.2 [**55** + K]⁺, 601.2 [**55** + MeCN + Na]⁺, 623.3 [L⁶GeOGeL⁶ + H]⁺.

Synthese des 1-(1*R*)-(+)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenylacetat(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,10,10-tetramethyl-1-germatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans), N(CH₂CMe₂O)₃Ge-(1*R*)-(+)-OC(O)C(OMe)(CF₃)(C₆H₅), **56**



1,1,1"-Nitrilotris(2-methylpropan-2-ol), L⁶H₃, (0.75 g, 3.23 mmol) wurde in Toluol gelöst (15 mL). Zu dieser Lösung wurde Germanium(IV)ethoxid zugetropft (0.91 g, 3.23 mmol). Durch azeotrope Destillation wurde das entstehende Ethanol abgetrennt. Das entstandene Germatran wurde nicht isoliert. Anschließend wurden Toluol (15 mL) und 1-(1*R*)-(+)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenylelessigsäure (0.74 g, 3.18 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das entstandene Ethanol azeotrop abdestilliert und die Reaktionslösung stark eingengt. Das Germatran **56** wurde als kristalliner Feststoff (1.03 g, 1.92 mmol, 59%) erhalten (Smp. 168 °C).

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 8.08 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.14 und 7.05 (m, 3H, CH_{arom.}), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 2.13 (s, br., 6H, NCH₂), 1.09 (s, 18H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H} NMR (100.64 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 166.9 (s, C_{quat. Ph}), 129.7, 129.2 und 129.1 (s, CH_{Ph}), 70.9 und 70.2 (s, NCH₂), 55.9 (s, OCH₃), 30.7 und 30.5 (s, C(CH₃)₂). Die quartären Kohlenstoffatome des Carboxylat-Substituenten wurden aufgrund ihrer Kopplung mit den F-Atomen und der daraus resultierenden geringen Intensität nicht gefunden. Der Einsatz von Cr(acac)₃ als Relaxationsmittel war erfolglos.

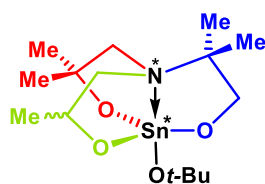
¹⁹F{¹H}-NMR (376.61 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ -71.3 (s).

Elementaranalyse (%) für C₂₂H₃₂NO₆F₃Ge (**56**, 536.12 g/mol) C 49.3, H 6.2, N 2.6. Gefunden: C 49.3, H 6.2, N 2.5.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 1727 ($\nu_{C=O}$).

ESI-MS (+) in Acetonitril: m/z = 304.1 [**56** - OC(O)C(OMe)(CF₃)(C₆H₅)]⁺, 322.1 [**56** - OC(O)C(OMe)(CF₃)(C₆H₅) + H₂O]⁺, 345.1 [**56** - OC(O)C(OMe)(CF₃)(C₆H₅) + MeCN]⁺, 363.1 [L⁶GeOH + MeCN + H]⁺, 560.1 [**56** + Na]⁺, 576.2 [**56** + K]⁺, 601.2 [**56** + MeCN + Na]⁺, 623.3 [L⁶GeOGeL⁶ + H]⁺.

Synthese des 1-*tert*-Butoxido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,6,6,10-pentamethyl-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans), N(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)(CH₂CHMeO)SnO*t*-Bu (57)



Zinn(IV)*tert*-butoxid (4.69 g, 11.4 mmol) wurde in Toluol (60 mL) gelöst und zu dieser Lösung wurde 2-((2-Hydroxy-2-methylpropyl)(2-hydroxypropyl)amino)-2-methylpropan-1-ol, **15**, (2.50 g, 11.4 mmol) in Toluol (10 mL) über einen Zeitraum von 10 min zugetropft.

Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das entstandene *tert*-Butanol azeotrop abdestilliert. Die Reaktionslösung wurde auf ein Viertel ihres Volumens eingengt und Stannatran **57** (0.99 g, 2.42 mmol, 21%) in Form farbloser Kristalle erhalten (Smp.:179 °C).

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 3.58^{Haupt.} und 3.56^{Minder.} (m, 1H jeweils, OCH(CH₃)), 3.38^{Haupt.} und ^{Minder.} (m AB, 1H jeweils, OCH₂), 2.48^{Haupt} und 1.49^{Haupt} (m AX, 1H jeweils, NCH₂CH(CH₃)), 2.38^{Minder} und 1.45^{Minder} (m AX, 1H jeweils, NCH₂), 2.11^{Haupt} und 1.84^{Haupt} (m AX, ²J(¹H-¹H) = 12.7 Hz, 1H jeweils, NCH₂), 2.04^{Minder} und 1.83^{Minder} (m AX, 1H jeweils, NCH₂CH(CH₃)), 1.66^{Haupt} (s, 9H, OC(CH₃)₃), 1.64^{Minder} (s, 9H, OC(CH₃)₃), 1.17^{Minder} und 1.14^{Minder} (s, 3H jeweils, OC(CH₃)₂), 1.16^{Haupt} und 1.12^{Haupt} (s, 3H jeweils, OC(CH₃)₂), 1.10^{Minder} (d (überlagert), 3H, OCH(CH₃)), 1.09^{Haupt} (d (überlagert), 3H jeweils, OCH(CH₃)), 0.95^{Minder.} und 0.42^{Minder.} (s, 3H jeweils, NC(CH₃)₂), 0.83^{Haupt} und 0.41^{Haupt} (s, 3H, NC(CH₃)₂). Das Diastereomerenverhältnis „Haupt : Minder“ beträgt laut Integration 4:1.

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 72.7^{Minder.} (s, OC(CH₃)₃), 72.6^{Haupt.} (s, OC(CH₃)₃), 69.7^{Minder.} (s, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 18.0 Hz, OCH₂), 69.1^{Haupt.} und 69.5^{Haupt.} (s, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 18.3 Hz, OCH₂), 67.4^{Haupt.} (s, OC(CH₃)₂), 66.7^{Minder.} (s, OC(CH₃)₂), 65.5^{Haupt.} und 63.5^{Haupt.} (s, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 20.0 Hz, OCH(CH₃)), 63.4^{Minder.} (s, OCH(CH₃)), 62.1^{Haupt.} (s, NCH₂), 61.6^{Haupt.} (s, NC(CH₃)₂), 61.4^{Minder.} (s, NC(CH₃)₂), 59.8^{Minder.} (s, OCH(CH₃)), 57.1^{Haupt.} (s, OCH(CH₃)), 56.8^{Minder.} (s, NCH₂), 34.9^{Minder.} (s, OC(CH₃)₂), 34.1^{Haupt.} (s, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 27.3 Hz, OC(CH₃)₃), 34.1^{Minder.} (s, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 27.4 Hz, OC(CH₃)₃), 32.3^{Minder.} (s, OCH(CH₃)), 31.8^{Haupt.} (s, OCH(CH₃)), 31.2^{Haupt.} (s, OC(CH₃)₂), 25.9^{Minder.} (s, NC(CH₃)₂), 25.1^{Haupt.} (s, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 52.0 Hz, OC(CH₃)₂), 24.4^{Haupt.} (s, NC(CH₃)₃), 23.0^{Minder.} (s, OC(CH₃)₂), 19.6^{Minder.} (s, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 10.6 Hz, NC(CH₃)₃), 18.5^{Haupt.} (s, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 9.4 Hz, NC(CH₃)₃). Die Zuordnung der Signale erfolgte über ¹H-¹H-COSY-, ¹H-¹³C-HSQC- und ¹H-¹³C-HMBC-NMR-Spektren.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -317^{Haupt} (s, 78%), -321^{Minder} (s, 22%). Das Diastereomerenverhältnis „Haupt : Minder“ beträgt laut Integration 4:1.

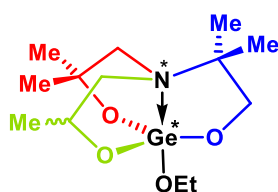
¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ -312 (s, 85%), -315 (s, 15%).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ -307 (s, 78%), -310 (s, 22%).

Elementaranalyse (%) für $C_{15}H_{31}NO_4Sn$ (**57**, 408.13 g/mol) C 44.1, H 7.7, N 3.4. Gefunden: C 43.7, H 7.7, N 3.3,

ESI-MS (+) in MeCN: $m/z = 1020.4 [(L^{227}Sn)_3O]^+$.

Synthese des 1-Ethoxido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,6,6,10-pentamethyl-1-germatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans), N(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)(CH₂CHMeO)GeOEt (58**)**



Das 2-((2-Hydroxy-2-methylpropyl)(2-hydroxypropyl)amino)-2-methylpropan-1-ol, **15**, (0.50 g, 2.28 mmol) wurde in Toluol (20 mL) gelöst und zu dieser Lösung Germanium(IV)ethoxid (0.59 g, 2.28 mmol) zuge tropft. Das entstandene Ethanol wurde azeotrop abdestilliert und die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Das

Germatran **58** wurde als kristalliner Feststoff (0.64 g, 1.96 mmol, 86%) erhalten. Einkristalle von **58** wurden aus konzentrierter Toluollösung erhalten (Smp.: 147 °C).

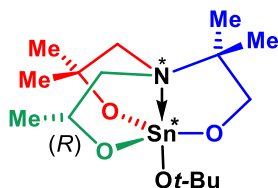
¹H-NMR (600.29 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 4.43^{Minder.} und 4.40^{Haupt.} (q, $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz, 2H jeweils, OCH₂CH₃), 3.60^{Minder.} und 3.54^{Haupt.} (m, 1H jeweils, OCH(CH₃)), 3.36–3.15^{Haupt., Minder.} (AB, überlagert, 2H jeweils, OCH₂), 2.45^{Minder.} und 1.63^{Minder.} (AX, 1H jeweils, NCH₂CH(CH₃)), 2.38^{Haupt.} und 1.50^{Haupt.} (AX, $^2J(^1H-^1H) = 15.4$ Hz, 1H jeweils, NCH₂), 2.09^{Minder.} und 1.77^{Minder.} (AX, $^2J(^1H-^1H) = 13.2$ Hz, 1H jeweils, NCH₂), 1.91^{Haupt.} und 1.74^{Haupt.} (AX, 1H jeweils, NCH₂CH(CH₃)), 1.51^{Minder.} und 1.49^{Haupt.} (t, $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.19^{Haupt.} und 1.13^{Haupt.} (s, 3H jeweils, OC(CH₃)₂), 1.16^{Minder.} und 1.11^{Minder.} (s, 3H jeweils, OC(CH₃)₂), 1.07^{Minder.} (d, $^3J(^1H-^1H) = 5.8$ Hz, 3H jeweils, OCH(CH₃)), 1.07^{Haupt.} (d, $^3J(^1H-^1H) = 5.9$ Hz, 3H jeweils, OCH(CH₃)), 0.92^{Haupt.} und 0.41^{Haupt.} (s, jeweils, NC(CH₃)₂), 0.84^{Minder.} und 0.40^{Minder.} (s, jeweils, NC(CH₃)₂). Das Diastereomerenverhältnis „Haupt. : Minder.“ beträgt laut Integration 4:1.

¹³C{¹H}-NMR (150.94 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 68.7^{Haupt.} und 68.3^{Minder.} (s, OC(CH₃)₂), 68.0^{Minder.} und 67.3^{Haupt.} (s, OCH₂), 65.3^{Minder.} und 62.8^{Haupt.} (s, OCH(CH₃)), 61.4^{Minder.} und 59.5^{Haupt.} (s, NC(CH₃)₂), 60.3^{Minder.} und 57.6^{Haupt.} (s, NCH₂CH(CH₃)), 60.0^{Minder.} und 59.8^{Haupt.} (s, OCH₂CH₃), 55.3^{Haupt.} und 55.2^{Minder.} (s, NCH₂), 33.3^{Haupt.} und 30.4^{Haupt.} (s, OC(CH₃)₂), 31.7^{Minder.} und 29.6^{Minder.} (s, OC(CH₃)₂), 24.9^{Haupt.} und 19.1^{Haupt.} (s, NC(CH₃)₂), 23.2^{Minder.} und 21.0^{Haupt.} (s, OCH(CH₃)), 23.0^{Minder.} und 18.3^{Minder.} (s, NC(CH₃)₂), 19.5^{Minder.} und 19.4^{Haupt.} (s, OCH₂CH₃). Die Zuordnung der Signale erfolgte über ¹H-¹H-COSY-, ¹H-¹³C-HSQC- und ¹H-¹³C-HMBC-NMR Spektren.

Elementaranalyse (%) für $C_{13}H_{27}NO_4Ge$ (**58**·0.5C₇H₈, 333.99 g/mol) C 46.8, H 8.2, N 4.2. Gefunden: C 45.9, H 8.0, 3.8. Die Elementaranalyse wurde unter nicht inerten Bedingungen durchgeführt. Berechnet für **58**·¹/₃ H₂O: C 45.9, H 8.2, N 4.1.

ESI-MS (+) in MeCN: $m/z = 290.9$ [**58** – OEt]⁺, 331.1 [**58** – OEt + MeCN]⁺, 358.1 [**58** + Na]⁺, 374.1 [**58** + K]⁺, 399.1 [**58** + Na + MeCN]⁺, 509.3 [**L**^{22'1}Ge**L**^{22'1}H₂ + H]⁺, 595.2 [**L**^{22'1}GeOGe**L**^{22'1}+ H]⁺.

Synthese des 1-*tert*-Butoxio-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,6,6,10-(*R*)-pentamethyl-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans), N(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)(CH₂(*R*)CHMeO)SnOt-Bu (59)



Zinn(IV) *tert*-butoxid (1.80 g, 8.23 mmol) wurde in Toluol (40 mL) gelöst und zu dieser Lösung 2-((2-Hydroxy-2-methylpropyl)(2-hydroxypropyl)amino)-2-methylpropan-1-ol, **16**, (3.42 g, 8.29 mmol), gelöst in Toluol (10 mL), über einen Zeitraum von 10 min zugetropft.

Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das entstandene *tert*-Butanol azeotrop abdestilliert. Die Reaktionslösung wurde auf ein Viertel ihres Volumens eingeeengt und das Stannatran **59** (1.67 g, 4.10 mmol, 49%) in Form farbloser Kristalle erhalten (Smp.: 183 °C).

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 3.58^{Haupt.} und 3.55^{Minder.} (m, 1H jeweils, OCH(CH₃)), 3.40^{Haupt.} und ^{Minder.} (m AB, 1H jeweils, OCH₂), 2.42^{Minder.} und 1.45^{Minder.} (m AX, 1H jeweils, NCH₂CH(CH₃)), 2.36^{Haupt.} und 1.34^{Haupt.} (m AX, 1H jeweils, NCH₂), 2.08^{Minder.} und 1.80^{Minder.} (m AX, ²J(¹H-¹H) = 13.2 Hz, 1H jeweils, NCH₂), 1.92^{Haupt.} und 1.78^{Haupt.} (m AX, 1H jeweils, NCH₂CH(CH₃)), 1.68^{Haupt.} (s, 9H, OC(CH₃)₃), 1.66^{Minder.} (s, 9H, OC(CH₃)₃), 1.17^{Minder.} und 1.14^{Minder.} (s, 3H jeweils, OC(CH₃)₂), 1.16^{Haupt.} und 1.12^{Haupt.} (s, 3H jeweils, OC(CH₃)₂), 1.09^{Minder.} (d (überlagert), 3H, OCH(CH₃)), 1.09^{Haupt.} (d (überlagert), 3H, OCH(CH₃)), 0.94^{Minder.} und 0.38^{Minder.} (s, 3H jeweils, NC(CH₃)₂), 0.81^{Haupt.} und 0.37^{Haupt.} (s, 3H jeweils, NC(CH₃)₂). Das Diastereomerenverhältnis „Haupt : Minder“ beträgt laut Integration 3:2.

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 72.^{Haupt.} und ^{Minder.} (s, OC(CH₃)₃), 69.0^{Minder.} (s, Sn – Satelliten nicht aufgelöst, OCH₂), 68.4^{Haupt.} (s, OCH₂), 66.7^{Haupt.} und ^{Minder.} (s, OC(CH₃)₂), 64.8^{Minder.} und 62.7^{Minder.} (s, OCH(CH₃)), 62.5^{Haupt.} (s, OCH(CH₃)), 61.4^{Minder.} (s, NCH₂), 60.8^{Haupt.} und ^{Minder.} (s, NC(CH₃)₂), 59.1^{Minder.} (s, OCH(CH₃)), 56.4^{Haupt.} (s, OCH(CH₃)), 56.2^{Haupt.} (s, NCH₂), 34.2^{Minder.} und 22.3^{Minder.} (s, OC(CH₃)₂), 34.4^{Minder.} und 34.4^{Haupt.} (s, Sn – Satelliten nicht aufgelöst, OC(CH₃)₃), 31.6^{Minder.} und 31.0^{Haupt.} (s, OCH(CH₃)), 30.5^{Haupt.} und 24.3^{Haupt.} (s, OC(CH₃)₂), 25.2^{Minder.} und 18.2^{Minder.} (s, NC(CH₃)₃), 23.7^{Haupt.} und 17.8^{Haupt.} (s, NC(CH₃)₃). Die Sn-Satelliten sind nicht aufgelöst. Die Zuordnung der Signale erfolgte über ¹H-¹H-COSY-, ¹H-¹³C-HSQC- und ¹H-¹³C-HMBC-NMR-Spektren.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ –318^{Haupt} (s, 60%), –321^{Minder} (s, 40%). Das Diastereomerenverhältnis „Haupt : Minder“ beträgt laut Integration 3:2.

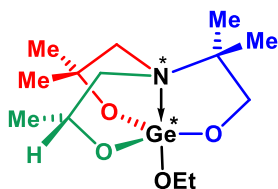
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): δ -312 (s, 60%), -315 (s, 40%).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.26 MHz, CD_2Cl_2 , -80 °C): δ -307 (s, 65%), -310 (s, 35%).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{Sn}$ (**59**, 408.13 g/mol) C 44.1, H 7.7, N 3.4. Gefunden: C 42.9, H 7.6, N 3.4. Die Elementaranalyse wurde unter nicht inerten Bedingungen durchgeführt. Berechnet für $\text{59} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$: C 43.2, H 7.7, N 3.4.

ESI-MS (+) in MeCN: $m/z = 377.0$ [**59** - Ot-Bu + MeCN] $^+$, 687.2 [$\text{L}^{22'1*}\text{SnOSnL}^{22'1*} + \text{H}$] $^+$, 1020.4 [$(\text{L}^{22'1*}\text{Sn})_3\text{O}$] $^+$.

Synthese des 1-Ethoxido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,6,6,10-(R)-pentamethyl-1-germatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans), $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2(\text{R})\text{CHMeO})\text{GeOEt}$ (60**)**



Das 2-((2-Hydroxy-2-methylpropyl)(2-hydroxypropyl)amino)-2-methylpropan-1-ol, **16**, (1.00 g, 4.56 mmol) wurde in Toluol (30 mL) gelöst und zu dieser Lösung Germanium(IV)ethoxid (1.17 g, 4.56 mmol) zugetropft. Das entstandene Ethanol wurde azeotrop abdestilliert und

eingengt. Das Germatran **60** wurde in Form farbloser Kristalle (0.87 g, 2.67 mmol, 59%, Smp.: 149 °C) erhalten.

^1H -NMR (600.29 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 4.40 und 4.37 (q, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz, 2H jeweils, OCH_2CH_3), 3.63 und 3.57 (m, 1H jeweils, $\text{OCH}(\text{CH}_3)$), 3.39 – 3.19 (AB, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 11.0$, 10.6 Hz, 2H jeweils, OCH_2), 2.54 und 1.68 (AX, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14.3$ Hz, 1H jeweils, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 2.44 und 1.56 (AX, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14.7$ Hz, 1H jeweils, NCH_2), 2.13 und 1.85 (AX, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.8$ Hz, 1H jeweils, NCH_2), 1.95 und 1.85 (m, 1H jeweils, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 1.48 (t, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9$ Hz, 3H jeweils, OCH_2CH_3), 1.20 und 1.17 sowie 1.14 und 1.12 (s, 3H jeweils, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), 1.09 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5.9$ Hz, 3H jeweils, $\text{OCH}(\text{CH}_3)$), 0.95 und 0.89 sowie 0.48 und 0.48 (s, 3H jeweils, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$). Das Diastereomerenverhältnis ist im Rahmen der Integrationsgenauigkeit 1 : 1.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.64 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 69.4 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), 68.8 und 68.0 (s, OCH_2), 66.0 und 63.5 (s, $\text{OCH}(\text{CH}_3)$), 62.1 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 61.0 und 58.3 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 60.5 und 60.2 (s, OCH_2CH_3), 56.1 und 55.9 (s, NCH_2), 34.0 und 30.3 sowie 32.4 und 31.1 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), 25.6 und 23.8 sowie 19.8 und 19.0 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 und 21.8 (s, $\text{OCH}(\text{CH}_3)$), 20.19 und 20.14 (s, OCH_2CH_3). Die Zuordnung der Signale erfolgte über $^1\text{H}-^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -HSQC und $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -HMBC NMR Spektren.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{Ge}$ (**60**, 333.99 g/mol) C 46.7, H 8.2, N 4.2. Gefunden: C 46.8, H 8.4, N 4.1.

ESI-MS (+) in MeCN: $m/z = 290.9$ [**60** – OEt]⁺, 358.1 [**60** + Na]⁺, 399.1 [**60** + Na + MeCN]⁺.

6.5 KRISTALLOGRAFIE UND KRISTALLOGRAFISCHE TABELLEN

Hinweise zur Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Intensitätsdaten der Verbindungen **44–46**, **48**, **50** und **52–60** wurden auf einem XcaliburS Diffraktometer (Oxford Diffraction) mit MoK α -Strahlung (0.71073 Å) bei 173(1) K aufgenommen. Die Kristalle wurden unter Öl aufgesetzt. Die Strukturen wurden mit SHELXS-97^[41] gelöst. Die Verfeinerung wurde gegen F^2 in SHELXL2014/7^[42] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die *CH*-Wasserstoffatome wurden in idealisierten Geometrien positioniert und mit einem starren Modell verfeinert. Für die dezimale Rundung der numerischen Parameter und Standardabweichungen wurden die Regeln der IUCr verwendet^[43]. Darstellungen einiger Molekülstrukturen wurden mit ORTEP-III^[44] bzw. Diamond 3.2k^[45] erstellt. Die Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **44–46**, **48**, **50** und **52–60** sind in den Tabellen 3–6 zusammengefasst.

Tabelle 3: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **44·C₄H₈O–46**.

	44·C₄H₈O	45·0.5 C₇H₈	46
Summenformel	C ₂₈ H ₅₈ N ₂ O ₈ Sn ₂ ·C ₄ H ₈ O	C ₁₂ H ₂₃ NO ₄ Ge·0.5 C ₇ H ₈	C ₁₀ H ₂₀ NO ₃ BrGe
Molekulargewicht	880.27	731.97	354.77
Temperatur /K	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterparameter			
a / Å	12.4703(3)	14.2668(6)	9.0471(3)
b / Å	21.9896(5)	13.2833(5)	11.6291(4)
c / Å	15.0311(4)	18.8304(12)	12.3359(5)
α / °	90	90	90
β / °	106.019(2)	95.253(5)	90
γ / °	90	90	90
Volumen / Å ³	3961.73(17)	3553.6(3)	1297.86(8)
Z	4	4	4
D _c /(g/cm ³)	1.476	1.368	1.816
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.309	1.739	5.432
F(000)	1816	1544	712
Kristallgröße / mm	0.250 x 0.210 x 0.110	0.213 x 0.200 x 0.033	0.181 x 0.180 x 0.164
θ Intervall /°	2.328 bis 25.499	2.099 bis 25.498	2.407 bis 27.478
Anzahl gesammelter Reflexe	32789	38408	23365
Unabhängige Reflexe	7379 [R(int) = 0.0329]	6602 [R(int) = 0.0745]	2969 [R(int) = 0.1171]
Daten / Restraints / Parameter	7379 / 36 / 387	6602 / 14 / 380	2969 / 0 / 148
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	100.0	100.0
Goodness-of-fit zu F ²	1.467	1.971	1.066
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0665	R1 = 0.0914, wR2 = 0.2339	R1 = 0.0540, wR2 = 0.1355
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0677	R1 = 0.1237, wR2 = 0.2400	R1 = 0.0602, wR2 = 0.1408
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	1.546 und -0.796	1.204 und -0.931	2.338 und -1.125

Tabelle 4: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **47·2 C₇H₈–53**.

	47·2 C₇H₈	50·C₇H₈	53
Summenformel	C ₂₆ H ₅₈ Br ₄ N ₂ O ₆ Si ₂ Sn ₂ ·2 C ₇ H ₈	C ₂₂ H ₂₇ NO ₇ Sn·C ₇ H ₈	C ₂₂ H ₃₂ F ₃ NO ₆ Sn
Molekulargewicht	2400.15	638.35	582.17
Temperatur /K	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterparameter			
a / Å	13.7184(3)	7.0878(3)	11.2671(4)
b / Å	19.7259(6)	15.2637(13)	13.6347(4)
c / Å	34.8060(10)	27.1491(13)	16.3976(5)
α / °	90	90	90
β / °	96.097(3)	90	90
γ / °	90	90	90
Volumen / Å ³	9365.5(4)	2937.1(3)	2519.06(14)
Z	4	4	4
D _c /(g/cm ³)	1.702	1.444	1.535
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	4.570	0.915	1.072
F(000)	4752	1328	1184
Kristallgröße / mm	0.150 x 0.141 x 0.125	0.03 x 0.018 x 0.009	0.210 x 0.177 x 0.146
θ Intervall /°	2.248 bis 27.499	2.617 bis 30.457	2.193 bis 29.000
Anzahl gesammelter Reflexe	78397	11725	13390
Unabhängige Reflexe	21493 [R(int) = 0.0591]	6336 [R(int) = 0.0609]	6562 [R(int) = 0.0354]
Daten / Restraints / Parameter	21493 / 30 / 913	6336 / 0 / 354	6562 / 0 / 298
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	87.9	99.4
Goodness-of-fit zu F ²	1.340	1.049	1.087
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R1 = 0.0665, wR2 = 0.1283	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1098	R1 = 0.0410, wR2 = 0.1060
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0968, wR2 = 0.1354	R1 = 0.0681, wR2 = 0.1196	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1373
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	2.966 und -2.364	0.983 und -0.819	0.612 und -1.168

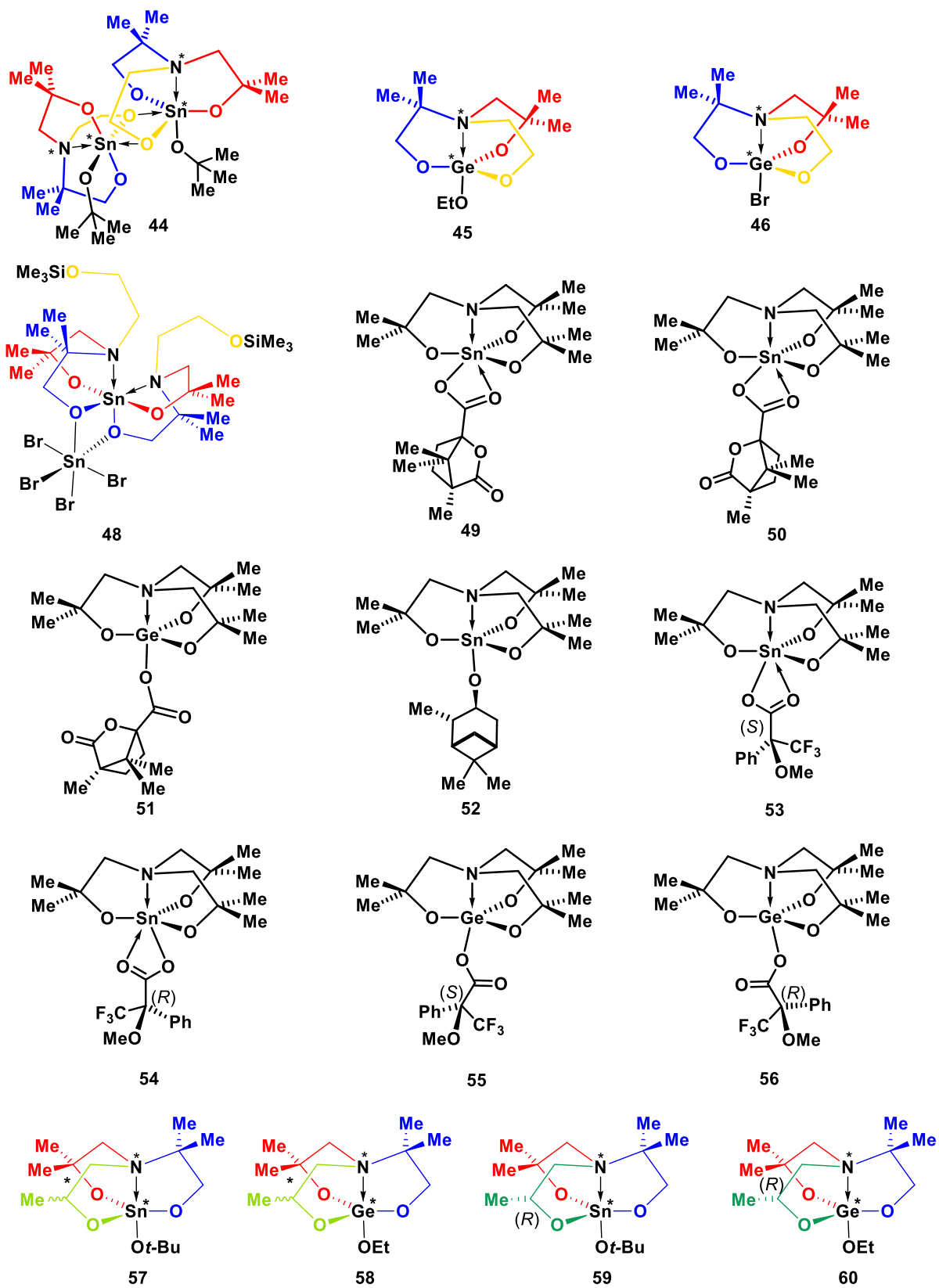
Tabelle 5: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **54–56**.

	54	55	56
Summenformel	C ₂₂ H ₃₂ F ₃ NO ₆ Sn	C ₂₂ H ₃₂ F ₃ NO ₆ Ge	C ₂₂ H ₃₂ F ₃ NO ₆ Ge
Molekulargewicht	582.17	536.07	536.07
Temperatur /K	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterparameter			
a / Å	11.2744(3)	9.74400(10)	9.7730(7)
b / Å	13.6367(3)	15.7840(3)	15.8332(10)
c / Å	16.4077(4)	15.8476(3)	15.8972(10)
α / °	90	90	90
β / °	90	90	90
γ / °	90	90	90
Volumen / Å ³	2522.61(11)	2437.35(7)	2459.9(3)
Z	4	4	4
D _c /(g/cm ³)	1.533	1.461	1.447
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.071	1.317	1.304
F(000)	1184	1112	1112
Kristallgröße / mm	0.243 x 0.238 x 0.167	0.230 x 0.179 x 0.130	0.129 x 0.108 x 0.068
θ Intervall /°	2.652 bis 28.997	2.570 bis 28.998	2.562 bis 28.999
Anzahl gesammelter Reflexe	39628	40950	25221
Unabhängige Reflexe	6338 [R(int) = 0.0397]	6487 [R(int) = 0.0357]	6563 [R(int) = 0.0886]
Daten / Restraints / Parameter	6338 / 0 / 305	6487 / 0 / 305	6563 / 0 / 305
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.8	99.7	99.8
Goodness-of-fit zu F ²	1.238	1.230	0.967
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R1 = 0.0237, wR2 = 0.0463	R1 = 0.0202, wR2 = 0.0522	R1 = 0.0459, wR2 = 0.0664
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0473	R1 = 0.0215, wR2 = 0.0527	R1 = 0.0750, wR2 = 0.0722
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.383 und -0.348	0.367 und -0.213	0.504 und -0.417

Tabelle 6: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **57–60**.

	57	58	59	60
Summenformel	C ₁₅ H ₃₁ NO ₄ Sn	C ₁₅ H ₃₁ NO ₄ Ge	C ₁₅ H ₃₁ NO ₄ Sn	C ₁₅ H ₃₁ NO ₄ Ge
Molekulargewicht	816.19	667.89	408.10	333.94
Temperatur /K	173(2)	173(2)	173(2)	173
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterparameter				
a / Å	10.6458(4)	10.4170(9)	10.5832(3)	9.2422(3)
b / Å	12.0229(6)	10.4197(8)	23.6201(7)	10.3494(2)
c / Å	14.4284(6)	14.7451(12)	14.2979(3)	16.1871(4)
α / °	83.638(4)	96.268(7)	90	90
β / °	89.112(3)	90.565(7)	90.191(2)	90
γ / °	76.687(4)	98.656(7)	90	90
Volumen / Å ³	1785.95(14)	1572.2(2)	3574.12(16)	1548.33(7)
Z	2	2	8	4
D _c /(g/cm ³)	1.518	1.411	1.517	1.433
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.445	1.958	1.444	1.988
F(000)	840	704	1680	704
Kristallgröße / mm	0.192 x 0.125 x 0.049	0.412 x 0.047 x 0.035	0.224 x 0.205 x 0.113	0.245 x 0.14 x 0.13
θ Intervall /°	2.313 bis 25.497	2.448 bis 25.499	2.237 bis 30.996	2.336 bis 31.035
Anzahl gesammelter Reflexe	23616	10266	43039	33737
Unabhängige Reflexe	6646 [R(int) = 0.0488]	5240 [R(int) = 0.0696]	16089 [R(int) = 0.0394]	4645 [R(int) = 0.0586]
Daten / Restraints / Parameter	6646 / 18 / 397	5240 / 0 / 355	16089 / 13 / 789	4645 / 0 / 212
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	89.6	99.5	100.0
Goodness-of-fit zu F ²	1.194	0.961	1.549	1.070
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R1 = 0.0611, wR2 = 0.1590	R1 = 0.0507, wR2 = 0.0947	R1 = 0.0513, wR2 = 0.1356	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0593
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0817, wR2 = 0.1685	R1 = 0.0961, wR2 = 0.1071	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1377	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0612
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	4.342 und -0.946	0.474 und -0.593	4.096 und -1.931	0.379 und -0.405

6.6 ÜBERSICHT ÜBER NEUE VERBINDUNGEN



6.7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Buddrus, *Grundlagen der Organischen Chemie*, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2003**.
- [2] J. Gal, *Chirality* **2011**, 23, 1.
- [3] A. B. Buda, T. auf der Heyde, K. Mislow, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1012.
- [4] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, 413.
- [5] S. J. Stachel, J. W. Ziller, D. L. van Vranken, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5811.
- [6] G. Wagner, R. Herrmann, B. Pedersen, W. Scherer, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56.
- [7] M. Tasaka, M. Hirotsu, M. Kojima, S. Utsuno, Y. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6981.
- [8] J. Guo, P. Haquette, J. Martin, K. Salim, C. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13584.
- [9] S. E. Varjosaari, V. Skrypai, P. Suating, J. J. M. Hurley, T. M. Gilbert, M. J. Adler, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 229.
- [10] B. Glowacki, M. Lutter, H. Alnasr, R. Seymen, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2017**, 4937.
- [11] T. Zöllner, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1872.
- [12] C. Mügge, H. Pepermans, M. Gielen, R. Willem, K. Jurkschat, A. Tzschach, *Z. anorg. allg. Chem.* **1988**, 122.
- [13] R. C. Mehrotra, V. D. Gupta, *Indian J. Chem.* **1967**, 643.
- [14] T. Zöllner, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1041.
- [15] B. Glowacki, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10218.
- [16] W. Hiller, *Durchführung von DOSY-Experimenten; besonders ¹¹⁹Sn-DOSY-Experimenten bei tiefer Temperatur*. Mündlich.
- [17] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2009**, 15, 186.
- [18] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, 8617.
- [19] U. Kolb, M. Draeger, M. Dargatz, K. Jurkschat, *Organometallics* **1995**, 14, 2827.
- [20] E. V. Gauchenova, S. S. Karlov, A. A. Selina, E. S. Chernyshova, A. V. Churakov, J. A.K. Howard, N. A. Troitsky, S. N. Tandura, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 8.
- [21] J. H. Moon, S. H. Kim, K. M. Lee, T.-S. You, Y. Do, Y. Kim, *Polyhedron* **2011**, 2333.
- [22] L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, D. Schollmeyer, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 24, 3632.

- [23] B. Wrackmeyer in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, v. 16 (Hrsg.: G. A. Webb), Elsevier textbooks, s.l., **1985**, S. 73.
- [24] Y. Goldberg and H. Alper, *J. Org. Chem* **1992**, 3731.
- [25] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 512.
- [26] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, 2543-1549.
- [27] T. Zöllner, *Dissertation*, **2014**, Technische Universität Dortmund.
- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [29] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [30] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [31] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [32] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- [33] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 2563.
- [34] H. Friebolin, C. M. Thiele, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [35] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107.
- [36] Æ. Frisch, H. P. Hartchain, R. D. Dennington II, T. A. Keith, J. Millam, *GaussView 5.0.8*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [37] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [38] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6615.
- [39] a) R. Radeaglia, K. Doerffel, H. Kasper, *J. prakt. Chem.* **1972**, 266; b) A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden, D. M. Rackham, *Chem. Rev.* **1973**, 553; c) A. T. T. Viswanathan, *J. Chem. Educ.* **1995**, 945.
- [40] a) I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 97, 270; b) K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, 24, 1083.
- [41] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, 112.

- [42] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, 3.
[43] W. Clegg, *Acta Cryst.* **2003**, e2.
[44] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 565; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 849.
[45] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1999**.

7. BEOBACHTUNGEN ZUR PARTIELLEN HYDROLYSE VON AMINOALKOHOLATEN DES ZINNS UND TITANS

7.1 EINLEITUNG

Bei der Charakterisierung der hergestellten Aminoalkoholate des Zinns war eine mehr oder minder starke Hydrolyseanfälligkeit festzustellen. So wird schon an der Umgebungsluft die Hydrolyse von Alkoxyzinnatranen^[1-3] beobachtet. Das thermodynamische Endprodukt der Hydrolyse ist SnO₂. ZÖLLER war es gelungen, einige Zinn-Oxocluster zu isolieren, die als partielle Hydrolyseprodukte angesehen werden (Abbildung 1).^[1] Dadurch wurde deutlich, dass auf der Energiehyperfläche des Hydrolysewegs lokale Minima vorliegen. Ob diese durchlaufen werden, ist abhängig von der Kinetik des Hydrolyseprozesses.

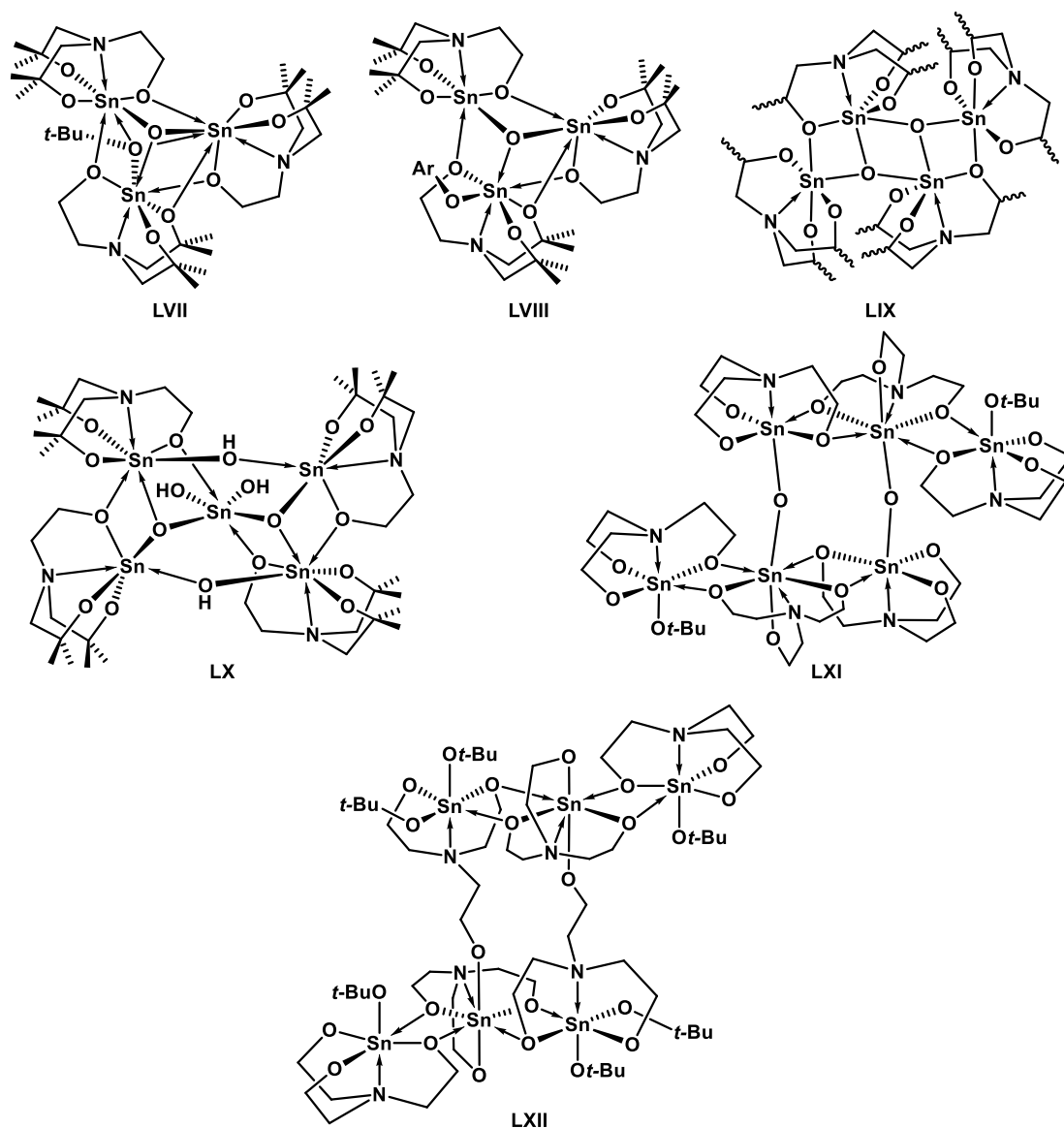


Abbildung 1: Strukturmodelle der Zinn-Oxocluster LVII–LXII als partielle Hydrolyseprodukte von Alkoxyzinnatranen.^[1,2]

Als Struktur motive treten drei-, vier-, fünf- und sechskernige Zinn-Oxocluster auf. Unter den Vertretern der dreikernigen Cluster sind zwei Varianten bekannt. In **LVII** ist der *O**t*-Bu-Substituent μ_3 -verbrückend, während in **LVIII** der Aryl-O-Substituent an einem Zinnatom lokalisiert ist. Ein vergleichbares Strukturmotiv des Zinn-Sauerstoff-Grundgerüsts kommt auch in anderen Oxoclustern ($\text{Sn}_3\text{O}(\text{O}t\text{-Bu})_{10}$) vor.^[4] Der vierkernige Zinn-Oxocluster **LIX** kann entweder als Distannoxan-Dimer oder als Komplex angesehen werden. Der fünfkernige Oxocluster **LX** beinhaltet vier Stannatraneeinheiten und ein verbrückendes $-\text{OSn}(\text{OH})_2\text{O}^-$. Die beiden sechskernigen Zinn-Oxocluster setzen sich jeweils aus drei Stannatraneeinheiten zusammen. In **LXI** sind vier Stannatraneeinheiten über zwei O^{2-} -Anionen verbrückt. In **LXII** hat sich zweimal jeweils eine Alkoholat-Seitenkette von einem Zinnatom gelöst und ist an eine andere Stannatraneeinheit gebunden. Die Zinnatome, bei denen sich eine Seitenkette gelöst hat, werden jeweils von zwei *O**t*-Bu-Substituenten umgeben.^[1,2]

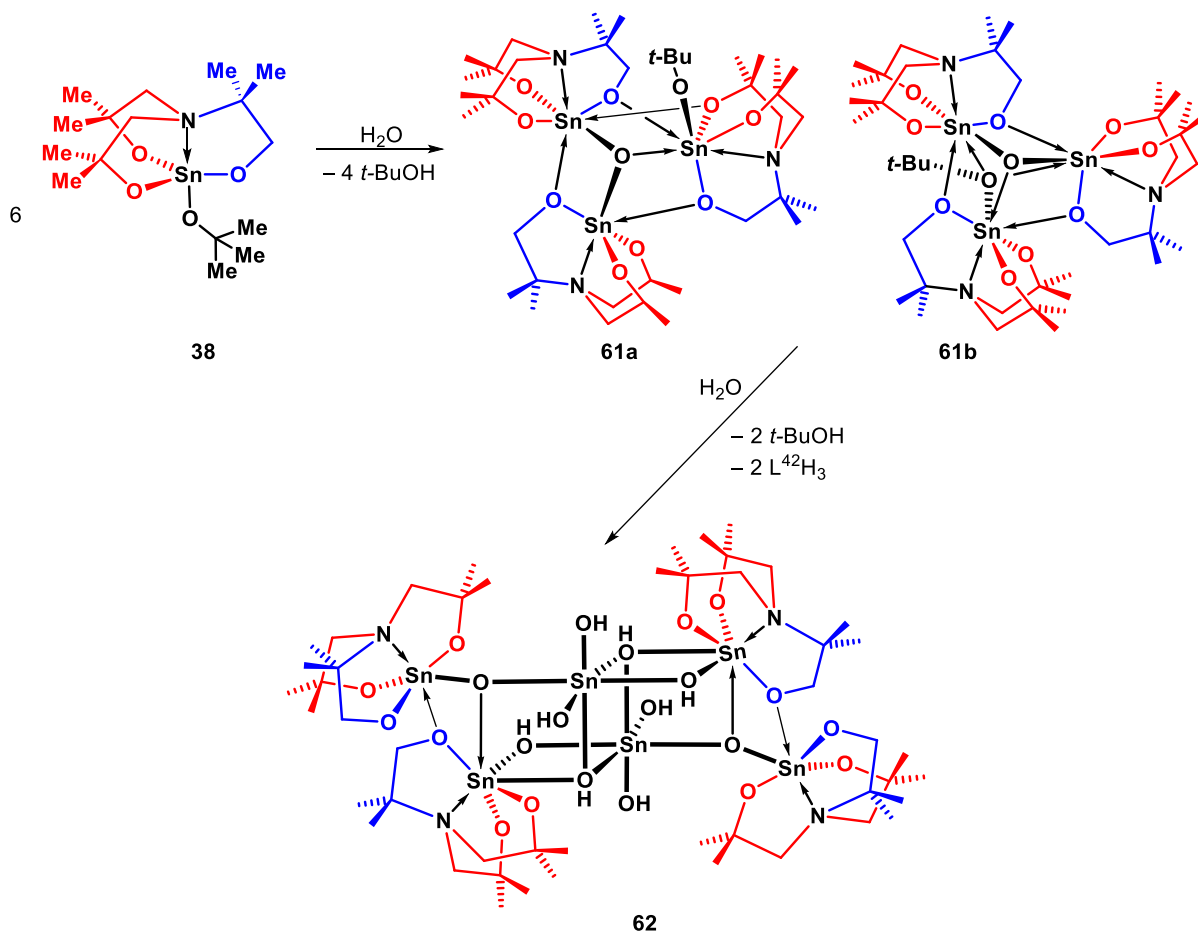
Obwohl diese Oxocluster eher zufällig anstatt durch gezielte Synthese erhalten und isoliert wurden, können solche Vertreter eine Bedeutung für die weitere Forschung haben. In diesem Zusammenhang wurde kürzlich beispielsweise das Anwendungspotential von Zinn-Chalkogen-Clustern von DEHNEN/CHATTERJEE et.al. entdeckt. Diese Sn/S Cluster besitzen interessante lichtemittierende Eigenschaften.^[5] Somit steht auch die generelle Erforschung von Oxoclustern im Fokus der Wissenschaft.^[6]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere partielle Hydrolyse-Produkte erhalten und charakterisiert. Diese werden im Folgenden diskutiert und mit bekannten Verbindungen verglichen.

7.2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

7.2.1. PARTIELLE HYDROLYSE DES STANNATRANS $L^{42}SnOt-Bu$, **38**¹

Im Zuge der Hydrolyse des monomeren Stannatrans $L^{42}SnOt-Bu$ wurden zwei partielle Hydrolyse-Produkte **61** und **62** isoliert (Schema 1).^[7] Von Verbindung **61** wurden zwei Isomere **61a** und **61b** erhalten deren Molekülstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt. Von Verbindung **62** wurden wenige Kristalle im NMR-Röhrchen erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.^[7]



Schema 1: Bildung von partiellen Hydrolyse-Produkten **61** und **62** des Stannatrans **38**.

¹ Teile dieses Kapitels wurden publiziert.

[7] B. Glowacki, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10218.

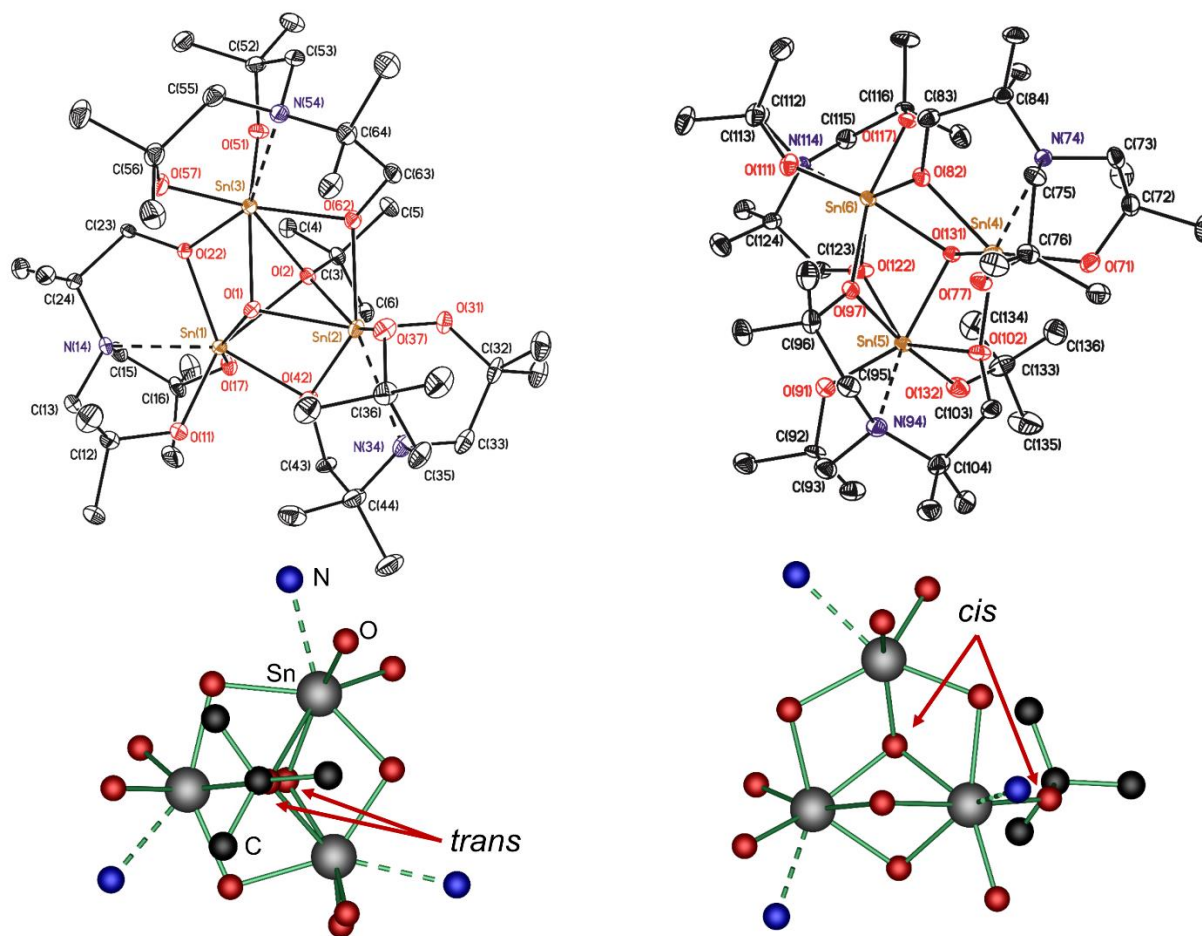


Abbildung 2: Molekülstruktur der Verbindung **61**·C₇H₈. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Oben links: Isomer **61a** und oben rechts: Isomer **61b**, unten links: reduzierte Darstellung von Isomer **61a** und unten rechts: reduzierte Darstellung von Isomer **61b**. Die in der Elementarzelle enthaltenen Toluolmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Verbindung **61** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen **61a** und **61b** in der Elementarzelle. Dabei handelt es sich jeweils um die trinuklearen Zinn-Oxocluster $[(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-O}t\text{-Bu})\{\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CMe}_2)(\text{OCMe}_2\text{CH}_2)_2\text{N}\}_3]$ (**61a**) und $[(\mu_3\text{-O})(\text{O}t\text{-Bu})\{\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CMe}_2)(\text{OCMe}_2\text{CH}_2)_2\text{N}\}_3]$ (**61b**). In beiden Konstitutionsisomeren sind die drei Zinnatome jeweils über ein Sauerstoffatom (O(1) bzw. O(131)) μ_3 -verbrückt, wobei es sich formell um ein O^{2-} -Anion handelt. Beide Isomere unterscheiden sich in der Position des *tert*-Butoxido-Substituenten. Im Isomer **61a** ist der *tert*-Butoxido-Substituent über das Sauerstoffatom (O(2)) μ_3 -verbrückt und *trans*-ständig zu dem erstgenannten μ_3 -verbrückenden Sauerstoffatom. Dieses Isomer ist vergleichbar mit dem Zinn-Oxocluster $[(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-O}t\text{-Bu})\{\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)(\text{OCMe}_2\text{CH}_2)_2\text{N}\}_3]$ (**LVII**).^[2] Im Gegensatz dazu ist im Isomer **61b** der *tert*-Butoxido-Substituent (O(132)) an einem Zinnatom lokalisiert und *cis*-ständig zum μ_3 -verbrückenden Sauerstoffatom angeordnet. In Abbildung 2 (unten) ist zur besseren Übersicht eine reduzierte Darstellung beider Isomere dargestellt. Die molekulare Struktur des Isomers **61b** ähnelt dem Zinn-Oxocluster $[(\mu_3\text{-O})(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-O})\{\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)(\text{OCMe}_2\text{CH}_2)_2\text{N}\}_3]$ (**LVIII**).^[2] Bei den beiden von Zöller et al.^[2,8] beschriebenen Zinn-Oxoclustern kommt jeweils nur das genannte Isomer in der Elementarzelle vor. In Analogie zu diesen beiden Zinn-Oxoclustern können **61a** und **61b** formal als Zusammensetzung des Distannoxans $\text{L}^{42}\text{SnOSnL}^{42}$ und eines *tert*-Butoxidostannatrans betrachtet werden, woraus sich ein Cluster der Form $[(\text{L}^{42}\text{SnOSnL}^{42})\text{(L}^{42}\text{SnO}t\text{-Bu)}]$ ($\text{L}^{42} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})$) ergibt. In beiden Zinn-Oxoclustern **61a** und **61b** sind die Atrankäfige Δ, Δ, Δ konfiguriert.^[8]

Im **61a** sind die Zinnatome Sn(1), Sn(2) und Sn(3) heptakoordiniert und besitzen eine verzerrte pentagonal bipyramidale Koordinationsumgebung. Das Zinnatom Sn(4) in Isomer **61b** ist hingegen hexakoordiniert und verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Zinnatome Sn(5) und Sn(6) sind heptakoordiniert mit einer verzerrt pentagonal bipyridalen Koordinationsumgebung. In Isomer **61a** variieren die neun Sn–O-Abstände innerhalb der Atrankäfige zwischen 1.981(3) (Sn(2)–O(31), Sn(3)–O(51)) und 2.111(3) (Sn(2)–O(42)) Å. Die neun weiteren Sn–O-Abstände lassen sich in drei Typen unterteilen: (i) solche, die zu den Aminoalkoholat-Einheiten gehören und in μ_2 -Brücken involviert sind, wie die Sauerstoffatome O(22), O(42) und O(62), (ii) solche, die in μ_3 -Brücken involviert sind, wie das Sauerstoffatom O(1) und (iii) einen, der das μ_3 -verbrückte *tert*-Butoxido-Sauerstoffatom beinhaltet. Diese Abstände variieren zwischen 2.074(3) (Sn(3)–O(1)) und 2.441(3) (Sn(3)–O(2)) Å. In Isomer **61b** variieren die neun Sn–O-Abstände innerhalb der Atrankäfige zwischen 1.989(3) (Sn(6)–O(111)) und 2.210(3) (Sn(5)–O(102)) Å. Die Sn–O-Abstände zwischen den Atraneinheiten lassen sich wiederum in zwei Kategorien unterteilen, in solche, die in μ_2 -Brücken involviert sind, diese liegen zwischen 2.111(3) (Sn(4)–O(102)) und 2.244(3) (Sn(6)–O(97)) Å und die drei Abstände der Zinnatome zum μ_3 -verbrückten Sauerstoffatom O(131) (2.014(3) (Sn(4)–O(131)) und 2.156(3) (Sn(5)–

O(131)) Å. Der terminale Sn(5)–O(132)-Abstand beträgt 2.009(3) Å. Die Sn–N-Abstände in den beiden Isomeren **61a** und **61b** sind ähnlich und variieren zwischen 2.412(3) (Sn(4)–N(74)) und 2.491(3) (Sn(2)–N(34)) Å. Diese Abstände sind ähnlich zu vergleichbaren publizierten^[2] Zinn-Oxoclustern, aber länger als im monomeren Stannatran **38**. In beiden Isomeren **61a** und **61b** sind die Sn···Sn-Abstände kürzer als der zweifache VAN DER WAALS-Radius des Zinn(IV) (4.40 Å).^[9] Die Sn···Sn-Abstände liegen zwischen 3.1537(4) (Sn(5)···Sn(6)) und 3.3329(4) (Sn(4)···Sn(5)) Å. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **61** sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **61a** und **61b**.

61a			
Sn(1)–Sn(2)	3.1798(4)	Sn(2)–O(37)	2.016(3)
Sn(1)–Sn(3)	3.2063(4)	Sn(2)–O(42)	2.111(3)
Sn(2)–Sn(3)	3.2020(4)	Sn(2)–O(62)	2.156(3)
Sn(1)–O(1)	2.103(3)	Sn(3)–O(1)	2.074(3)
Sn(1)–O(2)	2.347(3)	Sn(3)–O(2)	2.441(3)
Sn(1)–O(11)	2.009(3)	Sn(3)–O(22)	2.126(3)
Sn(1)–O(17)	1.983(3)	Sn(3)–O(51)	1.981(3)
Sn(1)–O(22)	2.098(3)	Sn(3)–O(57)	2.017(3)
Sn(1)–O(42)	2.116(3)	Sn(3)–O(62)	2.109(3)
Sn(2)–O(1)	2.096(3)	Sn(1)–N(14)	2.481(3)
Sn(2)–O(2)	2.293(3)	Sn(2)–N(34)	2.491(3)
Sn(2)–O(31)	1.981(3)	Sn(3)–N(54)	2.435(3)
61b			
Sn(4)–Sn(5)	3.3329(4)	Sn(5)–O(122)	2.179(3)
Sn(4)–Sn(6)	3.3301(4)	Sn(5)–O(131)	2.156(3)
Sn(5)–Sn(6)	3.1537(4)	Sn(5)–O(132)	2.009(3)
Sn(4)–O(71)	1.999(3)	Sn(6)–O(82)	2.162(3)
Sn(4)–O(77)	1.995(3)	Sn(6)–O(97)	2.244(3)
Sn(4)–O(82)	2.121(3)	Sn(6)–O(111)	1.989(3)
Sn(4)–O(102)	2.111(3)	Sn(6)–O(117)	1.998(3)
Sn(4)–O(131)	2.014(3)	Sn(6)–O(122)	2.122(3)
		Sn(6)–O(131)	2.102(3)
Sn(5)–O(91)	2.031(3)		
Sn(5)–O(97)	2.094(3)	Sn(4)–N(74)	2.412(3)
Sn(5)–O(102)	2.210(3)	Sn(5)–N(94)	2.417(4)
		Sn(6)–N(114)	2.453(3)

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **61a** and **61b**.

61a		61b	
O(1)–Sn(1)–O(17)	154.15(11)	O(71)–Sn(4)–O(82)	138.57(11)
O(2)–Sn(1)–O(11)	149.91(10)	O(77)–Sn(4)–O(131)	143.17(11)
O(42)–Sn(1)–N(14)	150.64(11)	O(102)–Sn(4)–N(74)	155.46(11)
O(1)–Sn(2)–O(31)	158.38(11)	O(91)–Sn(5)–O(102)	141.86(12)
O(2)–Sn(2)–O(37)	149.13(11)	O(91)–Sn(5)–O(131)	145.67(12)
O(62)–Sn(2)–N(34)	150.99(11)	O(97)–Sn(5)–O(132)	174.07(12)
		O(122)–Sn(5)–N(94)	142.01(13)
O(1)–Sn(3)–O(51)	154.77(11)	O(82)–Sn(6)–N(114)	150.21(11)
O(2)–Sn(3)–O(57)	147.80(10)	O(97)–Sn(6)–O(117)	162.50(11)
O(22)–Sn(3)–N(54)	151.57(11)	O(111)–Sn(6)–O(131)	151.69(11)

Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gelösten Einkristalle der Verbindung **61** in C_6D_6 weist ein breites Signal bei $\delta -616$ ($\nu_{1/2}$ 340 Hz, 75%) auf, welches dem Isomer **61a** mit drei chemisch äquivalenten Zinnatomen zugeordnet wird. Weiterhin sind drei Resonanzen mit einem sehr ähnlichen Integrationsverhältnis (in Summe 25%) bei $\delta -526$ ($J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn} = 260$ Hz)), $\delta -633$ und $\delta -682$ zu sehen. Diese entsprechen dem Isomer **61b**, welches drei chemisch nicht äquivalente Zinnatome enthält. Die beobachteten chemischen Verschiebungen sind vergleichbar mit denen bekannter Zinn-Oxocluster.^[2] Im Festkörper liegen beide Isomere **61a** und **61b** im Verhältnis 1:1 vor, während in Lösung (C_6D_6) ein Verhältnis von 0.75 zu 0.25 zugunsten des Isomers **61a** beobachtet wird. Daraus ergibt sich folgende Interpretationen: (i) das *trans*-Isomer **61a** ist gegenüber dem *cis*-Isomer **61b** energetisch bevorzugt und (ii) beide Isomere sind kinetisch labil auf der Laborzeitskala.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **61** sind die Signale breit und teilweise nicht aufgelöst. Das ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR Spektrum einer gesättigten Lösung von **61** in C_6D_6 zeigt drei Kreuzresonanzen bei δ (^{15}N) 44.5, 45.3 und 45.7 ppm. Diese chemischen Verschiebungen ähneln denen des freien Aminoalkohols **13** (δ (^{15}N) 45.5).

Im ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) ist ein Peak bei $m/z = 1062.5$ zu sehen (Abbildung 3), welcher dem dreikernigen Zinn-Oxocluster ohne das *tert*-Butanolat Anion [**61**–O-*t*-Bu] $^+$ zugeordnet wird. Das Isotopenmuster stimmt mit der Simulation überein.

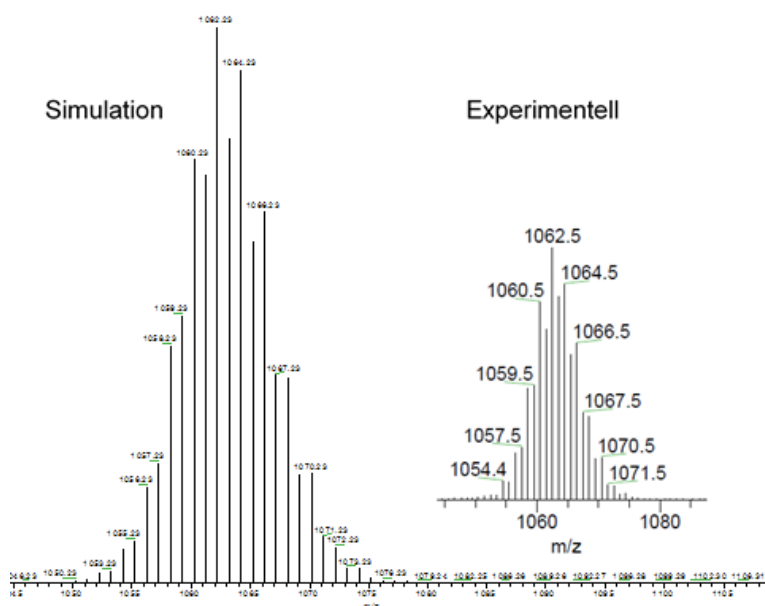


Abbildung 3: Ausschnitt aus dem ESI Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) der Verbindung **61** (rechts) und die entsprechende Simulation (links).

Um die relativen Energien der beiden Isomere **61a** und **61b** zu betrachten, wurden Dichtefunktionaltheorie (DFT) Rechnungen mit Gaussian09^[10] durchgeführt. Es wurden die Funktionale B3LYP^[11], BP86^[12] und wB97xD^[13] in der Kombination mit den Basissätzen def2-TZVP^[14,15,15] für das Zinnatom und 6-31g(d)^[16] für die übrigen Atome verwendet. Für die DFT-Rechnungen wurden die Molekülstrukturen der beiden Isomere eingesetzt. Beide Isomere **61a** und **61b** wurden getrennt voneinander ohne das Toluolmolekül optimiert und jeweils eine Frequenzrechnung durchgeführt. Da die Verbindung **61**·C₇H₈ aus Toluol erhalten wurde, wurden die Berechnungen zusätzlich im Lösungsmittelmodell IEFPCM^[17] mit Toluol als Solvens durchgeführt. Bei der entsprechenden Berechnung mit B3LYP für Isomer **61a** sind Symmetrie-Probleme aufgetreten, sodass kein lokales Minimum gefunden werden konnte.

Der Vergleich der erhaltenen relativen thermalen Energien ist graphisch in Abbildung 4 dargestellt. Die Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP führt zu einem nicht aussagekräftigen Energieunterschied von 0.90 kJ/mol zwischen den beiden Isomere **61a** und **61b**. Mit dem reinen Funktional BP86 ist die relative Energie von **61a** niedriger als für **61b** (3.10 kJ/mol). Für wB97xD ist ebenfalls die relative Energie von Isomer **61a** niedriger als für **61b** (5.36 kJ/mol). Der gleiche Trend wird für die Rechnungen mit Toluol als Solvens beobachtet. Hierbei wird für BP86 ein relativer Energieunterschied von 2.30 kJ/mol und für wB97xD ein Unterschied von 1.92 kJ/mol erhalten.

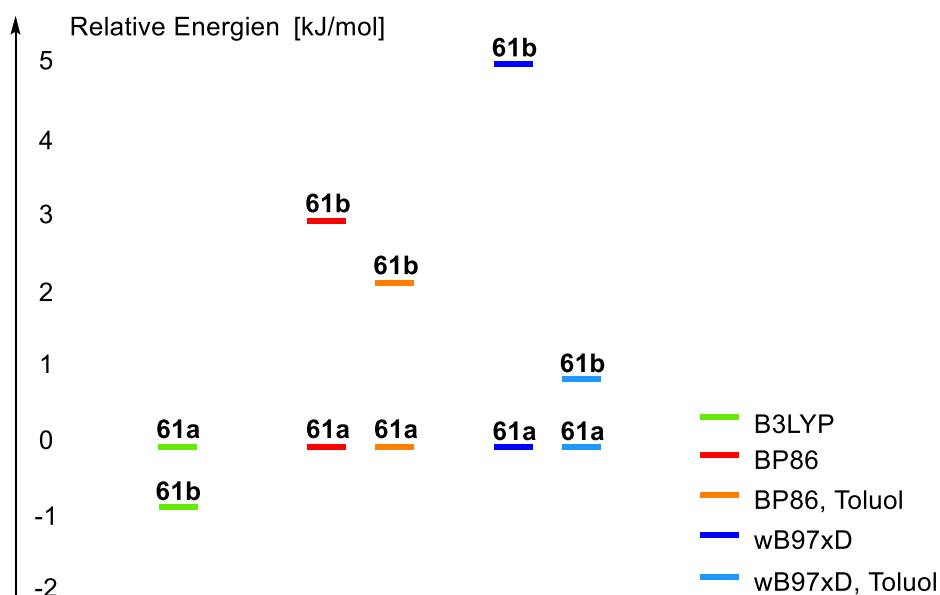


Abbildung 4: Berechnete relative thermale Energien der Isomere **61a** und **61b** mit den Funktionalen B3LYP, BP86, und wB97xD und der Basissatzkombination def2-TZVP für das Zinnatom und 6-31g(d) für H, C, N, O. Die relativen Energielevel von **61b** im Vergleich zu **61a** sind: -0.90 kJ/mol (mit B3LYP), 3.10 kJ/mol (mit BP86), und 5.36 kJ/mol (mit wB97xD). Für die Rechnungen, bei denen das Lösungsmittelmodell IEFPCM (Toluol) eingesetzt wurde, sind die Energielevel von **61b** im Vergleich zu **61a**: 2.30 kJ/mol (mit BP86) und 1.92 kJ/mol (mit wB97xD).

Insgesamt wird bei den DFT-Rechnungen zu den Isomeren **61a** und **61b** nur ein geringer Energieunterschied von etwa 6 kJ/mol beobachtet. Im Festkörper beträgt das Verhältnis der Isomere 1:1 und im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wurde ein Verhältnis von 3:1 (**61a**: **61b**) beobachtet. Die Berechnungen, die auf den funktionalen BP86 und wB97xD basieren, unterstützen die Interpretation des ^{119}Sn NMR Spektrums, wonach das *trans*-Isomer **61a** energetisch bevorzugt ist.

Nachdem das NMR-Röhrchen, welches eine Lösung der Verbindung **61**· C_7H_8 enthielt, für etwa zwei Monate gelagert wurde, wurden wenige farblose für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des hexanukelaren Zinn-Oxoclusters **62** (Schema 1) als Benzolsolvat **62**· $2\text{C}_6\text{D}_6$ erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5 dargestellt. Verbindung **62**· $2\text{C}_6\text{D}_6$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der hexanukleare Zinn-Oxocluster ist strukturell anders aufgebaut als die beiden in der Einleitung beschriebenen Zinn-Oxocluster **LVII** und **LVIII**. Der Cluster **62** kann formal als $[\text{L}^{42}\text{SnOSn}(\text{OH})_3\text{L}^{42}\text{SnOH}]_2$ [$\text{L}^{42} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})$] angesehen werden. Der Cluster beinhaltet zwei $\text{L}^{42}\text{SnOSn}(\text{OH})_3$ - und zwei L^{42}SnOH -Stannatraneeinheiten, wobei die Einheiten um Sn(1) und Sn(2) über die Sauerstoffatome O(1) und O(41) verbrückt sind und die Einheiten um Sn(3) und

Sn(4) über die Sauerstoffatome O(3) und O(101). Die Zinnatome Sn(1) und Sn(3) sind hepta- und die Zinnatome Sn(2) und Sn(4) sind hexakoordiniert, wobei sie jeweils von sechs beziehungsweise fünf Sauerstoffatomen und jeweils einem Stickstoffatom koordiniert werden. Die zentralen Zinnatome Sn(5) und Sn(6) sind jeweils von sechs Sauerstoffatomen umgeben.

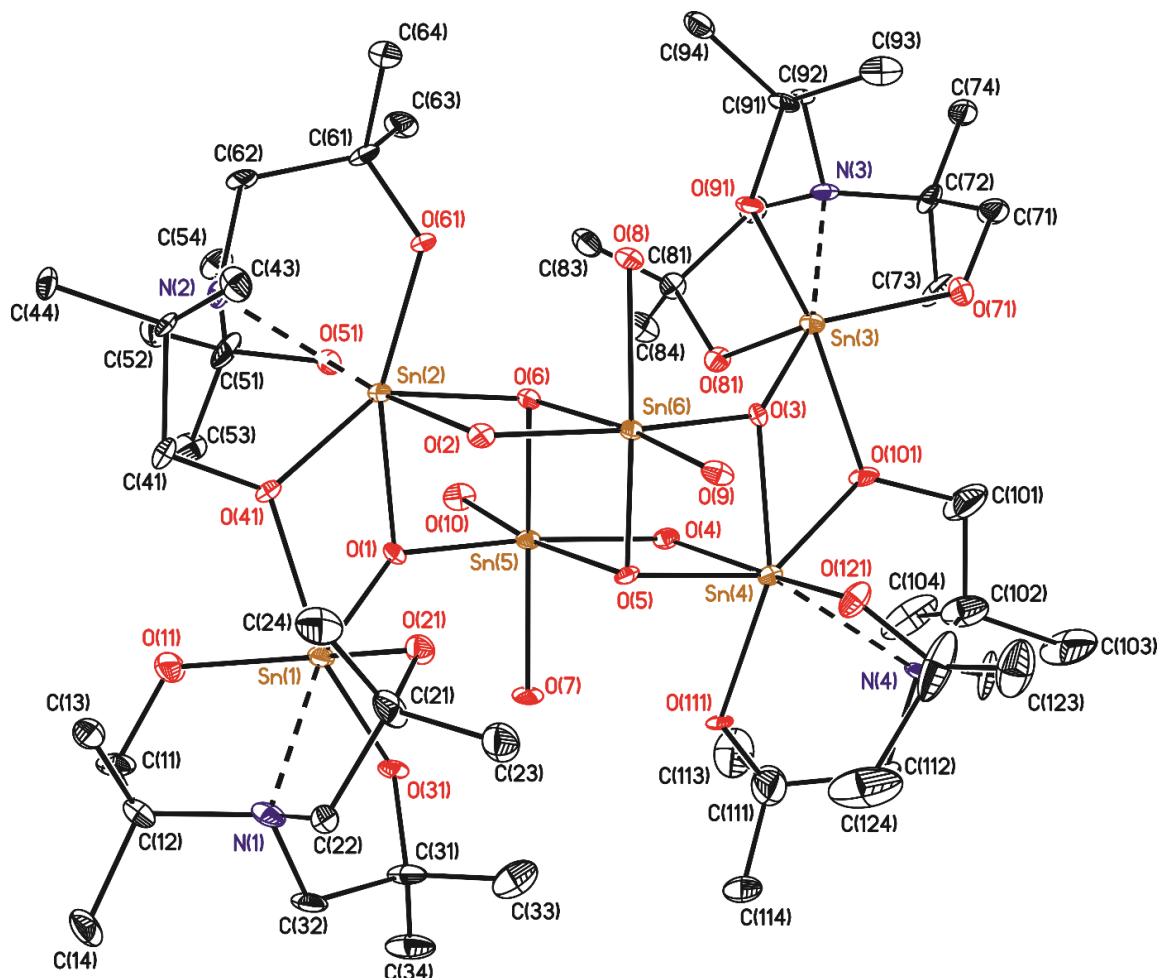


Abbildung 5: Molekülstruktur der Verbindung **62**·2C₆D₆. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet und die Solvensmoleküle C₆D₆ sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Die Sn–O-Abstände variieren zwischen 1.962(11) (Sn(3)–O(3)) und 2.234(9) (Sn(1)–O(41)) Å, wobei im ersteren ein μ_3 -verbrücktes Sauerstoffatom aus einer L^{42-} SnOSn₂-Einheit involviert ist und im zweitgenannten ein Sauerstoffatom einer NCM₂CH₂O-Seitenkette. Die Sn–N-Abstände liegen zwischen 2.308(12) (Sn(1)–N(1)) und 2.455(13) (Sn(4)–N(4)) Å, was vergleichbar zu denen der Isomere **61a** und **61b** ist. Im Zuge der Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten die OH-Protonen nicht lokalisiert werden. Berücksichtigt man die Ladungsneutralität der Verbindung **62**, beinhaltet der hexanukleare Zinn-Oxocluster acht OH⁻ (O(2), O(4) – O(10)) und zwei O²⁻-Anionen (O(1), O(3)). Die nicht durch das Aminoalkoholat gebundenen Sauerstoffatome O(2) und O(4) sind μ_2 -verbrückend

und die Sauerstoffatome O(5) und O(6) sind μ_3 -verbrückend. Bei O(7) – O(10) handelt es sich um terminale Sauerstoffatome. In dem gemessenen Kristall weisen alle vier Atrankföge Δ -Propellertyp-Geometrie auf.^[8] Es ist denkbar, dass in einem anderen Kristall die Atrankföge Λ -konfiguriert vorliegen.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **62**.

Sn(1)–O(1)	1.983(10)	Sn(5)–O(5)	2.080(10)
Sn(2)–O(1)	2.177(9)	Sn(5)–O(6)	2.060(9)
Sn(2)–O(2)	2.149(10)	Sn(5)–O(7)	2.111(9)
Sn(2)–O(6)	2.109(10)	Sn(5)–O(10)	1.968(10)
Sn(3)–O(3)	1.962(11)	Sn(6)–O(2)	2.089(10)
Sn(4)–O(3)	2.190(9)	Sn(6)–O(3)	2.075(10)
Sn(4)–O(4)	2.128(10)	Sn(6)–O(5)	2.057(9)
Sn(4)–O(5)	2.123(10)	Sn(6)–O(6)	2.090(10)
Sn(5)–O(1)	2.069(10)	Sn(6)–O(8)	2.142(9)
Sn(5)–O(4)	2.110(10)	Sn(6)–O(9)	1.968(10)
Sn(1)–O(11)	1.998(10)	Sn(3)–O(71)	2.002(10)
Sn(1)–O(21)	2.001(10)	Sn(3)–O(81)	2.007(10)
Sn(1)–O(31)	2.066(10)	Sn(3)–O(91)	2.038(10)
Sn(1)–O(41)	2.234(9)	Sn(3)–O(101)	2.207(9)
Sn(2)–O(41)	2.136(11)	Sn(4)–O(101)	2.163(11)
Sn(2)–O(51)	2.017(12)	Sn(4)–O(111)	2.094(9)
Sn(2)–O(61)	2.064(9)	Sn(4)–O(121)	2.019(11)
Sn(1)–N(1)	2.308(12)	Sn(3)–N(3)	2.340(13)
Sn(2)–N(2)	2.388(12)	Sn(4)–N(4)	2.455(13)
Sn(2)–Sn(5)	3.2517(15)	Sn(4)–Sn(6)	3.2401(14)
Sn(2)–Sn(6)	3.2702(14)	Sn(5)–Sn(6)	3.1671(12)
Sn(4)–Sn(5)	3.2602(14)		

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der Verbindung **62**.

O(1)–Sn(1)–N(1)	164.5(4)	N(2)–Sn(2)–Sn(5)	152.8(3)
O(6)–Sn(2)–N(2)	148.0(4)	N(2)–Sn(2)–Sn(6)	148.1(3)
O(3)–Sn(3)–N(3)	160.6(4)	N(4)–Sn(4)–Sn(6)	155.7(3)
O(5)–Sn(4)–N(4)	147.6(4)	N(4)–Sn(4)–Sn(5)	145.0(3)
O(31)–Sn(1)–O(41)	158.8(4)	O(4)–Sn(4)–O(121)	168.2(4)
O(6)–Sn(2)–O(41)	140.7(4)	O(1)–Sn(5)–O(4)	172.5(4)
O(2)–Sn(2)–O(51)	163.8(4)	O(6)–Sn(5)–O(7)	162.4(4)
O(1)–Sn(2)–O(61)	159.6(4)	O(10)–Sn(5)–O(5)	170.7(4)
O(91)–Sn(3)–O(101)	157.7(4)	O(2)–Sn(6)–O(3)	170.3(4)
O(5)–Sn(4)–O(101)	140.6(4)	O(5)–Sn(6)–O(8)	163.1(4)
O(3)–Sn(4)–O(111)	156.3(4)	O(6)–Sn(6)–O(9)	171.7(4)

Die Sn...Sn-Abstände variieren in Verbindung **62** zwischen 3.1671(12) Å (Sn(5)...Sn(6)) und 3.2602(14) Å (Sn(4)...Sn(5)) und sind somit kleiner als der zweifache VAN DER WAALS-Radius von Zinn(IV) (4.40 Å)^[9]. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Verbindung **62** sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefasst.

7.2.2 PARTIELLE HYDROLYSE DES STANNATRANS $L^{22'1*}SnOt-Bu$, **59**

Durch das Umkristallisieren des Stannatrans **59** aus *iso*-Hexan/Toluol sind für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle entstanden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 6 dargestellt. Es handelt sich dabei um den dreikernigen Zinn-Oxocluster **63**. Zur besseren Übersicht ist die Molekülstruktur in Abbildung 7 in einer reduzierten Darstellung abgebildet.

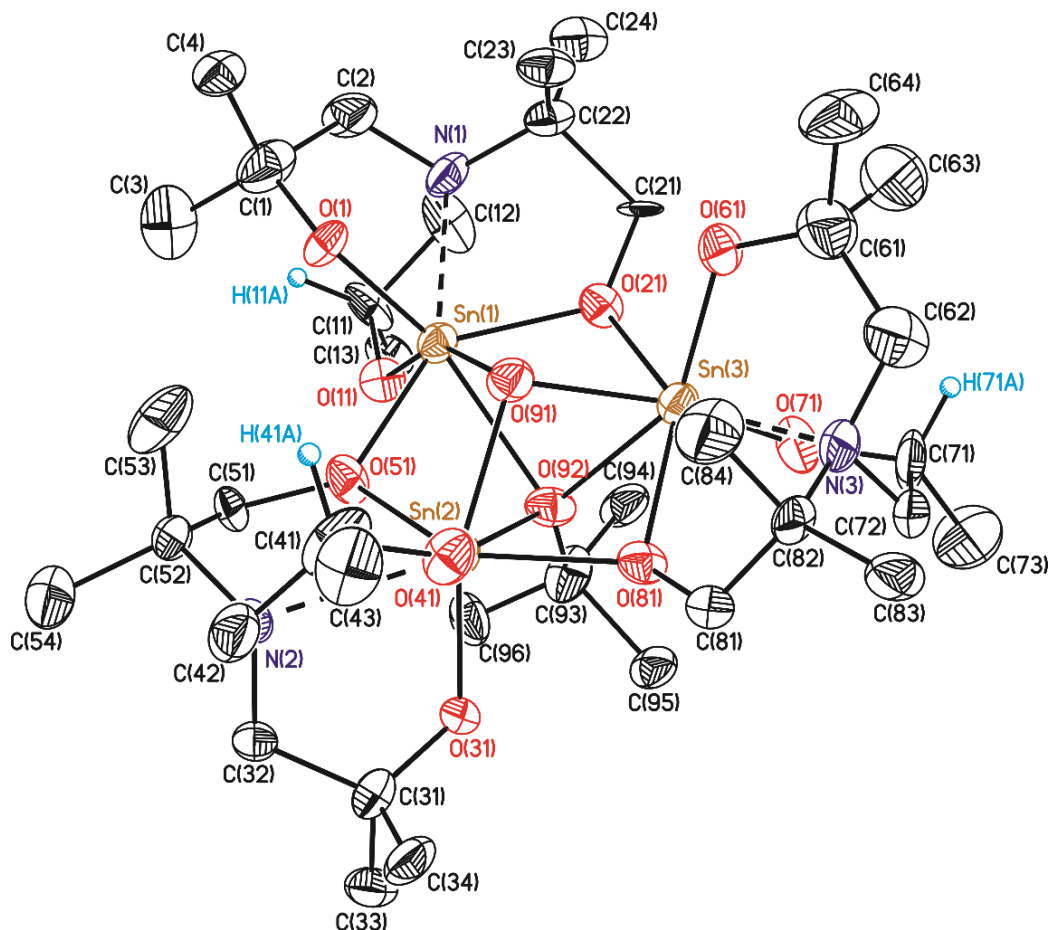


Abbildung 6: Molekülstruktur der Verbindung **63**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome an nicht chiralen Kohlenstoffatomen sind nicht dargestellt.

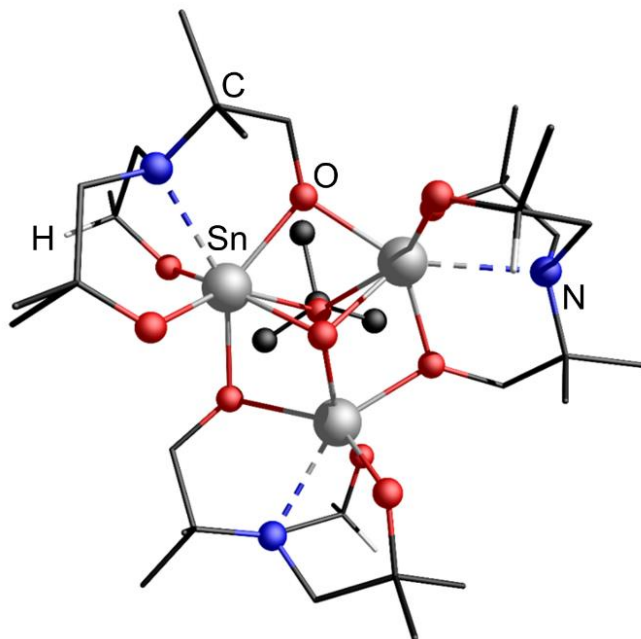


Abbildung 7: Molekülstruktur der Verbindung **36** in einer reduzierten Darstellung.

Der Oxocluster **63**, $[(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-O-}t\text{-Bu})\{\text{Sn}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2)(\text{OC}(R)\text{HMeCH}_2)(\text{OCH}_2\text{CMe}_2\text{N})_3\}]_3$, kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur des Oxoclusters ist vergleichbar mit der von **61a** und $[(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-O-}t\text{-Bu})\{\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)(\text{OCMe}_2\text{CH}_2)_2\text{N}\}_3]^{[2]}$, es handelt sich ebenfalls um einen $\mu_3\text{-O}$ (91) verbrückten Oxocluster, in dem der *tert*-Butoxy-Substituent (O(92)) *trans* zum Sauerstoffatom (O(91)) angeordnet und ebenfalls $\mu_3\text{-}$ verbrückend ist. Die drei Zinnatome sind jeweils heptakoordiniert und besitzen eine verzerrte pentagonal bipyramidale Koordinationsumgebung. Die Kohlenstoffatome sind aufgrund des chiralen Aminoalkoholates alle (*R*)-konfiguriert. Die Stickstoffatome N(1) und N(3) weisen eine (*R*)-Konfiguration auf, N(2) ist hingegen (*S*)-konfiguriert. Die drei Atrankäfige in **63** sind alle rechtsdrehend (Δ). Aufgrund der drei stereogenen Stickstoffatome und der drei Propellertyp-Stereoinformationen sind insgesamt für diesen Oxocluster insgesamt 64 Isomere möglich, von denen nur eines in der Elementarzelle des gemessenen Kristalls vorliegt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefasst.

In Verbindung **63** variieren die neun Sn–O-Abstände innerhalb der Atrankäfige zwischen 1.975(9) Å (Sn(1)–O(1)) und 2.076(10) Å (Sn(2)–O(51)). Sie sind vergleichbar mit denen des Isomers **61a** (1.981(3)–2.111(3) Å). Die neun weiteren Sn–O-Abstände beinhalten, analog zu **61a**, μ_2 -verbrückte Aminoalkoholat-Sauerstoffatome (O(21), O(51), O(81)), das μ_3 -verbrückte O^{2-} Anion (O(91)) sowie das μ_3 -verbrückte *Ot*-Bu-Sauerstoffatom (O(92)). Die Abstände liegen zwischen 2.044(11) Å (Sn(1)–O(91)) und 2.423(11) Å (Sn(1)–O(92)).

Die N→Sn-Abstände, in die die (*R*)-konfigurierten Stickstoffatome N(1) und N(3) involviert sind, sind sehr ähnlich (Sn(1)–N(1): 2.414(14) Å und Sn(3)–N(3): 2.426(13) Å). Der N(2)→Sn(2)-Abstand ist etwas länger (2.515(13) Å). Diese Abstände sind ähnlich zu vergleichbaren publizierten^[2] Zinn-Oxoclustern. Die Sn⋯Sn-Abstände in **36** variieren zwischen 3.1915(16) Å (Sn(2)⋯Sn(3)) und 3.2112(14) Å (Sn(1)⋯Sn(3)) und sind somit geringer als der zweifache der VAN DER WAALS Radius des Zinn(IV) (4.40 Å).^[9] Im Zinn-Oxocluster **36** liegen die *t*-BuO–Sn–N-Winkel zwischen 134.1(4)° (O(92)–Sn(1)–N(1)) und 135.9(5)° (O(92)–Sn(3)–N(3)).

Verbindung **63** wurde mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie in Lösung untersucht. Aufgrund der vielen möglichen Isomere und der Vielzahl an resultierenden Resonanzen sind die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Verbindung nicht aussagekräftig. Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum sind insgesamt 10 Resonanzen zu beobachten (δ –612 (11%), –617, –618 (34%), –621 (4%), –622 (8%), –625 (5%), –627 (6%), –630 (11%), –636 (11%), –637(8%)). Im ESI-Massenspektrum (Acetonitril als mobile Phase) ist kein Massencluster zu erkennen, der der Verbindung entspricht. Die Elementaranalyse bestätigt die Identität der Verbindung.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen von **63** [Å].

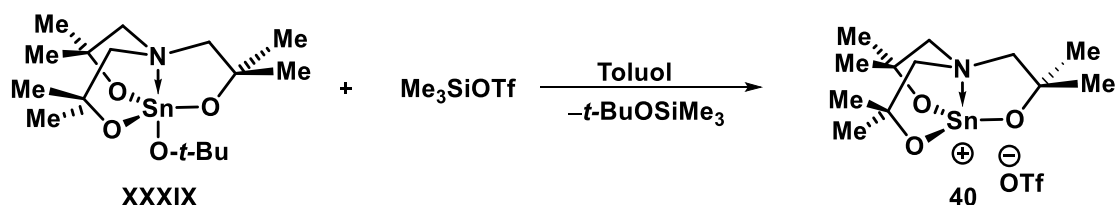
Sn(1)⋯Sn(2)	3.1987(15)	Sn(2)–O(81)	2.130(11)
Sn(1)⋯Sn(3)	3.2112(14)	Sn(2)–O(91)	2.114(11)
Sn(2)⋯Sn(3)	3.1915(16)	Sn(2)–O(92)	2.344(10)
Sn(1)–O(1)	1.975(9)	Sn(3)–O(21)	2.163(11)
Sn(1)–O(11)	2.010(9)	Sn(3)–O(61)	1.993(11)
Sn(1)–O(21)	2.074(10)	Sn(3)–O(71)	1.992(11)
Sn(1)–O(51)	2.069(11)	Sn(3)–O(81)	2.141(11)
Sn(1)–O(91)	2.044(11)	Sn(3)–O(91)	2.056(11)
Sn(1)–O(92)	2.423(11)	Sn(3)–O(92)	2.338(10)
Sn(2)–O(31)	1.979(10)	Sn(1)–N(1)	2.414(14)
Sn(2)–O(41)	1.986(10)	Sn(2)–N(2)	2.515(13)
Sn(2)–O(51)	2.076(10)	Sn(3)–N(3)	2.426(13)

Tabelle 6: Ausgewählte *trans*-Bindungswinkel des Zinn-Oxoclusters **63** [°].

O(1)–Sn(1)–O(92)	149.8(4)	O(31)–Sn(2)–O(91)	153.7(4)	O(21)–Sn(3)–O(81)	137.1(4)
O(11)–Sn(1)–O(91)	154.0(4)	O(41)–Sn(2)–O(92)	150.7(4)	O(61)–Sn(3)–O(92)	147.5(4)
O(21)–Sn(1)–O(51)	136.1(4)	O(51)–Sn(2)–O(81)	138.1(4)	O(71)–Sn(3)–O(91)	155.6(5)
O(51)–Sn(1)–N(1)	150.8(4)	O(81)–Sn(2)–N(2)	150.2(4)	O(21)–Sn(3)–N(3)	151.9(5)
O(92)–Sn(1)–N(1)	134.1(4)	O(92)–Sn(2)–N(2)	135.2(4)	O(92)–Sn(3)–N(3)	135.9(5)

7.2.3 PARTIELLE HYDROLYSE DES STANNATRANS $L^6\text{SnOt-Bu}$, XXXIX

Das ursprüngliche Ziel war die Synthese des Salzes **40** durch die Umsetzung des Stannatrans **XXXIX** mit Trimethylsilyltriflat (Schema 2). Unter Rühren entstand aus der klaren Lösung eine farblose viskose Flüssigkeit.



Schema 2: Darstellungsversuch des Salzes **40**.

Ein $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung deutet auf einen nahezu vollständigen Umsatz des Trimethylsilyltriflats (δ 42.1) hin, das Hauptsignal wird unter Vorbehalt dem Koppelprodukt *tert*-BuOSiMe₃ zugeordnet (δ 7.1, 25 °C). Die chemische Verschiebung weicht leicht vom Literaturwert^[18] (δ 6.4, 35 °C) ab, was den unterschiedlichen Messtemperaturen zugeschrieben wird. Ein Zumischexperiment würde diese Interpretation stützen; es wurde leider im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Wird von der der Bildung des *tert*-BuOSiMe₃ ausgegangen, kann geschlussfolgert werden, dass die Zielverbindung **40** entstanden ist. Um die Kristallisation dieser Verbindung zu begünstigen wurde das Reaktionsgemisch in zwei Fraktionen aufgeteilt. Jede davon wurde mit einem Elektronenpaar-Donor DMAP (Dimethylamniopyridin) oder DMPU (Dimethylpropylenharnstoff) versetzt. Nach Zugabe des Donors klaren die beiden zunächst trüben Lösungen auf und ihre Viskosität nimmt deutlich ab. Aus der DMAP-Fraktion wurden Kristalle isoliert, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.^[19] Die Molekülstruktur ist in Abbildung 8 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengefasst.

Anders als erwartet ist ein hexanuklearer Zinn-Oxocluster, **64**, der Zusammensetzung $[\text{Sn}_6\text{L}^6_4\text{O}_8(\text{DMAP})_4](\text{OTf})_2$ [$\text{L}^6 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O}^-)_3$] durch partielle Hydrolyse entstanden. Er kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *C2/c* mit je 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Cluster enthält vier Atrankäfige die Λ , Δ , Λ , Δ -Propellertyp-Stereochemie^[8] aufweisen. Das Zinnatom Sn(1) ist pentakoordiniert und das Zinnatom Sn(2) ist heptakoordiniert, während das Sn(3)-Atom hexakoordiniert ist. Das Sn(1)-Atom weist eine trigonal bipyramidale, das Sn(2)-Atom eine verzerrt pentagonal-bipyramidale und das Sn(3)-Atom eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie auf. Die Zinnatome sind durch acht μ_2 -Oxido-Brücken (O(7), O(8), O(9), O(10)) miteinander verbunden, was in Abbildung 9 verdeutlicht wird. Die Koordination der DMAP-Moleküle ist in Abbildung 10 veranschaulicht. Die Wasserstoffatome der μ_2 -

verbrückenden Sauerstoffatome wurden nicht gefunden. Aufgrund der Ladungsneutralität des Moleküls wird davon ausgegangen, dass die Sauerstoffatome O(7), O(8) und O(10) jeweils ein Proton tragen, da in räumlicher Nähe jedes dieser Sauerstoffatome ein weiteres Sauerstoffatom als Akzeptor für eine Wasserstoffbrückenbindung lokalisiert ist (O(7)⋯O(3) 2.83 Å; O(8)⋯O(2) 2.97 Å; O(10)⋯O(6) 2.55 Å). Da dies bei O(9) nicht der Fall ist, wird O(9) als O²⁻ Anion angesehen.

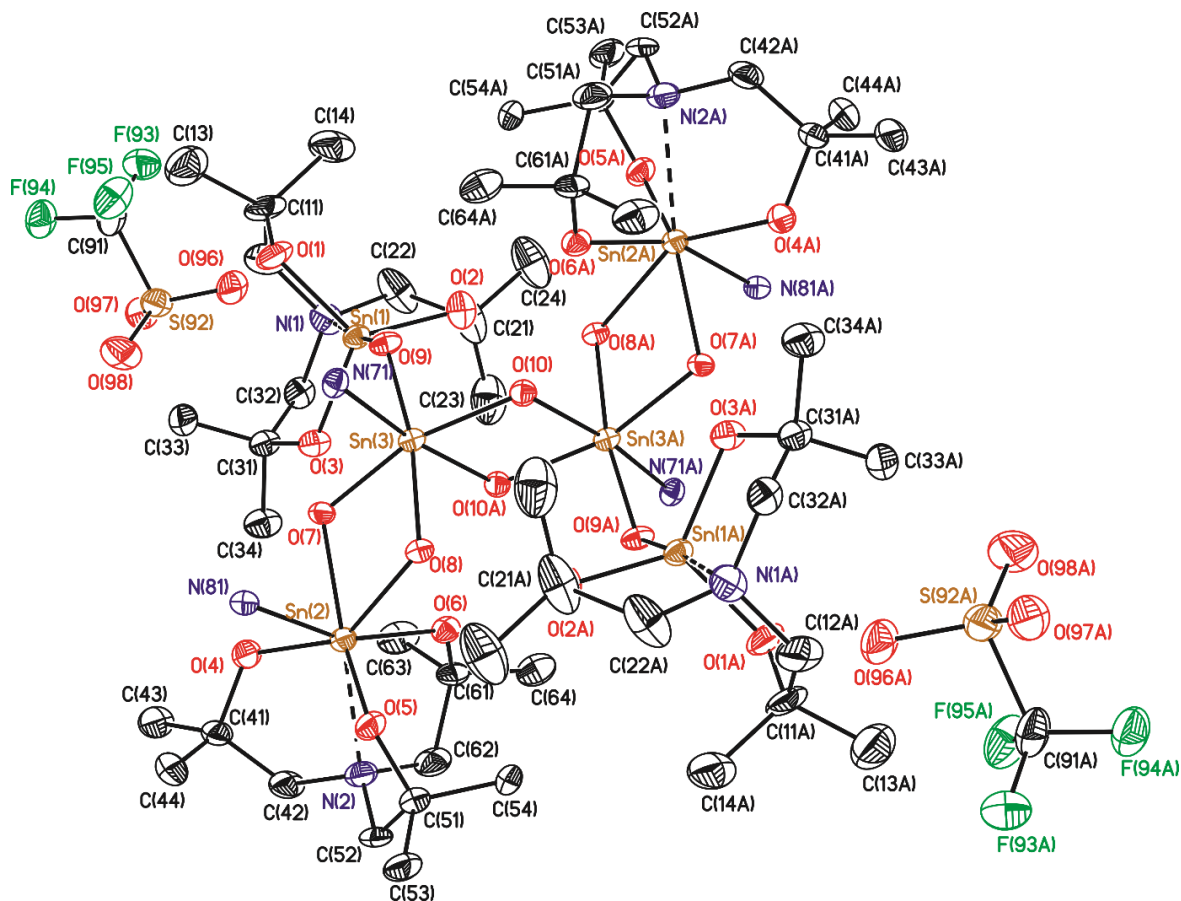


Abbildung 8: Molekülstruktur der Verbindung **64**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *CH*-Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Zudem sind DMAP-Moleküle (bis auf die Stickstoffatome in den Aromaten) nicht abgebildet. Symmetriecodes zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Die Sn–O-Abstände variieren zwischen 1.929(4) (Sn(1)–O(9)) und 2.240(4) (Sn(2)–O(8)) Å. Die Sn–N-Abstände liegen zwischen 2.275(6) (Sn(1)–N(1)) und 2.529(6) (Sn(2)–N(2)) Å und weisen somit signifikante Unterschiede auf. Dadurch, dass das Sn(1) formal als Kation angesehen werden kann, verkürzt sich der Sn–N-Abstand. Die zwei weiteren Sn–N-Abstände resultieren aus der Koordination zweier DMAP Moleküle an Sn(2) und Sn(3). Sie betragen 2.289(6) Å (Sn(2)–N(81)) und 2.199(5) Å (Sn(3)–N(71)).

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Verbindung **64**.

Sn(1)–O(1)	1.965(5)	Sn(2)–O(8)	2.240(4)
Sn(1)–O(2)	1.982(5)	Sn(2)–N(81)	2.289(6)
Sn(1)–O(3)	2.006(5)	Sn(2)–N(2)	2.529(6)
Sn(1)–O(9)	1.929(4)		
Sn(1)–N(1)	2.275(6)	Sn(3)–O(7)	2.055(4)
		Sn(3)–O(8)	2.062(4)
Sn(2)–O(4)	2.015(4)	Sn(3)–O(9)	1.955(4)
Sn(2)–O(5)	2.002(5)	Sn(3)–O(10)	2.075(4)
Sn(2)–O(6)	2.062(5)	Sn(3)–N(71)	2.199(5)
Sn(2)–O(7)	2.177(4)		

Tabelle 8: Ausgewählte *trans*-Bindungswinkel [°] der Verbindung **64**.

O(4)–Sn(2)–O(8)	147.10(18)	O(6)–Sn(2)–N(81)	157.93(18)
O(5)–Sn(2)–O(7)	150.06(18)	O(7)–Sn(2)–N(2)	135.86(19)
O(8)–Sn(3)–O(9)	170.42(18)	O(8)–Sn(2)–N(2)	138.59(17)
		O(9)–Sn(1)–N(1)	175.2(2)

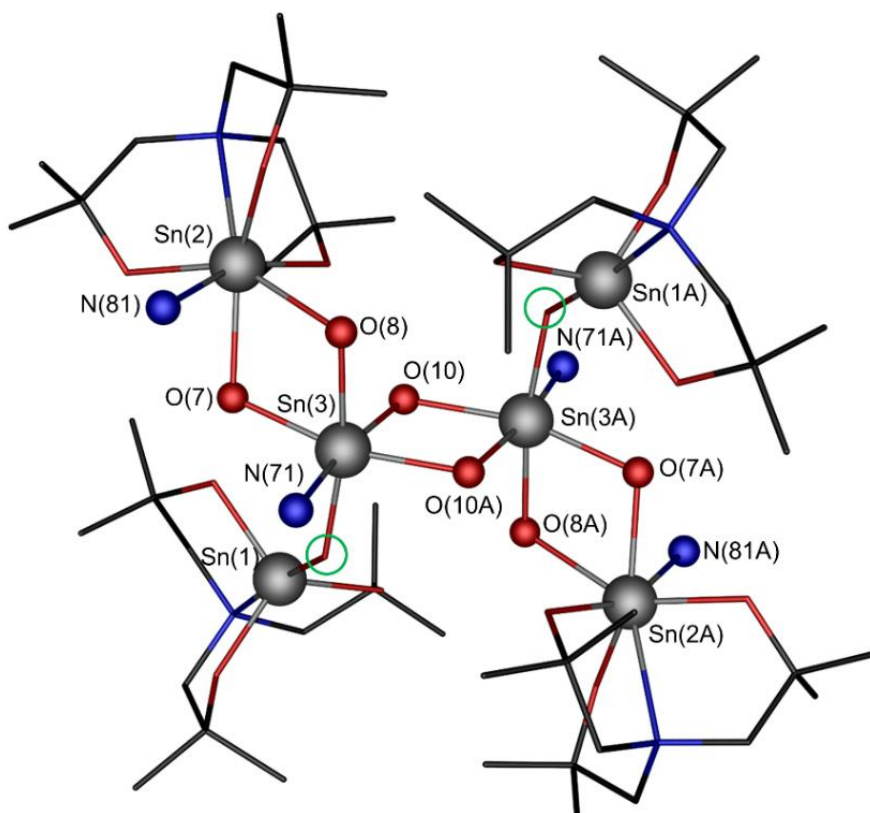


Abbildung 9: Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von **64** zur Veranschaulichung der μ_2 -Oxido-Brücken (O(7)–O(10), grüne Kreise) und des formellen O²⁻-Ions (O(9) und O(9A), grün markiert). Alle Wasserstoffatome, Triflat-Anionen und DMAP-Moleküle (bis auf die Stickstoffatome in den Aromaten) sind nicht abgebildet.

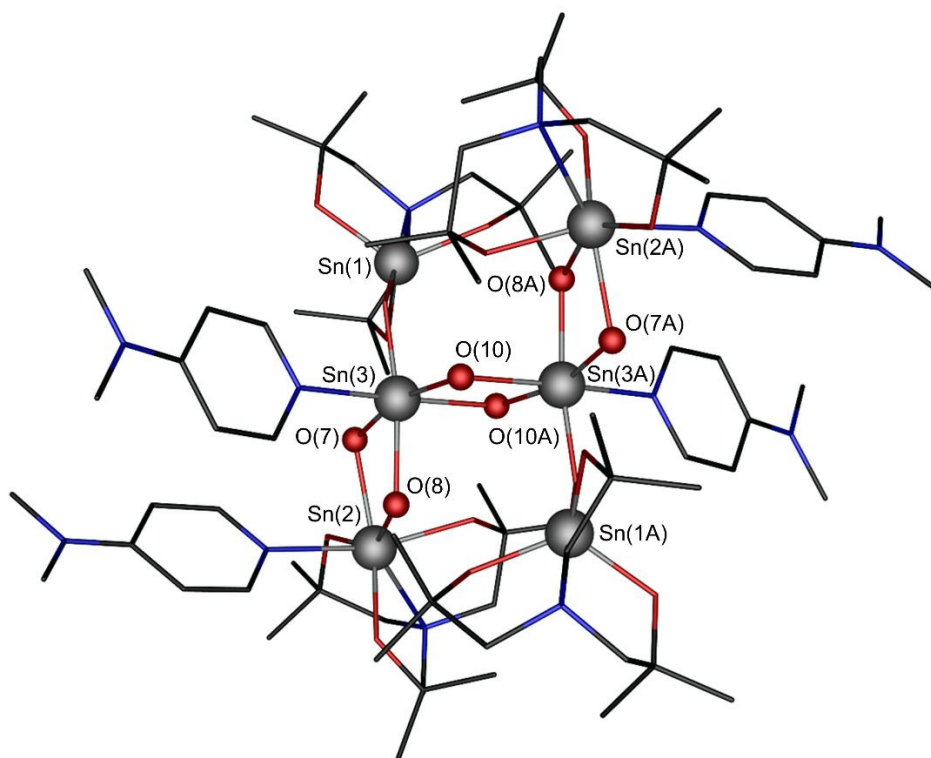


Abbildung 10: Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von **64** zur Veranschaulichung der DMAP-Koordinationen. Die Wasserstoffatome und Triflat-Anionen sind nicht abgebildet.

Anhand der zuvor diskutierten Koordinationsgeometrien der Zinnatome und der diskutierten Sn–O-Abstände kann der hexanukleare Zinn-Oxocluster **64** formal als $[\{L^6SnOSn(OH)_3 \cdot DMAP\}_2\{L^6Sn(DMAP)\}_2](OTf)_2$ [$L^6 = N(CH_2CMe_2O)_3$] interpretiert werden. Aufgrund der sehr geringen Substanzmenge konnten keine weiteren analytischen Untersuchungen durchgeführt werden.

7.2.4 PARTIELLE HYDROLYSE DES STANNATRANS $L^6Sn-(1S)-(-)-OC(O)C_9H_{13}O_2$, **49**

In der NMR-Probe der Verbindung **49** ($L^6Sn-(1S)-(-)-OC(O)C_9H_{13}O_2$) wurden nach einem Zeitraum von vier Wochen wenige Kristalle gefunden, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Durch partielle Hydrolyse ist ein sechskerniger Zinn-Oxocluster $65 \cdot C_7H_8 \cdot C_{10}H_{14}O_4$ entstanden, die Molekülstruktur ist in Abbildung 11 dargestellt. In den Abbildungen 12 und 13 sind vereinfachte Darstellungen gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengefasst. Verbindung **65** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich der halbe Cluster sowie ein Toluolmolekül und ein Molekül freie Camphansäure.

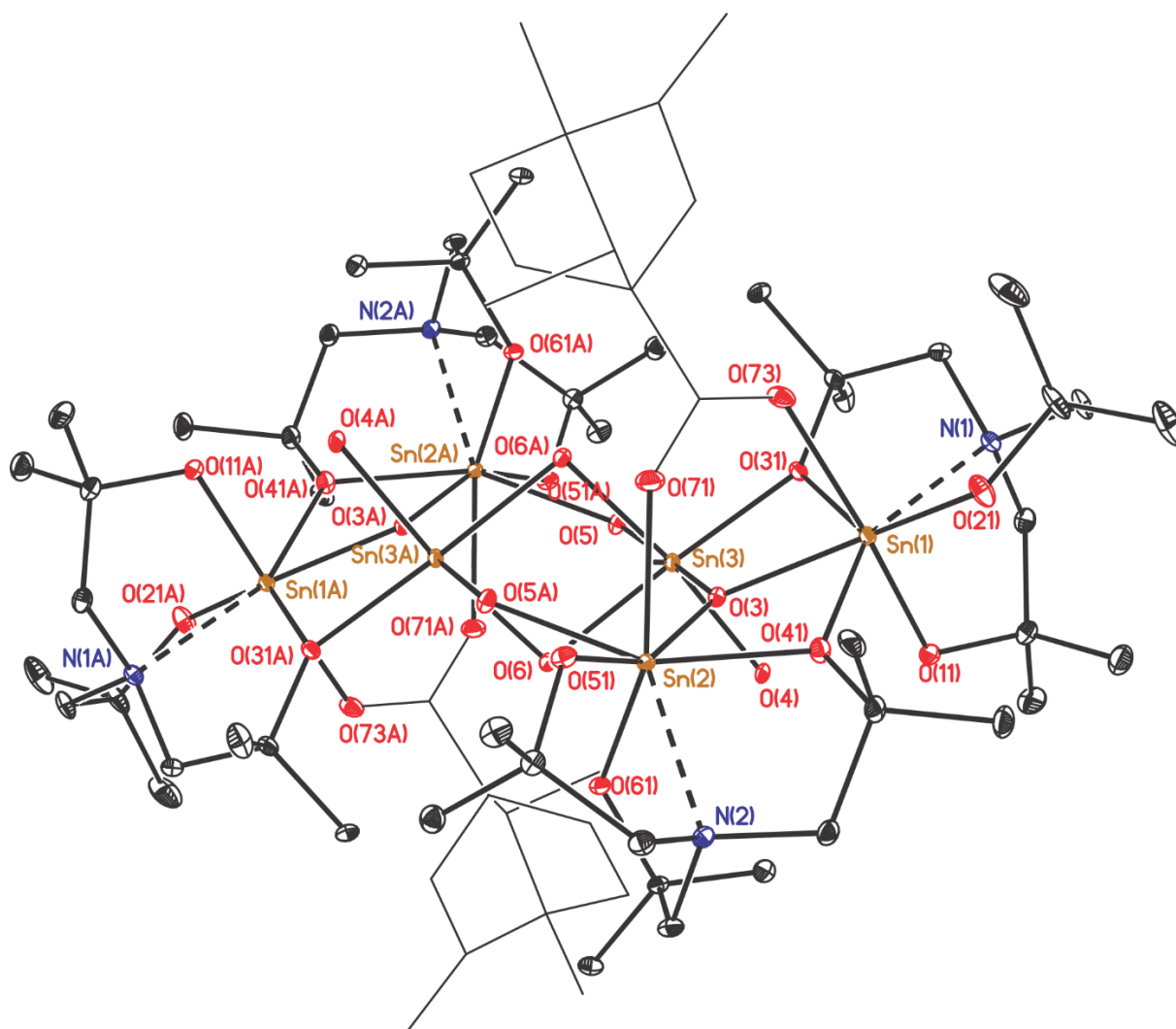


Abbildung 11: Molekülstruktur der Verbindung **65**- $C_7H_8 \cdot C_{10}H_{14}O_4$. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die koordinierenden Camphanoate sind mit geringerer Strichdicke dargestellt. Die *CH*-Wasserstoffatome und Solvensmoleküle sowie die freien Camphansäuren sind nicht abgebildet. Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) 1-x, 1-y, 1-z.

Alle sechs Zinnatome sind hexakoordiniert und vier Atrankäfige sind an die Zinnatome Sn(1), Sn(1A) und Sn(2), Sn(2A) gebunden. Diese beiden Zinnatome (Sn(1) und Sn(2) sowie Sn(1A) und Sn(2A)) werden von einem Camphanoat verbrückend (vgl. Abbildung 11) anisobidentat koordiniert (Sn(1)–O(73) 2.124(4) Å und Sn(2)–O(71) 2.268(4) Å). Die Atrankäfige im Zinn-Oxocluster **65** weisen, analog zum Cluster **64**, Δ , Δ , Δ , Δ -Propellertyp-Stereochemie^[8] auf. Die Protonen der Hydroxidationen innerhalb des Clusters konnten nicht gefunden werden. Die Zinnatome Sn(2) und Sn(3) sind an das μ_3 -verbrückende Sauerstoffatom O(3) gebunden und Sn(1) wird von ihm koordiniert. Bei O(4) handelt es sich um endständige OH^- Anionen, die an das Sn(3) Atom gebunden sind. Das Sauerstoffatom O(5) ist μ_2 -verbrückend zwischen Sn(1)

und Sn(3A) und O(6) ist μ_2 -verbrückend zwischen Sn(3) und Sn(3A). Aufgrund der Bindungswinkel wird das O(3) Atom als O^{2-} -Anion angesehen und die Sauerstoffatome O(4), O(5) und O(6) sind dann im Sinne der Ladungsneutralität des Moleküls OH^- -Anionen. Wegen der hohen Elektronendichte der Zinnatome konnten die OH-gebundenen Protonen nicht lokalisiert werden. Dieser Sn_6 -Cluster kann formal als $\{[L^6Sn-(1S)-(-)-OC(O)C_9H_{13}O_2][L^6SnOSn(OH)_3]\}$ beschrieben werden.

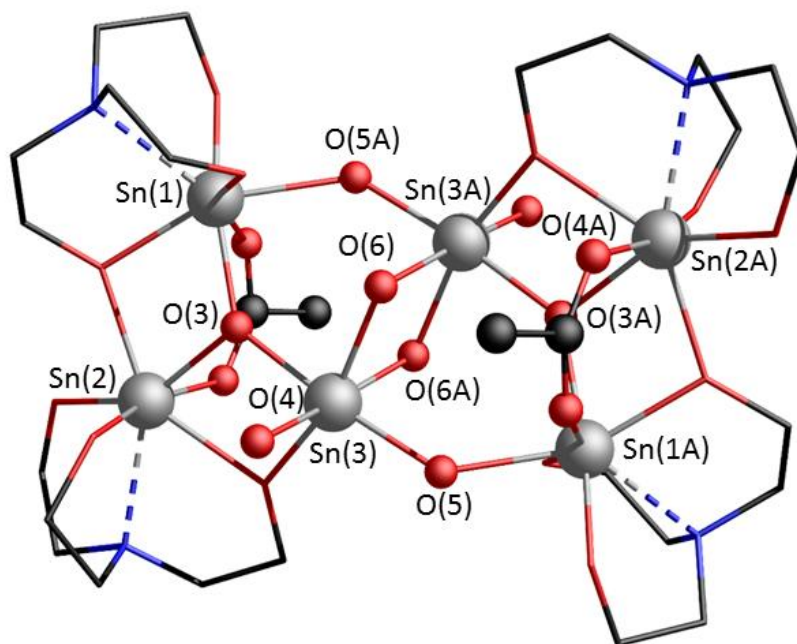


Abbildung 12: Reduzierte Darstellung des Zinn-Oxoclusters $65 \cdot C_7H_8 \cdot C_{10}H_{14}O_4$. Die CH -Wasserstoffatome und die atrankäfiggebundenen Methylgruppen sowie die Camphanoate sind abgesehen von den verbrückenden Atomen nicht abgebildet.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Verbindung $65 \cdot C_7H_8 \cdot C_{10}H_{14}O_4$. Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) 1-x, 1-y, 1-z.

Sn(1)–O(3)	2.060(4)	Sn(2)–O(3)	2.044(4)	Sn(3)–O(3)	2.027(4)
Sn(1)–O(11)	2.017(4)	Sn(2)–O(5)(i)	2.221(4)	Sn(3)–O(4)	2.051(4)
Sn(1)–O(21)	2.012(4)	Sn(2)(i)–O(5)	2.222(4)	Sn(3)–O(5)	2.034(4)
Sn(1)–O(31)	2.320(4)	Sn(2)–O(41)	2.123(4)	Sn(3)–O(6)	2.093(4)
Sn(1)–O(41)	2.199(4)	Sn(2)–O(51)	1.989(4)	Sn(3)–O(6)(i)	2.095(4)
Sn(1)–O(73)	2.124(4)	Sn(2)–O(61)	2.041(4)	Sn(3)(i)–O(6)	2.095(4)
		Sn(2)–O(71)	2.268(4)	Sn(3)–O(31)	2.043(4)
Sn(1)⋯Sn(2)	3.3820(5)				
Sn(3)⋯Sn(3)(i)	3.2100(7)	Sn(1)–N(1)	2.337(4)		
Sn(2)⋯Sn(3)	3.7871(5)	Sn(2)–N(2)	2.461(4)		

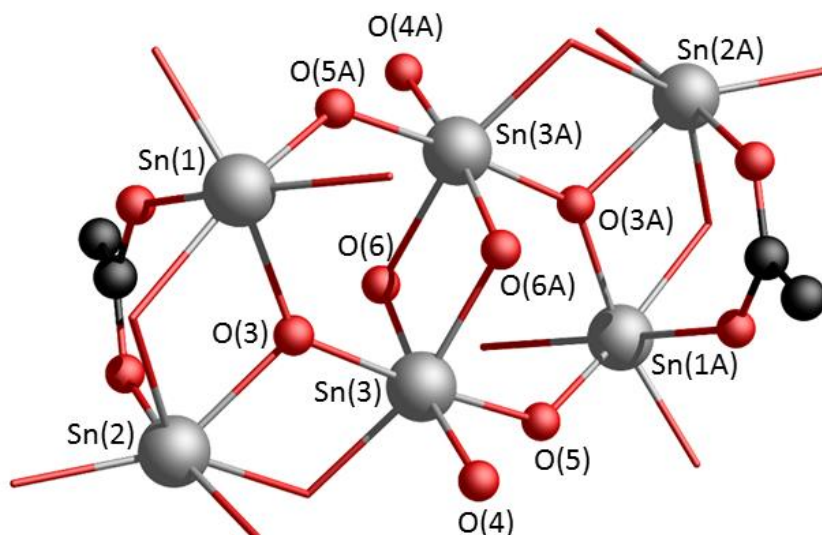


Abbildung 13: Reduzierte Darstellung des Zinn-Oxoclusters $65 \cdot C_7H_8 \cdot C_{10}H_{14}O_4$. Die CH-Wasserstoffatome und die Atrankäfige sowie die Camphansäuren sind abgesehen von ihrer verbrückenden Koordination nicht abgebildet.

In Verbindung **65** liegen die Sn–O-Abstände zwischen 1.989(4) (Sn(2)–O(51)) und 2.320(4) (Sn(1)–O(31)) Å. Sie sind etwas länger als in **62** (1.962(11)–2.234(9) Å) und **64** (1.929(4)–2.240(4) Å). Die Sn–N-Abstände in der asymmetrischen Einheit betragen 2.337(4) (Sn(1)–N(1)) und 2.461(4) (Sn(2)–N(2)) Å. Die Sn(1)⋯Sn(2)- und Sn(3)⋯Sn(3A)-Abstände sind kürzer (3.3820(5) Å und 3.2100(7) Å) als der Sn(2)⋯Sn(3)-Abstand (3.7871(5) Å). Alle drei sind kürzer als der zweifache der VAN DER WAALS-Radius des Zinn(IV) (4.40 Å).^[9]

Tabelle 10: Ausgewählte *trans*-Bindungswinkel [°] der Verbindung $65 \cdot C_7H_8 \cdot C_{10}H_{14}O_4$. Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) 1-x, 1-y, 1-z.

O(3)–Sn(1)–O(21)	146.36(16)	O(3)–Sn(3)–O(5)	173.71(15)
O(11)–Sn(1)–O(73)	166.41(17)	O(6)–Sn(3)–O(31)	162.41(15)
O(21)–Sn(1)–O(31)	137.93(15)	O(4)–Sn(3)–O(6)(i)	173.12(15)
O(31)–Sn(1)–O(41)	138.83(14)		
		O(3)–Sn(1)–N(1)	135.95(15)
O(3)–Sn(2)–O(51)	154.66(16)	O(41)–Sn(1)–N(1)	152.68(15)
O(5)(i)–Sn(2)–O(41)	154.24(15)	O(3)–Sn(2)–N(2)	126.86(15)
O(61)–Sn(2)–O(71)	153.94(17)		

7.2.5. AKTUELLES VERSTÄNDNIS DER PARTIELLEN HYDROLYSE VON 1-ALKOXYSTANNATRANEN

Das 1-*tert*-Butoxystannatran **XXXIX** wurde nach Literaturangaben synthetisiert.^[1,20] Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Stannatrans **XXXIX** in C_6D_6 zeigt neben dem Signal bei $\delta -317$ (63%) noch ein weiteres bei $\delta -307$ mit in einem Anteil von 37% (Abbildung 14). Dabei handelt es sich um das durch Hydrolyse von **XXXIX** entstandene Distannoxan **A** (Schema 3). Dieses wurde bereits von ZÖLLER in CD_2Cl_2 nachgewiesen ($\delta -305$, $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn})$ 423 Hz).^[1] Das Signal bei $\delta -307$ im Abgebildeten Spektrum weist ebenfalls ^{117}Sn -Sateliten auf mit dem Satellit : Signal : Satellit-Verhältnis von 4:92:4 und einer $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 438 Hz.

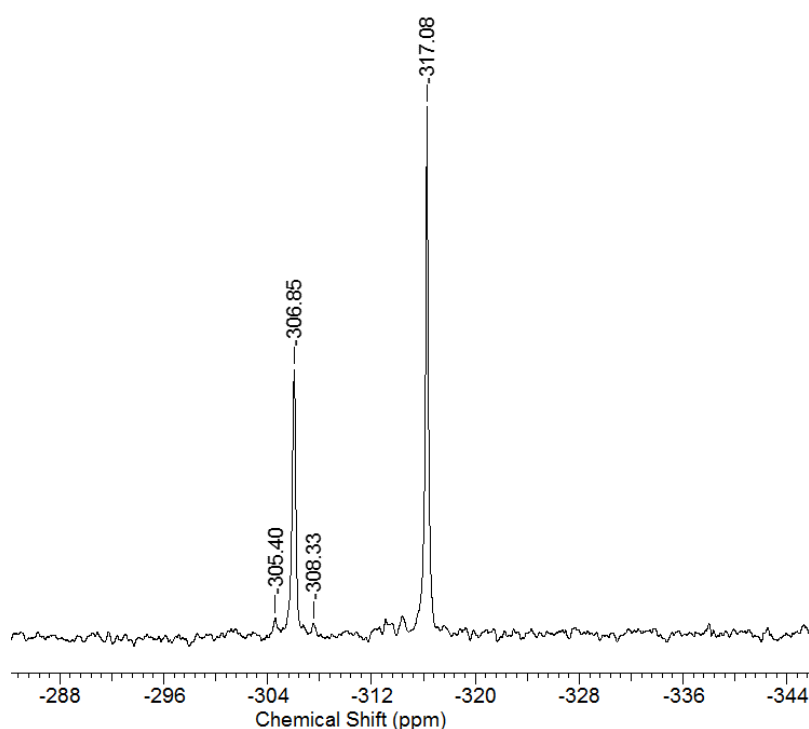
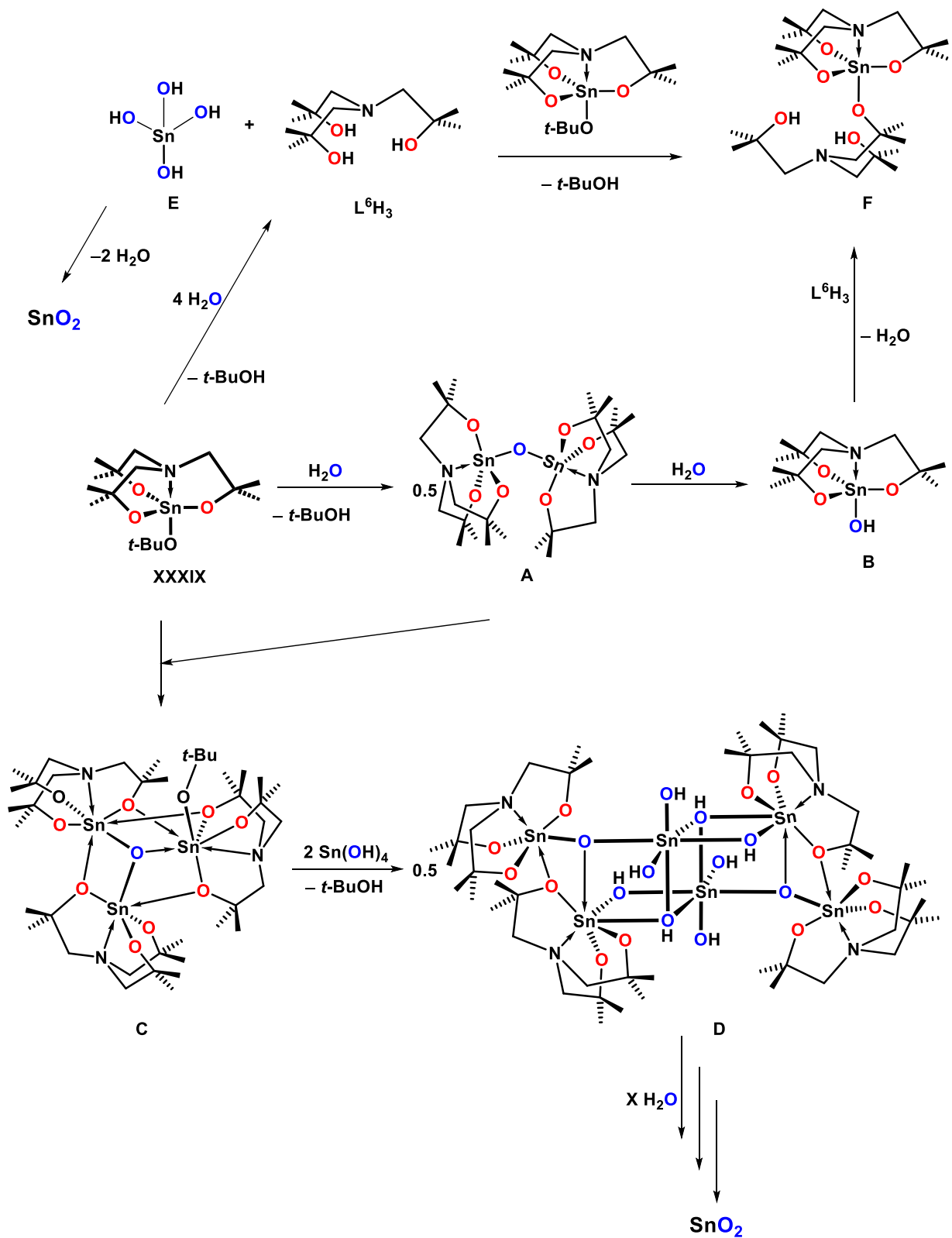


Abbildung 14: Ausschnitt aus einem $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der partiell hydrolysierten Verbindung **XXXIX** in C_6D_6 .

Anhand der isolierten partiellen Hydrolyseprodukte von Alkoxytannatranen und den in verschiedenen im ESI-Massenspektrum gefundenen Massenclustern ist der in Schema 3 dargestellte Hydrolyseweg denkbar. Durch Säure-Base-Reaktionen sowohl nach LEWIS als auch nach BRØNSTED können das *tert*-Butanolat und das Aminoalkoholat protoniert und somit substituiert werden.



Schema 3: Möglicher formaler Hydrolyseweg von Alkoxytannantraten am Beispiel von XXXIX (dick gezeichnet) auf der Grundlage von Molekülstrukturen bislang isolierter Zinn-Oxocluster und Massencluster in ESI-Massenspektren, sowie ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren.

Durch die Reaktion von **XXXIX** mit einem Äquivalent Wasser wird schnell das Distannoxan **A**, das im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eindeutig nachweisbar ist, gebildet. Durch die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Wasser entsteht das 1-Hydroxidostannatran **B**.^[1]

Das Distannoxan **A** kann, wie bislang vier Molekülstrukturen gezeigt haben, mit einem weiteren 1-Alkoxytannatran zu einem dreikernigen Zinn-Oxocluster **C** reagieren.^[1,2,7] Dabei kann der vormals 1-Alkoxy substituent entweder μ_3 -verbrückend oder an einem der Zinnatome lokalisiert sein.

Durch die Reaktion von **XXXIX** mit vier Äquivalenten Wasser können formal $\text{Sn}(\text{OH})_4$, **E**, der freie Aminoalkohol **L**⁶ und *tert*-Butanol entstehen. Die Orthostannonsäure **E** ist nicht stabil, sie liegt in der Regel in Form ihrer Orthostannate vor.^[21] Intermediär entstandenes **E** könnte nun mit einem dreikernigen Zinn-Oxocluster **C** zum sechskernigen Zinn-Oxocluster **D** reagieren.

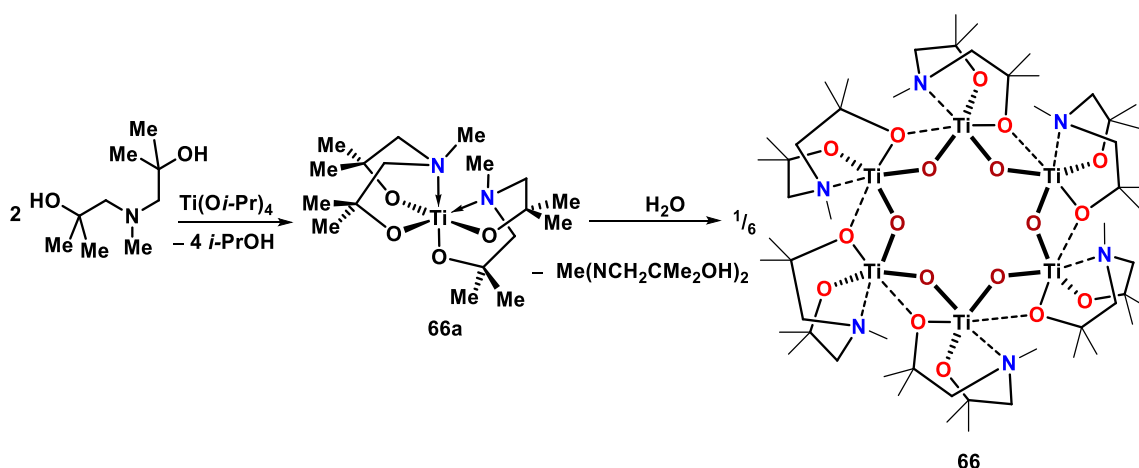
Die Reaktion von **L**⁶ kann unter Bildung von *tert*-Butanol ebenfalls mit **XXXIX** zu einem 1-Aminoalkoholat-substituierten Stannatran **F** erfolgen, wie es oftmals in entsprechenden ESI-Massenspektren zu sehen ist (Experimentalteil Kapitel 5 und 6). Es wurden in ESI-Massenspektren auch Massencluster für **L**⁶-verbrückte Distannatranne gefunden.

Um das Verständnis des partiellen Hydrolysewegs zu verbessern, wäre es interessant, intensive DFT-Rechnungen bezüglich des Mechanismus durchzuführen, was im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr möglich war.

Von Alkoxygermatranen wurden bislang keine partiellen Hydrolyseprodukte isoliert. Allerdings wurden unter ESI-MS-Bedingungen Massencluster gefunden, die Digermoxanen des Typs LGe-O-GeL , **L**= Aminotrialkoholat, entsprechen. In der Literatur wird die Hydrolyse von Germaniumalkoxiden beschrieben. Somit ist auch die Bildung partieller Hydrolyseprodukte von Alkoxygermatranen denkbar.^[22]

7.2.6. HYDROLYSE DER SPIROZYKLISCHEN TITAN(IV)VERBINDUNG $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2]_2\text{Ti}$

Aus der Umsetzung von $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ mit dem Aminoalkohol $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ **XXIX** wurde zunächst der Titanspirozyklus **66a** erhalten (Schema 4). Dieser wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Im ^1H -NMR-Spektrum der von **66a** in C_6D_6 wurde eine Tieffeldverschiebung der Resonanzen (δ 1.33, NCH_2 ; 2.46, NCH_3 ; 2.53, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) gegenüber dem freien Aminoalkohol (δ 1.14, NCH_2 ; 2.25, NCH_3 ; 2.35, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) beobachtet. Aus Kristallisationsversuchen wurden wenige Kristalle des sechskernigen zyklischen Titan-Oxoclusters $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Ti}]_6\text{O}_6$ **66** isoliert (Schema 4).



Schema 4: Bildung des sechskernigen Titan-Oxoclusters **66**.

Die Bildung des Oxoclusters ist durch die partielle Hydrolyse des Spirozyklus **66a** aus einer 1:1-Reaktion mit Wasser unter Abspaltung eines Aminoalkohols $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ erklärbar. Aus konzentrierter Toluollösung wurden für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 15 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 11 und 12 zusammengefasst.

Der Ti-Oxocluster **66** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbca$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die sechs Titanatome sind jeweils hexakoordiniert und jeweils von einem Aminoalkoholat komplett und einem Aminoalkoholat über ein Sauerstoffatom sowie zwei O^{2-} -Anionen umgeben. Die Aminoalkoholat-Sauerstoffatome O(11), O(37) und O(57) und die O^{2-} -Anionen O(1), O(2) und O(3) sind jeweils μ_2 -verbrückend, wodurch sich ein zyklisches Hexamer ergibt. Für Titan-Oxocluster sind bereits eine Vielzahl an Strukturmotiven bekannt.^[23] Ein zyklisches Hexamer gleicher Art wurde bereits mit dem Aminoalkoholat $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ berichtet.^[24] Die Verbindung **66** ist strukturell ebenfalls vergleichbar mit $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr})_8(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5)_8$.^[25]

Die $\text{Ti}-\text{O}^{2-}$ -Abstände in **66** variieren zwischen 1.7747(19) Å ($\text{Ti}(2)-\text{O}(2)$) und 1.9168(18) Å ($\text{Ti}(1)-\text{O}(3)(i)$) und die $\text{Ti}-\text{O}_{\text{Atran}}$ -Abstände sind etwas länger (zwischen 1.8825(19) Å ($\text{Ti}(1)-$

O(17)) und 2.0509(18) Å (Ti(1)–O(11)). Die Ti–O_{Atran}-Abstände in Ti-Spirozyklus **30** sind vergleichsweise kürzer (1.836(2) Å (Ti(2)–O(71)) und 1.856(2) Å (Ti(1)–O(22))). In **66** liegen die Ti–N-Abstände zwischen 2.365(2) Å (Ti(1)–N(14)) und 2.373(2) Å (Ti(3)–N(54)). Im Spirozyklus **30** liegen sie zwischen 2.429(2) Å (Ti(2)–N(56)) und 2.713(2) Å (Ti(2)–N(76)).

Die Ti–Ti-Abstände betragen rd. 3.03 Å und sind somit länger als die Summe der Kovalenzradien (2.72 Å)^[26]. Die Abstände der μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatome liegen zwischen 2.418(2) Å (O(2)–O(37)) und 2.435(2) Å (O(3)–O(57)). Der Abstand O(3)–O(3A) beträgt 4.976(4) Å.

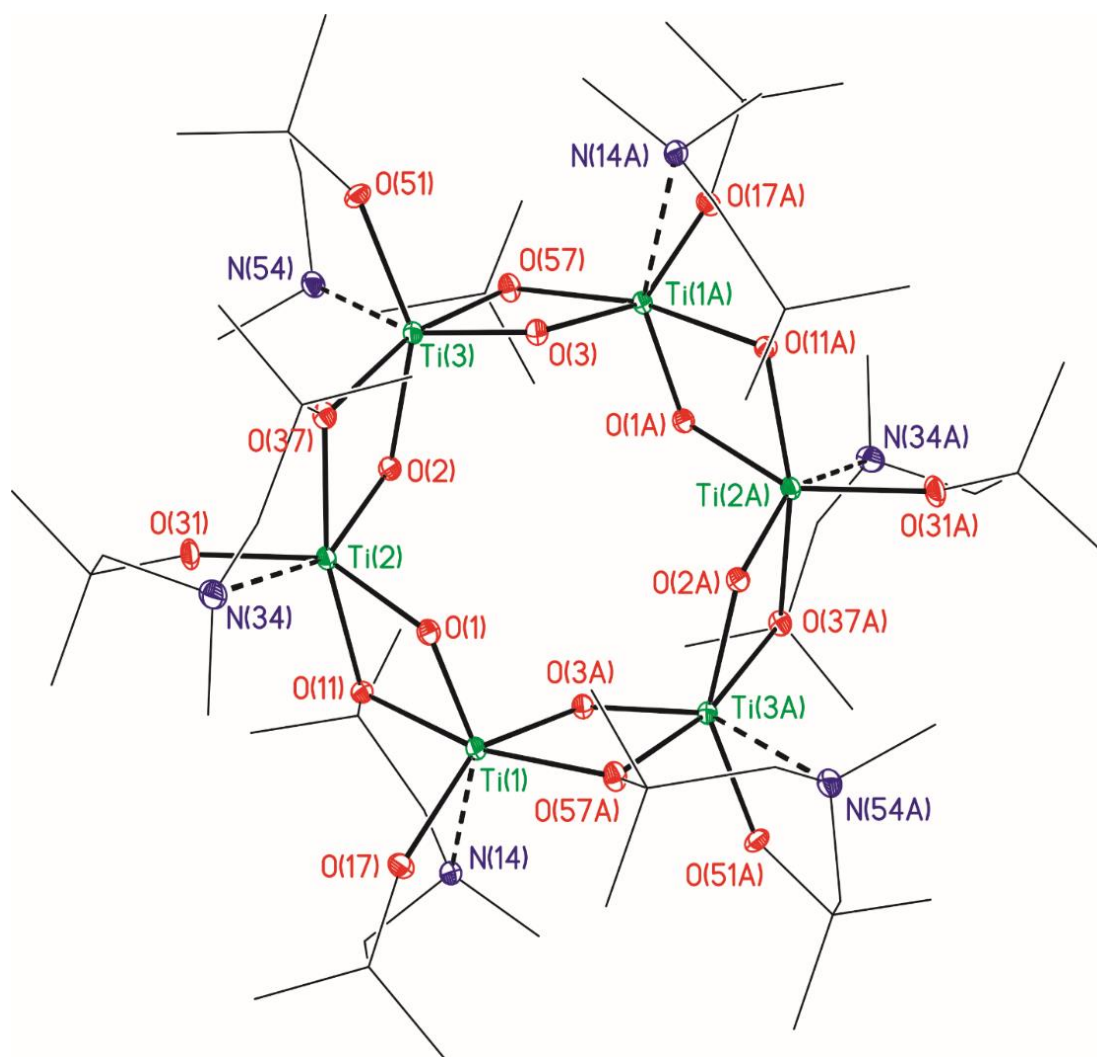


Abbildung 15: Molekülstruktur der Verbindung **66**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) 1-x, 1-y, 1-z.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] des Titan-Oxoclusters **66**.

Ti(1)–O(1)	1.784(2)	Ti(2)–O(1)	1.9088(19)	Ti(3)–O(2)	1.912(2)
Ti(1)–O(3)(i)	1.9168(18)	Ti(2)–O(2)	1.7747(19)	Ti(3)–O(3)	1.7784(19)
Ti(1)–O(11)	2.0509(18)	Ti(2)–O(11)	2.0408(19)	Ti(3)–O(37)	2.0367(18)
Ti(1)–O(17)	1.8825(19)	Ti(2)–O(31)	1.880(2)	Ti(3)–O(51)	1.880(2)
Ti(1)–O(57)(i)	2.0385(19)	Ti(2)–O(37)	2.0503(19)	Ti(3)–O(57)	2.0505(18)
Ti(1)–N(14)	2.365(2)	Ti(2)–N(34)	2.371(2)	Ti(3)–N(54)	2.373(2)
Ti(1)–Ti(2)	3.0276(7)	Ti(1)–Ti(3)(i)	3.0227(7)	Ti(2)–Ti(3)	3.0279(7)
O(1)–O(11)	2.430(2)	O(2)–O(37)	2.418(2)	O(3)–O(57)	2.435(2)

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungswinkel [°] des Titan-Oxoclusters **66**.

Ti(1)–O(1)–Ti(2)	110.11(9)	O(1)–Ti(1)–O(3)(i)	110.53(9)
Ti(1)(i)–O(3)–Ti(3)	109.72(9)	O(1)–Ti(2)–O(2)	110.26(8)
Ti(2)–O(2)–Ti(3)	110.37(9)	O(2)–Ti(3)–O(3)	109.90(9)
Ti(1)(i)–O(57)–Ti(3)	95.34(7)	O(11)–Ti(1)–O(57)(i)	166.76(8)
Ti(2)–O(11)–Ti(1)	95.45(7)	O(11)–Ti(2)–O(37)	167.31(8)
Ti(3)–O(37)–Ti(2)	95.61(7)	O(37)–Ti(3)–O(57)	167.10(8)
Ti(1)–Ti(2)–Ti(3)	119.79(2)	O(1)–Ti(1)–N(14)	149.59(8)
Ti(1)(i)–Ti(3)–Ti(2)	119.53(2)	O(2)–Ti(2)–N(34)	150.09(9)
Ti(3)(i)–Ti(1)–Ti(2)	120.15(2)	O(3)–Ti(3)–N(54)	150.40(8)

Die Ti–O²⁻–Ti- und O²⁻–Ti–O²⁻-Bindungswinkel in **66** liegen bei 110°. Die Ti–O_{Atran}–Ti-Winkel betragen 95° und die entsprechenden O_{Atran}–Ti–O_{Atran}-*trans*-Winkel liegen um 167° (O(11)–Ti(1)–O(57)(i), O(11)–Ti(2)–O(37), O(37)–Ti(3)–O(57)). Die O²⁻–Ti–N-Bindungswinkel sind mit ca. 150° kleiner. Die Ti–Ti–Ti-Winkel liegen bei 120°. Anhand der Bindungswinkel wird eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung der Titanatome deutlich.

Verbindung **66** wurde in Lösung mittels ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Der Peak bei $m/z = 176.17$ wird dem protonierten Aminoalkohol [MeN(CH₂CMe₂OH)₂ + H]⁺ zugeordnet. Die Massencluster bei $m/z = 395.2$, 417.2 und 433.2 werden dem protonierten Spirozyklus [**66a** + H]⁺ sowie dem entsprechenden Natrium- [**66a** + Na]⁺ und Kalium-Addukt [**66a** + K]⁺ zugeordnet. Die Messecluster bei $m/z = 949.4$, 971.3 und 987.3 werden vierkernigen Titanverbindungen der Zusammensetzung C₃₆H₇₆N₄O₁₂Ti₄, entweder in ihrer protonierten Form [C₃₆H₇₆N₄O₁₂Ti₄ + H]⁺ oder als Natrium- [C₃₆H₇₆N₄O₁₂Ti₄ + Na]⁺ bzw. als Kalium-Addukt [C₃₆H₇₆N₄O₁₂Ti₄ + K]⁺ zugewiesen. Der Titan-Oxocluster **66a** scheint nicht stabil unter ESI-MS-Bedingungen zu sein.

7.3 ZUSAMMENFASSUNG

Verglichen mit Alkoxygermatranen weisen Alkoxystannatranen eine größere kinetische Labilität bezüglich der M–O-Bindung auf. Es konnten Zinn-Oxocluster isoliert werden. Sie sind partielle Hydrolyseprodukte und stellen lokale Minima dar auf dem Hydrolyseweg der Stannatranen zum Endprodukt SnO₂. Welche Hydrolyseprodukte der Stannatranen entstehen, ist abhängig von den Reaktionsbedingungen beziehungsweise den zu überwindenden Aktivierungsbarrieren. Dies ist schematisch in Abbildung 16 dargestellt, wobei die relative energetische Lage der lokalen Minima frei gewählt und nicht berechnet ist.

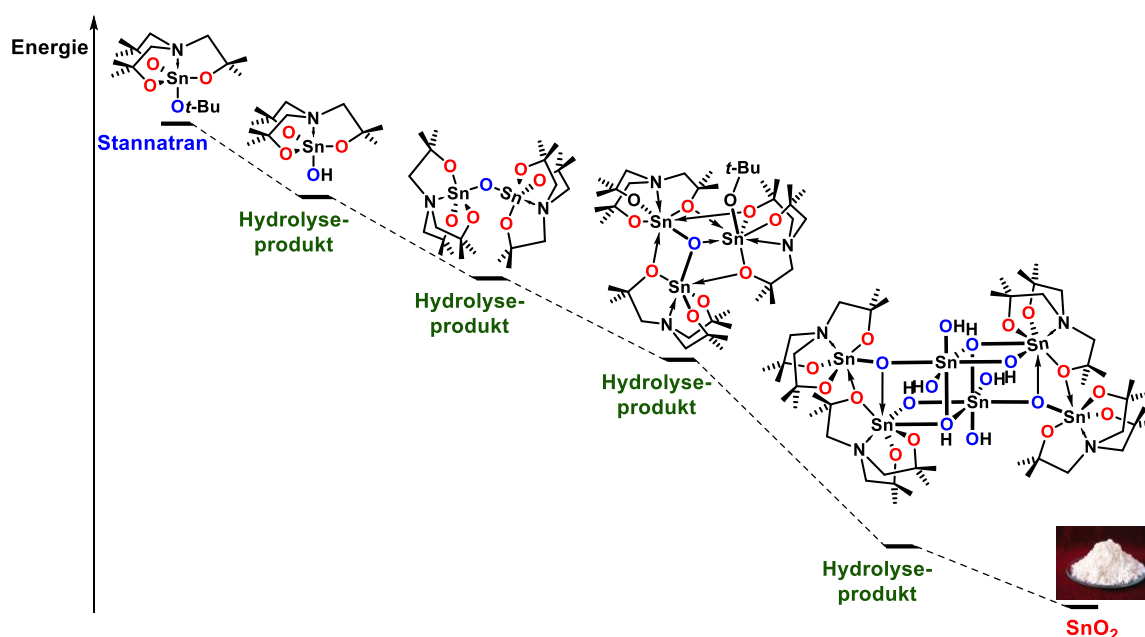


Abbildung 16: Schematische Darstellung eines möglichen Hydrolysewegs von Alkoxystannatranen.^[27]

Ein häufiges Strukturmotiv partieller Hydrolyseprodukte stellen dreikernige Zinn-Oxocluster, wie zum Beispiel **61** und **63** (Abbildung 17) dar. In Verbindung **61** liegen die beiden Isomere **61a** und **61b** zusammen in einer Elementarzelle vor. Sie unterscheiden sich dadurch, dass in **61a** der *tert*-Butoxy-Substituent an einem Zinnatom lokalisiert ist, während dieser in **61b** μ_3 -verbrückend vorliegt. Letzteres ist ebenfalls bei dem Oxocluster **63** der Fall. Beide Typen wurden zuvor bereits beobachtet.^[2] In Verbindung **63** sind die Stickstoffatome und die mit * markierten Kohlenstoffatome stereogene Zentren. Durch diese und die mögliche Λ - und Δ -Konfiguration der Atrankäfige sind eine Vielzahl an Isomeren möglich. Allerdings liegt nur eines der möglichen isomere in der gemessenen Molekülstruktur vor.

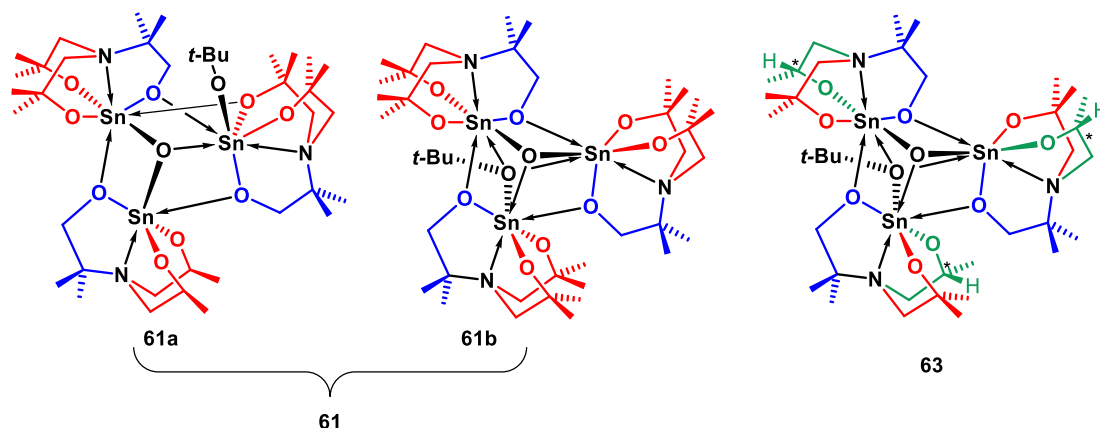


Abbildung 17: Beide dreikernigen Zinn-Oxocluster **61a** und **61b** der Verbindung **61**, sowie der dreikernige Zinn-Oxocluster **63**.

In Stannatranen ist das Zinnatom pentakoordiniert, wohingegen in den charakterisierten Zinn-Oxoclustern oftmals eine thermodynamische Stabilisierung durch eine Hexa- oder Heptakoordination vorliegt.

Der sechskernige Zinn-Oxocluster **62** stellt ein weiteres partielles Hydrolyseprodukt des Stannatrans **38** bzw. des Oxoclusters **61** dar (Abbildung 18).

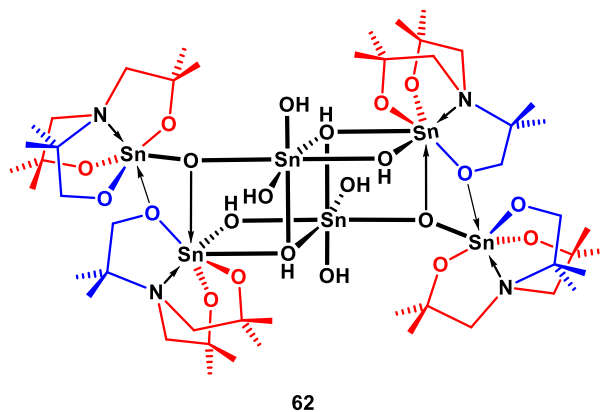


Abbildung 18: Sechskerniger Zinn-Oxocluster **62**.

Von sechskernigen Zinn-Oxoclustern wurden zwei weitere Struktur motive, Verbindungen **64** und **65**, beobachtet (Abbildung 19).^[2] Si liegen im Cluster **64** vier DMAP-Moleküle vor und in **65** zwei Camphanoate. Ein Camphanoat koordiniert dabei zwei Zinnatome.

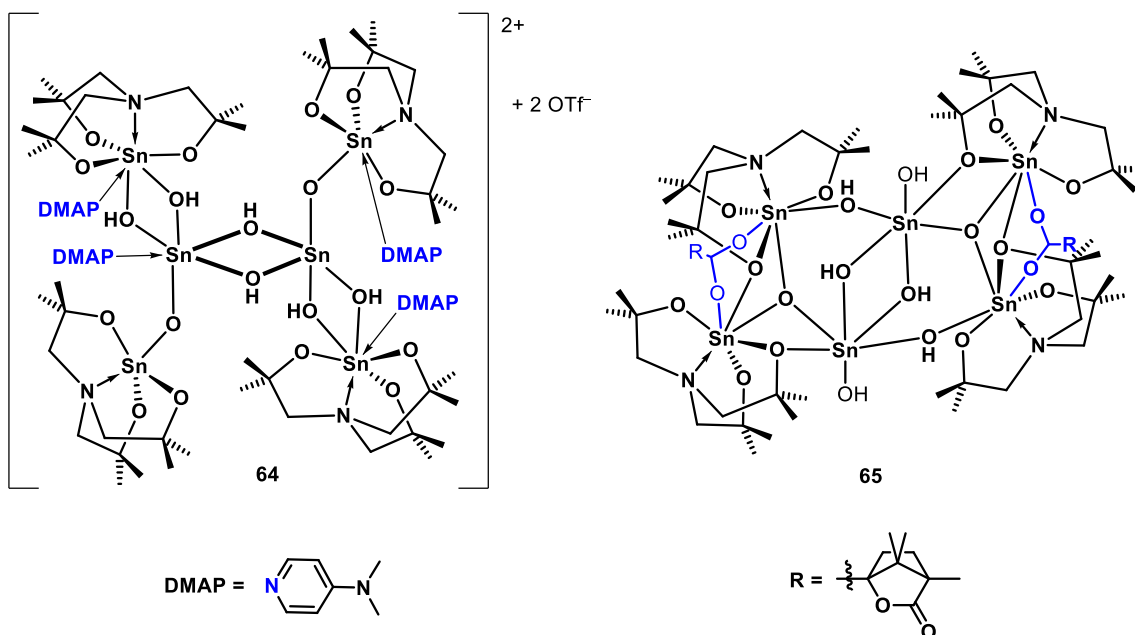


Abbildung 19: Die sechskernigen Zinn-Oxocluster **64** und **65**.

Die sechskernigen Zinn-Oxocluster **62**, **64** und **65** sind strukturell unterschiedlich aufgebaut. Allerdings beinhalten alle drei jeweils vier Stannatran-Einheiten des Aminoalkoholats **L**⁶. Im Gegensatz dazu liegen in den zuvor bekannten sechskernigen Zinn-Oxoclustern mit weniger sterisch anspruchsvollen Aminoalkoholaten jeweils sechs Stannatran-Einheiten vor.^[2]

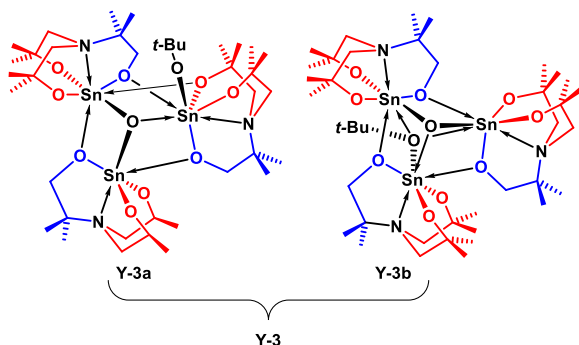
Zukünftig wäre es von Interesse, den Hydrolyseweg der Alkoxy-stannatrane zu berechnen, um einen Einblick in die relativen energetischen Lagen der Oxocluster und der entsprechenden Aktivierungsenergien zu erhalten.

Durch Hydrolyse einer spirozyklischen Titanverbindung wurde der sechskernige zyklische Titan-Oxocluster **66** in kristalliner Form erhalten.

Ebenfalls sehr lukrativ erscheinen Versuche zur Darstellung von hetrobimetallischen Clustern mit beispielsweise Sn/Zn, Sn/Ti.

7.4 EXPERIMENTELLER TEIL

Synthese der Verbindung **61** bestehend aus (μ_3 -oxido)(*t*-Butoxido)-tris(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,11,11-hexamethyl-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1,5}]-undecan) [(μ_3 -O)(O-*t*-Bu){Sn(OCH₂CMe₂)(OCMe₂CH₂)₂N}₃] (**61a**) und (μ_3 -oxido)(μ_3 -*t*-Butoxido)-tris(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,7,7,11,11-hexamethyl-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1,5}]-undecan) [(μ_3 -O)(μ_3 -O-*t*-Bu){Sn(OCH₂CMe₂)(OCMe₂CH₂)₂N}₃] (**61b**).



Eine Lösung von **38** (1.67 g, 4.00 mmol) in Toluol wurde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem Schlenkkolben gelagert. Über einen Zeitraum von mehreren Wochen ist Wasser in den Kolben diffundiert, wodurch sich durch partielle Hydrolyse der Zinn-Oxocluster **61**·C₇H₈ (0.4 g, 0.41 mmol, 10%) in Form farbloser Blöcke (Smp.: $185\text{ }^{\circ}\text{C}$) gebildet hat.

¹H-NMR (400.25 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 7.13-7.00 (komplexes Aufspaltungsmuster, 5 H, CH_{arom.}), 3.91-3.56 (komplexes Aufspaltungsmuster, 6H, CH₂O), 2.89-2.57 und 2.04-1.98 (komplexes Aufspaltungsmuster, 12H, NCH₂), 2.11 (s, 3 H, C₆H₅CH₃) 1.94-0.71 (komplexes Aufspaltungsmuster, 63 H, OC(CH₃)₃, C(CH₃)₂O and NC(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 138.2 (C_i), 129.7 (C_o), 128.2 (C_m) 126.0 (C_p), 74.8 (OC(CH₃)₃), 68.5 (CH₂O), 67.4 und 66.8 (C(CH₃)₂O), 64.3 und 61.6 (s, NC(CH₃)₂), 60.9 (s, NCH₂), 35.0, 34.8 und 34.2 (OC(CH₃)₃, 31.8 und 31.7 (C(CH₃)₂O), 27.4 und 22.7 (NC(CH₃)₂). Die Zuordnung der ¹³C-Resonanzen basiert auf dem Vergleich mit Verbindung **38**.

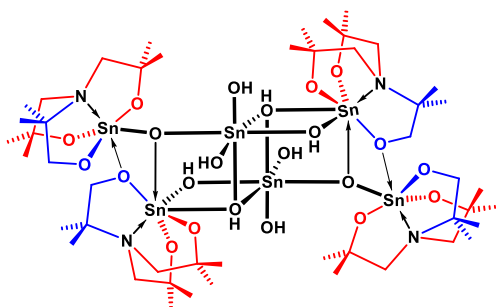
¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (223.85 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -526, -616, -633, -682.

¹H-¹⁵N-HMBC-NMR (600.20, 60.83, MHz, C₆D₆, 295 K): δ (¹⁵N) 44.3, 45.3 und 45.8 (referenziert auf NH₃), -337.5, -336.5 und -336.0 (referenziert auf CH₃NO₂).

Elementaranalyse (%) für **61**·C₇H₈ C 45.2, H 7.3, N 3.6. Gefunden: C 44.7, H 7.3, N 3.3.

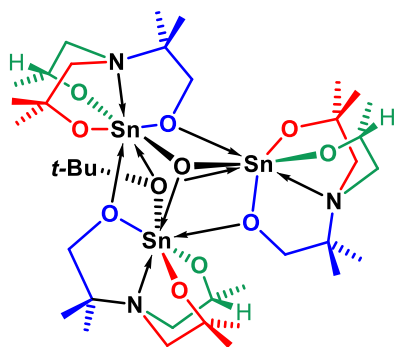
ESI-MS (+): $m/z = 1062.5$ [**61**-O-*t*-Bu]⁺.

ESI-MS (-): $m/z = 438.2$ [**13** + OH]⁻.

Isolierung von $[\text{LSnOSn}(\text{OH})_3\text{LSnOH}]_2$ [$\text{L} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O})$] (62).


Nachdem das NMR-Röhrchen, welches eine Lösung der Verbindung **61** · C₇H₈ (etwa 40 mg, gelöst in 0.6 ml C₆D₆) enthielt, für etwa zwei Monate bei Raumtemperatur im Abzug gelagert wurde, wurden sehr wenige farblose Kristalle des hexanukelaren Zinn-Oxoclusters **62** erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich

um Verbindung **62** mit zwei Solvensmolekülen C₆D₆ handelt (Smp.: 267-294°, Zersetzung).

Isolierung von $[(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-O-}t\text{-Bu})\{\text{Sn}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2)(\text{OC}(R)\text{HMeCH}_2)(\text{OCH}_2\text{CMe}_2\text{N})_3\}]_3$ (63)


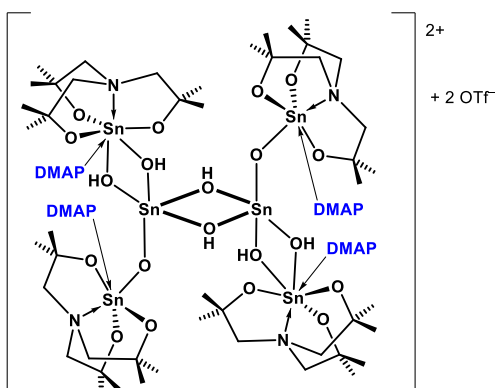
Durch Umkristallisieren von Kristallen der Verbindung **59** (0.72 g, 1.76 mmol) aus *iso*-Hexan/Toluol (1:1, 1ml) wurden Einkristalle des dreikernigen Zinn-Oxoclusters **63** isoliert (0.43 g, 0.39 mmol, 68%, Smp.: 219 °C).

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind sehr komplex. Eine eindeutige Auswertung (Zuordnung der Signale) erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (223.85 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -612 (11%), -617, -618 (34%), -621 (4%), -622 (8%), -625 (5%), -627 (6%), -630 (11%), -636 (11%), -637(8%).

Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₇H₇₅N₃O₁₁Sn₃ (1094.14 g/mol) C 40.6, H 6.9, N 3.8. Gefunden: C 40.9, H 7.1, N 3.7.

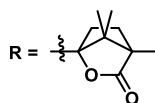
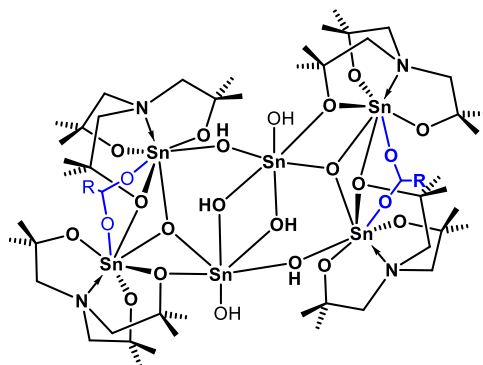
Die Verbindung **63** ist nicht stabil unter ESI-MS-Bedingungen.

Isolierung von $[\text{Sn}_6\text{L}^6_4\text{O}_8(\text{DMAP})_4](\text{OTf})_2$, $\text{L}^6 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O}^-)_3$, (64)


Stannatran **XXXIX** (0.543 g, 1.24 mmol, 1 eq.) wurde in Toluol (2.5 mL) unter Rühren gelöst und frisch destilliertes Me₃SiOTf (0.23 mL, 1.24 mmol) über eine Spritze zugegeben. Unmittelbar nach der Zugabe nahm die klare Lösung eine gelartige, trübe Konsistenz an. Die Zugabe von Toluol (10 mL) brachte keine Veränderung. Das Reaktionsgemisch wurde in zwei gleichgroße Fraktionen unterteilt.

Anschließend wurde in eine Fraktion DMAP (0.45 g, 3.768 mmol, 5.9 eq.) gegeben. Die Mischung wurde klar und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Im NMR-Röhrchen der Reaktionsmischung bildeten sich wenige Kristalle, die dem Zinn-Oxocluster **64** entsprachen.

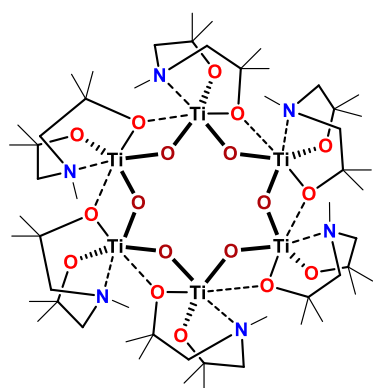
Isolierung von $[L^6Sn-(1S)-(-)OC(O)C_9H_{13}O_2][L^6SnOSn(OH)_3]$, $L^6 = N(CH_2CMe_2O^-)_3$, (**65**)



Nach sechs Wochen wurden aus einer Lösung von Verbindung **49** (ca. 40 mg in einem NMR-Röhrchen, mit der, gelöst in 0.6 ml C_6D_6), wenige Kristalle isoliert. Sie entsprachen dem sechskernigen Zinn-Oxocluster **65** $C_7H_8 \cdot C_{10}H_{14}O_4$ (Smp.: 97 °C).

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind sehr komplex und somit nicht aussagekräftig und es waren zu wenige Kristalle für ein ^{119}Sn -NMR-Spektrum.

Isolierung von $[MeN(CH_2CMe_2O)_2Ti]_6O_6$, (**66**)



Der Aminoalkohol $MeN(CH_2CMe_2OH)_2$ (1.00 g, 5.71 mmol) wurde in Toluol (40 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde $Ti(OiPr)_4$ (0.81 g, 2.89 mmol, 0.5 eq.) unter Rühren zugetropft. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das entstandene *i*-PrOH azeotrop abdestilliert und die Reaktionslösung stark eingeeengt. Die Reaktionsmischung wurde erst in *i*-Hexan und dann in Toluol umkristallisiert und dazwischen bei 4°C gelagert. Nach mehreren Tagen

entstanden aus Toluol wenige Kristalle. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich nicht um den erwarteten Spirozyklus **66a** sondern um den sechskernigen Titan-Oxocluster **66** (Smp.: 171 °C) handelt.

ESI-MS (+) in Acetonitril: $m/z = 176.17 [MeN(CH_2CMe_2OH)_2 + H]^+$, 395.2 [**66a** + H] $^+$, 417.2 [**66a** + Na] $^+$, 433.2 [**66a** + K] $^+$, 949.4 [$C_{36}H_{76}N_4O_{12}Ti_4 + H$] $^+$, 971.3 [$C_{36}H_{76}N_4O_{12}Ti_4 + Na$] $^+$, 987.3 [$C_{36}H_{76}N_4O_{12}Ti_4 + K$] $^+$.

7.5 KRISTALLOGRAFIE UND KRISTALLOGRAPHISCHE TABELLEN

Hinweise zur Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Intensitätsdaten der Verbindungen **61–65** und **66**, wurden auf einem XcaliburS Diffraktometer (Oxford Diffraction) mit MoK α -Strahlung (0.71073 Å) bei 173(1) K aufgenommen. Die Kristalle wurden unter Öl aufgesetzt. Die Strukturen wurden mit SHELXS-97^[28] gelöst. Die Verfeinerung wurde gegen F² in SHELXL2014/7^[29] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die CH-Protonen wurden in idealisierten Geometrien positioniert und mit einem starren Modell verfeinert. Die Positionen der O–H- Protonen der Verbindungen wurden meist nicht in der Elektronendichtekarte gefunden. Die O–H- und N–H-Abstände wurden auf einen festen Wert festgelegt. Für die dezimale Rundung der numerischen Parameter und Standardabweichungen wurden die Regeln der IUCr verwendet^[30]. Darstellungen von Molekülstrukturen wurden mit ORTEP-III^[31] bzw. Diamond 3.2k^[32] erstellt. Die Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **61–65** und **66** sind in den Tabellen 13 und 14 zusammengefasst.

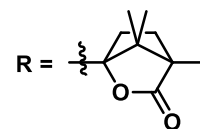
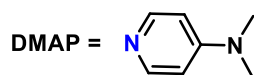
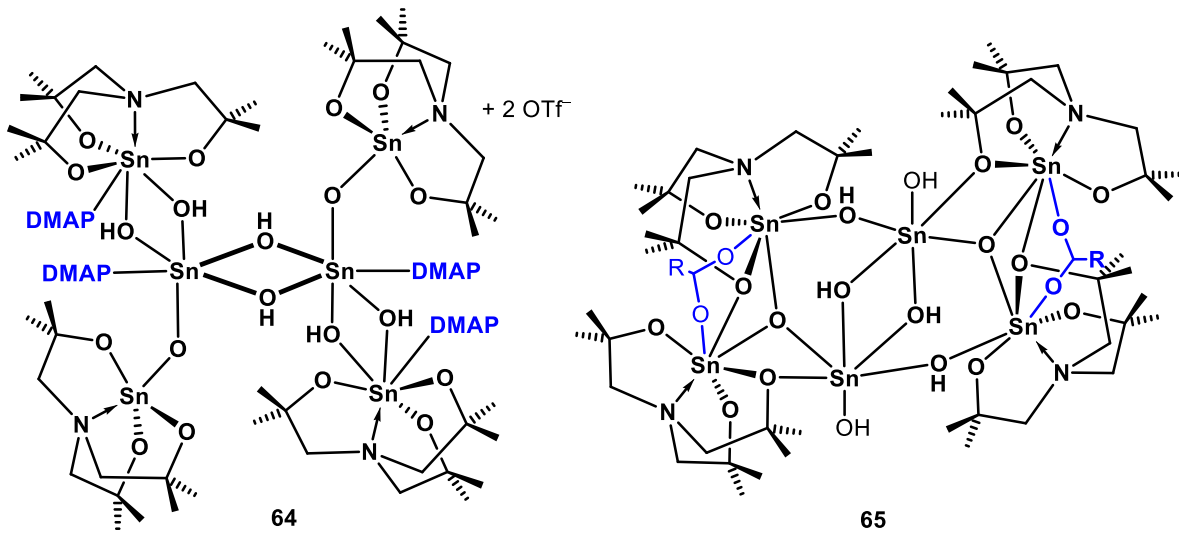
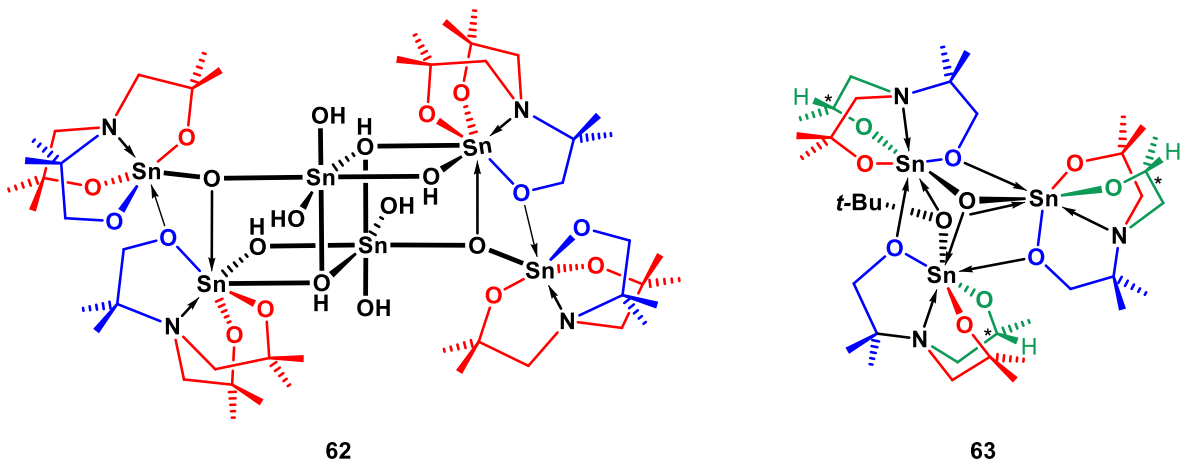
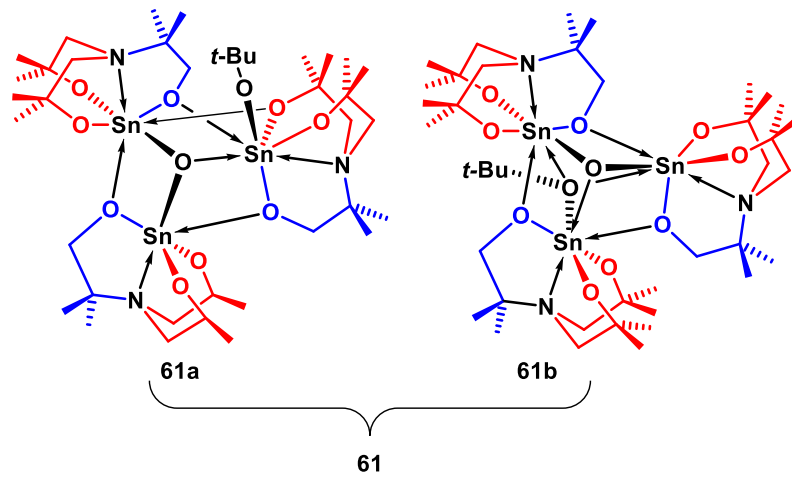
Tabelle 13: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **61·C₇H₈–63**.

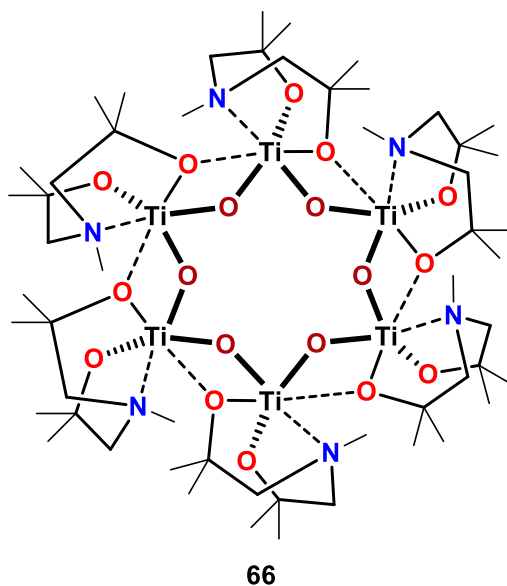
	61·C₇H₈	62·2C₆D₆	63
Summenformel	C ₇₈ H ₁₅₈ N ₆ O ₂₂ Sn ₆ ·C ₇ H ₈	C ₄₈ H ₁₀₄ N ₄ O ₂₂ Sn ₆ ·2C ₆ D ₆	C ₃₇ H ₇₅ N ₃ O ₁₁ Sn ₃
Molekulargewicht	2318.35	1957.70	1094.07
Temperatur /K	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterparameter			
a / Å	13.2531(2)	14.4599(8)	11.6994(9)
b / Å	20.4541(4)	18.5397(9)	16.7575(11)
c / Å	21.7910(4)	27.7172(16)	23.148(3)
α / °	115.0897(19)	90	90
β / °	90.2795(16)	90	90
γ / °	103.5550(16)	90	90
Volumen / Å ³	5164.14(19)	7430.5(7)	4538.2(7)
Z	2	4	4
D _c /(g/cm ³)	1.491	1.750	1.601
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.493	2.057	1.694
F(000)	2370	3920	2224
Kristallgröße / mm	0.230 x 0.210 x 0.200	0.111 x 0.100 x 0.039	0.173 x 0.170 x 0.073
θ Intervall /°	2.147 bis 25.500	2.197 bis 27.500	2.298 bis 30.499
Anzahl gesammelter Reflexe	72051	64272	84144
Unabhängige Reflexe	19207 [R(int) = 0.0355]	17061 [R(int) = 0.1415]	13822 [R(int) = 0.1867]
Daten / Restraints / Parameter	19207 / 0 / 1069	17061 / 48 / 854	13822 / 33 / 505
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	99.9	99.9
Goodness-of-fit zu F ²	1.386	0.978	0.965
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.1083	R1 = 0.0640, wR2 = 0.1077	R1 = 0.0877, wR2 = 0.1823
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0434, wR2 = 0.1107	R1 = 0.1207, wR2 = 0.1228	R1 = 0.2205, wR2 = 0.2177
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	1.879 und -1.375	1.465 und -0.939	0.943 und -2.216

Tabelle 14: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **64–66**.

	64	65 C ₇ H ₈ ·C ₁₀ H ₁₄ O ₄	66
Summenformel	C ₇ H ₁₄₂ F ₆ N ₁₂ O ₂₆ S ₂ Sn ₆	C ₆₈ H ₁₃₀ N ₄ O ₂₈ Sn ₆ ·C ₇ H ₈ ·C ₁₀ H ₁₄ O ₄	C ₅₄ H ₁₁₄ N ₆ O ₁₈ Ti ₆
Molekulargewicht	2554.29	2678.40	1422.91
Temperatur /K	173(2)	173.15	173.15
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c	Pbca
Gitterparameter			
a / Å	16.8717(8)	17.2960(2)	21.2010(11)
b / Å	27.3776(11)	13.17938(16)	15.5273(6)
c / Å	26.6475(11)	25.8899(4)	22.1900(10)
α / °	90	90	90
β / °	103.572(5)	99.8858(14)	90
γ / °	90	90	90
Volumen / Å ³	11964.9(9)	5813.99(14)	7304.8(6)
Z	4	2	4
D _c /(g/cm ³)	1.418	1.530	1.294
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.341	1.346	0.687
F(000)	5152	2720.0	3024.0
Kristallgröße / mm	0.170 x 0.040 x 0.030	0.34 x 0.21 x 0.15	0.134 x 0.123 x 0.052
θ Intervall /°	2.342 bis 25.499	4.374 bis 65.228	4.652 bis 58.098
Anzahl gesammelter Reflexe	67124	110416	36200
Unabhängige Reflexe	11158 [R(int) = 0.0959]	19818 [R(int) = 0.0493]	8656 [R _{int} = 0.0621]
Daten / Restraints / Parameter	11158 / 31 / 612	19818/90/796	8656/0/394
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9		
Goodness-of-fit zu F ²	1.024	1.373	1.045
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R1 = 0.0580, wR2 = 0.1466	R1 = 0.0679, wR2 = 0.1560	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1141
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0856, wR2 = 0.1593	R1 = 0.0788, wR2 = 0.1597	R1 = 0.0916, wR2 = 0.1267
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.884 und -0.715	3.17 und -2.03	1.10 und -0.38

7.6 ÜBERSICHT ÜBER NEUE VERBINDUNGEN





7.7 LITERATUR

- [1] T. Zöller, *Dissertation*, **2014**, Technische Universität Dortmund.
- [2] T. Zöller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1872.
- [3] B. Glowacki, M. Lutter, H. Alnasr, R. Seymen, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2017**, 4937.
- [4] M. K. H. Reuter, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, 137.
- [5] N. W. Rosemann, J. P. Eußner, A. Beyer, S. W. Koch, K. Volz, S. Dehnen, S. Chatterjee, *Science* **2016**, *352*, 1301.
- [6] a) S. Dehnen (Hrsg.) *Structure and Bonding*, Vol. 174, Springer International Publishing, Cham, s.l., **2017**; b) H. Puff, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 173; c) H. Puff, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 173; d) D. Dakternieks, H. Zhu, E. R.T. Tiekink, R. Colton, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 33; e) F. Cervantes-Lee, H. K. Sharma, I. Haiduc, K. H. Pannell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *0*, 1; f) N. Pieper, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *54*, 1097; g) P. Kitschke, L. Mertens, T. Ruffer, H. Lang, A. A. Auer, M. Mehring, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 4996; h) M. Mehring in *Structure and Bonding*, Vol. 174 (Hrsg.: S. Dehnen), Springer International Publishing, Cham, s.l., **2017**, S. 201–268; i) C. Leonhardt, S. Brumm, A. Seifert, G. Cox, A. Lange, T. Ruffer, D. Schaarschmidt, H. Lang, N. Jöhrmann, M. Hietschold et al., *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 1400.
- [7] B. Glowacki, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10218.

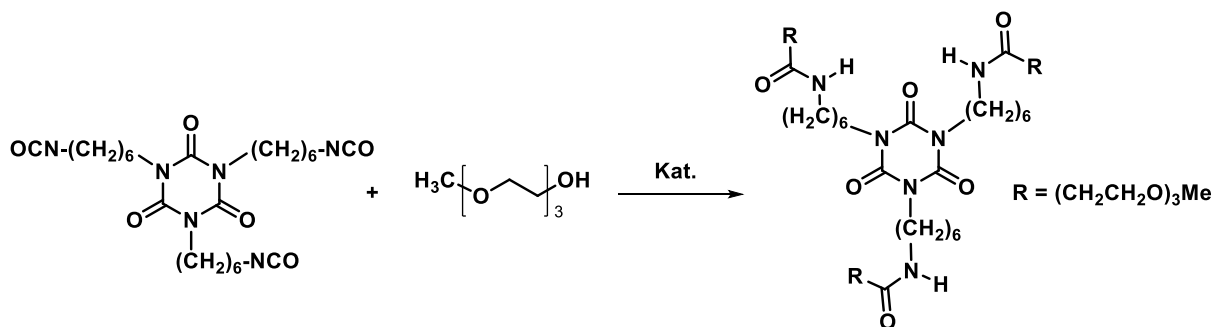
- [8] T. Zöllner, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1041.
- [9] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806.
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [11] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [12] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [13] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- [14] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [15] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.
- [16] a) M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265; b) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294; c) P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377; d) A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033; e) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213; f) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [17] a) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999; b) R. Cammi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1449; c) S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117; d) B. Mennucci, E. Cancès, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10506; e) E. Cancès, B. Mennucci, *J. Math. Chem.* **1998**, *23*, 309; f) E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032.
- [18] Ē. Kupče, E. Liepiņš, I. Zicmane, E. Lukevics, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 818.
- [19] F. Roesler, *Bachelorarbeit*, **2015**, Technische Universität Dortmund.
- [20] T. Zöllner, *Masterarbeit*, **2010**, Technische Universität Dortmund.

- [21] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [22] V. Krishnan, S. Gross, S. Müller, L. Armelao, E. Tondello, H. Bertagnolli, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7519.
- [23] a) W. Luo, G. Ge, *J. Clust. Sci.* **2016**, *27*, 635; b) W. M. P. B. Menge, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4628; c) L. Ni, D. Liang, Y. Cai, G. Diao, Z. Zhou, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 7581; d) D.M. Puri, K.C. Pande, R.C. Mehrotra, *J. Less Comm. Metals* **1962**, *4*, 393; e) L. Rozes, C. Sanchez, *ChemInform* **2011**, *42*, no-no; f) R.-H. Wu, M. Guo, M.-X. Yu, L.-G. Zhu, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 14348; g) Y.-Y. Wu, W. Luo, Y.-H. Wang, Y.-Y. Pu, X. Zhang, L.-S. You, Q.-Y. Zhu, J. Dai, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8982; h) K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A.K. Howard, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 173; i) G. Zhang, J. Hou, C.-H. Tung, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3212; j) G. Zhang, C. Liu, D.-L. Long, L. Cronin, C.-H. Tung, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11097.
- [24] T. Kemmitt, N. I. Al-Salim, G. J. Gainsford, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1847.
- [25] S. Cochet, L. Rozes, M. Popall, C. Sanchez, *Mat. Sci. Eng. C* **2007**, *27*, 1401.
- [26] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2009**, *15*, 186.
- [27] Bild Zinndioxid
http://www.reade.com/images/product_images/oxides_metallic_powder/tin_oxide.jpg,
2017.
- [28] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, 112.
- [29] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, 3.
- [30] W. Clegg, *Acta Cryst.* **2003**, e2.
- [31] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 565; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 849.
- [32] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1999**.

8. METALL-AMINOALKOHOLATE ALS THERMOLATENTE KATALYSATOREN IN DER POLYURETHANSYNTHESE

8.1 EINLEITUNG

Thermolatente Katalysatoren zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei niedriger Temperatur inaktiv sind und bei höherer Temperatur aktiv werden. Dies ist besonders für die Handhabbarkeit, Dosierung und gezielte Reaktionssteuerung sowie die i. d. R. kürzere Reaktionszeit bei höheren Temperaturen von industriellem Interesse. Ein Verfahren, um Polyurethanbeschichtungen herzustellen, ist das Zweikomponentensystemen (2K).^[1] Vor diesem Hintergrund wurden einige neue und bekannte Aminoalkoholderivate des Zinns und Germaniums auf ihre katalytischen Eigenschaften nach einem bewährten Standardprotokoll der *Covestro Deutschland AG* getestet. Als Modellsystem wurde die Reaktion von Hexamethylendiisocyanat-Trimerisat (HDI-Isocyanat) mit Triethylglykolmonomethylether (TEGME) gewählt (Schema 1). Die Modellreaktion wurde teilweise unter Zusatz von 2-Ethylhexansäure durchgeführt, da auch bei industrieller Anwendung ein Säurezusatz denkbar ist.



Schema 1: Modellreaktion von HDI-Isocyanat mit Triethylglykolmonomethylether.

Ein ideales Härtingsprofil für einen thermolatenten Katalysator in der 2K-Testreaktion (NCO-OH-Reaktion) ist in Abbildung 1 dargestellt. Es ist der Isocyanat(NCO)-Gehalt gegen die Zeit aufgetragen. Der Abschnitt **A** entspricht dem Messbereich bei 30 °C. Bei optimaler Latenz wird, wie in der Abbildung gezeigt ist, keine signifikante Veränderung des Isocyanat-Gehalts beobachtet. Die rote Linie markiert den Zeitpunkt, bei dem auf 50 °C aufgeheizt wird. Bei exzellenter Katalysatoraktivität ist ab diesem Zeitpunkt ein rapider Abfall des Isocyanat-Gehaltes zu beobachten (**B**). Danach läuft der Isocyanat-Gehalt schnell gegen 0% (**C**).

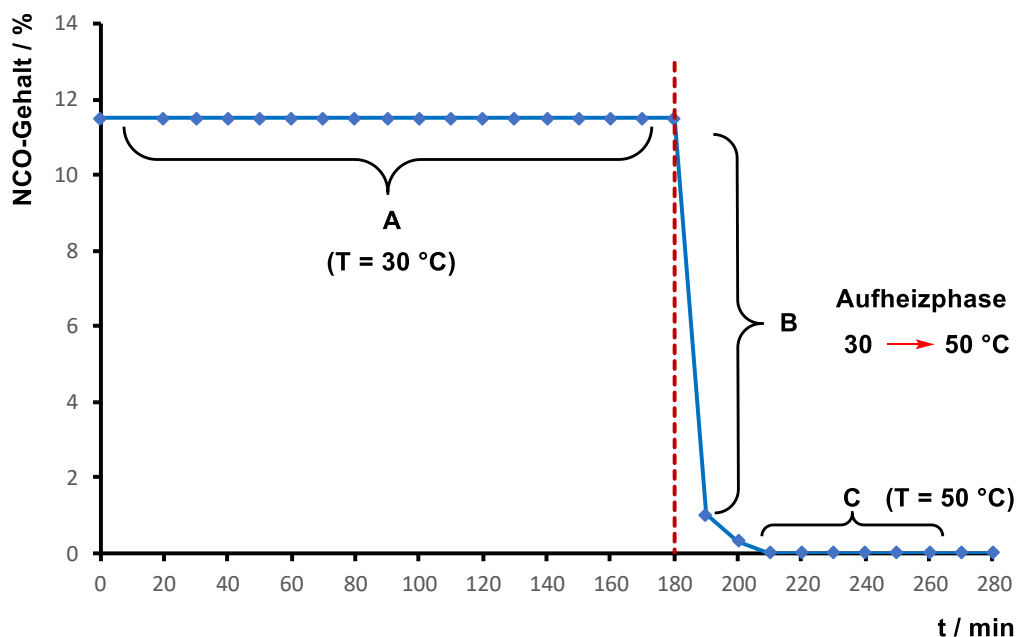


Abbildung 1: Idealer Verlauf der Messkurve für die NCO-OH-Reaktion mit einem Katalysator, welcher ideale Latenz und optimale Aktivität aufweist.

8.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem Kapitel werden zunächst die Katalysatortests an einigen in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Verbindungen diskutiert. Im Anschluss werden die Untersuchungen zum Einfluss von Wasser in der Testreaktion vorgestellt. Im letzten Teil liegt der Fokus auf der Reaktivität spirozyklischer Zinnverbindungen gegenüber Isocyanaten sowie Harnstoffen.

8.2.1 AKTIVITÄT NEUER METALLATRANE UND SPIROZYKLISCHER ZINNVERBINDUNGEN IN DER TESTREAKTION

In der Dissertationsschrift von ZÖLLER^[2] wurden bereits Untersuchungen zur katalytischen Aktivität einiger Stannatrane in der Polyurethan-Synthese in der oben genannten Testreaktion beschrieben. Bei den Carboxylat- und Alkoholat-substituierten Stannatranen wurde jedoch zumeist anstelle des TEGME das 2-Ethylhexanol (2-EH) als Polyol-Komponente verwendet, was die Vergleichbarkeit erschwert. TEGME bietet den Vorteil homogenerer Mischungen und klarer Reaktionskomponenten, allerdings zu Lasten der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die erhaltenen Messkurven der entsprechenden Verbindungen werden jeweils mit denen des DBTL's (schwarz (60 ppm Zinngehalt), grau (20 ppm Zinngehalt)) und den entsprechenden

Blindproben (grün) verglichen. Die ppm Zinngehalte beziehen sich auf die Trockensubstanz des Härter. Es wurden geringe Mengen der Katalysatoren von 20 und 60 ppm Zinngehalt eingesetzt, um das Modellsystem handhabbar zu machen. Bei höheren Konzentrationen steigt die Viskosität der Reaktionsmischung rasch an, was die Probenentnahme erschwert. Der Katalysator wurde zunächst im Isocyanat gelöst und dann in den Reaktor gegeben, um mögliche Nebenreaktionen mit der Polyolkomponente zu umgehen. Die Modellreaktion wurde teilweise mit Zusatz von 2-Ethylhexansäure untersucht.

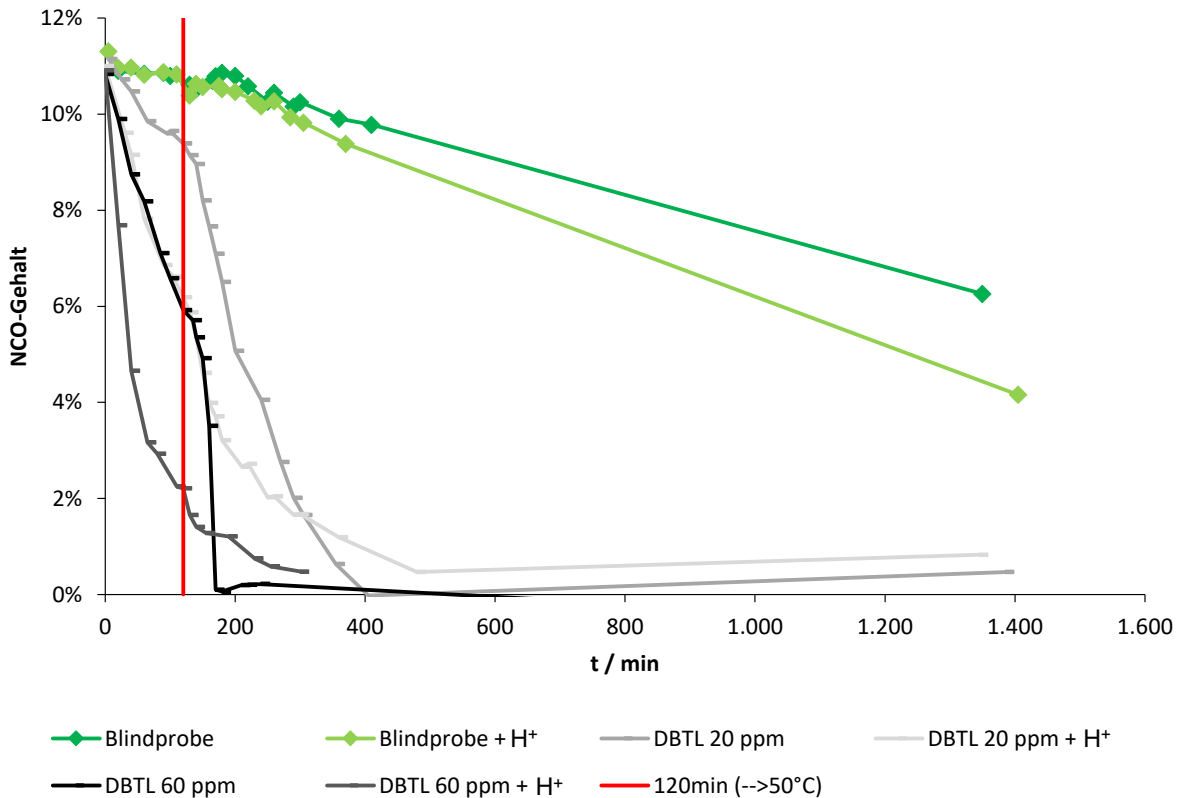


Abbildung 2: Temperaturprofil der Modellreaktion ohne Katalysator (Blindproben) und mit DBTL (20 und 60 ppm Zinngehalt), mit und ohne Säurezusatz.

Anhand der Messdaten der Blindprobe wird deutlich, dass die Urethanbildung bereits unkatalsiert stattfindet und bei höherer Temperatur eine leichte Beschleunigung erfährt (Abbildung 2). Diese Beschleunigung, sichtbar durch die Abnahme der NCO-Konzentration, ist bei dem Zusatz von Säure etwas stärker ausgeprägt. Mit DBTL als Katalysator in der Modellreaktion wird ein deutlich schnellerer Abfall der NCO-Konzentration bereits bei 30 °C beobachtet, welcher bei 50 °C zunimmt. Somit zeigt DBTL neben der guten Aktivität nicht die angestrebte Thermolatenz. Generell wird deutlich, dass bei höherer Katalysatorkonzentration

eine stärkere Reaktionsbeschleunigung zu beobachten ist. Der Zusatz von Säure trägt zur Beschleunigung der Urethanbildung bei.

In den Abbildungen 4-11 sind die Messergebnisse für die spirozyklischen Zinnverbindungen **18**, **19**, **24** und **28** sowie für die Metallatrane **44**, **45**, **33** und **31** veranschaulicht (eine Übersicht über die Verbindungen ist in Abbildung 3 dargestellt). Die Messungen bei 60 ppm Katalysatorkonzentration bezogen auf den Zinngehalt sind in blau dargestellt und die für 20 ppm in gelb/orange. Generell ist für die getesteten Aminoalkoholate des Zinns und Germaniums eine geringere Katalysatoraktivität als bei DBTL in der entsprechenden Konzentration zu beobachten.

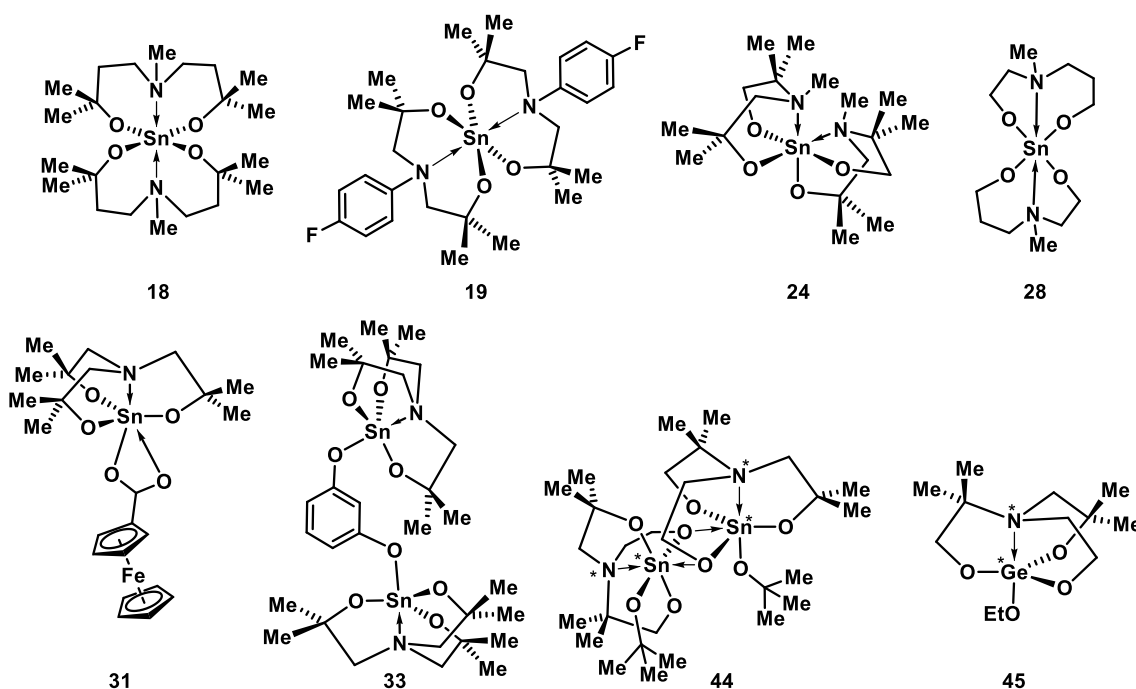


Abbildung 3: Übersicht über die in der Testreaktion eingesetzten Verbindungen.

Für die spirozyklische Verbindung **28** findet bei 30 °C und einer Konzentration von 60 ppm bezogen auf den Zinngehalt keine Reaktion statt (Abbildung 4). Bei 60 ppm ist die Aktivität somit vergleichbar mit der der Blindprobe. Bei einer Konzentration von 60 ppm und Säurezusatz wird bei 50 °C eine geringfügige Aktivitätszunahme bezüglich der Polyurethanbildung beobachtet.

Für den Spirozyklus **18** wird mit Säurezusatz sowohl für 20 ppm als auch bei 60 ppm eine leichte Aktivitätssteigerung im Vergleich zur Blindprobe bei 50 °C beobachtet (Abbildung 5).

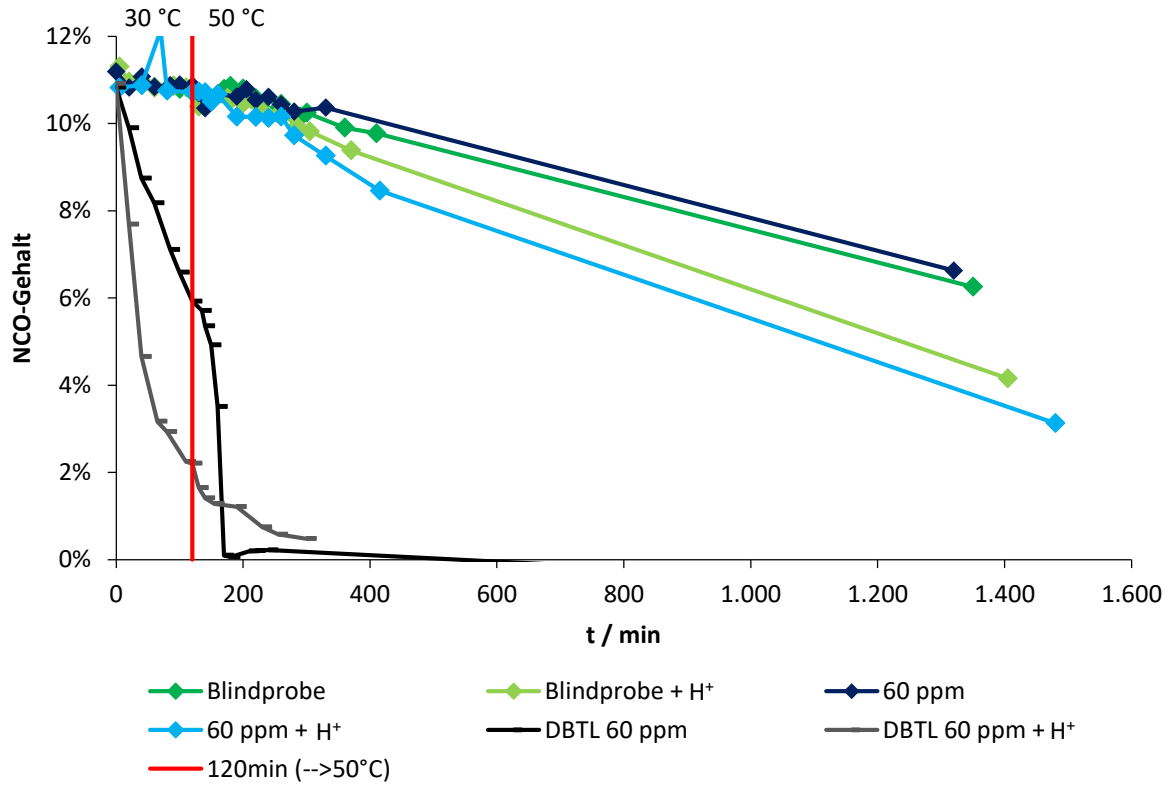


Abbildung 4: Temperaturprofil der Modellreaktion mit Katalysator **28** (60 ppm Zinngehalt) mit und ohne Säurezusatz.

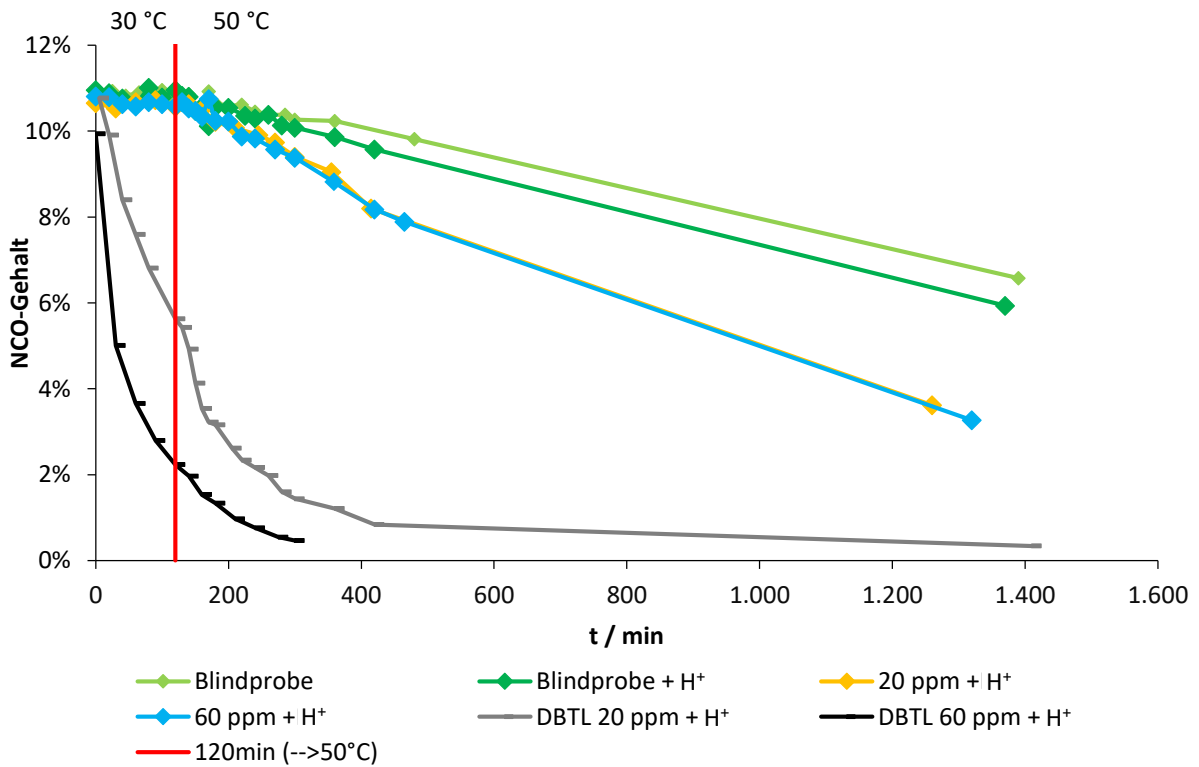


Abbildung 5: Temperaturprofil der Modellreaktion mit Katalysator **18** (20 und 60 ppm Zinngehalt).

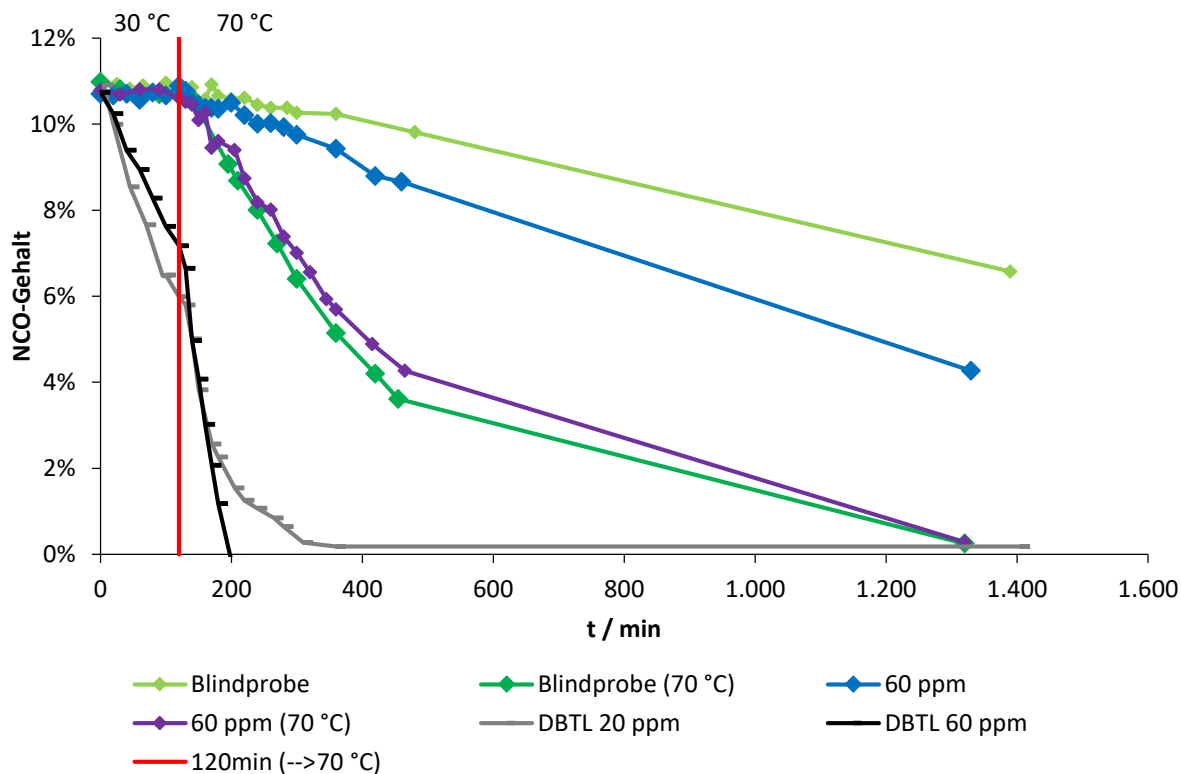


Abbildung 6: Temperaturprofil der Modellreaktion mit Katalysator **19** (60 ppm Zinngehalt).

Da bei der spirozyklischen Verbindung **19** bei einer Konzentration von 20 ppm keine Aktivität im Vergleich zur Blindprobe beobachtet wird, wurde exemplarisch eine Messung durchgeführt, bei der nach 120 min statt auf 50 °C auf 70 °C aufgeheizt wurde. Anhand dieser Modellreaktion wird die Temperaturabhängigkeit der Polyurethanbildung besonders deutlich. Die entsprechende Blindprobe (dunkelgrün, Abbildung 6) zeigt eine gute Thermolatenz und eine rasche Abnahme der NCO-Konzentration bei 70 °C. Die entsprechende Messkurve der Verbindung **19** weist den gleichen Verlauf auf. Somit zeigt diese Verbindung kein Potential als Katalysator in der Polyurethanbildung.

Der Spirozyklus **24** weist bei 20 ppm Zinngehalt eine leichte Aktivität in der Polyurethanbildung auf, die mit 60 ppm etwas gesteigert wird (Abbildung 7).

Neben den spirozyklischen Verbindungen wurden ebenfalls Metallatrane in der Modellreaktion auf ihr Katalysatorpotential als thermolatente Katalysatoren untersucht. Das Resorcinverbrückte Distannatran **33** zeigt sowohl bei 20 ppm als auch bei 60 ppm Zinngehalt eine etwas höhere Reaktivität in der Modellreaktion als die entsprechende Blindprobe (Abbildung 8).

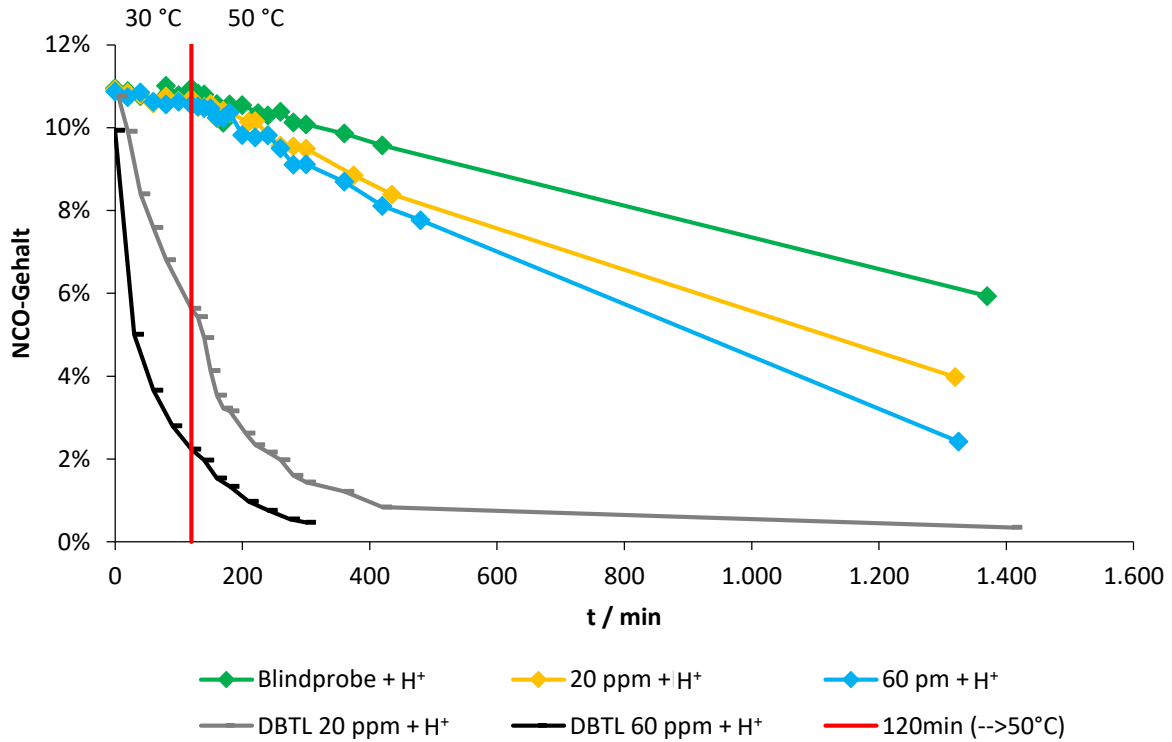


Abbildung 7: Temperaturprofil der Modellreaktion mit Katalysator **24** (60 ppm Zinngehalt).

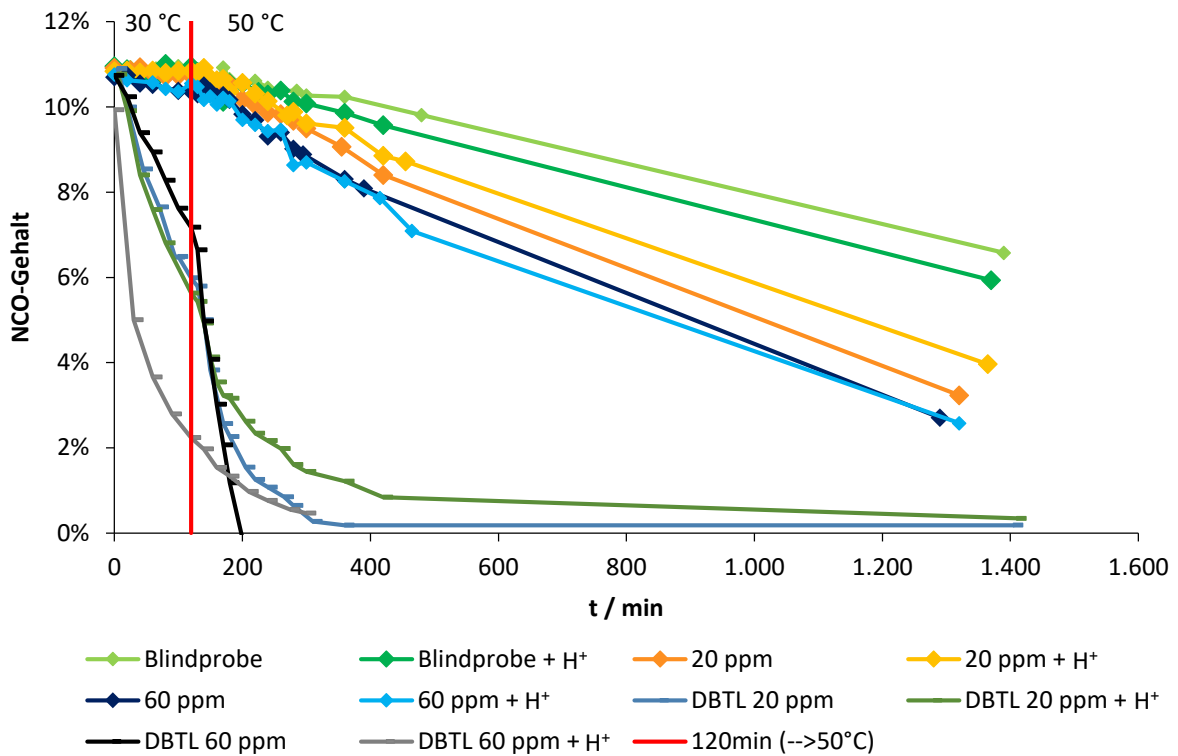


Abbildung 8: Temperaturprofil der Modellreaktion mit Katalysator **33** (20 und 60 ppm Zinngehalt).

Das unsymmetrische Germatran **45** besitzt bei 20 und 60 ppm Germanium-Gehalt (bezogen auf die Trockenmasse des Härters) und Säurezusatz die gleiche Aktivität in der Polyurethanbildung wie die entsprechende Blindprobe (Abbildung 9 gelb). Im Vergleich dazu weist das entsprechende Stannatran **44** bei 20 ppm Zinngehalt eine höhere Aktivität auf. Der NCO-Verbrauch nach dem Aufheizen steigt erwartungsgemäß bei 60 ppm Zinngehalt stärker an als bei 20 ppm. Insgesamt ist für **44** eine Thermolatenz zu beobachten (blau).

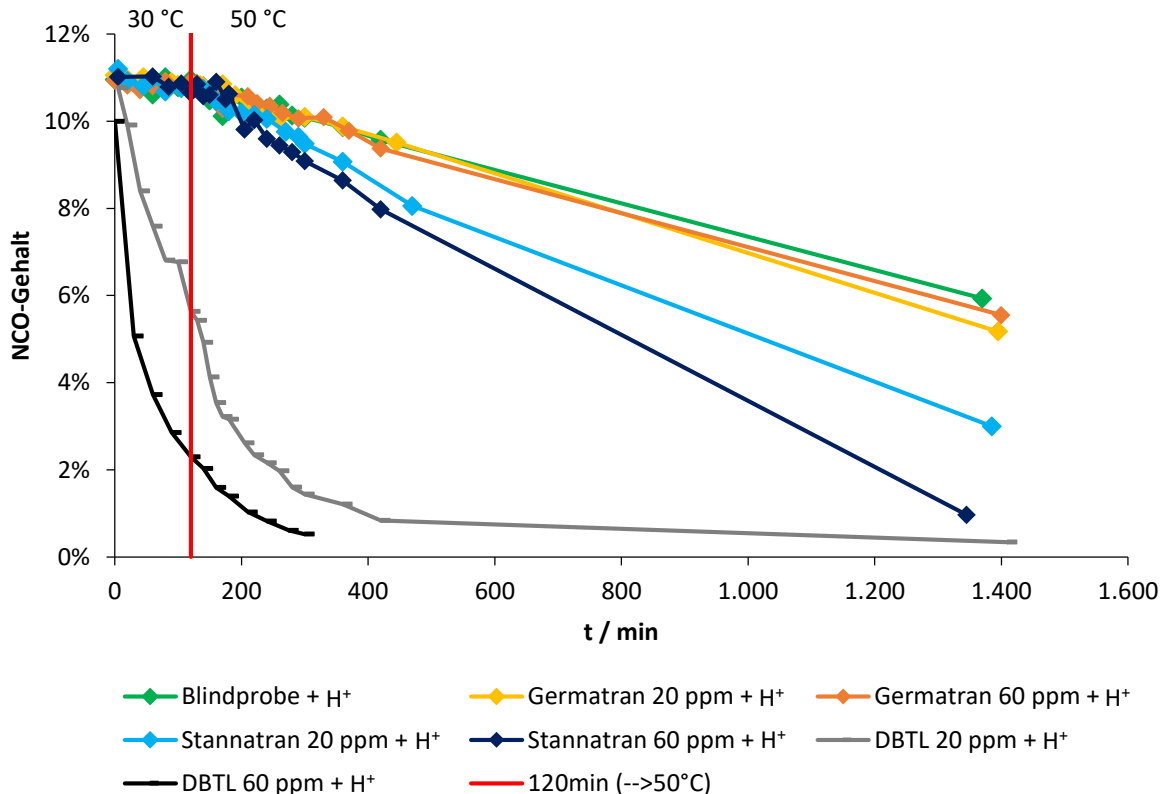


Abbildung 9: Temperaturprofil der Modellreaktion mit Katalysator **44** und **45** (20 und 60 ppm Zinngehalt) mit Säurezusatz.

Das Ferrocencarboxylat-substituierte Stannatran **31** zeigt bei 60 ppm Zinngehalt thermolatentes Verhalten und eine leichte Aktivität bezüglich der Reaktionsbeschleunigung gegenüber der Blindprobe in der Modellreaktion (Abbildung 10). Beim Zusatz von Säure wird eine noch stärkere Reaktionsbeschleunigung bezüglich der Polyurethanbildung beobachtet. Dabei bleibt das thermolatente Verhalten erhalten. Um dies zu verdeutlichen ist in Abbildung 11 der entsprechende Ausschnitt der Auftragung abgebildet.

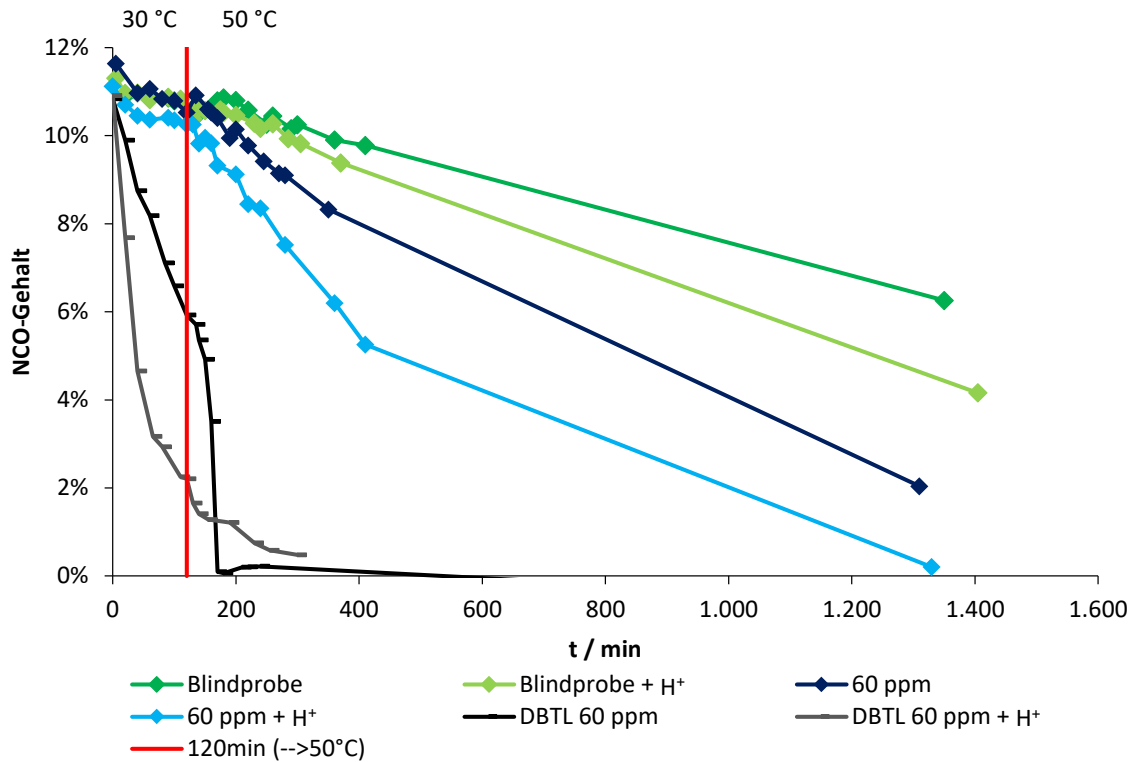


Abbildung 10 Temperaturprofil der Modellreaktion mit Verbindung **31** als Katalysator (60 ppm Zinngehalt) mit und ohne Säurezusatz.

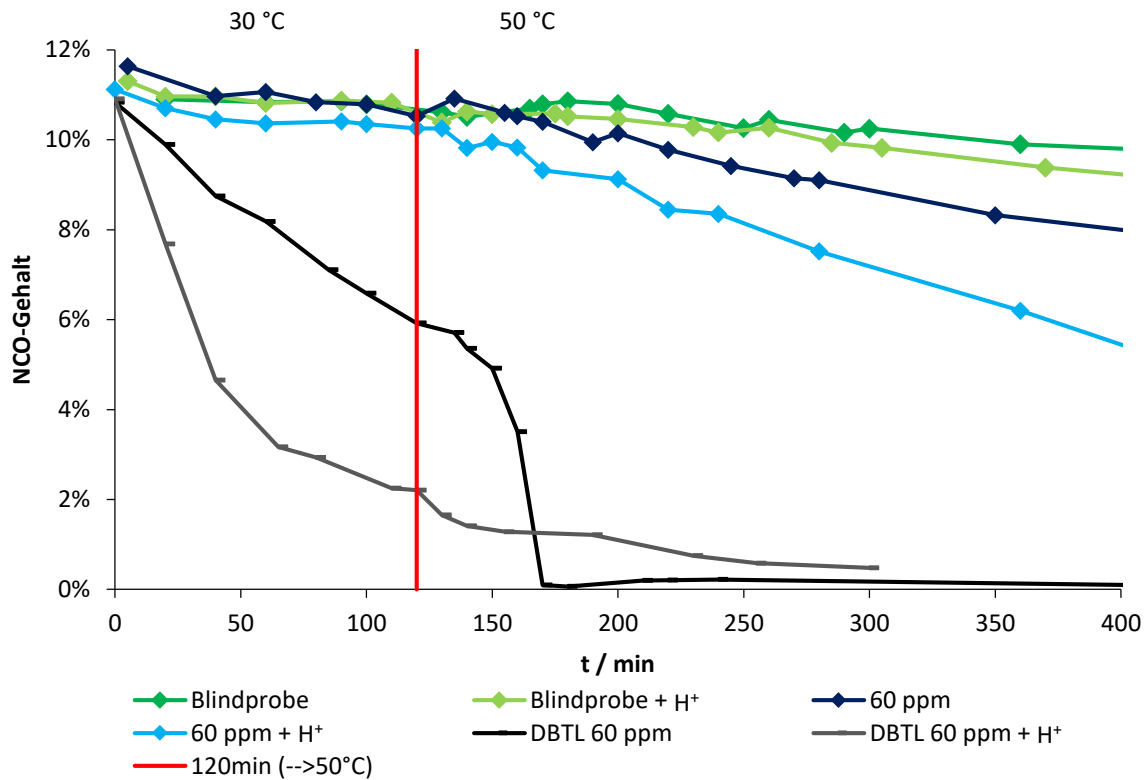


Abbildung 11: Temperaturprofil der Modellreaktion mit Katalysator **31** (Ausschnitt, 20 und 60 ppm Zinngehalt) mit und ohne Säurezusatz.

Von den in der Modellreaktion getesteten Metallaminoalkoholaten weist **31** insgesamt die höchste Aktivität und gute Thermolatenz auf.

8.2.2 DER EINFLUSS VON WASSER AUF DIE KATALYSATORAKTIVITÄT

Da Aminoalkoholderivate des Sn(IV) in Kontakt mit Wasser zu SnO₂ hydrolysieren^[2,3] und beispielsweise Lackierungsprozesse unter nicht inerten Bedingungen durchgeführt werden, wurden exemplarisch die spirozyklischen Verbindungen **XXXIII** und **17** (Abbildung 12) auf ihre katalytische Aktivität in der Modellreaktion beim Zusatz von 100 ppm beziehungsweise 500 ppm Wasser untersucht.

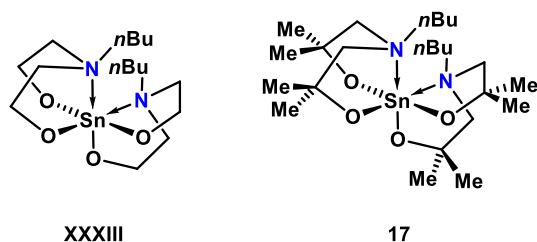


Abbildung 12: Spirozyklische Zinnverbindungen **XXXIII** und **17**.

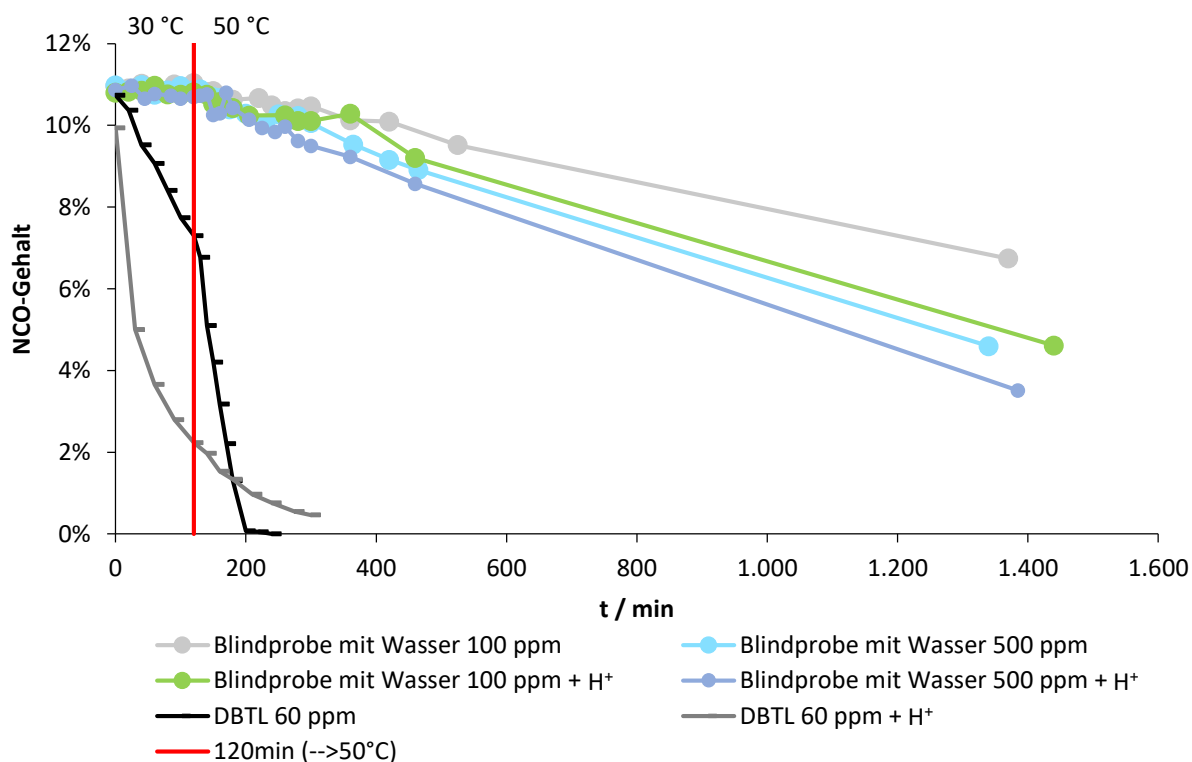


Abbildung 13: Temperaturprofil der Modellreaktion ohne Katalysator, mit und ohne Säurezusatz und mit 100 oder 500 ppm Wasser.

Mit 100 ppm Wasserzusatz sind die Blindproben weniger aktiv bezüglich des NCO-Verbrauchs in der Modellreaktion als mit 500 ppm (Abbildung 13). Auch hier steigert sich jeweils mit Säurezusatz die Reaktivität (Beschleunigung) in der Polyurethanbildung.

In den Abbildungen 14 und 15 sind die Messergebnisse der Spirozyklen **XXXIII** und **17** mit 60 ppm Zinngehalt dargestellt. Beide Spirozyklen zeigen bei den dargestellten Messungen im Rahmen der Modellreaktion thermolatentes Verhalten. Ebenso weisen beide gegenüber den Blindproben eine Beschleunigung in der Polyurethanbildung auf. Spirozyklus **XXXIII** ist mit Säure aktiver in der Modellreaktion als ohne, allerdings bewirkt der Zusatz von Wasser weder eine weitere Aktivitätssteigerung noch eine Verschlechterung. Spirozyklus **17** ist unter Zusatz von Säure ebenfalls aktiver in der Modellreaktion. Mit 100 ppm Wasserzusatz wird ein geringerer NCO-Verbrauch über die Zeit gegenüber der Modellreaktion mit ausschließlich eingesetztem Katalysator beobachtet. Für Katalysator **17** zeigt sich bei einem Wasserzusatz von 500 ppm eine etwas stärkere Beschleunigung in der Polyurethanbildung gegenüber den übrigen Messungen mit **17**. Generell wird festgestellt, dass der Zusatz von Wasser (100 oder 500 ppm) sich trotz der Hydrolyseempfindlichkeit der Zinnaminoalkoholate **XXXIII** und **17** nicht deutlich negativ auf die Polyurethanbildung im Rahmen der Modellreaktion auswirkt.

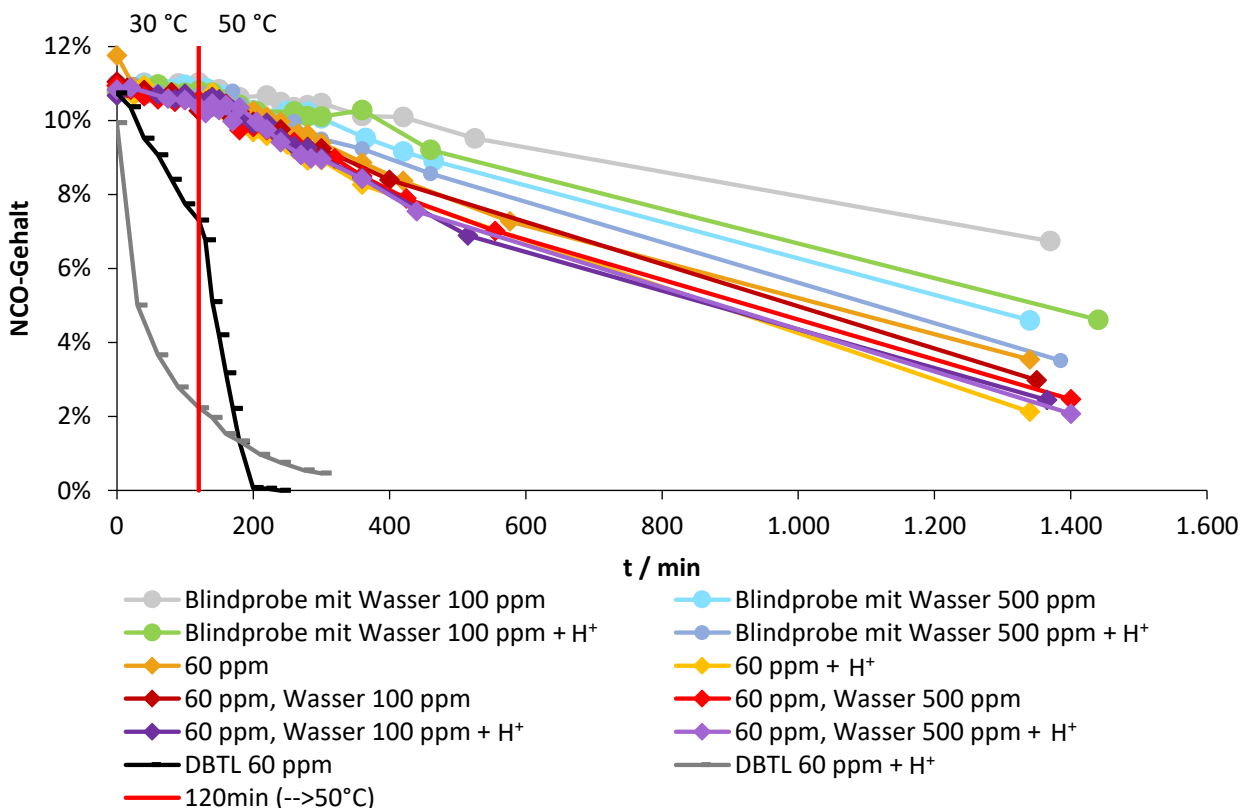


Abbildung 14: Temperaturprofil der Modellreaktion mit Katalysator **XXXIII** (60 ppm Zinngehalt) mit und ohne Säurezusatz, sowie mit und ohne Wasserzusatz (100 oder 500 ppm bezogen auf die Trockenmasse des Härters).

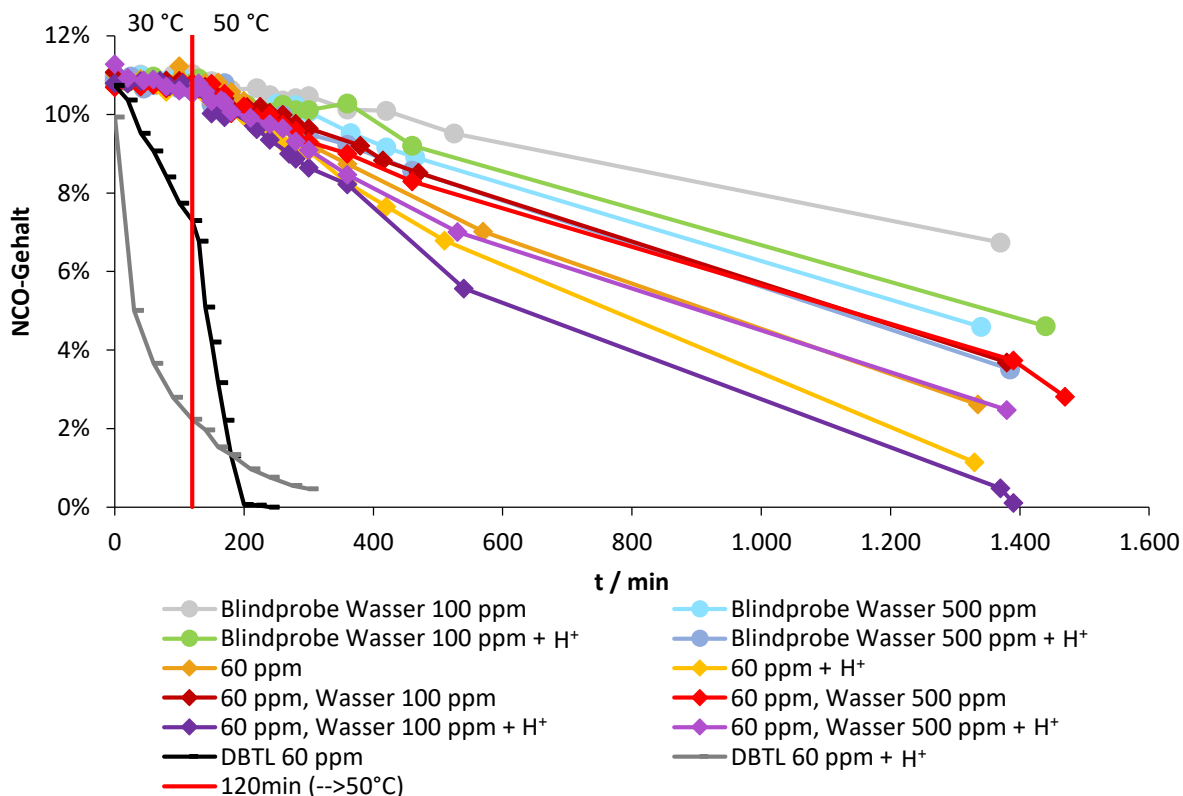
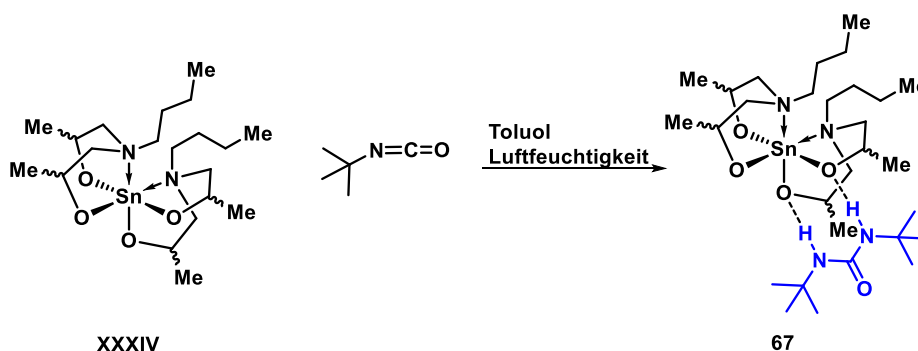


Abbildung 15: Temperaturprofil der Modellreaktion mit Katalysator **17** (60 ppm Zinngehalt) mit und ohne Säurezusatz, sowie mit und ohne Wasserzusatz (100 oder 500 ppm bezogen auf die Trockenmasse des Härter).

8.2.3 REAKTIONEN SPIROZYKLISCHER ZINNVERBINDUNGEN MIT ISOCYANATEN ODER HARNSTOFFEN. BESCHREIBUNG VON MOLEKÜLSTRUKTUREN

Die Isocyanatkomponente *Desmodur*[®] N3300 kann prinzipiell mit diesen Katalysatoren auf Metallaminoalkoholat-Basis reagieren. Zum Verständnis dieser Reaktivität und der Reaktionsprodukte wurden gezielt Aminoalkoholate des Zinns mit *tert*-Butylisocyanat und Methylisocyanat umgesetzt. Die Reaktionen wurden exemplarisch mit vorhandenen spirozyklischen Verbindungen durchgeführt.

Die Umsetzung von Spirozyklus **XXXIV** mit *tert*-Butylisocyanat erfolgte unter nicht inerten Bedingungen in Toluol unter Rückfluss. Dabei wurde ein Spirozyklus-Harnstoff-Addukt **67** erhalten (Schema 2). Es wurde kein Hinweis auf ein Produkt gefunden, bei dem ein Isocyanat in eine Sn–O-Bindung inseriert ist. Durch die Bildung des Di-*tert*-butylharnstoffs wird davon ausgegangen, dass das Isocyanat mit Wasser unter CO₂-Abspaltung reagiert hat.^[4]



Schema 2: Umsetzung des Spirozyklus **XXXIV** mit *tert*-Butylisocyanat in Toluol unter nicht inerten Bedingungen.

Verbindung **67** liegt in Form farbloser Kristalle vor, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Sie zeigen schlechte Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Hexan und Tetrahydrofuran.

Eine Differenzthermoanalyse bestätigt den Schmelzpunkt von 201 °C und anhand des Thermogramms wird deutlich, dass der Harnstoff sich unter thermischer Belastung nicht von dem Spirozyklus löst.

Die Molekülstruktur ist in Abbildung 16 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in der Abbildungsunterschrift aufgeführt. Verbindung **67** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $I2/a$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit sind jeweils die Hälfte der Spiro-Verbindung und des Harnstoffes zu sehen. Der Abstand zwischen Sn(1) und O(1) ist größer als 5 Å und deshalb nicht für bindende Wechselwirkungen relevant. Die beiden Protonen H(1) und H(1A) des Harnstoffes sind in Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen O(11) und O(11A) involviert. Der N(1)-H(1)⋯O(11) Abstand beträgt 2.961(3) Å und der entsprechende Winkel ist 162(2)°. Die sterische Abschirmung der Methylsubstituenten des Aminoalkoholates scheint also gering genug für die Addukt-Bildung.

In **67** sind die beiden Aminoalkoholate so angeordnet, dass sich beide Stickstoffatome in *cis*-Position zueinander befinden. Dies ist vergleichbar mit ähnlichen spirozyklischen Zinnverbindungen, bei denen das Stickstoffatom *n*-Alkyl-substituiert ist (vgl. Kapitel 4). Die Sn–O-Abstände in **67** betragen 2.0038(16) Å (Sn(1)–O(11)) und 1.9966(15) Å (Sn(1)–O(17)). Sie sind vergleichbar mit denen des Spirozyklus **17** (diese variieren zwischen 2.000(3)– 2.017(3) Å). Die N→Sn-Abstände in **67** betragen 2.3621(19) Å (Sn(1)–N(14)) und der N–Sn–N-Winkel beträgt 116.36(9)° (N(14)–Sn(1)–N(14)(i)). Beides ist vergleichbar mit dem Spirozyklus **17** (Sn–N: 2.379(4) Å und 2.340(4) Å; N–Sn–N: 113.80(13)° und 118.24(13)°).

Die Elementaranalyse bestätigt die Identität der Verbindung. Interessanterweise hat die „Komplexierung“ von Harnstoff in Verbindung **67** keinen Einfluss auf die Struktur des Spirozyklus‘.

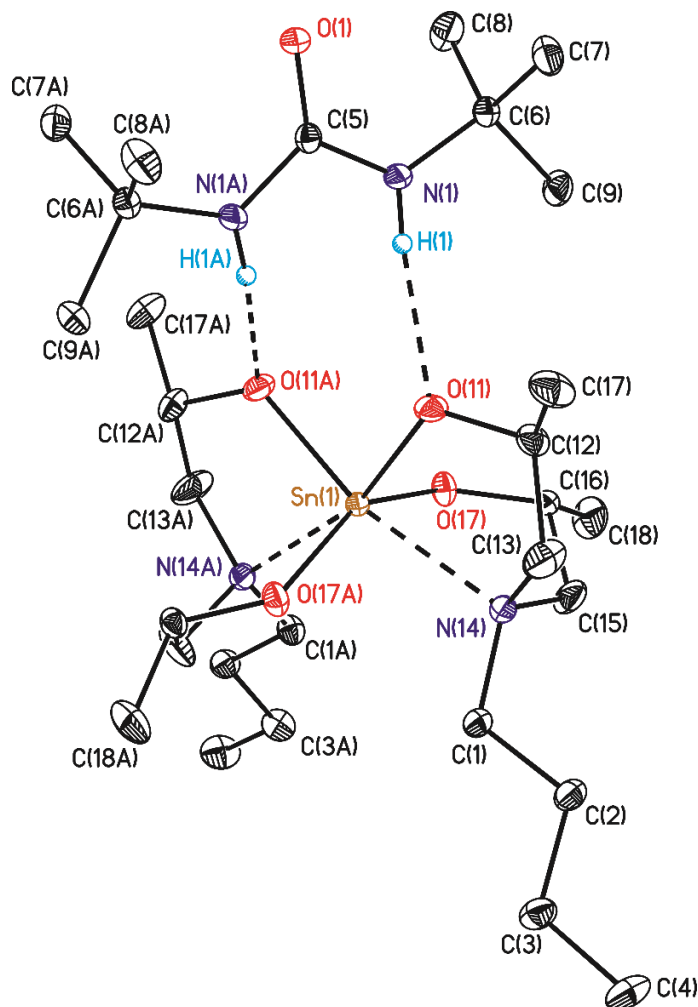


Abbildung 16: Nummerierungsschema und Ellipsoiden-Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **67**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH-Protonen sind nicht abgebildet. Symmetriecode zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i) $-x+1/2, y, -z$. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Sn(1)–O(11) 2.0038(16), Sn(1)–O(17) 1.9966(15), Sn(1)–N(14) 2.3621(19). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N(1)–C(5)–N(1)(i) 112.8(3), O(11)–Sn(1)–O(11)(i) 86.02(9), O(11)–Sn(1)–O(17) 101.76(7), O(17)(i)–Sn(1)–O(17) 149.01(10), O(11)(i)–Sn(1)–O(17) 100.77(7), O(17)(i)–Sn(1)–N(14) 84.68(7), O(11)–Sn(1)–N(14) 78.90(7), O(11)(i)–Sn(1)–N(14) 164.51(6), O(17)–Sn(1)–N(14) 79.11(7), O(17)–Sn(1)–N(14)(i) 84.67(7), N(14)–Sn(1)–N(14)(i) 116.36(9).

Verbindung **67** wurde ebenfalls in Lösung mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. In einem ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 17) wird das Signal bei δ 4.30 den NH -Protonen des Harnstoffs zugeordnet ($\nu_{1/2} = 8.5$ Hz). Wegen der vielen möglichen Isomere des Spirozyklus sind die Resonanzen der CH_2 -Protonen nicht eindeutig zuzuordnen. Die Resonanz bei δ 1.72 entspricht den $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ -Protonen des Harnstoffes. Die Resonanzen bei δ 1.09 und δ 1.08 werden den $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen zugewiesen. Das Signal bei δ 0.94 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3$ Hz) entspricht den CH_3 -Protonen des *n*-Butyl-Substituenten am Stickstoff.

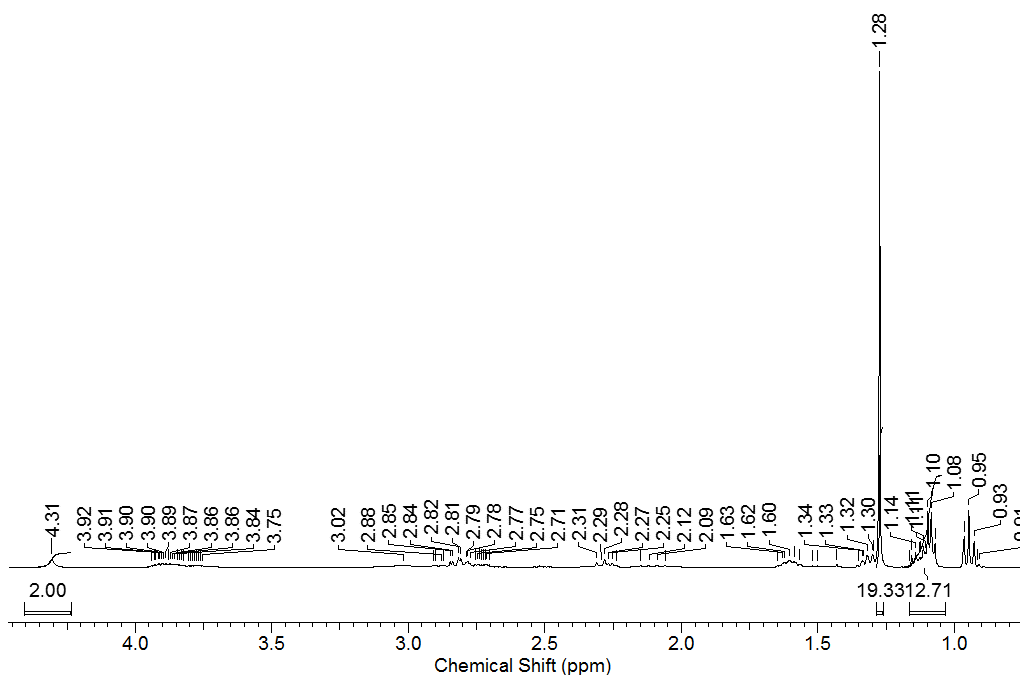


Abbildung 17: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **67** in CD_2Cl_2 .

Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 18) zeigt drei Resonanzen bei δ -426 (32%), δ -435 ($\nu_{1/2} = 154$ Hz, 45%) und δ -447 (s, 23%). Alle drei werden **67** zugeordnet, denn die CHCH_3OH -Kohlenstoffatome der Aminoalkoholate können (*R*)- oder (*S*)-konfiguriert sein, was mehrere mögliche Isomere mit verschiedenen chemischen Verschiebungen zur Folge hat.

Ein ESI-Massenspektrum der Verbindung zeigt zwei Peaks bei $m/z = 495.2$ und 684.5 , die dem Spirozyklus $[\mathbf{67} - \text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} + \text{H}]^+$ sowie der Verbindung mit einem Ammonium-Kation $[\mathbf{67} + \text{NH}_4]^+$ zugeordnet werden.

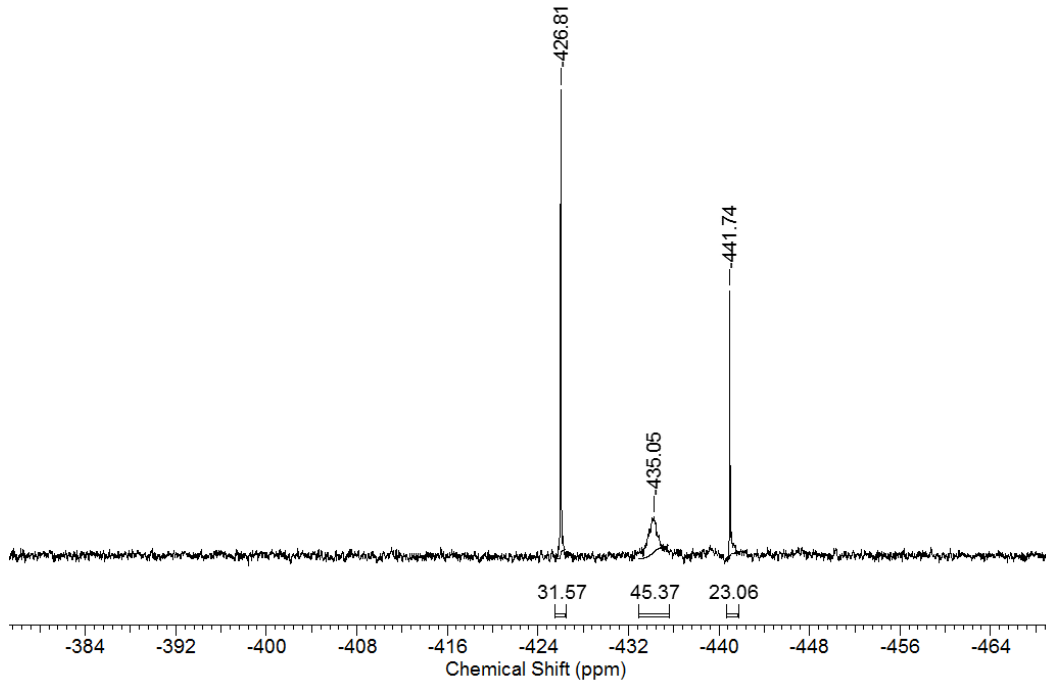


Abbildung 18: Ausschnitt eines $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Verbindung **67** in CD_2Cl_2 .

Verbindung **67** wurde ebenfalls in der Modellreaktion untersucht (Abbildung 19). Sie zeigt keine Aktivität als Katalysator in der Polyurethanbildung. Dies kann wahrscheinlich auf eine kinetische Hemmung durch die sterische Abschirmung des Zinnatoms zurückgeführt werden.

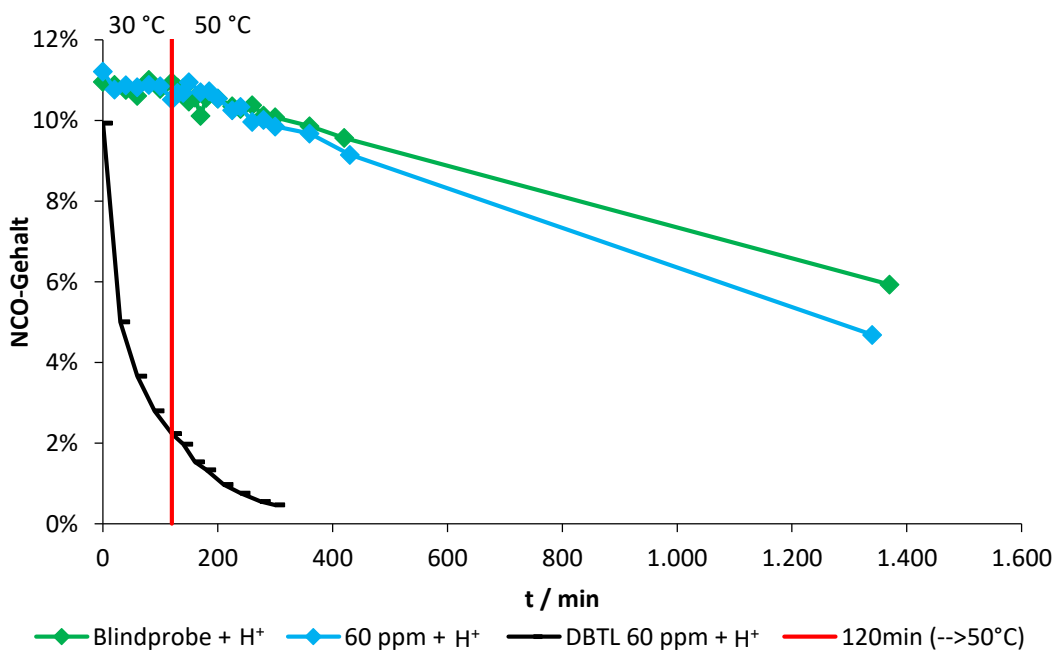


Abbildung 19: Temperaturprofil der Modellreaktion mit Harnstoff-Addukt **67** als Katalysator (60 ppm Zinngehalt) und Säurezusatz.

Nach einer Literaturvorschrift^[5] wurde aus *tert*-Butylisocyanat und *tert*-Butylamin der Di-*tert*-butylharnstoff synthetisiert und gezielt im Verhältnis 1:1 und 2:1 mit entsprechenden spirozyklischen Zinnverbindungen unter inerten Bedingungen umgesetzt. Es war das Ziel, die zuvor beschriebene Verbindung auf direktem Wege zu reproduzieren. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Reaktionsmischung als klare Lösung vorlag. Es konnten trotz Variation der Lösungsmittel oder längeres Refluxieren der Reaktionsmischung keine Kristalle erhalten werden, die dem beschriebenen Addukt entsprachen. Es wurden ausschließlich Kristalle des Harnstoffes isoliert.

8.3 ZUSAMMENFASSUNG

Verschiedene im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Aminoalkoholate des Zinns und Germaniums wurden auf ihre Eignung als thermolatente Katalysatoren für die Polyurethansynthese untersucht. Ein Zusatz von Säure bewirkt insgesamt eine höhere Aktivität des Katalysators. Die getesteten spirozyklischen Verbindungen zeigten keine oder eine leichte Aktivität. Das Distannatran **33** zeigt ebenfalls eine leichte Thermolatenz und Aktivität.

Der Vergleich des Stannatrans **44** mit dem Germatran **45** zeigt, dass die Zinnverbindung eine Aktivität mit thermolatentem Verhalten in der Modellreaktion aufweist und die Germaniumverbindung inaktiv ist. **31** zeigt verglichen mit den genannten Verbindungen die höchste Aktivität in der Polyurethanbildung bei thermolatentem Verhalten.

Weiterhin wurde exemplarisch der Einfluss von Wasser auf die katalytische Aktivität zweier Aminoalkoholate des Zinns (**XXXIII**, **17**) untersucht mit dem Ergebnis, dass der Zusatz von 100 oder 500 ppm Wasser die Aktivität der Katalysatoren nicht maßgeblich beeinflusst.

Aus der Umsetzung von spirozyklischen Zinnverbindungen mit Isocyanat wurde das Harnstoff-Addukte **67** erhalten. Die in dem Addukt vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen werden durch thermische Belastung nicht gebrochen.

8.4 EXPERIMENTELLER TEIL

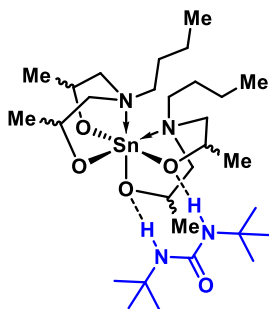
KATALYSETESTS

DURCHFÜHRUNG DER KATALYSETESTS ZUR NCO-OH-REAKTION MIT TRIETHYLENGLYKOLMONOMETHYLETHER

N-Butylacetat wurde (7 g) in einen Glasreaktor gegeben und die Katalysatormenge (20 oder 60 ppm, ppm bezogen auf die Trockensubstanz des Härters) eingewogen und zugegeben. Nach dem Lösen (bei schlechter Löslichkeit im Ultraschallbad) wurden 63.00 g *Desmodur*[®] *N*3300 hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren mit einem KPG-Rührwerk auf 30 °C erwärmt und Triethylenglykolmonomethylether (42.55 g) in einem Guss zugegeben. Fünf Minuten nach Zugabe des Alkohols ($t = 0$ min, theoretischer NCO-Gehalt: 11%) wurde die erste Probe entnommen. Nach zwei Stunden Rühren bei 30 °C wurde auf 50 °C erhitzt. Der NCO-Gehalt wurde fortlaufend durch Titration bestimmt. Bei 30 °C wurden alle 20 min Proben entnommen. In der Aufheizphase wurden die Proben im Zehnminutentakt entnommen, anschließend wieder im zwanzigminütigen Abstand. Nach etwa 3 Stunden bei 20 °C wurden die Abstände auf eine Stunde erweitert. Über Nacht wurde nicht gemessen und die letzte Probenentnahme erfolgte am nächsten Morgen. Ein Teil der Messungen wurden mit Zusatz von 2-Ethylhexansäure (151 μ L) durchgeführt. Dieses wurde als letzte Komponente der Reaktionsmischung zugesetzt.

BESTIMMUNG DES NCO-GEHALTES

Bei der Probenentnahme wurde ca. 1g des Reaktionsgemisches entnommen und genau eingewogen. Anschließend wurde es in Aceton (100 mL) gelöst und mit exakt 10 mL *n*-Dibutylaminlösung (1 M in Xylol) versetzt. Es wurde für 1 min gerührt und 0.4 mL Indikatorlösung (0.1%ige Lösung von Bromphenolblau in Aceton) zugegeben. Durch die Restmenge an Isocyanat wird der Gehalt an *n*-Dibutylamin in der entnommenen Probe verringert. Durch Titration gegen Salzsäure (1M) wurde der Gehalt des *n*-Dibutylamins bestimmt und daraus der NCO-Gehalt berechnet.

Synthese des [spiro-{*n*-BuN(CH₂CMe₂O)₂]₂Sn][OC(NHC(CH₃)₃)₂], (67)

Der Spirozyklus *spiro*-[*n*-BuN(CH₂CMe₂O)₂]₂Sn (2 g, 4.05 mmol) wurde in Toluol gelöst und *tert*-Butylisocyanat (0.48 g, 4.89 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde unter nicht inerten Bedingungen zum Rückfluss erhitzt und anschließend über Nacht auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Verbindung **67** wurde in Form farbloser Kristalle (Smp.: 201 °C) erhalten (1.35 g, 2.03

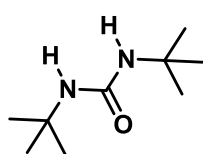
mmol, 50 %).

¹H-NMR (400.25 MHz, CD₂Cl₂, 26 °C): δ 4.30 (s br., *v*_{1/2} = 8.5 Hz, 2H, NH), 3.93-3.77 (m, 4H, CH), 2.83-1.58 (mehrere m, 20H, CH₂), 1.72 (s, 18H, NC(CH₃)₃), 1.09 und 1.08 (s, 12H, CHCH₃), 0.94 (t, ³*J*(¹H-¹H) = 7.3 Hz, 6H, CH₂CH₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.26 MHz, CD₂Cl₂, 26 °C): δ -426 (s, 32%), -435 (s br., *v*_{1/2} = 154 Hz, 45%), -447 (s, 23%).

ESI-MS (+) in CH₃CN: *m/z* 495.2 [**67** - C₉H₂₀N₂O + H]⁺, 684.5 [**67** + NH₄]⁺.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₂₉H₆₂N₄O₅Sn (665,55 g/mol) C 52.3, H 9.4, N 8.4. Gefunden C 52.2, H 9.3, N 8.5.

Synthese des Di-*tert*-butyl-harnstoffs nach Literaturvorschrift^[5]

Das *tert*-Butylisocyanat (1.98 g, 20 mmol) wird in trockenem Dichlormethan gelöst (20 mL) und auf -60 °C gekühlt. Dann wird *tert*-Butylamin (1.46 g, 20 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur aufgetaut und zwei Stunden gerührt. Anschließend werden

20 mL Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase wird mit Ethylacetat (4 mal 25 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration werden die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und Di-*tert*-butylharnstoff (2.88 g, 16.72 mmol, 84%) wird als voluminöser farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 4.10 (s, 2H, NH), 1.44 (s, 18H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, CDCl₃, 25 °C, mit Cr(acac)₃ als Relaxationsmittel): δ 156.9 (s, C=O), 50.2 (s, C(CH₃)₃), 29.7 (s, C(CH₃)₃).

ESI-MS (+) in CH₃CN: *m/z* 173.2 [OC(NHC(CH₃)₃)₂ + H]⁺.

Elementaranalyse (%) berechnet für C₉H₂₀N₂ (127.27 g/mol) C 62.8, H 11.7, N 16.3. Gefunden C 62.7, H 11.7, N 16.6.

8.5 KRISTALLOGRAFIE UND KRISTALLOGRAFISCHE TABELLE

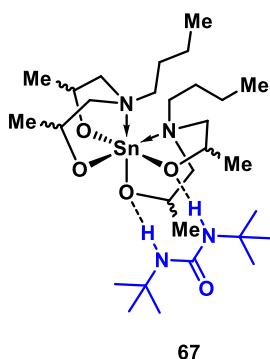
Hinweise zur Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Intensitätsdaten der Verbindung **67** wurden auf einem XcaliburS Diffraktometer (Oxford Diffraction) mit MoK α -Strahlung (0.71073 Å) bei 173(1) K aufgenommen. Die Kristalle wurden unter Öl aufgesetzt. Die Strukturen wurden mit SHELXS-97^[6] gelöst. Die Verfeinerung wurde gegen F² in SHELXL2014/7^[7] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die CH-Protonen wurden in idealisierten Geometrien positioniert und mit einem starren Modell verfeinert. Für die dezimale Rundung der numerischen Parameter und Standardabweichungen wurden die Regeln der IUCr verwendet^[8]. Die Darstellungen einiger Molekülstrukturen wurden mit ORTEP-III^[9] bzw. Diamond 3.2k^[10] erstellt. Die Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindung **67** sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindung **67**.

	67
Summenformel	C ₂₉ H ₆₂ N ₄ O ₅ Sn
Molekulargewicht / g/mol	665.51
Temperatur /K	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> 2/a
Gitterparameter	
a / Å	17.6751(8)
b / Å	11.1514(4)
c / Å	18.5737(7)
α / °	90
β / °	106.952(4)
γ / °	90
Volumen / Å ³	3501.8(3)
Z	4
D _c / (g/cm ³)	1.262
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.768
F(000)	1416
Kristallgröße / mm	0.320 x 0.130 x 0.120
θ Intervall / °	2.156 bis 25.499
Anzahl gesammelter Reflexe	16404
Unabhängige Reflexe	3263 [R(int) = 0.0403]
Daten / Restraints / Parameter	3263 / 13 / 206
Vollständigkeit zu θ_{\max} / %	100.0
Goodness-of-fit zu F ²	1.164
Finale R Indizes [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0695
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0710
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.507 und -0.596

8.6 NEUE VERBINDUNG



8.7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9596; b) H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, *Angew. Chem.* **2013**, *52*, 9422; c) U. Meier-Westhues, *Polyurethanes. Coatings, Adhesives and Sealants*, Vincentz Network, Hannover, **op. 2007**.
- [2] T. Zöller, *Dissertation*, **2014**, Technische Universität Dortmund.
- [3] a) B. Glowacki, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10218; b) T. Zöller, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1041; c) T. Zöller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1872.
- [4] N. Barksby, J. F. Dormish, K. W. Haider in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (Hrsg.: S. Kobayashi, K. Müllen), Springer Reference, Berlin, **2015**, S. 2091.
- [5] H. V. Le, B. Ganem, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2584.
- [6] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, 112.
- [7] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, 3.
- [8] W. Clegg, *Acta Cryst.* **2003**, e2.
- [9] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 565; b) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 849.
- [10] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1999**.

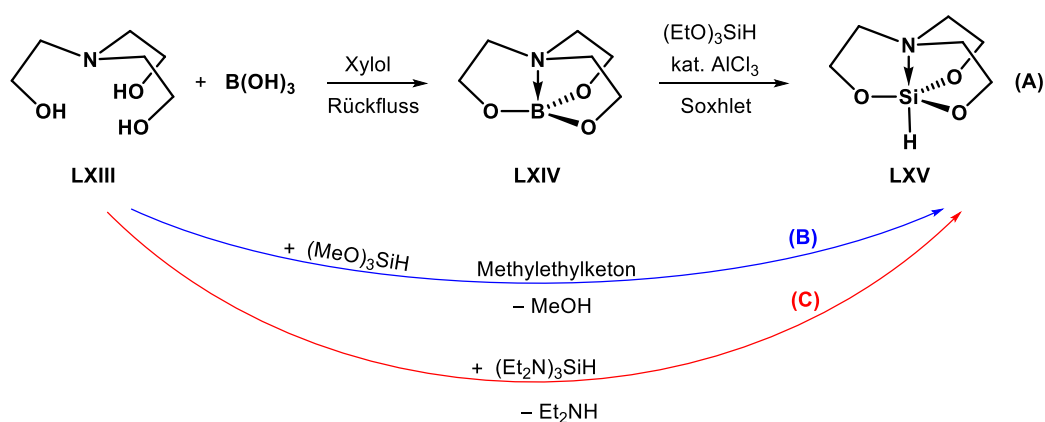
9. SYNTHSEVERSUCHE UND REAKTIVITÄT VON SILATRANEN

9.1 EINLEITUNG

In der Literatur^[1] findet man eine Vielzahl an Veröffentlichungen zu Silatranen (1159 Einträge bei Scifinder, Stand Januar 2018) und deutlich weniger zu Stannatranen (54) oder Germatranen (207 Nennungen). In den vorangegangenen Kapiteln wurden überwiegend Aminoalkoholate des Zinns und Germaniums vorgestellt. In diesem Kapitel wird diese Chemie exemplarisch auf entsprechende Siliciumverbindungen ausgedehnt. Durch die Begrenzung meiner zur Verfügung stehenden Promotionszeit wurde dieses Kapitel nicht vollständig abgerundet und soll daher als Ausblick betrachtet werden.

Das populärste Silatran ist das Phenylsilatran,^[2] da es aufgrund seiner Toxizität^[3] als Rodentizid vorgeschlagen wurde. Jedoch liegt hier, wie bei der gesamten Arbeit, der Fokus auf entsprechenden anorganischen Vertretern, die keine Si–C-Bindung enthalten.

Aus der Literatur ist bekannt, dass 1-Hydridosilatranen sich gut für die Reduktion von Ketonen zu Alkoholen eignen.^[4] Es sind prinzipiell drei Synthesewege (A, B, C) für das Silatran **LXV** bekannt (Schema 1).^[4–6]



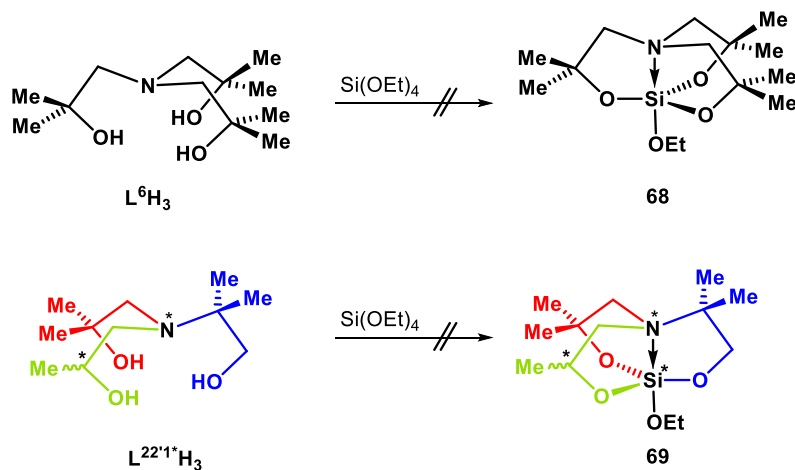
Schema 1: Bekannte Synthesewege zur Darstellung von 1-Hydridosilatranen.^[4–6]

Reaktionsweg **A** ist eine zweistufige Synthese, zunächst wird ein Boratran **LXIV** dargestellt, welches anschließend mit Triethoxysilan Aluminiumtrichlorid-katalysiert zum Silatran umgesetzt wird.^[5] Weiterhin ist die Synthese von **LXV** durch Reaktion des freien Aminoalkohols mit Trialkoxysilan (**B**) oder Tris(dialkylamino)silan (**C**) publiziert,^[6] wobei letztere nur erwähnt aber nicht explizit beschrieben wird.

9.2 DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG NEUER SILATRANE

9.2.1 VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON 1-ETHOXYSILATRANEN

Die Reaktion von L^6H_3 und $L^{22'1*}H_3$ mit Tetraethoxysilan wurde, basierend auf der in der Literatur beschriebenen Synthese von $N(CH_2CH_2O)_3SiOEt$, in Toluol durchgeführt (Schema 2).^[7]



Schema 2: Darstellungsversuche der 1-Ethoxidosilatrane **68** und **69**.

Anhand der 1H - und $^{29}\{^1H\}$ -NMR-Spektren der eingengten Reaktionsmischungen wird deutlich, dass kein Umsatz erzielt wurde. Aus den eingengten Reaktionsmischungen sind jeweils Kristalle ausgefallen. Zellbestimmungen haben jedoch gezeigt, dass es sich jeweils um die entsprechenden freien Aminoalkohole L^6H_3 und $L^{22'1*}H_3$ handelte.

Die Synthese des 1-Ethoxysilatrane **68** wurde zudem mit veränderten Reaktionsbedingungen wiederholt. (i) Zwei Tage unter Rückfluss und (ii) zwei Tage unter Rückfluss ohne Lösungsmittel. Wieder wurde kein Umsatz erzielt und lediglich der Aminoalkohol re-isoliert.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass die in Schema 2 abgebildeten Umesterungsreaktionen (Ester bezüglich der Orthokieselsäure) unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht ablaufen. Als Grund dafür werden die Methylsubstituenten des Aminoalkohols angesehen. Bei dem in der Literatur beschriebenen Aminoalkohol $N(CH_2CH_2OH)_3$ handelt es sich um drei primäre Alkoholfunktionalitäten. Im Gegensatz dazu besitzt L^6H_3 drei tertiäre Alkoholfunktionalitäten. Der Aminoalkohol $L^{22'1*}H_3$ beinhaltet einen primären, einen sekundären und einen tertiären Alkohol. Bei der Betrachtung der freien Alkohole weist Methanol (pKs: 15.5)^[8,9] die höchste Azidität im Vergleich zu Ethanol (pKs: 15.9)^[8,9], 2-Propanol (pKs: 17.1)^[8,9] und *tert*-Butanol (pKs: 17.0)^[9] auf. Aminoalkohole wie beispielsweise $N(CH_2CH_2OH)_3$ (pKs: 7.8)^[10] oder $N(CH_2CHMeOH)_3$ (pKs: 7.9)^[10] besitzen vergleichsweise eine deutlich höhere Azidität aufgrund des basischen Stickstoffatoms. Auch

hier wird mit steigendem Substitutionsgrad ein Abfall der Azidität beobachtet. Allerdings sind die Unterschiede nicht so groß, wie bei den Alkoholen. Es lässt sich schlussfolgern, dass die sekundären und tertiären Alkohole aufgrund des +I-Effekts der Methylsubstituenten eine geringere Azidität aufweisen als die primären. Hier scheint der Chelateffekt nicht auszureichen, damit sich das entsprechende Silatran bildet. Da sich die pKs-Werte der Aminoalkohole $N(CH_2CH_2OH)_3$ und $N(CH_2CHMeOH)_3$ nicht stark unterscheiden, wird der sterische Anspruch von einer beziehungsweise zwei Methylsubstituenten ebenfalls eine Rolle spielen. Denn bei Atran-Verbindungen der Elemente der IV. Hauptgruppe handelt es sich um hyperkoordinierte Verbindungen und Silicium ($r_{Cov.}: 1.16 \text{ \AA}^{[11]}$, $r_{vdW.}: 2.10\text{--}2.22 \text{ \AA}^{[12-14]}$) besitzt deutlich kleinere Kovalenz- und VAN DER WAALS-Radien als beispielsweise Zinn ($r_{Cov.}: 1.40 \text{ \AA}^{[11]}$, $r_{vdW.}: 2.17\text{--}2.42 \text{ \AA}^{[12-14]}$).

9.2.2 REAKTIVITÄT VON 1-HYDRIDOSILATRANEN GEGENÜBER ALKOXYSTANNATRANEN

Das 1-Hydridosilatran **LXV** wurde in Anlehnung an Literaturangaben^[4,6] durch die Umsetzung des Aminoalkohols $N(CH_2CH_2OH)_3$ mit Triethoxysilan erhalten (Schema 3).

Ein 1H -gekoppeltes ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei $\delta -83.07$ ($^3J(^{29}Si-^1H) = 275 \text{ Hz}$) (Abbildung 1), welches dem Silatran zugeordnet wird.^[15] Ein 1H -NMR-Spektrum zeigt eine Singulett-Resonanz bei $\delta 4.01$ (SiH) und zwei Triplett-Resonanzen bei $\delta 3.81$ und 2.82 , die entsprechend den NCH_2 -Protonen beziehungsweise den OCH_2 -Protonen zugewiesen werden.^[15] Die $^3J(^1H-^{29}Si)$ -Kopplung beträgt 5.9 Hz . In einem IR-Spektrum wird die Bande bei 2089 cm^{-1} der Si-H-Schwingung zugewiesen. Für das Silatran wird eine Verschiebung hin zu kleineren Wellenzahlen gegenüber dem Triethoxysilan ($\nu_{SiH} = 2192 \text{ cm}^{-1}$) deutlich.

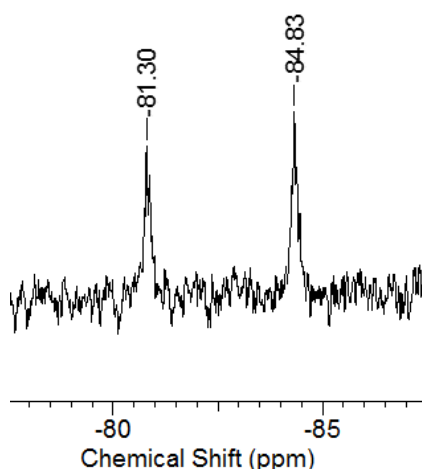
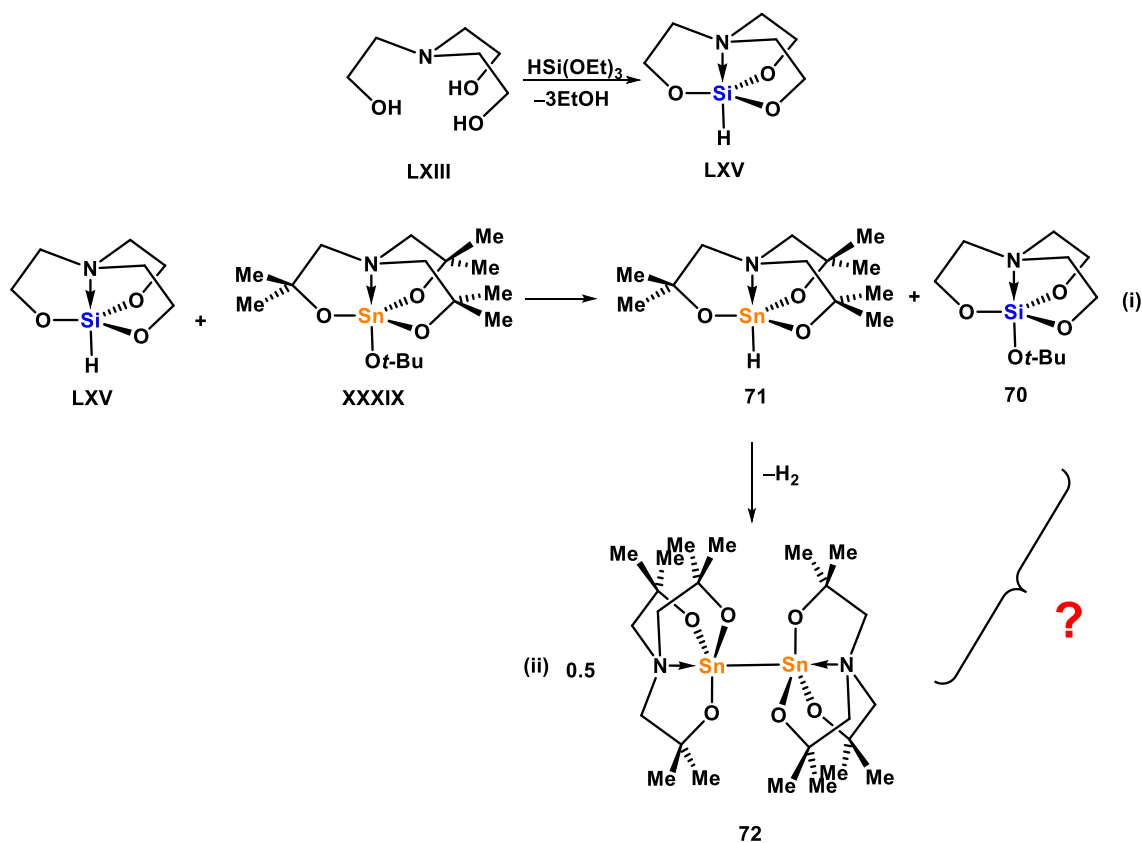


Abbildung 1: Ausschnitt eines Protonen-gekoppelten ^{29}Si -NMR-Spektrums des Silatrans **LXV**.

In der Reaktion des 1-Hydridosilatrans **LXV** mit dem Stannatran **XXXIX** ist prinzipiell die Bildung verschiedener Produkte möglich (Schema 3). (i) Durch die Oxophilie des Siliciums könnte es zur einer Ligandenaustausch-Reaktion unter Bildung eines 1-*tert*-Butoxidosilatrans **70** und eines 1-Hydroxidostannatrans **71** kommen. (ii) Letzteres könnte in einer Redox-Reaktion unter Wasserstoffabspaltung zum Disatnan **72** reagieren.

Diese Reaktionen sind denkbar, wenn das Silicium-gebundene Wasserstoffatom hydridischen Charakter aufweist. Bei protischem Charakter dieses Wasserstoffatoms wäre unter Abspaltung von *tert*-Butanol auch die Bildung einer Si–Sn-Bindung vorstellbar. Das hydridische siliciumgebundene Wasserstoffatome in Gegenwart von Aminen protischen Charakter aufweisen können, ist in der Literatur im Sinne der BENKESER-Reaktion beschrieben.^[16] Allerdings wurde diese Beobachtung noch nicht für hyperkoordinierte Siliciumverbindungen berichtet. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist auch sehr gering, da die Si–H-Bindung aufgrund der axialen Position besonders hydridisch sein sollte.



Schema 3: Synthese des 1-Hydridosilatrans **LXV** (oben) und anschließende Umsetzung mit 1-*tert*-Butoxystannatran **XXXIX** (unten).

In einem $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung in C_6D_6 tritt die Resonanz bei $\delta -83.07$ nicht mehr auf, was für einen vollständigen Umsatz des Silatrans **LXV** spricht. Es sind drei Hauptsignale bei $\delta -93.22$, -94.16 und -96.68 zu erkennen sowie zehn Signale geringerer Intensität $\delta -92.57$, -93.42 , -94.83 , -95.40 , -95.56 , -95.99 , -96.09 , -97.05 , -99.11 und -100.13 , die alle Nebenprodukten zugeordnet werden (Abbildung 2). Der Verschiebungsbereich von $\delta -94$ bis -100 ist typisch für anorganische Silatrane des Typs $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiOR}$ mit $\text{R} = \text{H}$ ($\delta -100.2^{[15]}$), $t\text{-Bu}$: $\delta -95.2^{[17]}$, Et : $\delta -94.8^{[15]}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$), oder für Disiloxane des Typs LSiOSiL mit $\text{L} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ ($\delta -99.5^{[17]}$, $-96.3^{[15]}$).

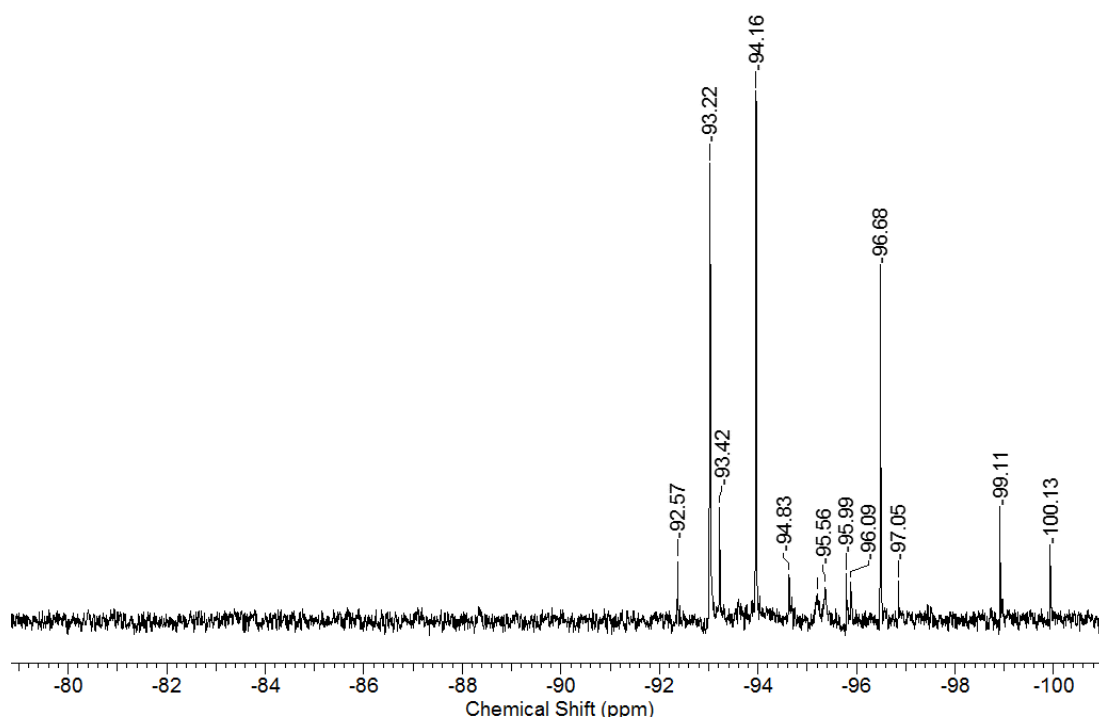


Abbildung 2: Ausschnitt eines $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionsmischung aus dem Umsatz von **LXV** mit dem Stannatran **XXXIX** in C_6D_6 bei Raumtemperatur.

Ein $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung in C_6D_6 zeigt zwei Singulett-Resonanzen bei $\delta -584$ ($^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 65$ Hz) und -658 ($^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 65$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn}) = 41$ Hz) im Verhältnis 1:1 (Abbildung 3). Demnach liegen zwei Sorten chemisch nicht äquivalenter Zinnatome vor (in Abbildung 4 rot und blau gekennzeichnet). Ein Protonen-gekoppeltes ^{119}Sn -NMR-Spektrum beweist die Abwesenheit von $\text{Sn}-\text{H}$ -Bindungen. Innerhalb von drei Wochen verändert sich das Integralverhältnis der beiden Resonanzen in $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (gleiche Probe) nicht. Nach drei Monaten hat sich ein unlösliches Produkt gebildet, es sind keine Signale im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mehr zu beobachten.

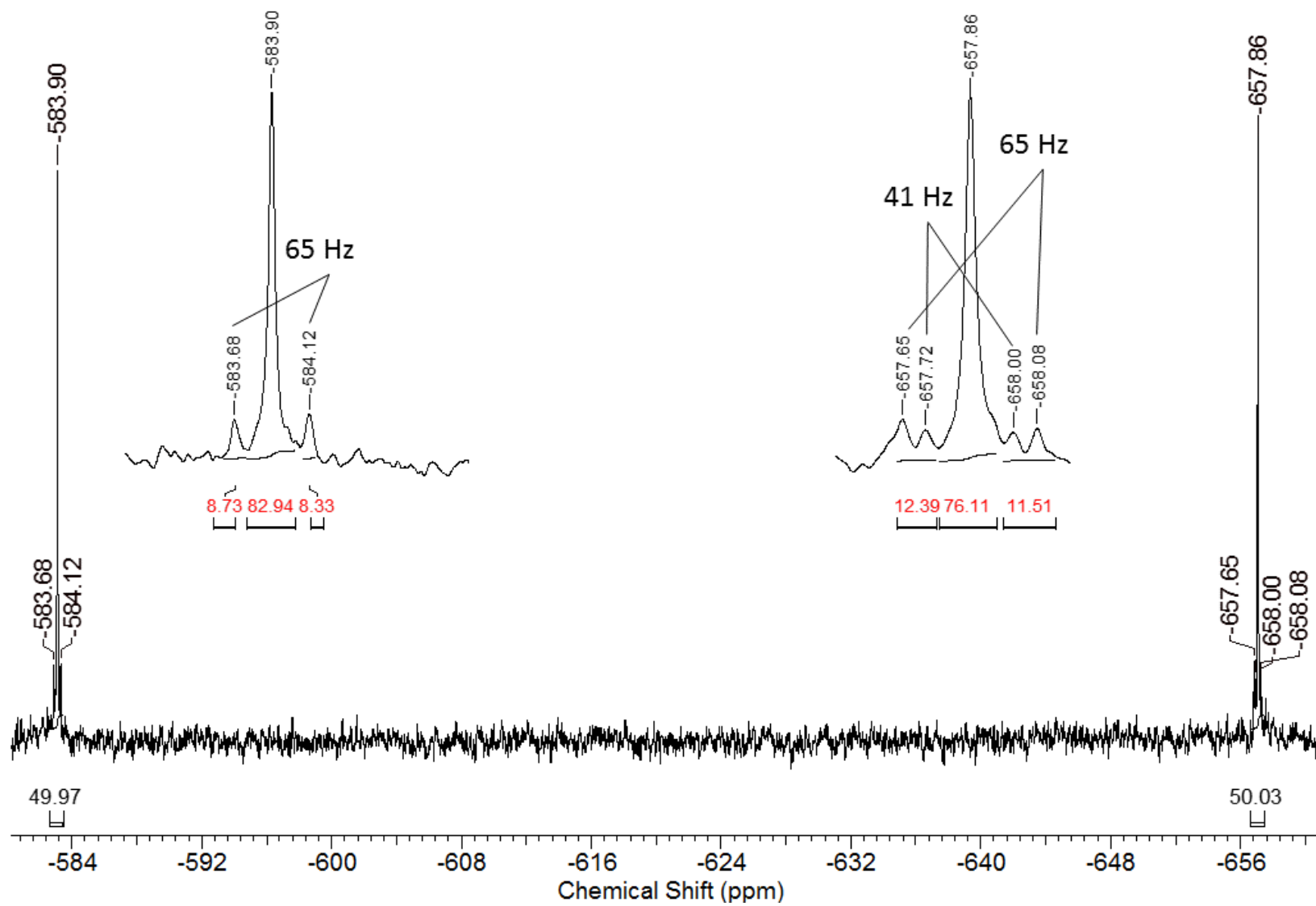


Abbildung 3: Ausschnitt eines $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionsmischung des Umsatzes von **LXV** mit dem Stannatran **XXXIX** in C_6D_6 bei Raumtemperatur.

Die Resonanz bei $\delta -584$ weist einen Satz an Zinn-Satelliten mit einem Satellit : Signal : Satellit-Verhältnis von etwa 8 : 84 : 8 (65 Hz) auf. Es stammt von einem Zinnatom (blau), welches im ^{119}Sn -NMR-Spektrum eine Kopplung zu einem chemisch nicht äquivalenten Zinnatom (rot) zeigt. Für die Resonanz bei $\delta -658$ sind zwei Sätze von Zinnsatelliten aufgelöst (65 Hz, 41 Hz). Das Satellit : Satellit : Signal : Satellit: Satellit-Verhältnis beträgt im Rahmen der Integrationsgenauigkeit rd. 12 : 76 : 12 bzw. 8 : 4 : 76 : 4 : 8. Dieses Signal stammt von einem Zinnatom (rot), welches sowohl eine Kopplung zu einem chemisch äquivalenten Zinnatom (rot, 41 Hz) und zu einem chemisch nicht äquivalenten Zinnatom (blau, 65 Hz) aufweist. Dieser Befund lässt unter Vorbehalt auf eine tetramere, lineare Anordnung von vier Zinnatomen als Oxocluster (Abbildung 4) schließen. Dabei könnten die inneren Zinnatome (rot) als Distannoxan- oder Distannan-Untereinheit vorliegen. Diese Zinnatome könnten jeweils von einem Sauerstoffatom eines 1-Hydroxidostannatrans (blau) koordiniert werden. Demnach wären die blau gekennzeichnet Zinnatome pentakoordiniert und die rot markierten hexakoordiniert.

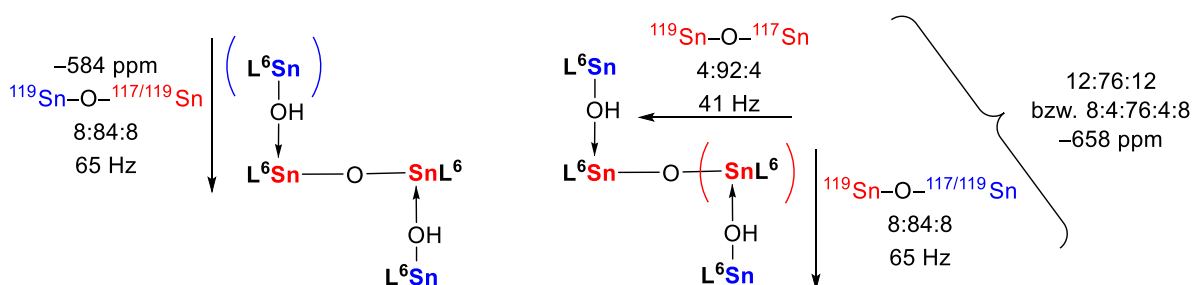


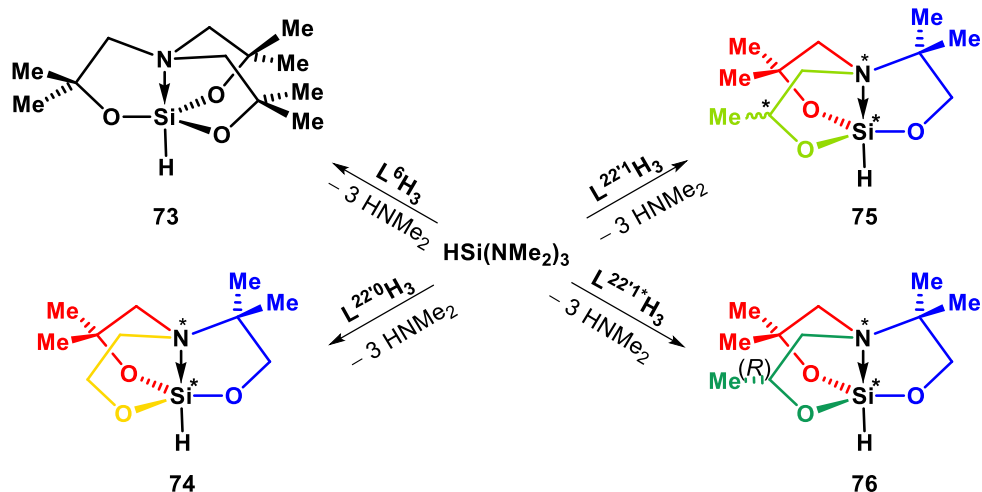
Abbildung 4: Vorschlag einer Molekülstruktur basierend auf dem in Abbildung 2 gezeigten $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Die entsprechenden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind sehr komplex und weisen eine Vielzahl an Resonanzen auf.

Aus der Reaktionsmischung gelang es nicht, Einkristalle dieser Verbindung zu isolieren, um die Molekülstruktur in Festkörper aufzuklären.

9.2.3 SYNTHESEVERSUCHE VON 1-HYDRIDOSILATRANEN

Zur Darstellung der 1-Hydridosilatrane **73–76** wurden die Aminoalkohole L^6H_3 , $\text{L}^{22^0}\text{H}_3$, $\text{L}^{22^1}\text{H}_3$ und $\text{L}^{22^1*}\text{H}_3$ mit Tris(dimethylamino)silan unter Abspaltung von Dimethylamin in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[6] umgesetzt (Schema 4).



Schema 4: Darstellungsversuch der Silatrane **73**, **74**, **75** und **76**.

Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen der Verbindungen **73** und **74** in C_6D_6 (Abbildungen 5) zeigen jeweils eine Resonanz (**73**: δ –83.61 und **74**: –81.85). Die Resonanzen entsprechen dem Verschiebungsbereich von 1-Hydridosilatranen.^[15] Da kein Signal bei δ –25.12 zu beobachten ist, wurde das Tris(dimethylamino)silan vollständig umgesetzt.

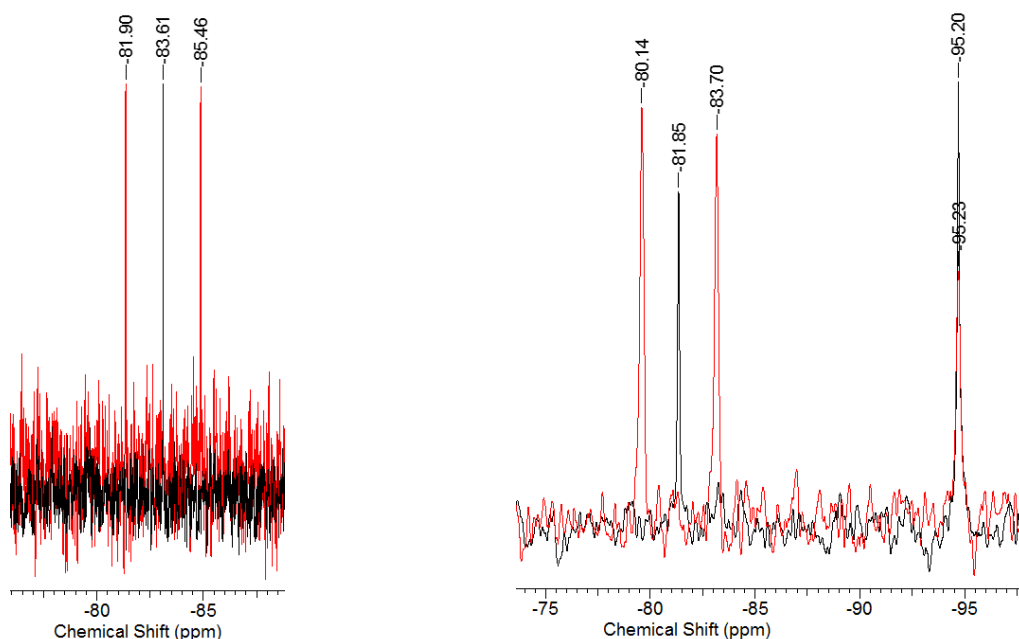


Abbildung 5: Ausschnitte aus $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (schwarz) und ^{29}Si -NMR-Spektren (rot) der Reaktionsmischungen der Syntheseversuche zur Darstellung der 1-Hydridosilatranen **73** (links) und **74** (rechts).

Die Silicium-gebundenen Wasserstoffatome in **73** und **74** wurden über ^1H -gekoppelte ^{29}Si -NMR-Experimente nachgewiesen (Abbildung 5, rot). Die $^1J(^{29}\text{Si}-^1\text{H})$ -Kopplung beträgt jeweils 283 Hz. Für **74** wird in den ^{29}Si -NMR-Spektren ein weiteres Signal bei -95.20 beobachtet. Dieses kann einem Nebenprodukt, einem 1-Alkoxy-substituierten Silatran, zugeordnet werden.^[15,17]

Der Versuch, die eingeeengte Reaktionsmischung von **74** mittels Kugelrohrdestillation aufzureinigen, ist fehlgeschlagen. Es gelang nicht, das Nebenprodukt abzutrennen. Ein ^1H -NMR-Spektrum der eingeeengten Reaktionsmischung von Verbindung **73** zeigt, dass noch freier Aminoalkohol (δ 2.61, NCH_2 ; δ 1.20 $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$) vorhanden ist. Die Resonanz bei δ 4.79 wird dem SiH -Wasserstoffatom zugeordnet. Das Signal bei δ 2.35 entspricht den NCH_2 -Protonen und das bei δ 1.17 wird den $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen zugewiesen.

Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen der Verbindungen **75** und **76** in C_6D_6 sind in Abbildung 6 dargestellt. Sie zeigen jeweils zwei Resonanzen (**75**: δ -82.85 , -83.41 und **76**: -82.75 , -83.27) die im Verschiebungsbereich für 1-Hydridosilatrane liegen.^[15] Die beiden Singulets werden analog zu den 1-Alkoxystannatranen **57** und **59** (vgl. Kapitel 6.) zwei Diastereomeren zugeordnet. Da die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nicht über Direktmessungen aufgenommen wurden, sind die Signale nicht gegeneinander integriert worden. Augenscheinlich sind die Diastereomere unterschiedlich populiert, wie es ebenfalls für die Stannatrane **57** und **59** sowie die Geratrane **58** und **60** beobachtet wurde.

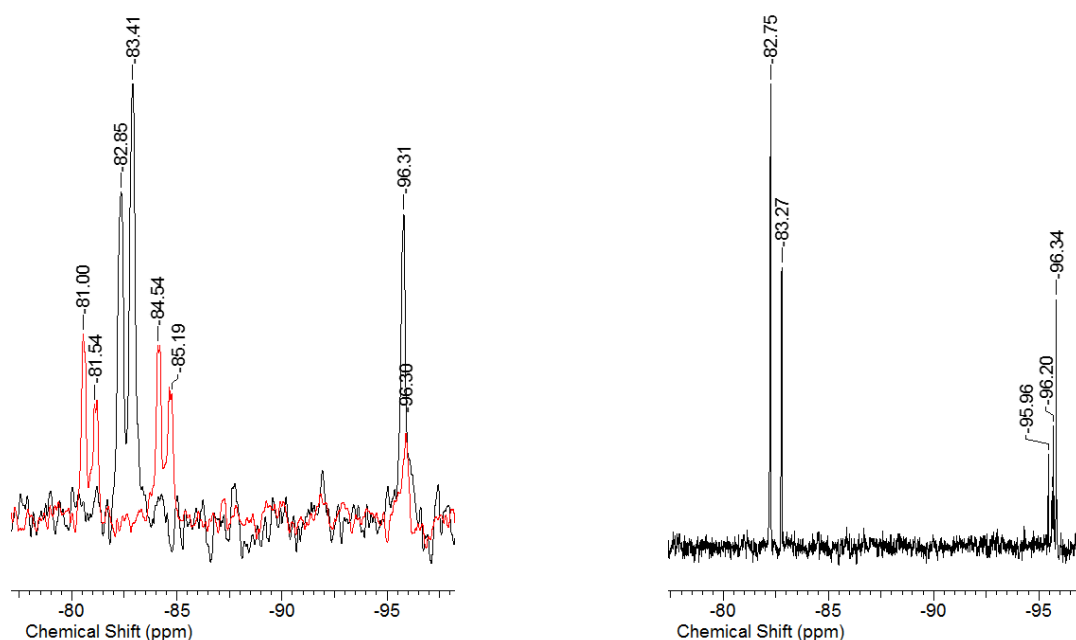
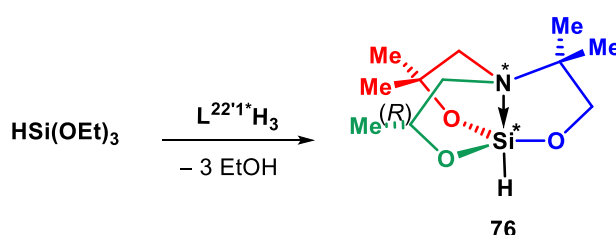


Abbildung 6: Ausschnitte aus $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (schwarz) der Reaktionsmischungen der Synthesversuche zur Darstellung der 1-Hydridosilatrane **75** (links) und **76** (rechts), sowie ein Ausschnitt eines ^{29}Si -NMR-Spektums der Reaktionsmischung zur Synthese von Verbindung **75** (rot, links).

Für die Reaktionsmischung der Verbindung **75** wurde exemplarisch ein ^1H -gekoppeltes ^{29}Si -NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 6, rot). Durch die beiden Dubletts (jeweils $^1J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 282 \text{ Hz}$) wird das Silicium-gebundenen Wasserstoffatom nachgewiesen

Die destillative Abtrennung der Nebenprodukte ist für die Reaktionsmischungen von **75** und **76** ebenfalls nicht gelungen. Bislang gelang es nicht, die Verbindungen **73–76** zu kristallisieren, um Aussagen über die Molekülstrukturen im Festkörper treffen zu können.

Exemplarisch wurde der Aminoalkohol $\text{L}^{22^{*1}\text{H}_3}$ ebenfalls mit Triethoxysilan in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[6] umgesetzt (Schema 5).



Schema 5: Darstellungsversuch des Silatrans **76**.

Ein $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigt eine Vielzahl an Resonanzen. Die Resonanzen bei $\delta -82.83$ und -83.37 werden wie oben den Diastereomeren der Zielverbindung **76** zugeordnet. Das Signal bei $\delta -69.89$ wird nicht vollständig umgesetztem Triethoxysilan zugeordnet. Die Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta -61.48$, -64.19 , -70.28 , -71.26 und -71.28 wurden bislang nicht zugeordnet. Die Signale zwischen $\delta -94.84$ und -96.14 entsprechen 1-Alkoxy- oder 1-Hydroxysilatranen beziehungsweise Disiloxanen. Aufgrund der vielen Signale wurde keine eindeutige Zuordnung getroffen.

Anhand der vorgestellten Syntheseversuche von 1-Hydridosilatranen hat sich gezeigt, dass mit Tris(dimethylamino)silan weniger Nebenprodukte auftreten, als wenn für die entsprechende Reaktion Triethoxysilan verwendet wird. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Tris(dimethylamino)silan ist, dass das im Zuge der Umsetzung entstehende Dimethylamin als Gas aus der Reaktionsmischung entweicht.

9.3 ZUSAMMENFASSUNG

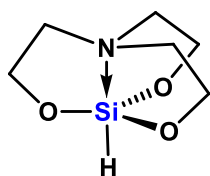
Es ist bislang nicht gelungen, die Silane **68** und **69** durch die Reaktion von Tetraethoxysilan mit entsprechenden Aminoalkoholen zu erhalten. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die methyl-substituierten Aminoalkohole L^6H_3 und $L^{22^*}H_3$ zu reaktionsträge gegenüber einer Umesterungsreaktion sind.

Nach der Reaktion des Silatrans **LXV** mit $L^6SnOt\text{-}Bu$ wurde kein 1-Hydridostannatran (**71**) beziehungsweise Distannan (**72**) nachgewiesen. Anhand der $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Spektren wird von der Bildung eines vierkernigen, linearen Zinn-Oxoclusters ausgegangen.

Aus Reaktionsmischungen der Aminoalkohole L^6H_3 , $L^{22^0}H_3$, $L^{22^1}H_3$ und $L^{22^*}H_3$ und Tris(dimethylamino)silan wurde jeweils die Bildung der 1-Hydridosilane **73–76** mittels ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Diese konnten jedoch bislang nicht rein isoliert werden. Für die Synthese von 1-Hydridosilanen, in denen der jeweilige Atrankäfig Methylsubstituenten trägt, verläuft die Reaktion mit Tris(dimethylamino)silan unter Bildung einer geringeren Anzahl an Nebenprodukten als beim Einsatz von Triethoxysilan.

9.4 EXPERIMENTELLER TEIL

Synthese des 1-Hydrido-(2,8,9-trioxa-5-aza-1-silatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans) (**LXV**)^[4,6]



Das frisch destillierte Aminoalkohol $N(CH_2CH_2OH)_3$ (5.29 g, 35.45 mmol) wurde in Toluol (250 mL) gelöst und anschließend Triethoxysilan (5.82 g, 35.48 mmol) über einen Zeitraum von 5 min zu der Lösung getropft. Nach ca. zwei Stunden am Rückfluss klarte die vorher trübe Reaktionslösung auf.

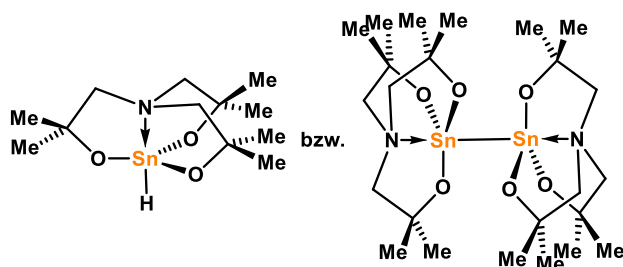
Das entstandene Ethanol wurde azeotrop abdestilliert und die Reaktionslösung auf ein Viertel des Anfangsvolumens eingeeengt. Über einem Zeitraum von 14 h fiel das Silatran **LXV** (3.84 g, 21.98 mmol, 62%) in gallertartiger Konsistenz aus.

1H -NMR (400.25 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 4.01 (s, 1H, SiH), 3.81 (t, $^3J(^1H-^1H) = 5.9$ Hz, 3H, NCH_2), 2.82 (t, $^3J(^1H-^1H) = 5.9$ Hz, 3H, OCH_2).

^{29}Si -NMR (79.52 MHz, $CDCl_3$, 22 °C): δ -83.07 (d, $^3J(^{29}Si-^1H) = 275$ Hz, SiH).

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 2089 (ν_{Si-H}).

Versuch zur Darstellung des 1-Hydrido-(2,8,9-trioxa-5-aza-2,2,7,7,10,10-hexamethylstannatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans (71) beziehungsweise des Bis(2,8,9-trioxa-5-aza-2,2,7,7,10,10-hexamethylstannatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans (72)



Das Stannatran $L^6SnOt-Bu$, **XXXIX**, (1.33 g, 3.16 mmol) wurde in Toluol (15 mL) gelöst und das Silatran **LXV** (0.55 g, 3.16 mmol) zur Lösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zunächst über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und

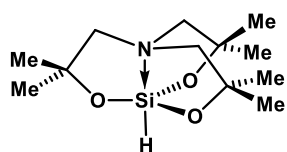
anschließend für 16 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die eingeeengte Reaktionsmischung liegt als viskose Flüssigkeit vor.

^{29}Si -NMR (119.26 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -92.57 (s), -93.22 (s), -93.42 (s), -94.16 (s), -94.83 (s), -95.40 (s), -95.56 (s), -95.99 (s), -96.09 (s), -96.68 (s), -97.05 (s), -99.11 (s), -100.13 (s).

$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (149.26 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -584 (s, $^2J(^{119}Sn-O-^{117/119}Sn) = 65$ Hz), -658 (s, $^2J(^{119}Sn-O-^{117/119}Sn) = 65$ Hz, $^2J(^{119}Sn-O-^{117}Sn) = 41$ Hz).

^{119}Sn -NMR (236.85 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -584 (s, $^2J(^{119}Sn-O-^{117/119}Sn) = 65$ Hz), -658 (s, $^2J(^{119}Sn-O-^{117/119}Sn) = 65$ Hz, $^2J(^{119}Sn-O-^{117}Sn) = 41$ Hz).

Versuch zur Darstellung des 1-Hydrido-(2,8,9-trioxa-5-aza-2,2,7,7,10,10-hexamethylsilatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans, $N(CH_2CMe_2O)_3SiH$ (73)



Der Aminoalkohol L^6H_3 (1.00 g, 4.29 mmol) wurde in Toluol (10 mL) gelöst und anschließend wurde Tris(dimethylamino)silan (0.69 g, 4.29 mmol) zur der Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde eine

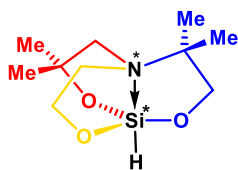
Stunde am Rückfluss gekocht und dann bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung destillativ auf ein Viertel ihres Anfangsvolumens eingeeengt.

1H -NMR (400.25 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 4.79 (s, 1H, SiH), 2.61 (s, NCH_2 , L^6H_3), 2.35 (s, 6H, NCH_2), 1.20 (s, $OC(CH_3)_2$, L^6H_3), 1.17 (s, 18H, $OC(CH_3)_2$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.52 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -83.61 (s).

^{29}Si -NMR (79.52 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -83.68 (d, $^1J(^{29}Si-^1H) = 283$ Hz).

Versuch zur Darstellung des 1-Hydrido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,6,6-tetramethyl-1-silatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans, N(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)(CH₂CH₂O)SiH (74)



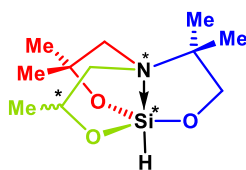
Der Aminoalkohol $L^{220}H_3$ (1.00 g, 4.87 mmol) wurde in Toluol (12 mL) gelöst und anschließend wurde Tris(dimethylamino)silan (0.79 g, 4.87 mmol) zur der Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde am Rückfluss gekocht und dann bei Raumtemperatur für 14 h gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck eingengt. Eine Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation ist fehlgeschlagen.

Dadurch, dass die Verbindung nicht sauber isoliert wurde, sind die 1H und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren sehr komplex. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte keine Zuordnung der Signale.

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.52 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -81.85 (s), -95.20 (s, Nebenprodukt)

^{29}Si -NMR (79.52 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -81,92 (d, $^1J(^{29}Si-^1H) = 283$ Hz), -95.23 (s, Nebenprodukt).

Versuch zur Darstellung des 1-Hydrido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,6,6,10-pentamethyl-1-silatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans, N(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)(CH₂CHMeO)SiH (75)



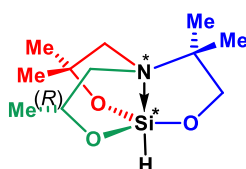
Der Aminoalkohol $L^{221}H_3$ (1.00 g, 4.56 mmol) wurde in Toluol (10 mL) gelöst und anschließend wurde Tris(dimethylamino)silan (0.74 g, 4.56 mmol) zur der Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde am Rückfluss erhitzt und dann bei Raumtemperatur für 14 h gerührt.

Dadurch, dass die Verbindung nicht sauber isoliert wurde, sind die 1H und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren sehr komplex. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte keine Zuordnung der Signale.

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.52 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -82.85 (s), -83.41 (s), -96.31 (s, Nebenprodukt).

^{29}Si -NMR (79.52 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -82.77 (d, $^1J(^{29}Si-^1H) = 282$ Hz), -83.37 (d, $^1J(^{29}Si-^1H) = 282$ Hz), -96.30 (s, Nebenprodukt).

Versuch zur Darstellung des 1-Hydrido-(2,8,9-trioxa-5-aza-3,3,6,6,10-(R)-pentaamethyl-1-silatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans, N(CH₂CMe₂O)(CMe₂CH₂O)(CH₂C(R)HMeO)SiH (76)



Methode A: Der Aminoalkohol $L^{221}H_3$ (1.00 g, 4.56 mmol) wurde in Toluol (20 mL) gelöst und anschließend wurde Tris(dimethylamino)silan (0.79 g, 4.87 mmol) zur der Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde 16 h gerührt und anschließend destillativ auf ein Viertel ihres

Anfangsvolumens eingeengt. Die über einen Zeitraum von 14 Stunden ausgefallenen Kristalle entsprachen dem Aminoalkohol $L^{221*}H_3$.

Dadurch, dass die Verbindung nicht sauber isoliert wurde, sind die 1H und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren sehr komplex. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte keine Zuordnung der Signale.

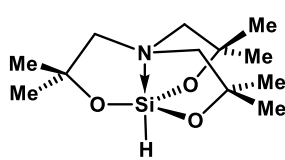
$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.52 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -82.75 (s), -83.27 (s).

Methode B: Der Aminoalkohol $L^{221*}H_3$ (1.31 g, 5.60 mmol) wurde in Toluol (30 mL) gelöst und anschließend wurde Triethoxysilan (0.98 g, 5.60 mmol) zur der Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde am Rückfluss erhitzt, bis sie aufklarte. Anschließend wurde die Lösung durch Destillation auf ein Viertel ihres Volumens eingeengt.

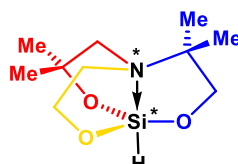
Dadurch, dass die Verbindung nicht sauber isoliert wurde, sind die 1H und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren sehr komplex. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte keine Zuordnung der Signale.

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.52 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -61.48 (s), -64.19 (s), -69.89 (s), -70.28 (s), -71.26 (s), -71.28 (s), -82.83 (s), -83.37 (s), -94.84 (s), -94.94 (s), -95.04 (s), -95.16 (s), -95.36 (s), -95.59 (s), -95.78 (s), -95.80 (s), -95.94(s), -95.98 (s), -96.14 (s).

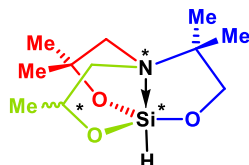
9.5 ÜBERSICHT ÜBER NEUE VERBINDUNGEN



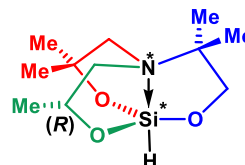
73*



74*



75*



76*

* Es handelt sich um nachgewiesene, aber nicht in Substanz rein isolierte Verbindungen.

9.6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) R. C. Mehrotra, V. D. Gupta, *Indian J. Chem.* **1967**, 643; b) J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 233; c) Gurjaspreet Singh, Gurpreet Kaur, Jandeep Singh, *Inorg. Chem. Com.* **2018**, 88, 11; d) S. N. Adamovich, V. Y. Prokopyev, V. I. Rakhlin, R. G. Mirskov, M. G. Voronkov, *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem.* **1991**, 21, 1261; e) E. F. Belogolova, V. F. Sidorkin, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 5365; f) E. F. Belogolova, T. I. Vakul'skaya, V. F. Sidorkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 12735; g) C. L. Frye, R. D. Streu, *Main Group Met. Chem.* **1993**, 217; h) C. L. Frye, R. D. Streu, *Main Group Met. Chem.* **1993**, 213; i) G. I. Csonka, P. Hencsei, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1996**, 362, 199; j) E. M. Evgeniou, S. A. Pergantis, E. Leontidis, A. D. Keramidas, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7511; k) C. L. Frye, G. E. Vogel, J. A. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 996; l) V. Gevorgyan, L. Borisova, A. Vyater, V. Ryabova, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 149; m) A. Grna, P. H. Koo, J. Hogan, *Anticancer Res.* **1992**, 12, 565; n) C. Hoeksema, M. J. Adler, T. M. Gilbert, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 9315; o) A. A. Korlyukov, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, V. N. Kirin, E. A. Chernyshev, S. P. Knyazev, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5043; p) I. Kovács, E. Matern, E. Sattler, C. E. Anson, L. Párkányi, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 14; q) M. G. Voronkov, Y. P. Romadan, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1966**, 2, 879; r) A. A. Milov, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, 39, 340; s) J. K. Puri, R. Singh, V. K. Chahal, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1791; t) R. J. Garant, L. M. Daniels, S. K. Das, M. N. Janakiraman, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5728; u) S. Rozite, I. Mažeika, A. Gaukhman, N. P. Erchak, L. M. Ignatovich, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 384, 257; v) K. Schwarzkopf, M. Blumenstein, A. Hayen, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1998, 177; w) V. D. Shatz, V. A. Belikov, G. I. Zelchan, I. I. Solomenikiova, N. P. Yerchak, O. A. Pudovia, E. Lukevics, *J. Chromatography* **1980**, 200, 105; x) V. F. Sidorkin, E. F. Belogolova, E. P. Doronina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 26225; y) N. Srivastav, R. Mutneja, N. Singh, R. Singh, V. Kaur, J. Wagler, E. Kroke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 1730; z) S. J. Stachel, J. W. Ziller, D. L. van Vranken, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5811; aa) M. Tasaka, M. Hirotsu, M. Kojima, S. Utsuno, Y. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6981; ab) A. B. Trofimov, V. G. Zakrzewski, O. Dolgounitcheva, J. V. Ortiz, V. F. Sidorkin, E. F. Belogolova, M. Belogolov, V. A. Pestunovich, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 986; ac) V. Pestunovich, S. Kirpichenko, M. Voronkov, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Volume 2. Silatranes and their tricyclic Analogs*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **1998**; ad) M. G. Voronkov, V. P. Baryshok, *Her. Russ. Acad. Sci.* **2010**, 80, 514; ae) M. G. Voronkov, V. P. Baryshok, L. P. Petukhov, V. I. Rakhlin, R. G.

- Mirskov, V. A. Pestunovich, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 39; af) G. Wagner, R. Herrmann, B. Pedersen, W. Scherer, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56.
- [2] M. G. Voronkov, *Pure Appl. Chem.* **1966**, 13, 35.
- [3] M. A. Horsham, C. J. Palmer, L. M. Cole, J. E. Casida, *J. Agric. Food Chem.* **1990**, 38, 1734.
- [4] S. E. Varjosaari, V. Skrypai, P. Suating, J. J. M. Hurley, T. M. Gilbert, M. J. Adler, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 229.
- [5] C. S. Junker, M. E. Welker, C. S. Day, *J. Org. Chem* **2010**, 75, 8155.
- [6] C. L. Frye, G. A. Vincent, W. A. Finzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6805.
- [7] a) I. Iovel, L. Golomba, J. Popelis, S. Grinberga, and E. Lukevics, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, 35, 1059; b) Katherine Szpakolski, Kay Latham, Colin Rix, Rozina A. Rani, Kourosh Kalantar-zadeh, *Polyhedron* **2013**, 52, 719.
- [8] C. O. Silva, E. C. da Silva, M. A. C. Nascimento, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 2402.
- [9] P. G. Seybold, W. C. Kreye, *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, 112, 3769.
- [10] D. C. Crans, I. Boukhobza, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8069.
- [11] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2009**, 15, 186.
- [12] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806.
- [13] R. Chauvin, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9194.
- [14] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, 8617.
- [15] J. M. Bellama, J. D. Nies, N. Ben-Zvi, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, 24, 748.
- [16] W.-W. Du Mont, L. P. Müller, L. Müller, S. Vollbrecht, A. Zanin, *J. Org. Chem.* **1996**, 521, 417.
- [17] M. G. Voronkov, E. A. Zelbst, Y. I. Bolgova, O. M. Trofimova, A. I. Albanov, N. N. Chipanina, T. N. Aksamentova, A. A. Korlyukov, M. Y. Antipin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, 78, 2333.

10. ZUSAMMENFASSUNG

Aminoalkohole stellen den Grundbaustein dieser Arbeit dar. Sie sind entweder kommerziell zu niedrigen Preisen verfügbar oder lassen sich mit wenig Aufwand synthetisieren. Mittels einfacher Säure-Base-Reaktion mit Zinn- und Germaniumalkoxiden lassen sich entsprechende Aminoalcoholate der Elemente der IV. Hauptgruppe darstellen. Es wurde die Bandbreite der Aminodialkanole und Aminotrialkanole durch gezielte strukturelle Variation bezüglich ihres Substitutionsmusters und ihrer Kettenlängen erweitert. Neue unsymmetrisch substituierte Aminodialkanole (**1–6**) und -trialkanole (**14–16**) (Abbildung 1) sowie symmetrisch substituierte Aminodialkanole (**7–9**) und -trialkanole (**10–13**) wurden synthetisiert. Die unsymmetrisch substituierten Aminotrialkanole zeichnen sich dadurch aus, dass das Stickstoffatom erstmals von drei verschiedenen Substituenten umgeben ist, wodurch die Stickstoffatome zu stereogenen Zentren werden. Die meisten Vertreter der Aminoalkohole neigen im Festkörper zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die mittels der Graphensatzanalyse charakterisiert wurden.

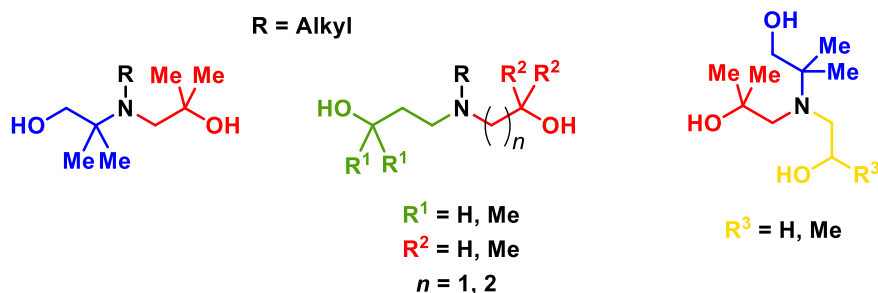


Abbildung 1: Beispiele für unsymmetrisch substituierte Aminoalkohole.

Für spirozyklische Zinn(IV)verbindungen hat sich gezeigt, dass je nach Kettenlänge und Identität der Substituenten R der Aminodialcoholate (Abbildung 2) die Stickstoffatome in *cis*- oder -erstmalig beobachtet- in *trans*-Position zueinander angeordnet sind. Für Spirozyklen mit unsymmetrisch substituierten Aminodialcoholaten sind prinzipiell bis zu sechs Konfigurationsisomere möglich. Für ausgewählte Verbindungen wurden die Energieunterschiede zwischen den Isomeren exemplarisch mittels DFT-Rechnungen ermittelt. Die theoretischen Rechnungen bestätigen das experimentelle Bild. Eine *trans*-Stellung der Stickstoffatome liegt bevorzugt bei Aryl-Substituenten am Stickstoffatom vor (**19**). Bei einem Alkylsubstituenten ist eine *cis*-Konfiguration begünstigt (**17, 24**). Dies ist auch bei Hafnium (**29**) und Titan (**30**) als Zentralmetall der Fall. Werden durch die N→Sn-Koordination und die Sn–O-Bindungen in spirozyklischen Verbindungen statt vier Fünfringen zwei oder vier Sechsringe ausgebildet, resultiert eine *trans*-Konfiguration (**18, 25–28**). In den ^{119}Sn -NMR-Spektren der vorgestellten Spirozyklen werden in Abhängigkeit der Ringgrößen Resonanzen zwischen 430 und 600 ppm beobachtet.

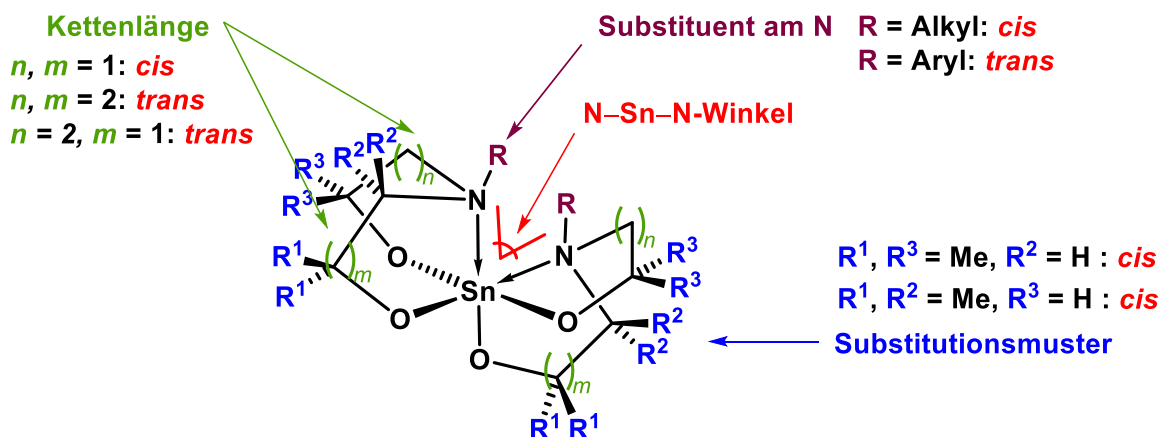


Abbildung 2: Einflussnahme auf die Koordinationsumgebung des Zinns durch gezielte Variation der Substituenten und Kettenlängen der Aminoalkoholate.

Unter Verwendung der Aminoalkohole L^6H_3 und $L^{42}H_3$ wurde die Substanzbibliothek der anorganischen Stannatranen und Germatranen erweitert. Neben einem Ferrocen-substituierten Stannatran (**31**) und den Distannatranen **32** und **33** wurden analog zu bekannten Stannatranen einige Hexamethylgermatrane mit axialem Ethoxy-, Bromid- und Hydroxy-Substituenten synthetisiert (**34–36**). Die Synthese eines Stannagermoxans wurde mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Das Stannatran **38** und das Germatran **39** sind jeweils monomer im Festkörper und ergänzen die Bandbreite der Gruppe der XIV-Metallatranen. Es wurden zwei alternative Syntheserouten zur Darstellung des 1-Chlorido-hexamethylstannatrans vorgestellt. Durch Umsetzung von Stannatran $L^6SnO\text{t-Bu}$ mit Trimethylchlorsilan wurde die Ausbeute auf 82% gesteigert. Für die Syntheseversuche eines Stannatran-Kations wurden verschiedene Donoren zur Stabilisierung eingesetzt. NMR-Spektren der Reaktionsmischung deuten darauf hin, dass $[L^6Sn \cdot TPPO]^+ [PF_6]^-$ (**43**) gebildet wurde. Größere schwach koordinierende Anionen könnten die Kristallisationseigenschaften einer kationischen Verbindung begünstigen.

Neben der Λ - und Δ -Stereoisomerie in Propellertyp-Verbindungen wurden weitere Stereoinformationen in Gruppe XIV-Metallatranen betrachtet und ihr Einfluss auf Struktur, Isomerie im Festkörper und in Lösung untersucht. Es wurden erstmals Stannatranen (**44**, **57**, **59**) und Germatrane (**45**, **46**, **58**, **60**) vorgestellt, deren Atrankäfige aus drei unterschiedlichen Seitenketten bestehen (Abbildung 3). Dadurch sind sowohl das Stickstoffatom als auch das Metallatom stereogene Zentren. Zur Beschreibung der stereogenen Metallzentren wurde eine λ - und δ -Notation eingeführt. Das Stannatran **44** liegt im Gegensatz zu **57** und **59** sowie den Germatranen (**45**, **46**, **58**, **60**) als Dimer im Festkörper vor (Abbildung 3, Mitte).

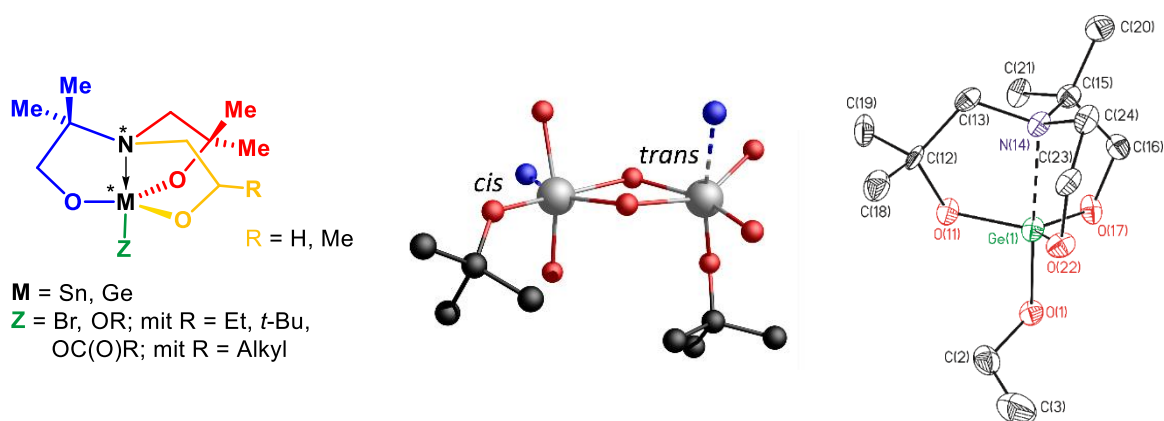


Abbildung 3: Einführung von Stereoinformationen in Stannatrane und Geratrane (links). Reduzierte Molekülstruktur des dimeren Stannatrans **44** (Mitte) und Molekülstruktur des monomeren Geratrans **45** (rechts).

Mittels umfangreicher NMR-Experimente wurde ein Monomer \rightleftharpoons Dimer-Gleichgewicht für **44** in Lösung nachgewiesen. NMR-Experimente der Geratrane **45** und **46** bei verschiedenen Temperaturen haben gezeigt, dass bei tiefen Temperaturen die Λ - und Δ -Stereoisomerie langsam auf der ^1H -NMR-Zeitskala ist.

Um den $\Lambda \rightleftharpoons \Delta$ -Isomerisierungsprozess an Metallatrane genauer zu untersuchen, wurden Hexamethylmetallatrane (**49–56**) mit chiralen (*) axialen Substituenten **Z** synthetisiert und charakterisiert (Abbildung 4, links). Durch die chirale Funktionalität werden die Λ - und Δ -Enantiomere zu Diastereomeren. Durch die Konfiguration des axialen Substituenten lässt sich die Drehrichtung des Atrankäfigs im Festkörper beeinflussen. In Lösung überwiegt die Population eines Diastereomers. Anhand von $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen wurden die freien Aktivierungsenthalpien (ΔG_c^\ddagger) von rd. 40 kJ/mol für den Ringflipp der Atrankäfige in **53** und **54** rechnerisch bestimmt. Der Energieunterschied zwischen den Diastereomeren ist sehr gering (≈ 0.70 kJ/mol).

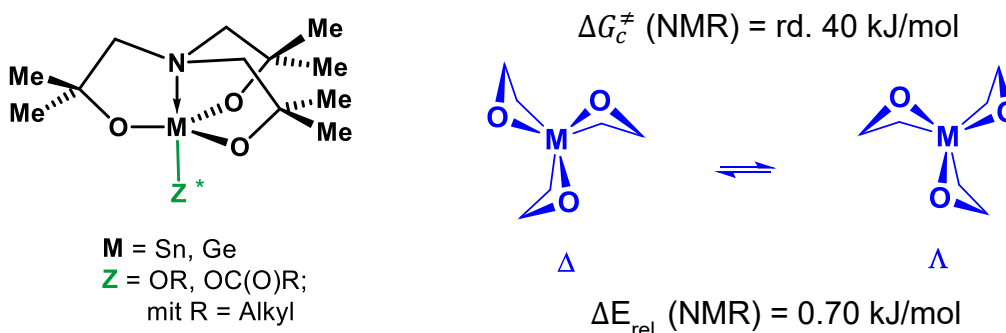


Abbildung 4: Metallatrane mit chiralem (*) axialen Substituenten **Z** in Stannatrane und Geratrane (links) sowie der Ringflipp der Atrankäfige (rechts).

In einigen Molekülstrukturen von Alkoxytantaltraten (beispielsweise **46**) ist die Drehrichtung des Atrankäfigs nicht eindeutig. Diese Strukturen werden als „Realstrukturen“ entlang der Koordinate des Ringflipp-Mechanismus angesehen. Sie unterstützen die Hypothese, dass der Ringflipp stufenweise und nicht konzertiert abläuft. Für ein tieferes Verständnis des Mechanismus wären DFT-Rechnungen von Interesse.

Die Stannatrane und Geratrane **57–60** zeichnen sich dadurch aus, dass das Metallatrangerüst ebenfalls aus drei verschiedenen Alkoholat-Seitenketten aufgebaut ist und erstmals eine davon ein stereogenes Zentrum aufweist. Dadurch sind für **57** und **58** prinzipiell acht Isomere und für **59** und **60** vier Isomere möglich. NMR-Experimente haben gezeigt, dass für jede dieser Verbindungen eine unterschiedliche Population von Diastereomeren in Lösung vorliegt.

Chiralität beziehungsweise die Übertragung von stereogenen Informationen ist in der chemischen Forschung bezüglich asymmetrischer Synthese und Katalyse von besonderem Interesse. Daher ist die Testung der hier vorgestellten Geratrane auf ihre Aktivität bezüglich Taktizität in Ringöffnungspolymerisation von Lactid ein lohnenswertes Ziel.

Verglichen mit Alkoxygermatranen weisen Alkoxytantaltrane eine höhere Reaktivität der M–O-Bindung gegenüber Wasser auf. Es wurden drei- und sechskernige Zinn-Oxocluster isoliert. Sie sind partielle Hydrolyseprodukte und stellen lokale Minima dar auf dem Hydrolyseweg der Stannatrane zum thermodynamischen Produkt, dem SnO₂. Das Besondere an Verbindung **61** ist, dass zwei Isomere des dreikernigen Zinn-Oxoclusters in einer Elementarzelle vorliegen. Die sechskernigen Zinn-Oxocluster **64** und **65** werden durch die Koordination von DMAP beziehungsweise Camphanoaten stabilisiert. Die sechskernigen Cluster **62**, **64** und **65** unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und ihrem Aufbau, wodurch die strukturelle Vielfalt dieser Verbindungsklasse deutlich wird (Abbildung 5).

Zukünftig wäre es von Interesse, den Hydrolyseweg der Alkoxytantaltrane intensiv mittels DFT-Rechnungen zu untersuchen, um einen Einblick in die relativen energetischen Lagen der Oxocluster und der entsprechenden Aktivierungsenergien zu erhalten.

Verschiedene im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Aminoalkoholate des Zinns und Germaniums wurden auf ihr thermolatentes Verhalten als Katalysatoren in der Polyurethansynthese untersucht. Ein Zusatz von Säure bewirkt insgesamt eine höhere Aktivität des Katalysators. Weiterhin wurde exemplarisch der Einfluss von Wasser auf die katalytische Aktivität zweier Aminoalkoholate des Zinns untersucht, mit dem Ergebnis, dass der Zusatz von bis zu 500 ppm Wasser die Aktivität der Katalysatoren nicht maßgeblich beeinflusst. Als Produkte der Umsetzung von spirozyklischen Zinnverbindungen mit Isocyanaten wurden Zinnspirozyklen-Harnstoff-Addukte, wie zum Beispiel **67** erhalten.

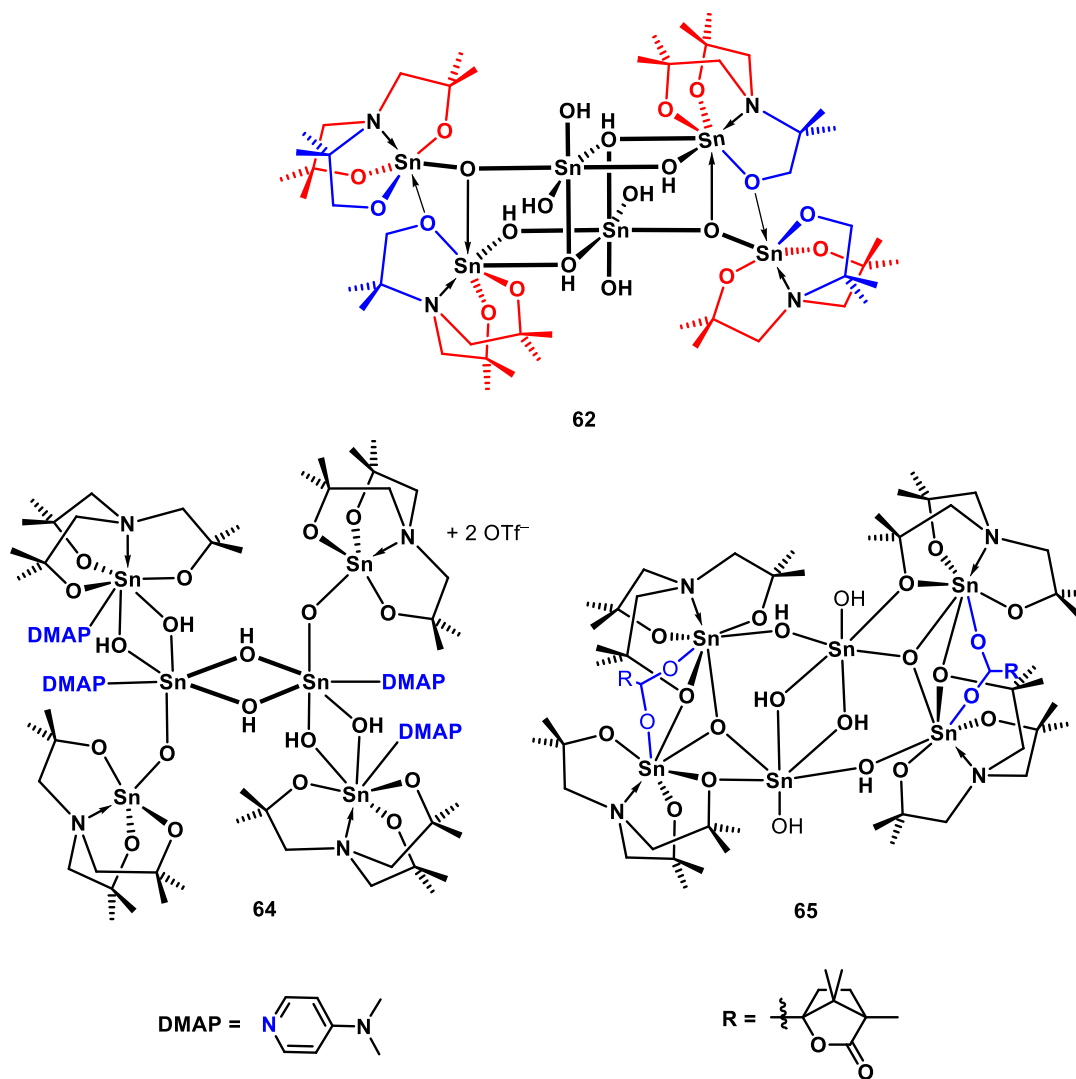


Abbildung 5: strukturelle Vielfalt der sechskernigen Zinn-Oxocluster.

Die Synthese von Siliziumanaloga der vorgestellten Aminoalkoholate des Zinns und Germaniums stellt ein lohnenswertes Ziel dar und wurde im Rahmen dieser Arbeit nur am Rande behandelt. Besonders entsprechende 1-Hydridosilatrane eignen sich hervorragend für die Reduktion von Ketonen zu Alkoholen.^[1]

[1] S. E. Varjosaari, V. Skrypai, P. Suating, J. J. M. Hurley, T. M. Gilbert, M. J. Adler, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 229.

11. ANHANG

11.1 LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE INFORMATIONEN

Britta Glowacki

Geboren am 23.04.1989 in Witten

Somborner Straße 180

44894 Bochum

01573/3125057

britta.glowacki@tu-dortmund.de

BERUFSERFAHRUNG

Seit 12/2013 *Promotion am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II an der Technischen Universität Dortmund im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Klaus Jurkschat*

- Präparative Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Aminoalkoholen des Zinns und Germaniums (Dissertation)
- DFT-Rechnungen zum Dissertationsprojekt sowie im Rahmen einer Kooperation mit Dr. Roman Jambor (University of Pardubice)
- Forschungsprojekt mit der Coverstro AG bezüglich thermolotenter Katalysatoren für die Polyurethansynthese
- Mitarbeit im Kooperationsprojekt zu Silizium basierten Fluoridakzeptoren für die Positronen-Emissions-Tomografie (PET)
- Betreuung und Organisation von Grund- und Fortgeschrittenen-Praktika im Bereich Analytische und Anorganische Chemie sowie Organometallchemie
- Ausbildung von Chemielaboranten, Bachelor- und Masterstudenten

11/2011–02/2012 *Studentische Hilfskraft TU Dortmund:*

- Betreuung des Grundpraktikums Allgemeine und Anorganische Chemie

SCHULISCHE AUSBILDUNG/STUDIUM

10/2011–09/2013 Master of Science (Chemie), TU Dortmund (1.4)

10/2008–09/2011 Bachelor of Science (Chemie), TU Dortmund, (2.4)

08/1999–07/2008 Abitur, Rudolf-Steiner-Schule Bochum (Waldorfschule) (2.0)

WEITERE KENNTHNISSE UND QUALIFIKATIONEN

EDV-Kenntnisse	MS Office, ChemDraw, ACD/Labs (NMR-Programm), GaussView und Gaussian (für DFT-Rechnungen), Diamond, Mercury (Kristallografie-Software)
Sprachkenntnisse	Englisch (fließend), Französisch (Grundkenntnisse)
Weiterbildungen	Vorlesung Innovationsmanagement

INTERESSEN

- Sport: Klettern, Rudern, Reiten, Yoga
- Kreatives Gestalten
- Reisen
- Freunde treffen

VERÖFFENTLICHUNGEN

- „¹⁸F-Radiolabeling and In Vivo Analysis of SiFA-Derivatized Polymeric Core–Shell Nanoparticles“ S. Berke, A.–L. Kampmann, M. Wuest, J. J. Baily, **B. Glowacki**, F. Wuest, K. Jurkschat, R. Weberskirch, R. Schirrmacher *Biocunjugate Chem.* **2018**, 29, 89–95.
- „Introducing Stereogenic Centers to Group XIV Metallatranes“ **B. Glowacki**, M. Lutter, H. Alnasr, R. Seymen, W. Hiller, K. Jurkschat *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (9), 4937–4949.
- „Hydrosilylation of RN=CH Imino-Substituted Pyridines without a Catalyst“ M. Novák, H. Hošnová, L. Dostál, **B. Glowacki**, K. Jurkschat, A. Lyčka, Z. Ruzickova, R. Jambor *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 1–11.
- „Novel Stannatrane $N(CH_2CMe_2O)_2(CMe_2CH_2O)SnO-t-Bu$ and Related Oligonuclear Tin(IV) Oxoclusters. Two Isomers in One Crystal“ **B. Glowacki**, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (20), 10218–10228.
- “Zinc Chloride Complexes with Aliphatic and Aromatic Guanidine Hybrid Ligands and Their Activity in the Ring-Opening Polymerisation of D,L-Lactide” A. Metz, R. Plothe, **B. Glowacki**, A. Koszalkowski, M. Scheckenbach, A. Beringer, T. Rösner, J. Michaelis de Vasconcellos, R. Haase, U. Flörke, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4974-4987.
- „N-Coordinated Tin(II) Trifluoromethanesulfonates and Their Reactions with Transition Metal Carbonyls“ M. Bouska, L. Dostál, M. Lutter, **B. Glowacki**, Z. Ruzickova, D. Beck, R. Jambor, and K. Jurkschat *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (14), 6792–6800.

TEILNAHME AN TAGUNGEN

- Vortrag: **GTL 2016**, Pardubice, Tschechien (Metallatranes: From Monomers to Novel Tin Oxoclusters)
- Ausgewählte Poster: **GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2017**, Berlin (Novel Group XIV Metallatranes Containing Stereogenic Centers)
- ICHAC-12 2017**, Vancouver, Kanada (Introducing Stereogenic Centers on Group XIV Metallatranes), *Posterpreis*
- ICCC 2016**, Brest, Frankreich (Novel Alkanolamines and their Tin and Germanium Derivatives).

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Name, Vorname
(Surname, first name)

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

***Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.**

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)