Fachbereich Chemie der Universität Dortmund

1-Organosilyl-3-organostannylpropanderivate zur Synthese multidentater Lewis-Säuren

Dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegte

D i s s e r t a t i o n

von

Ralph Klassen

Referent:	Prof. Dr. K. Jurkschat
Korreferent:	Prof. Dr. B. Lippert

Es wäre ein Irrtum zu glauben, daß eine Wissenschaft aus lauter streng bewiesenen Lehrsätzen besteht, und ein Unrecht, solches zu fordern.

Sigmund Freud, 1917

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1996 bis Juli 2000 am
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund

unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat

durchgeführt,
dem ich hiermit herzlichst für die interessante Themenstellung
und für die stets gewährte Unterstützung
bei der Durchführung dieser Arbeit danken möchte.

Herrn Prof. Dr. B. Lippert

danke ich freundlichst für die Übernahme des Korreferates.

Mein Dank gilt Herrn Dr. Markus Schürmann für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen.

Ich danke Herrn Dirk Balkenhol, Herrn Marcus Henn, Herrn Christian Löw, Frau Katja Peveling, Herrn Dr. Ingo Prass, Herrn Dr. Marcus Schulte und Herrn PD Dr. Frank Uhlig für die oft kurzfristige Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Mein Dank gilt den Auszubildenden Frau Kerstin Antepoth, Herrn Sascha Borowski, Frau Marina Bergmann, Frau Daniela Dammer sowie Herrn Sascha Gentz für die Synthese einiger Edukte.

Insbesondere danke ich Herrn PD Dr. Frank Uhlig für zahlreiche Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ferner gilt mein Dank allen Angehörigen des Fachbereiches Chemie für die von ihnen durchgeführten Messungen und Interpretationshilfen.

Herrn Uwe Hermann danke ich für die Unterstützung bei den Berechungen mit ALCHEMY 2000.

Weiterhin danke ich allen namentlich nicht genannten Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit und zahlreiche Diskussionen.

Meinen Eltern danke ich für ihre gewährte Unterstützung während des Studiums.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Allgemeine Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ar	Aryl
ATP	Adenosintriphosphat
ber	berechnet
Bu	Butyl
Bz	Benzyl
D_2O_{kap}	D_2O-Kapillare
DMF	Dimethylformamid
DMMP	Dimethylmethyl phosphonat
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
Fp	Festpunkt
gef	gefunden
Gl.	Gleichung
HMPT	Hexamethylphosphor säuretriamid
K_a	Komplexbildungs-konstante
Kap.	Kapitel
Kat	Katalysator
Kp_{Druck}	Kochpunkt bei angegebenem Druck
Lit.	Literatur
Me	Methyl
n.b.	nicht beobachtet
NBS	N-Bromsuccinimid
NCS	N-Chlorsuccinimid
Ph	Phenyl
PPNCl	Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-chlorid
i-Pr	Isopropyl
R	organischer Rest
ROP	Ringöffnende Polymerisation
SEC	Size-Exclusion-Chromatographie
THF	Tetrahydrofuran

Spektroskopische Abkürzungen

NMR	Kernresonanzspektroskopie	IR	Infrarotspektroskopie
δ	chemische Verschiebung	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ppm	parts per million	Hz	Hertz
^{n}J	Kopplungskonstante über n Bindungen	MS	Massenspektroskopie
		m/z	Masse/Ladungszahl
W½	Halbwertsbreite	C_{ar}	C am Aromaten
s	Singulett	C_i	ipso-C am Aromaten
d	Dublett	C_o	ortho-C am Aromaten
t	Triplett	C_p	para-C am Aromaten
q	Quartett	C_m	meta-C am Aromaten
m	Multiplett		

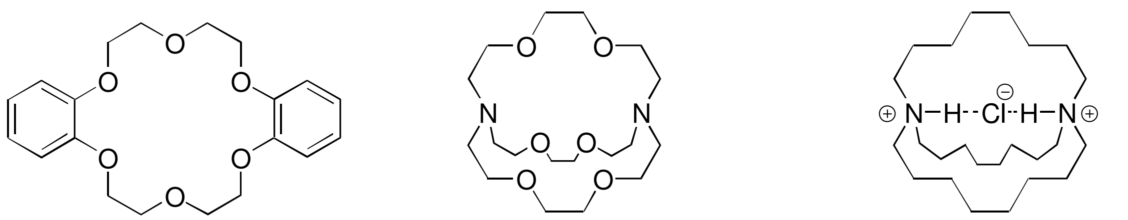
Einkristallröntgenstrukturanalyse

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

1 Einleitung und Problemstellung

Ein neues Kapitel der Koordinationschemie chelatisierender Liganden wurde durch die Arbeiten von PEDERSEN, LEHN und CRAM zur Synthese makrocyclischer Verbindungen wie Kronenether, Kryptanden und Spheranden eröffnet.[1-4] Diese Verbindungen sind aufgrund ihrer vorgegebenen Größe sowie der Donorfähigkeit der Heteroatome in der Lage, selektiv Kationen, wie beispielsweise Alkalimetalle, zu komplexieren.

Die herausragende Bedeutung dieser Entdeckungen für die Entwicklung der Chemie zeigt sich in der Verleihung des Nobelpreises 1988 an PEDERSEN, LEHN und CRAM.



I Pedersen **1967**

II Lehn **1968**

III Park, Simmons **1968**

Abb. 1 Kronenether **I**, Kryptand **II** und erster Anionenrezeptor **III**

Seit langem ist ebenfalls bekannt, daß viele biologische Prozesse über die Bindung anionischer Substrate an enzymatische Gerüste verlaufen. Obwohl bereits 1968 von PARK und SIMMONS die ersten Wirtmoleküle **III** für Anionen synthetisiert wurden[5], fand die Suche nach solchen Rezeptoren zunächst nur geringe Beachtung.

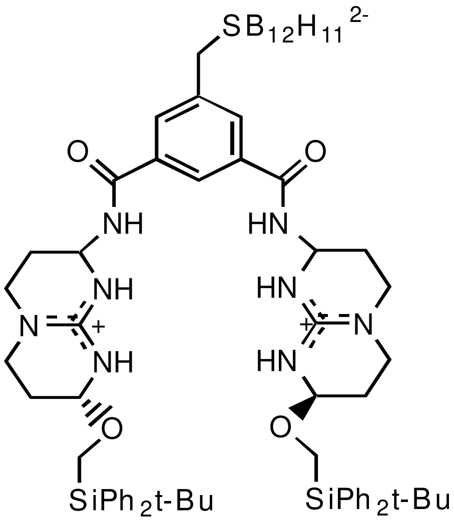
Ein Wandel trat erst seit Beginn der frühen achtziger Jahren ein.[6-12] Hauptgrund für das Interesse an molekularen Wirten war zu dieser Zeit die Enzymkatalyse. Eine Begründung für das erst relativ spät einsetzende Interesse zur Darstellung von Verbindungen zur selektiven Erkennung von Anionen ist die schwierigere Synthese, zumal Anionen im Vergleich zu Kationen

a) bei gleichem Ladungsbetrag größere Ionenradien besitzen,
b) koordinativ gesättigt und damit bindungsträge sind,
c) eine größere Vielfalt an Geometrien aufweisen,

d) zur Solvatisierung durch Lösungsmittelmoleküle neigen und somit eine selektive Erkennung erschweren.[10]

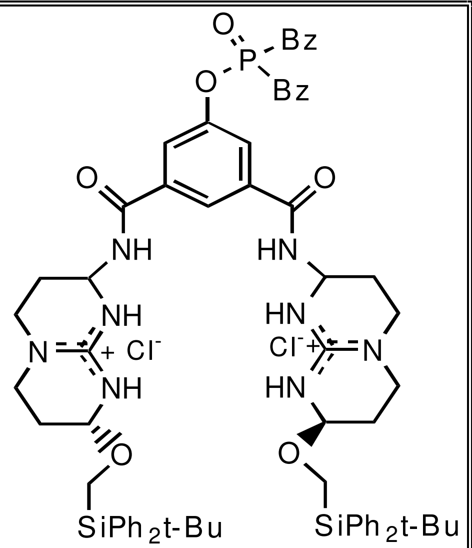
Zur Synthese geeigneter Anionenrezeptoren wurden die Erfahrungen aus der Chemie der Kationenwirte genutzt. Durch den Einbau von Elektrophilen anstelle der Ethergruppen in makrocyclische Verbindungen konnten elektronisch inverse Polyammoniumverbindungen dargestellt werden. Diese besitzen aufgrund ihrer positiv geladenen Stickstoffgruppen eine hohe positive Ladungsdichte und sind somit in der Lage, Anionen zu komplexieren.[8,11,13]
Die Anionen werden hier in den durch elektrostatische Abstoßung der Ammoniumzentren gebildeten Hohlraum eingelagert.[8,10,11,14-18]

SCHMIDTCHEN et al. beschrieben 2000 die Synthese von *Ionensensitiven Elektroden* (ISE), die mit zwitterionischen Bis(guadinium)ionophoren **IV** bzw. **V** gepackt sind. Diese Elektroden zeigen die bisher höchste Selektivität gegenüber Sulfat bzw. sehr gute Selektivität für Hydrogenphosphat bei Anwesenheit anderer Anionen, wie beispielsweise Chlorid (Abb. 2).[19]



IV

V



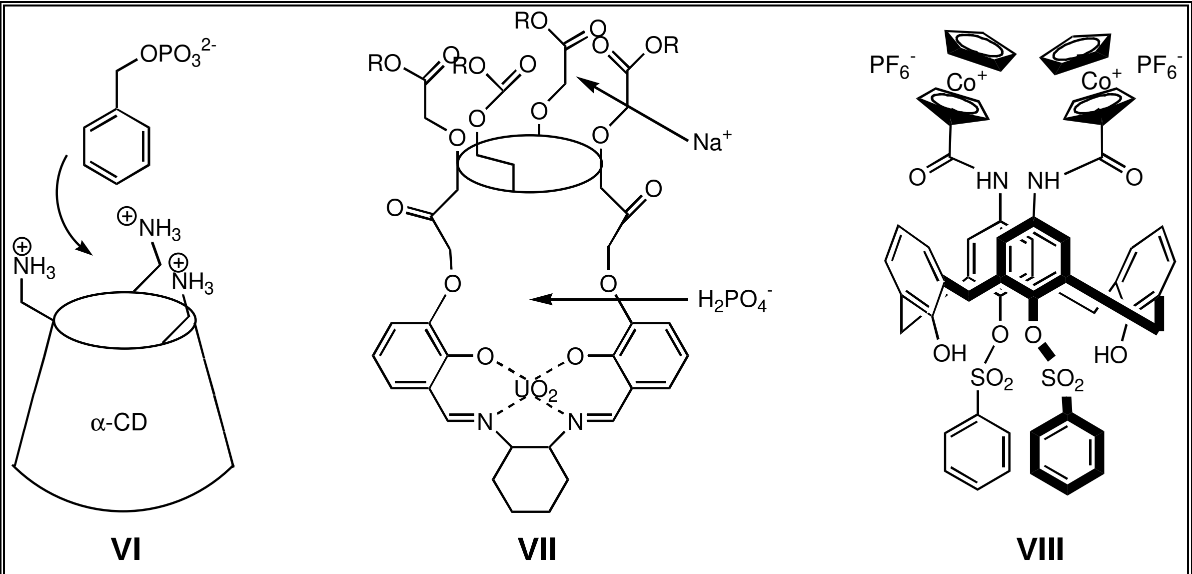
Schmidtchen et al. **2000**

Abb. 2 Bis(guadinium)ionophore[19]

Als eine weitere Stoffklasse, die in der Lage ist bestimmte Anionen zu erkennen, sind Azacyclophane zu nennen.[8-10] Die Komplexierungseigenschaften dieser Verbindungsklasse beruhen auf elektrostatischen Wechselwirkungen und hydrophoben Effekten. Neben der Komplexierung zahlreicher anorganischer Anionen wie Nitrat, Sulfat oder Chlorid und großer organischer Anionen wie ATP wurde auch die Adduktbildung von Azacyclophanen mit Benzolderivaten beobachtet.[20-23]

Die Gruppe der Oligopyrrolverbindungen und Metalloporphyne besitzt ebenfalls gute Voraussetzungen zur Anionenkomplexierung.[24-29]

Als ein Beispiel für das enge Zusammenwirken von elektrostatischen Wechselwirkungen und Hydrophobie zur Anionenkomplexierung sind Cyclodextrine **VI** zu nennen. Cyclodextrine besitzen eine hydrophobe Umgebung, deren Rand von hydrophilen Gruppen begrenzt wird.[8]
Die in Abbildung 3 aufgeführten und von REINHOUDT[30,31] bzw. BEER[41] synthetisierten Calixarenderivate **VII** und **VIII** seien als Beispiel für Calixarene, die selektiv Phosphat komplexieren, genannt.



VI Boger, Knowles **1979**

VII Reinhoudt **1994**

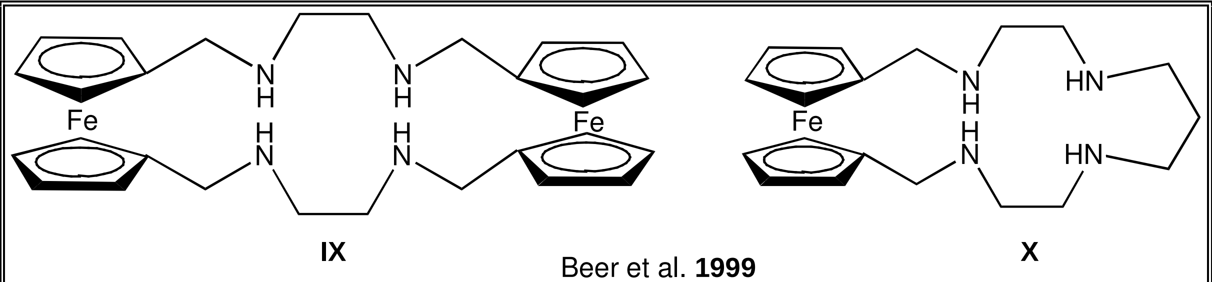
VIII Beer et al. **1996**

Abb. 3 Phosphatselektive α-Cyclodextrin- und Calixaren-Derivate

Das in Abbildung 3 dargestellte uranylhaltige Calix[4]aren-Salen-Hybrid **VII** kann zum einen Dihydrogenphosphatanionen über die freie, siebte Koordinationsstelle der vom

Uranylkation bevorzugten pentagonalen Bipyramide[6,8,9,30,31] binden, als auch Natriumkationen durch die Calixaren-Gruppe komplexieren.[46]

Durch den Einbau von Cobaltocenium- oder Ferrocenium-Gruppen in Wirtmoleküle waren redox-empfindliche Anionrezeptoren zugänglich, die selektiv Dihydrogenphosphat, Sulfat oder Halogenide komplexieren.[7-9,32-43]
Die in den Wirtmolekülen integrierten redoxaktiven Funktionen ermöglichen es die Wirt-Gast-Komplexbildung elektrochemisch, z.B. cyclovoltametrisch, zu detektieren.[44] Die in Abbildung 4 gezeigten Rezeptoren **IX** und **X** können über eine elektrochemische Reaktion selektiv bei bestimmten pH-Werten Sulfat und Phosphat bei Anwesenheit konkurrierender Anionen in wäßrigen Medien erkennen.[45]

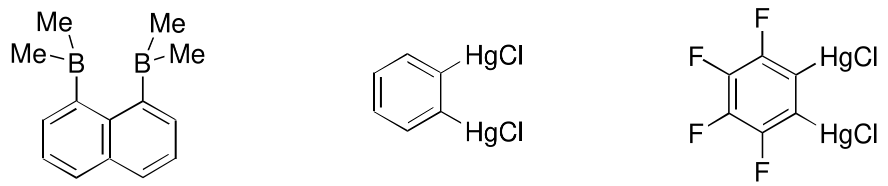


Beer et al. **1999**

Abb. 4 Ferrocenhaltige redoxaktive Anionenwirte

Durch den kovalenten Einbau von Lewis-sauren Zentren in organische Molekülstrukturen läßt sich eine neue Gruppe neutraler Anionenrezeptoren erhalten. Bei dieser Art von Wirtmolekülen beruht die Koordination von Anionen auf Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen.
Als Lewis-acide Zentren fungieren in diesen Anionenrezeptoren im wesentlichen die Elemente der 3. und 4. Hauptgruppe, aber auch Quecksilber. Arbeiten an offenkettigen und auch cyclischen metallorganischen Verbindungen der Elemente B,[47-49] Al,[50,51] In,[52-55] Si,[56-60] Ge,[61] Sn[62-84] und Hg[85-91] belegen die Fähigkeit dieser neutralen Moleküle, Anionen zu koordinieren.
Als eine der ersten Lewis-sauren Wirtverbindungen ist das 1985 von KATZ synthetisierte 1,8-Bis(dimethylbor)naphthalin **XI** (Abb. 5) zu nennen, welches als bidentantes Wirtmolekül für kleine Anionen wie Fluorid oder Hydrid dient.[48]

Beispiele für quecksilberhaltige Anionenwirte stellen die o-Phenylen-bis-quecksilberchloride **XII**[89] und **XIII**[92] (Abb. 5) dar, die in der Lage sind, Chlorid zu komplexieren. 1,2-Bis(chloromercurio)tetrafluorbenzol **XIII** komplexiert neben Anionen auch neutrale Moleküle, wie DMF, DMSO und Aceton.[92]



XI **XII** **XIII**

Katz **1985** Wuest **1986** Gabbai **1999**

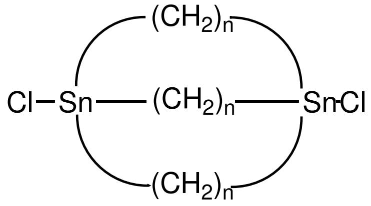
Abb. 5 Neutrale Wirtverbindungen mit Lewis-sauren Zentren

Bei Elementen der 4. Hauptgruppe beruht die Koordinationsfähigkeit in der Möglichkeit, die Valenzschale zu erweitern. Untersuchungen zeigten, daß die stabilsten Wirt-Gast-Komplexe bei möglichst starken Lewis-sauren Zentren in starren Molekülgerüsten gebildet werden.

Schon 1987 berichtete NEWCOMB[93] über Chloridkomplexe mit zinnhaltigen Makrocyclen **XIV**. Durch Variation der Ringgröße sowie der Synthese bi- und tricyclischer Systeme konnten ebenfalls Rezeptoren für Chlorid und Bromid erhalten werden.[63]

Das in Abbildung 6 gezeigte zinnhaltige Ferrocenderivat **XVIII** besitzt neben den zur Anionenkomplexierung befähigten Stannyleinheiten Ferrocengruppen, die eine elektrochemische Erkennung ermöglichen.[94]

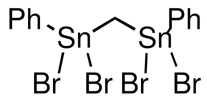
Das ebenfalls in Abbildung 6 abgebildete Tetrastannacalix[4]aren **XIX** kann sowohl Anionen durch die Lewis-sauren Zinnzentren binden, als auch Kationen durch die Ethersauerstoffatome komplexieren.[95]



n = 6, 8, 10, 12

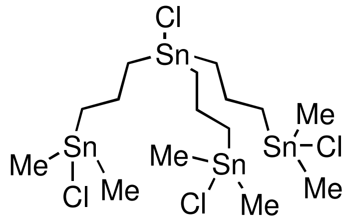
XIV

Newcomb **1988**



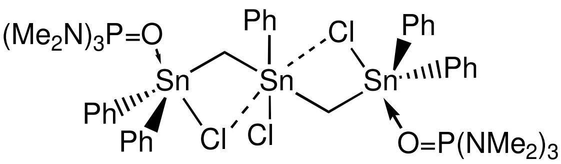
XV

Gielen, Jurkschat **1994**



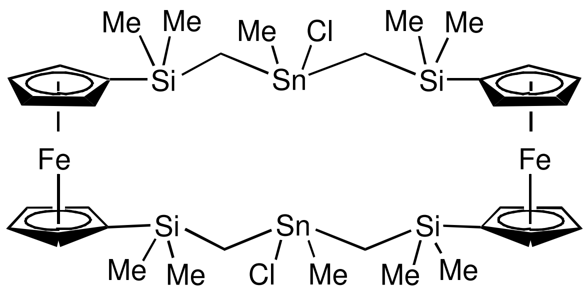
XVI

Jurkschat **1993**



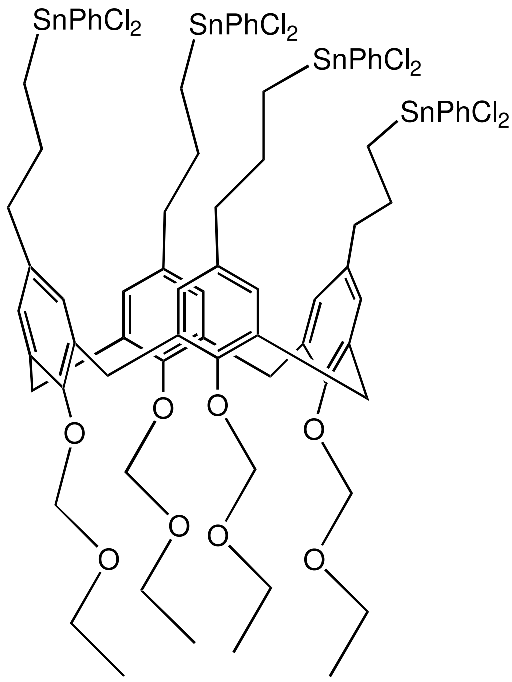
XVII

Altmann, Jurkschat **1998**



XVIII

Altmann, Jurkschat **2000**

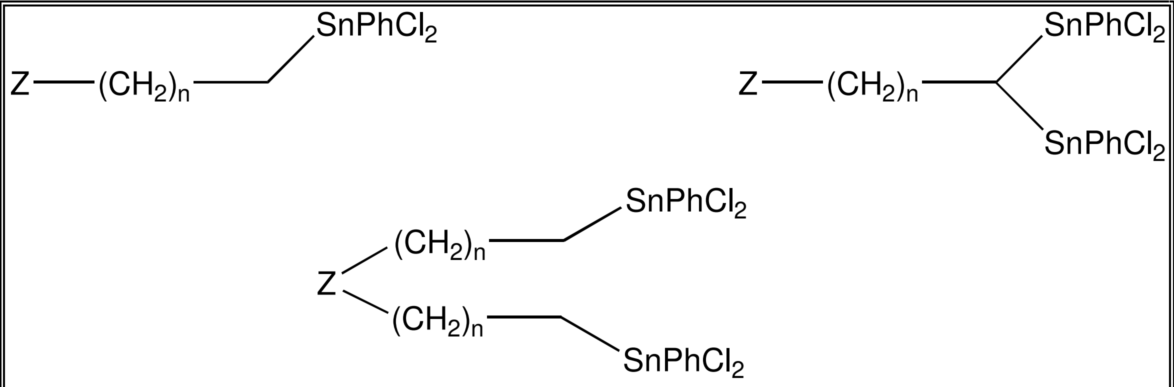


XIX

Blanda **2000**

Abb. 6 Ausgewählte multidentate zinnhaltige Lewis-Säuren und ihre Komplexe

Das ***Ziel dieser Arbeit*** war die Synthese neuer oligomerer bzw. polymerer alkylen-verbrückter multidentater Organozinn(IV)verbindungen, die als Lewis-acide Zentren ω,ω-Bis(dichlorophenylstannyl)alkylgruppen oder Dichlorphenyl-stannyl-alkylgruppen tragen (Abb. 7), und die Untersuchung ihres Koordinationsverhaltens gegenüber Anionen.



Z = oligomerisierbare Gruppe

Abb. 7 Monomere Bausteine der Zielverbindungen

Es ergaben sich folgende Problemstellungen:

1. ***Das Komplexierungsverhalten von Bis(dichlorophenylstannyl)methan gegenüber Anionen soll untersucht werden und einige Addukte dieser Verbindung isoliert werden.***

2. ***Die Darstellung oligomerer Verbindungen mit (Dichloro-phenylstannyl)alkylgruppen als Lewis-aciden Zentren***.

3. ***Die Synthese neuer, oligomerer, multidentater Lewis-Säuren mit Bis(dichlorophenylstannyl)alkylgruppen soll untersucht werden***.

4. ***Die Synthese von oligomeren Verbindungen, deren monomere Bausteine zwei (Dichlorophenylstanny)lalkylgruppen als Lewis-acide Zentren besitzen, soll ebenfalls untersucht werden.***

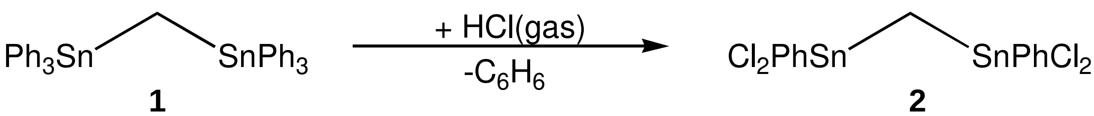
2 Bis(dichlorophenylstannyl)methan als bidentate Lewis-saure Wirtverbindung

2.1 Einleitung

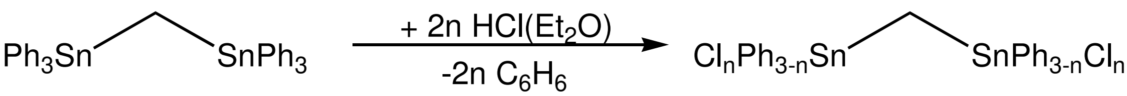
Bidentate Bis(halogendiphenylstannyl)alkane sind in der Lage, mit Chlorid- und Fluoridionen sowie mit neutralen Molekülen wie HMPT Komplexe zu bilden.[69-73] So zeigt beispielsweise Bis(chlorodiphenylstannyl)methan **3** eine für Organozinn-(IV)halogenide sehr hohe Bildungskonstante (K_a = 2260 M^{-1}) gegenüber Chlorid.[69,70] Eine weitere Anwendung alkylverbrückter Organozinn(IV)halogenide liegt in der Verwendung als effiziente Katalysatoren in Diels-Alder-Reaktionen.[96]
Trotz einiger Publikationen über die Synthese und das Komplexierungsverhalten einfacher α,ω-Bis(halogendiphenylstannyl)alkane[69-73] ist nach unserem Wissen bisher noch nichts über die Struktur anionischer bzw. neutraler Komplexe des Bis(dichlorophenylstannyl)methans **2** bekannt.

In diesem Kapitel wird über das Komplexierungsverhalten von Bis(dichlorophenylstannyl)methan **2** gegenüber Chlorid, Hydrogensulfat, Perchlorat, Dihydrogenphosphat sowie Dimethylmethylphosphonat berichtet.

Bis(dichlorophenylstannyl)methan **2** läßt sich durch Einleiten von HCl in eine Lösung von Bis(triphenylstannyl)methan **1** in Dichlormethan oder durch Zugabe von etherischer HCl-Lösung bequem darstellen. Auf diesem Weg läßt sich ebenfalls Bis(chlorodiphenylstannyl)methan **3** herstellen (Gl. 1 - 2).[72]



1 **2** (1)



(2)

1 **2** n = 2
3 n = 1

Um das Komplexierungsverhalten von Bis(dichlorophenylstannyl)methan **2** gegenüber Anionen untersuchen zu können, benötigt man Salze, die in organischen

Medien löslich sind. Neben Alkalimetall-Kronenether-Addukten und PPNCl bieten sich Ammonium-, Phosphonium- oder Arsoniumsalze an.

2.2 Phoshoniumsalze zur Untersuchung des Komplexierungs- verhaltens von Bis(dichlorophenylstannyl)methan 2

Die Kristallisationseigenschaften von anionischen Komplexen Lewis-saurer Zinnverbindungen sollten sich durch die Größe des jeweiligen Gegenkations beeinflussen lassen. Die Komplexe sollten dann besonders gut kristallisieren, wenn Kation und Anion annähernd gleiche Größe besitzen.

Um abschätzen zu können, welche Gegenkationen geeignet sein könnten, wurden mit Hilfe des Programms ALCHEMY 2000[97] basierend auf molekular-mechanischen Modellen (pm3) die Volumina des Bis(dichlorophenylstannyl)methan-Dihydrogenphosphat-Adduktes (365.4 Å^3) sowie einiger Kationen berechnet, die in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Tabelle 1 Berechnete Volumina einiger Kationen

Kation	Formel	Volumen / Å^3
Tetraethylammonium	Et_4N^+	159,0
Tetrabutylammonium	Bu_4N^+	292,3
Tetraphenylphosphonium	Ph_4P^+	306,5
Tetraphenylarsonium	Ph_4As^+	322,7
Triphenylbenzylphosphonium	$Ph_3(PhCH_2)P^+$	325,4
Diphenyldibenzylphosphonium	$Ph_2(PhCH_2)_2P^+$	344,6
Phenyltribenzylphosphonium	$Ph(PhCH_2)_3P^+$	368,9
Tetrabenzylphosphonium	$(PhCH_2)_4P^+$	389,4
PPN	$[Ph_3P{=}N{=}PPh_3]^+$	448,7

Folgende der oben aufgeführten Verbindungen sind kommerziell erhältlich: $Et_4NH_2PO_4$, $Bu_4NH_2PO_4$, Ph_4PX (X = Cl, Br, I), $Ph_3(PhCH_2)PCl$, Ph_4AsCl und PPNCl.

Man erkennt, daß vor allem die aufgeführten Tetraarylphosphonium- bzw. das Tetraphenylarsonium-Kation ähnliche Volumina wie das Bis(dichlorophenylstannyl)-methan-Dihydrogenphosphat-Addukt besitzen.

Um das Komplexierungsverhalten von **2** insbesondere gegenüber umweltrelevanten Anionen wie beispielsweise Phosphat untersuchen zu können, müssen die entsprechenden Phosphoniumsalze hergestellt werden.
Tetraarylphosphoniumsalze lassen sich Anionenaustauschreaktionen unterziehen.[98] Die Triebkraft dieser Art von Reaktion liegt in der thermodynamisch begünstigten Bildung von im Reaktionsmedium schwerlöslichen Alkalimetall- bzw. Silberhalogeniden.
Der Nachteil dieser Anionenaustauschreaktion liegt darin, daß sie häufig nicht vollständig ablaufen und man schwer trennbare Gemische erhält.
Setzt man beispielsweise Tetraphenylphosphonium- oder Tetraphenylarsoniumhalogenide mit KH_2PO_4 in Acetonitril um, so zeigt die Bestimmung des Phosphatgehaltes mit NaOH, daß sich Tetraphenylphosphoniumdihydrogenphosphat nur zu etwa 15 - 20% gebildet hat (Gl. 3).

$$Ph_4EX \quad + \quad KH_2PO_4 \quad \xrightleftharpoons{CH_3CN} \quad [Ph_4E][H_2PO_4] \quad + \quad KX \qquad (3)$$

X = Cl, Br
E = P, As

Es ist nicht gelungen, aus diesen Gemischen die Dihydrogenphosphatsalze zu isolieren bzw. das Gleichgewicht durch Wahl anderer Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, längere Reaktionszeit) auf die Produktseite zu verschieben.
Die Verwendung von AgH_2PO_4 anstelle von KH_2PO_4 erscheint wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung nicht sinnvoll.

Ein alternativer Syntheseweg zur Umwandlung von Tetraarylphosphoniumsalzen liegt in der Umsetzung der entsprechenden Halogenide mit starken Säuren.[98] Hier wird der Verlauf der Reaktion durch die Säurestärke bestimmt. $HClO_4$ (pK_A -9) ist eine stärkere Säure als HCl (pK_A -6), deshalb liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite. Auf diese Weise läßt sich Triphenylbenzylphosphoniumperchlorat **5** erhalten (Gl. 4).

$$Ph_3BzPCl \; (\mathbf{4}) + HClO_4 \underset{}{\overset{EtOH}{\rightleftharpoons}} [Ph_3BzP][ClO_4] \; (\mathbf{5}) + HCl \qquad (4)$$

Tetraarylphosphoniumdihydrogenphosphat läßt sich mit dieser Methode nicht darstellen; die Säurestärke von H_3PO_4 (pK_A 2.22) bzw. $H_2PO_4^-$ (pK_A 7.2) ist zu gering.

In Tabelle 2 sind einige Phosphoniumsalze aufgeführt, die für die späteren Untersuchungen der Komplexierungseigenschaften von Bis(dichlorophenylstannyl)-methan **2** verwendet wurden.

Tabelle 2 Tetraarylphosphoniumsalze.

Verbindung	Edukte	Fp / °C
$BzPh_3PClO_4$ **5**	$BzPh_3PCl$, $HClO_4$	237 - 240
Ph_4PCl **6**	kommerziell erhältlich	269 - 272
Ph_4PBr **7**	kommerziell erhältlich	295 - 297
Ph_4PHSO_4 **8**	Ph_4PCl, $KHSO_4$	301 - 305

2.2.1 Halogenidkomplexe von Bis(dichlorophenylstannyl)methan 2

Eine wichtige Methode zur Untersuchung des Komplexierungsverhaltens Sn-haltiger multidentater Lewissäuren gegenüber Anionen besteht in der Bestimmung der Änderung der chemischen Verschiebung δ im ^{119}Sn-NMR-Spektrum bei Zugabe anionischer Substrate. Durch die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes ändert sich die chemische Verschiebung der Lewis-aciden Zentren signifikant. Mittels portionsweiser Zugabe des anionischen Substrats ist es möglich, den Sättigungspunkt des Wirtmoleküls mit anionischem Gast zu bestimmen und somit eine Aussage über die Stöchiometrie des Wirt-Gast-Adduktes zu treffen. Durch Auftragen der chemischen Verschiebungen gegen die Moläquivalente des zugesetzten Anions läßt sich der Sättigungspunkt feststellen. Über den Grad der Änderung der chemischen Verschiebungen läßt sich mittels dafür entwickelter Software[99] basierend auf einer modifizierten Hildebrand-Benesi-Gleichung die Komplexbildungskonstante bestimmen.

Auf diese Weise läßt sich eine quantitative Aussage über die komplexierenden Eigenschaften des Wirtmoleküls treffen.

ALTMANN beschrieb das Komplexierungsverhalten einiger Zinn(IV)-halogenide gegenüber Chlorid. Die ^{119}Sn-NMR chemischen Verschiebungen von $(PhCl_2Sn)_2CH_2$ nach Zugabe von unterschiedlichen molaren Mengen an Chloridionen als PPNCl in Methylenchlorid, sind in Abbildung 1 gezeigt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Kurven für Ph_2SnCl_2 und den methylen- und dimethylenverbrückten Spezies $(Ph_2ClSn)_2CH_2$ sowie $(Ph_2ClSnCH_2)_2$ aufgetragen (Abb. 1).[100,101]

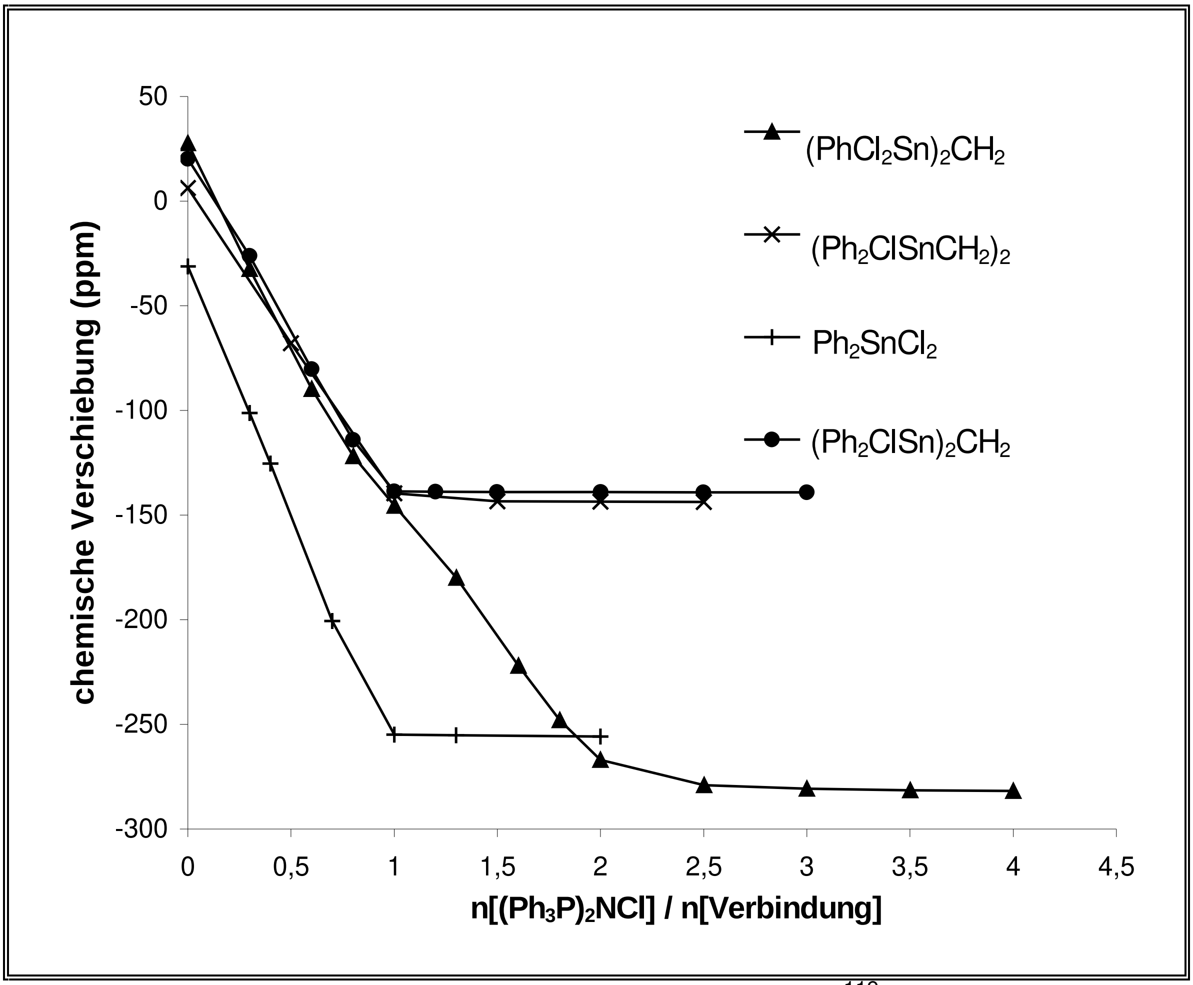


Abb. 1 Auftragung der chemischen Verschiebung δ (^{119}Sn-NMR) ausgesuchter Zinn(IV)halogenide gegen das molekulare Verhältnis $[(Ph_3P)_2N]^+Cl^-$/Zinnverbindung

Die Auftragungen zeigen, daß Ph_2SnCl_2, $(Ph_2ClSn)_2CH_2$ und $(Ph_2ClSnCH_2)_2$ stabile 1:1 Addukte bilden. Nach Zugabe von zwei Moläquivalenten an Chlorid zeigt Bis(dichlorphenylstannyl)methan **2** eine Sättigung. Man kann hier also die Bildung eines stabilen 1:2 Adduktes annehmen. Der Wendepunkt der Kurve bei etwa -130 ppm weist auf einen 1:1 Komplex hin.

Für uns stellte sich nun die Aufgabe, mit den in Tabelle 2 aufgeführten Phosphoniumsalzen sowie Ph_4AsCl Halogenidkomplexe (1:1 und 1:2) von **2** zu erzeugen und gegebenenfalls zu isolieren. In Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen dieser Halogenidkomplexe zusammengestellt.

Tabelle 3 Halogenidkomplexe von Bis(dichlorophenylstannyl)methan **2**

Verbindung	δ^{119}Sn-NMR (CH_2Cl_2) / ppm
$[Ph_4P][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]$ **9**	-127
$[Ph_4P][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Br]$ **10**	-155
$[Ph_4P]_2[(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot 2\ Cl]$ **11**	n.b.
$[Ph_4P]_2[(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot 2\ Br]$ **12**	-246
$[Ph_4As][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]$ **13**	-129

Die ^{119}Sn-chemische Verschiebung einer Organozinnverbindung wird neben den Bindungswinkeln am Zinnatom und elektronischen Effekten auch durch die Koordinationszahl beeinflußt.[102,103] Somit ist es möglich, aufgrund der chemischen Verschiebung Aussagen über den Koordinationszustand der Zinnatome zu treffen. Wie unter anderen OTERA[104] und WRACKMEYER[105] zeigten, läßt sich beim Übergang von tetra- zu pentakoordiniertem Zinn ein Hochfeldshift von etwa 50 bis 150 ppm beobachten. Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die Resonanzen der 1:1-Addukte im pentakoordinierten Bereich liegen. Hier lassen sich im Vergleich zu nicht koordiniertem **2** (^{119}Sn-NMR: $\delta = 32$ ppm) Hochfeldverschiebungen von etwa 150 ppm beobachten. Für die 1:2-Addukte finden sich Signale im Verschiebungsbereich für hexakoordinierte Zinnverbindungen.[105] Dies stimmt mit den Untersuchungen von ALTMANN überein.

Von $[Ph_4As][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]$ **13** konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (Gl. 5).

$$\underset{}{Ph_4AsCl} + \underset{\mathbf{2}}{(Cl_2PhSn)_2CH_2} \xrightarrow{CH_2Cl_2} \underset{\mathbf{13}}{[Ph_4As][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]} \quad (5)$$

2.2.2 *Einkristallröntgenstrukturuntersuchung von $[Ph_4As]\ [(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]$*

Von $[Ph_4As]\ [(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]$ **13** lassen sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch langsames Verdampfen des Dichlormethans aus einer Dichlormethan/Hexan-Lösung bei 4°C erhalten.

Verbindung **13** kristallisiert als Monohydrat, triklin in der Raumgruppe P-1. Die Wassermoleküle sind fehlgeordnet mit einer Besetzung von 0.5. Die Abstände zwischen den fehlgeordneten Sauerstoffmolekülen O(1) und O(2) zu den benachbarten Phenylwasserstoffatomen, die nach dem Reiter-Modell berechnet wurden, liegen überraschenderweise zwischen 1.242 und 1.662 Å. Diese Abstände sind kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Wasserstoff und Sauerstoff und lassen auf Wechselwirkungen zwischen O(1) bzw. O(2) mit aromatischen Wasserstoffatomen schließen. Allerdings ist es schwierig, Aussagen darüber zu treffen, inwiefern diese Wechselwirkungen die Anordnung von Kation (Ph_4As^+) und Anion ($[(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]^-$) im Kristallverbund beeinflussen. Ein Einfluß dieser Wechselwirkungen auf die Struktur des Organozinn-Chlorid-Komplexes läßt sich nicht feststellen.

Die beiden Zinnatome sind verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. In den axialen Positionen befinden sich jeweils Chloratome, die äquatorialen Positionen sind je durch Chlor, Phenyl und die verbrückende Methylengruppe besetzt. Die axialen Cl-Sn-Cl-Winkel liegen zwischen 173.51(5) und 175.36(6)° und verdeutlichen die Abweichung von der idealen trigonalen Bipyramide. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt.

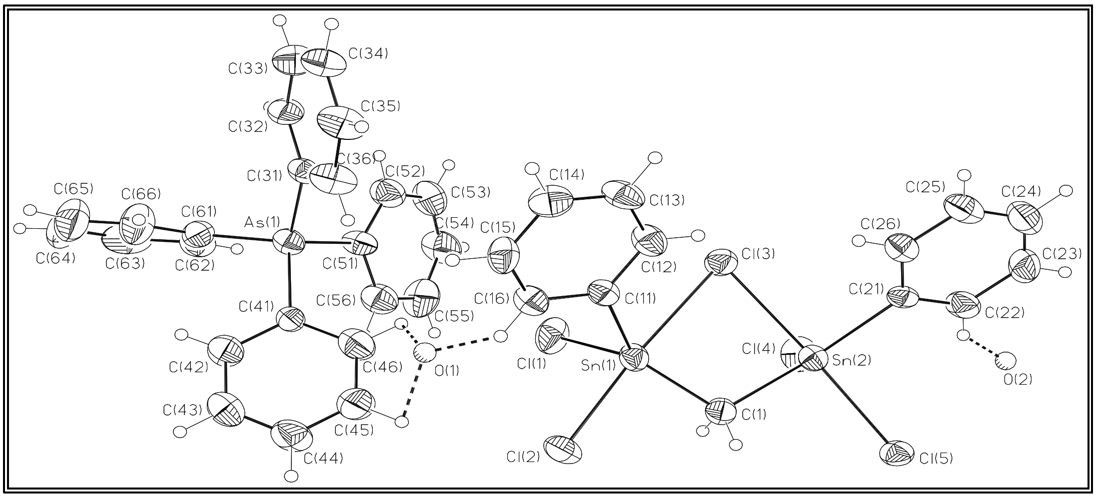


Abb. 2 Molekülstruktur von $[Ph_4As]$ $[(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]$ **13** (SHELXTL-PLUS). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine Möglichkeit die Abweichung von den beiden idealen Strukturtypen des Tetraeders und der trigonalen Bipyramide quantitativ zu erfassen, bietet eine einfache Abschätzung, die von DRÄGER vorgeschlagen wurde.[106,107] Bei dieser Methode werden die inneren sechs Bindungswinkel der tetraedrischen Grundkonfiguration betrachtet. Beim Übergang der tetraedrischen Struktur zu einer trigonalen Bipyramide werden drei dieser Winkel zu äquatorialen Winkeln und die Summe $\Sigma\upsilon_{eq}$ über diese Winkel steigt von 328.5° auf 360°. Die verbleibenden Winkel werden als axiale Winkel betrachtet. Deren Summe $\Sigma\upsilon_{ax}$ fällt von 328.5° auf 270°. Für den idealen Tetraeder ist die Differenz dieser beiden Summen $\Delta(\Sigma\upsilon)$ ($\Delta(\Sigma\upsilon) = \Sigma\upsilon_{eq} - \Sigma\upsilon_{ax}$) 0°. Für die ideale trigonale Bipyramide erhält man $\Delta(\Sigma\upsilon) = 90°$. Für Sn(1) beträgt $\Delta(\Sigma\upsilon) = 72.2°$ und für Sn(2) ist $\Delta(\Sigma\upsilon) = 80.5°$. Diese Werte weisen auf eine nur schwach verzerrte trigonale Bipyramide hin.

Das gleiche Ergebnis liefert eine Betrachtung der Auslenkung der Sn-Atome $\Delta Sn_{(Ebene)}$ aus der äquatorialen trigonal planaren Ebene. Für Sn(1) wird diese Ebene aus C(1), C(11) und Cl(1) und für Sn(2) aus C(1), C(21) und Cl(4) aufgebaut. Die Abweichungen aus diesen Ebenen betragen $\Delta Sn(1)_{(Ebene)}$ 0.194 Å in Richtung Cl(2) und $\Delta Sn(2)_{(Ebene)}$ 0.114 Å in Richtung Cl(5). Die Auslenkungen der Zinnatome aus den äquatorialen Ebenen sind vergleichsweise klein und sprechen ebenfalls für eine schwache Verzerrung der trigonalen Bipyramide. Die Abweichung von der idealen trigonalen Bipyramide ist für Sn(2) etwas geringer als bei Sn(1).

Der Abstand des verbrückend koordinierten Chloratoms Cl(3) zu den Sn-Atomen ist mit Werten zwischen 2.6764(2) Å für Sn(1) und 2.7942(2) Å für Sn(2) größer als die übrigen Sn-Cl-Bindungslängen, welche zwischen 2.3765(2) und 2.5468(2) Å liegen. Die Bindungslängen und -winkel stimmen mit literaturbekannten Werten für ähnliche Verbindungen überein.[63,67,70,77,78,94,100,101]. In Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **13**

Bindungslängen [Å]			
Sn(1) - C(1)	2.119(6)	As(1) - C(61)	1.877(7)
Sn(1) - C(11)	2.133(6)	As(1) - C(41)	1.905(6)
Sn(1) - Cl(1)	2.3765(2)	As(1) - C(51)	1.917(6)
Sn(1) - Cl(2)	2.436(2)	As(1) - C(31)	1.921(6)
Sn(1) - Cl(3)	2.7942(2)	O(1) - H(16)	1.449
Sn(2) - C(1)	2.116(6)	O(1) - H(45)	1.504
Sn(2) - C(21)	2.120(6)	O(2) - H(46)	1.662
Sn(2) - Cl(4)	2.3934(2)	O(2) - H(2)	1.242
Sn(2) - Cl(5)	2.5468(2)		
Sn(2) - Cl(3)	2.6764(2)		

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bindungswinkel [°]			
C(1) - Sn(1) - C(11)	143.6(2)	C(1) - Sn(2) - Cl(5)	93.1(2)
C(1) - Sn(1) - Cl(1)	107.9(2)	C(21) - Sn(2) - Cl(5)	92.0(2)
C(11) - Sn(1) - Cl(1)	105.9(2)	Cl(4) - Sn(2) - Cl(5)	93.70(6)
C(1) - Sn(1) - Cl(2)	95.5(2)	C(1) - Sn(2) - Cl(3)	82.8(2)
C(11) - Sn(1) - Cl(2)	95.3(2)	C(21) - Sn(2) - Cl(3)	89.6(2)
Cl(1) - Sn(1) - Cl(2)	94.42(9)	Cl(4) - Sn(2) - Cl(3)	92.07(6)
C(1) - Sn(1) - Cl(3)	79.9(2)	Cl(5) - Sn(2) - Cl(3)	173.51(5)
C(11) - Sn(1) - Cl(3)	88.4(2)	Sn(2) - Cl(3) - Sn(1)	80.83(5)
Cl(1) - Sn(1) - Cl(3)	87.32(7)	Sn(2) - C(1) - Sn(1)	113.8(3)
Cl(2) - Sn(1) - Cl(3)	175.36(6)	C(1) - Sn(2) - Cl(3) - Sn(1)	10.6(2)
C(1) - Sn(2) - C(21)	154.1(2)	C(1) - Sn(1) - Cl(3) - Sn(2)	-10.7(2)
C(1) - Sn(2) - Cl(4)	102.0(2)	Cl(2) - Sn(1) - Cl(3) - Sn(2)	-7.2(1)
C(21) - Sn(2) - Cl(4)	103.0(2)		

2.2.3 Oxoanionenkomplexe von Bis(dichlorophenylstannyl)methan 2

Von besonderem Interesse sind Komplexe von **2** mit Oxoanionen wie Sulfat, Perchlorat und Phosphat. Diese Anionen besitzen umweltspezifische Relevanz, hier ist beispielsweise die Eutrophierung von Gewässern durch Phosphat zu nennen. Im folgenden werden Untersuchungen bezüglich des Verhaltens von Bis(dichlorophenylstannyl)methan **2** gegenüber diesen Anionen beschrieben.

Die Reaktion von **2** mit $[Ph_4P][HSO_4]$ **8** führt zur Bildung des anionischen Hydrogensulfat-Komplexes **14** (Gl. 6), der im ^{119}Sn-NMR-Spektrum ein Signal bei -157 ppm, also im pentakoordinierten Bereich, zeigt. Im IR-Spektrum lassen sich breite Banden bei 1110 cm^{-1} und 616 cm^{-1} beobachten, die eindeutig auf das Vorhandensein von Hydrogensulfat hinweisen. Aussagen, inwieweit die Schwefel-Sauerstoff-Bindungen des Hydrogensulfats durch die Komplexierung beeinflußt werden, lassen sich aufgrund der Bandenbreite nicht treffen.

$$(Cl_2PhSn)_2CH_2 + [Ph_4P][HSO_4] \longrightarrow [Ph_4P][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot HSO_4] \quad (6)$$

2 **8** **14**

Bei der Umsetzung von **2** mit $[BzPh_3P][ClO_4]$ **5** (Gl. 7) findet man bei Raumtemperatur im ^{119}Sn-NMR-Spektrum ein Signal bei -22 ppm.

$$(Cl_2PhSn)_2CH_2 + [BzPh_3P][ClO_4] \rightleftharpoons [BzPh_3P][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot ClO_4] \quad (7)$$

2 **5** **15**

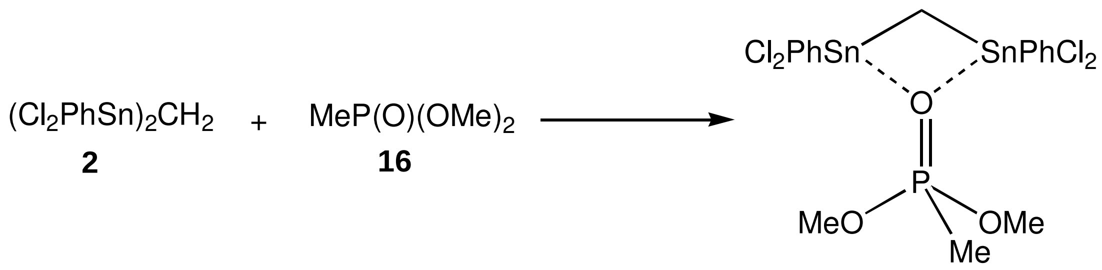
Für einen anionischen Komplex von **2** erwartet man im ^{119}Sn-NMR-Spektrum ein Signal im pentakoordinierten Bereich, also etwa bei Werten zwischen -150 und -200 ppm. Die hier gemessene Verschiebung läßt sich dadurch erklären, daß die Komplexbildung eine Gleichgewichtsreaktion ist und man bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala nur ein gemitteltes Signal zwischen komplexierter und nicht komplexierter Lewis-Säure beobachten kann. Bei der Reaktion von **2** mit Perchloratanionen liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite; die Komplexbildung ist also nicht bevorzugt. Das Perchloratanion ist ein sehr schwach koordinierendes Anion. Be tropfenweiser Zugabe von n-Hexan zu einer Lösung von **2** und $[BzPh_3P][ClO_4]$ in CH_2Cl_2 fällt das Phosphoniumsalz **5** und nicht der Komplex $[BzPh_3P][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot ClO_4]$ **15** aus.

Bringt man $(Cl_2PhSn)_2CH_2$ mit einen Gemisch aus Ph_4AsCl / $Ph_4AsH_2PO_4$ (85 / 15) bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 zur Reaktion, so läßt sich durch tropfenweise Zugabe von n-Hexan ein farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung ausfällen. Bei diesem Feststoff handelt es sich um $[Ph_4As][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]$ **13**. Die Bildung des Chloridkomplexes scheint gegenüber der Bildung des Phosphatkomplexes bevorzugt.

2.3 *Komplexe von Bis(dichlorophenylstannyl)methan mit neutralen* **Donormolekülen**

Um das Komplexierungsverhalten von $(Cl_2PhSn)_2CH_2$ gegenüber Phosphat bzw. Phosphor-Sauerstoff-Bindungen untersuchen zu können, wurde $MeP(O)(OMe)_2$ **16** als eine in organischen Medien lösliche Modellsubstanz für Phosphat verwendet. Dimethylmethylphosphonat (DMMP) **16** besitzt als Phosphorsäureester auch biologische Relevanz.[108-110]

Setzt man **2** mit einen Moläquivalent DMMP in CH_2Cl_2 um, erwartet man aufgrund der Stöchiometrie die Bildung des 1:1 Adduktes **17** (Gl. 8).



17 (8)

Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt bei Raumtemperatur ein Signal bei -155 ppm, also im pentakoordinierten Bereich.

Durch tropfenweise Zugabe von n-Hexan läßt sich ein farbloser Feststoff (Fp 70 - 72°C) isolieren. Betrachtet man im ^{1}H-NMR-Spektrum dieses Feststoffes das integrale Verhältnis des Signals der MeP-Gruppe zur Sn-CH_2-Sn-Gruppe, so sollte sich für ein 1:1 Addukt eine Relation von 3:2 ergeben. Man findet jedoch ein integrales Verhältnis von 3 : 1.23. Das deutet auf ein Gemisch aus 1:1 - und 1:2 Komplex hin.

Bei der Umsetzung von $(Cl_2PhSn)_2CH_2$ mit zwei Moläquivalenten $MeP(O)(OMe)_2$ bildet sich erwartungsgemäß das 1:2 Addukt **18** (Gl. 9).

$$\underset{\mathbf{2}}{(Cl_2PhSn)_2CH_2} + \underset{\mathbf{16}}{2\,MeP(O)(OMe)_2} \longrightarrow \underset{\mathbf{18}}{(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot 2\,MeP(O)(OMe)_2} \quad (9)$$

Bei Raumtemperatur läßt sich im ^{119}Sn-NMR kein Signal beobachten, was auf einen schnellen Austauschprozeß der an die Sn-Atome koordinierten Phosphonatmoleküle hinweist. Im ^{31}P-NMR-Spektrum findet sich bei Raumtemperatur ein Signal bei 34 ppm ohne Sn-Satelliten. Die ^{31}P-chemische Verschiebung von nicht koordiniertem DMMP liegt bei 32.6 ppm.

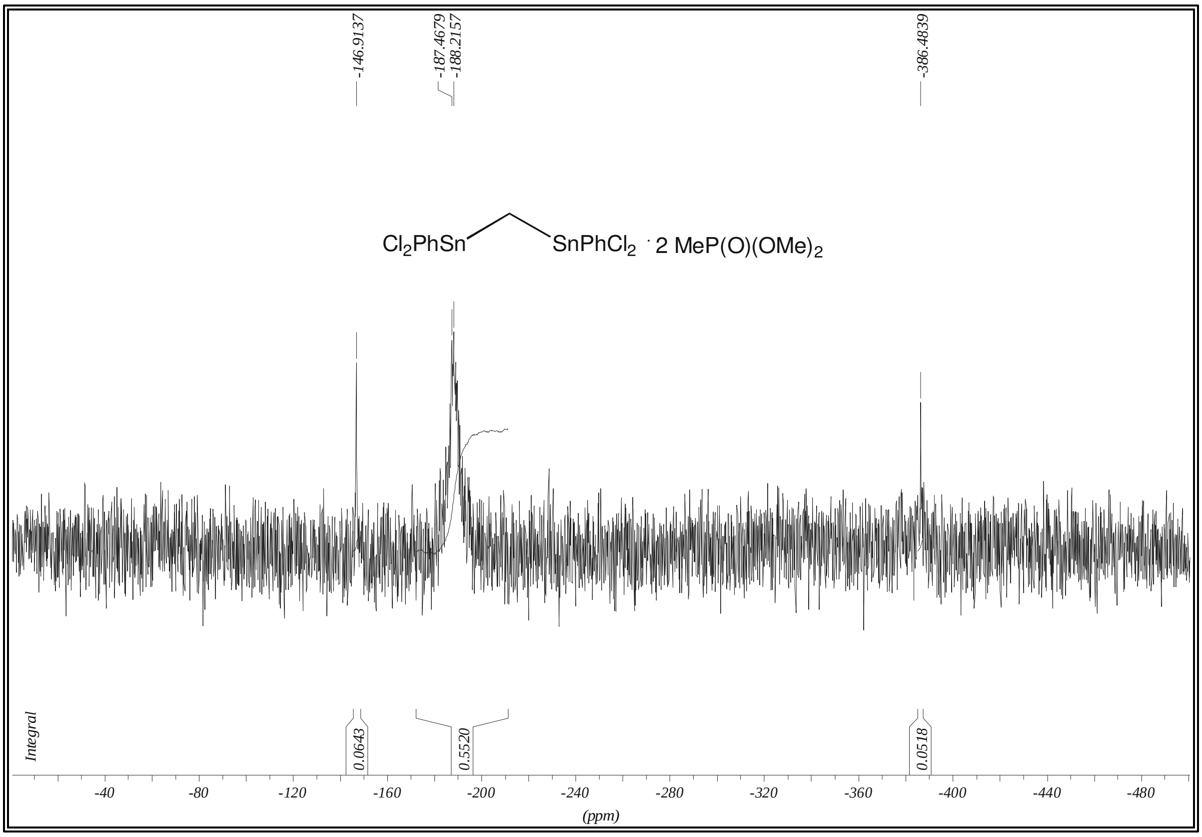


Abb. 3 ^{119}Sn-NMR-Spektrum von $(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot 2\ MeP(O)(OMe)_2$ **18** bei -90°C

Bei -90°C lassen sich im ^{119}Sn-NMR-Spektrum neben dem Hauptsignal bei -188 ppm mit einer Halbwertsbreite von etwa 1200 Hz, welches **18** zuzuordnen ist, zwei weitere Signale, die nicht zugeordnet werden konnten, bei -146 ppm und -386 ppm mit Intensitäten von 6 bzw. 5 % beobachten (Abb. 3). Diese Beobachtungen sprechen für einen auch bei tiefen Temperaturen ablaufenden Austausch der an die Lewis-sauren Zinnatome koordinierten Phosphonat-Gruppen.

Im ^{119}Sn-MAS-NMR-Festkörperspektrum läßt sich ein Signal bei -181 ppm beobachten. Dieses stimmt mit dem Signal im Lösungs-NMR bei -188 ppm überein.

2.3.1 *Einkristallröntgenstrukturuntersuchung von $(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot 2\ MeP(O)(OMe)_2$ 18*

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **18** lassen sich durch langsames Verdampfen des Dichlormethans aus einer Dichlormethan/Hexan-Lösung bei 4°C erhalten. $(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot 2\ MeP(O)(OMe)_2$ **18** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **18** sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Zinnatome besitzen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie und sind jeweils über einen Phoshonatsauerstoff miteinander verbrückt. Die Bis(dichlorophenylstannyl)methan-Gruppe und die beiden an die Zinnatome koordinierten Phosphonatsauerstoffe bilden eine Bicyclo[1.1.1]-pentanähnliche Struktur. Die P=O-Bindungslänge (P(1) - O(1)) ist mit 1.4829(19) Å im Vergleich zu P=O-Bindungsabständen von nicht koordinierten Dimethylphosphonat-Gruppen (1.448 - 1.470 Å)[111-114] leicht verlängert. Diese Beobachtung läßt sich auch im IR-Spektrum bestätigen - hier findet sich eine breite Bande bei 1167 cm^{-1}, die $\nu_{(P=O)}$ zuzuordnen ist. Der Vergleich mit der Streckschwingung von reinen $MeP(O)(OMe)_2$ ($\nu_{(P=O)}$ = 1243 cm^{-1})[111-114] weist auf eine leichte Schwächung der P=O-Bindung hin. Zusätzliche Hinweise für eine leichte Schwächung der P=O-Bindung finden sich ebenfalls im ^{31}P-NMR. Die ^{31}P-chemische Verschiebung des komplexierten DMMP liegt bei 34 ppm, also etwa 1.4 ppm höher als die ^{31}P-Resonanz des nicht komplexierten Phosphonats (δ = 32.6 ppm).

Vergleichbare Beobachtungen lassen sich auch bei den von MEHRING synthetisierten hexakoordinierten Organozinn(IV)derivaten [{2,6-Bis(diethoxy-phosphonyl)-4-*tert.*-butyl}phenyl]triphenylzinn und [{2,6-Bis(diethoxyphosphonyl)-4-*tert.*-butyl}phenyl](trimethylsilylmethyl)diphenylzinn machen.[115] Bei diesen Verbindungen findet man intramolekulare Wechselwirkungen zwischen P=O und den Zinnatomen, die somit hexakoordiniert sind. Auch hier sind die P=O-Bindungslängen mit 1.453 - 1.461 Å im Vergleich zu nicht koordinierten P=O-Funktionen leicht verlängert. Hinweise auf eine leichte Schwächung der P=O-Bindung finden sich auch im IR. Für $\nu_{(P=O)}$ findet man hier Werte zwischen 1231 und 1242 cm^{-1}. Die intermolekularen P=O-Sn-Wechselwirkungen bei **18** sind etwas stärker ausgeprägt als die vergleichbaren intramolekularen P=O-Sn-Wechselwirkungen in den von MEHRING beschriebenen Verbindungen.

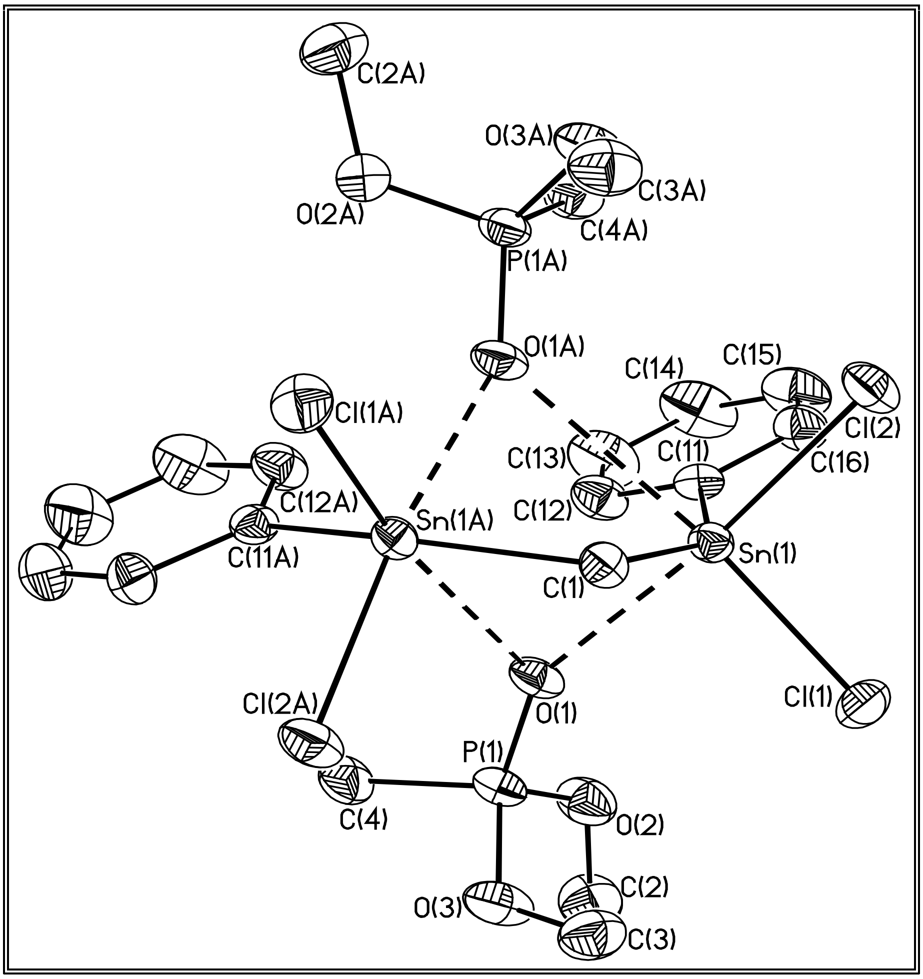


Abb. 4 Molekülstruktur von $(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot 2\ MeP(O)(OMe)_2$ **18** (SHELXTL-PLUS). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a: -x,y,-z+$^1/_2$)

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **18**.

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)-C(1)	2.105(2)	Sn(1)-O(1)#1	2.9718(2)
Sn(1)-C(11)	2.128(3)	P(1)-O(1)	1.4829(2)
Sn(1)-Cl(1)	2.3707(7)	P(1)-O(3)	1.537(2)
Sn(1)-Cl(2)	2.4400(7)	P(1)-O(2)	1.549(2)
Sn(1)-O(1)	2.4482(2)	P(1)-C(4)	1.783(3)
Bindungswinkel [°]			
C(1)-Sn(1)-C(11)	144.90(1)	Cl(2)-Sn(1)-O(1)#1	87.73(4)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	106.34(6)	O(1)-Sn(1)-O(1)#1	85.44(6)
C(11)-Sn(1)-Cl(1)	104.21(7)	O(1)-P(1)-O(3)	116.03(1)
C(1)-Sn(1)-Cl(2)	97.20(5)	O(1)-P(1)-O(2)	108.46(1)
C(11)-Sn(1)-Cl(2)	96.44(8)	O(3)-P(1)-O(2)	109.07(2)
Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	95.90(3)	O(1)-P(1)-C(4)	112.50(2)
C(1)-Sn(1)-O(1)	76.56(7)	O(3)-P(1)-C(4)	102.34(2)
C(11)-Sn(1)-O(1)	86.44(9)	O(2)-P(1)-C(4)	108.09(2)
Cl(1)-Sn(1)-O(1)	90.36(5)	P(1)-O(1)-Sn(1)	148.44(1)
Cl(2)-Sn(1)-O(1)	172.23(5)	C(2)-O(2)-P(1)	122.6(2)
C(1)-Sn(1)-O(1)#1	65.27(7)	C(3)-O(3)-P(1)	123.9(2)
C(11)-Sn(1)-O(1)#1	83.17(8)	Sn(1)-C(1)-Sn(2)	112.11(2)
Cl(1)-Sn(1)-O(1)#1	171.29(4)		

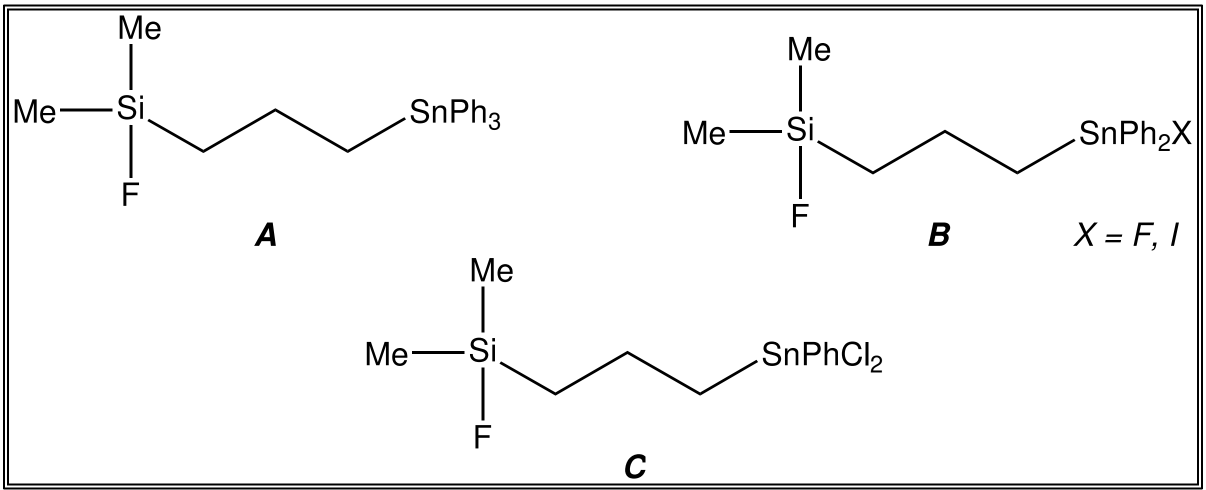
Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1: -x,y,-z+$^{1}/_{2}$

3 1-Organosilyl-3-organostannylpropanderivate zur Synthese oligomerer Lewis-Säuren

3.1 Einleitung

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, daß Bis(dichlorophenylstannyl)methan **2** als bidentante Lewis-Säure in der Lage ist, Anionen zu komplexieren. Einfache Organozinn(IV)halogenide besitzen ebenfalls Lewis-sauren Charakter und sind somit auch befähigt, anionische Substrate zu binden.

Über die Synthese und die Komplexierungseigenschaften der 1-Organosilyl-3-organostannylpropanderivate ***A*** - ***C***, die als monodentate Lewis-Säuren wirken, berichtete HUMMELTENBERG (Abb. 1).[83] Ein bidentates Verhalten wird hier nicht beobachtet. Die Fähigkeit zur Adduktbildung mit Anionen beruht ausschließlich auf den Lewis-aciden Stannylgruppen.



A ***B*** *X = F, I*

C

Abb. 1 1-Organosilyl-3-organostannylpropanderivate

α-Organosilyl-ω-organostannylalkane finden ebenfalls Anwendung in der heterogenen Katalyse zur Synthese von Estern und Transesterifizierungsreaktionen zwischen Carbonsäureestern und Alkoholen.[116]

Die Silylgruppe der Verbindungen ***A*** - ***C*** bietet sich aber als hervorragende Verknüpfungseinheit für die Synthese oligomerer und polymerer Organozinnhalogenide an.

Beispiele für polymergebundene Organozinnderivate (***D*** - ***G***) sind in Abbildung 2 zusammengestellt.[117-119]

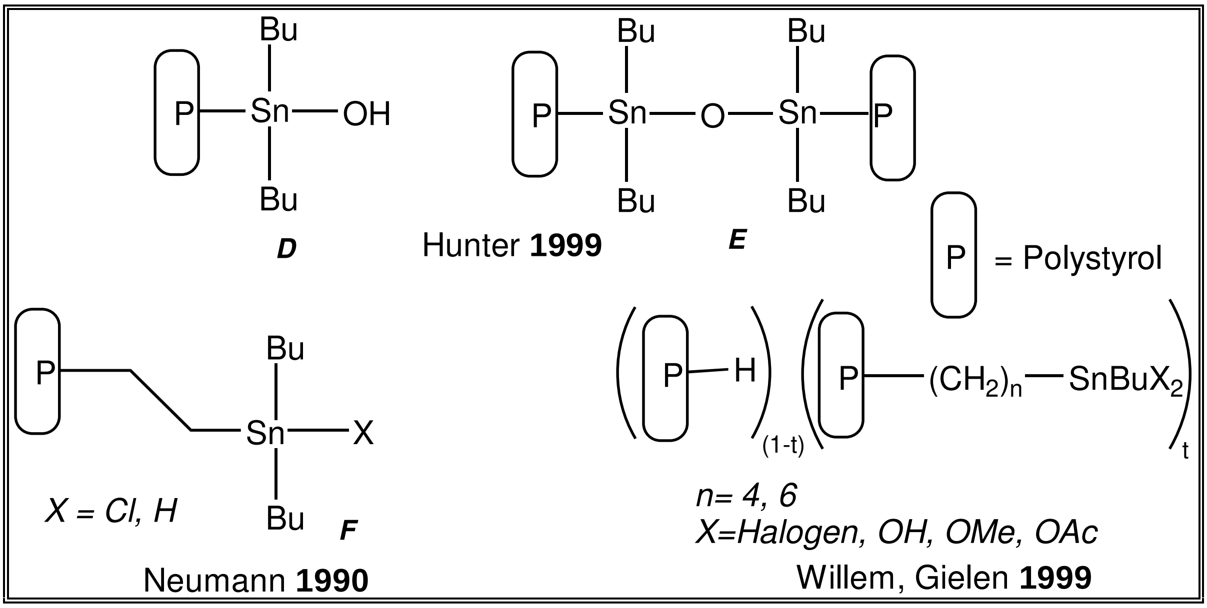


Abb. 2 Sn-haltige Polystyrol-Polymere

Untersuchungen zur Anionenkomplexierung mittels solcher Polymere sind nach unserem Wissen in der Literatur bisher noch nicht beschrieben.

Für uns stellte sich die Aufgabe, oligomere bzw. polymere Verbindungen zu synthetisieren, die als Lewis-acide Zentren Dichlorophenylstannylgruppen besitzen. Als monomere Verknüpfungseinheiten sollen 1-Organosilyl-3-organostannylpropanderivate verwendet werden (Abb. 3).

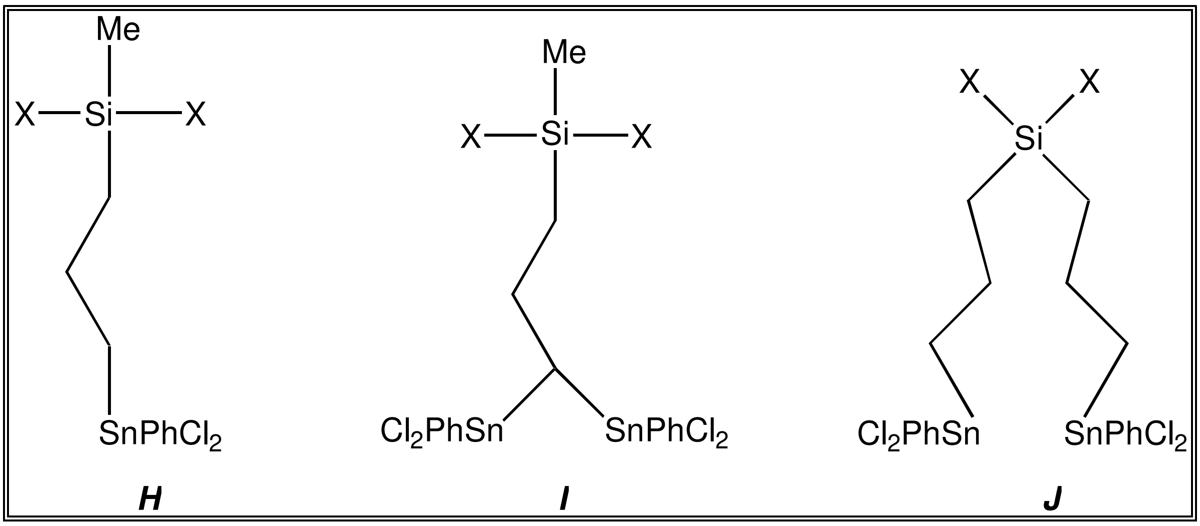


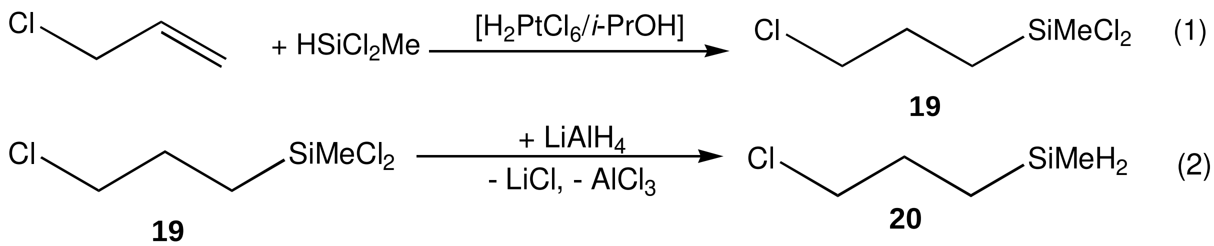
Abb. 3 1-Organosilyl-3-organostannylpropanderivate als monomere Bausteine

In diesen Kapitel wird über die Synthese und Komplexierungseigenschaften von Verbindungen des Typs ***H*** berichtet. Die Stoffklassen ***I*** und ***J*** werden in den folgenden Kapiteln behandelt.

3.2 Synthese von 1-Organosilyl-3-(triphenylstannyl)propanderivaten

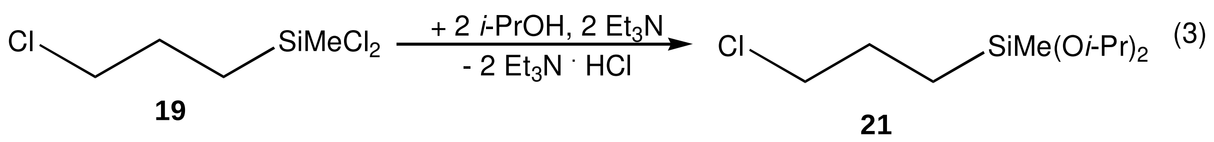
Um zu Verbindungen des Typs ***H*** zu gelangen, müssen zunächst geeignete Edukte dargestellt werden. Hier bietet es sich an, 3-Chlorpropylmethylsilane als Precursoren darzustellen, um dann in späteren Syntheseschritten die Stannylgruppen einzuführen.

Ausgehend von Allylchlorid sind folgende Verbindungen zugänglich (Gl. 1 - 4).

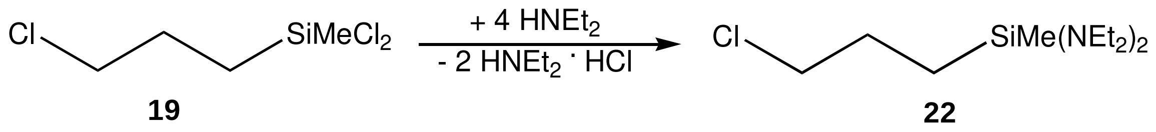


Die Synthesen von 3-Dichlorpropylmethyldichlorsilan **19** und 3-Chlorpropylmethylsilan **20** wurden bereits von HUMMELTENBERG beschrieben (Gl. 1, 2).[83]

Aus **19** läßt sich durch Reaktion mit Isopropanol 3-Chlorpropylmethyldiisopropysilan **21** als farbloses Öl in guter Ausbeute (76%) darstellen (Gl. 3).



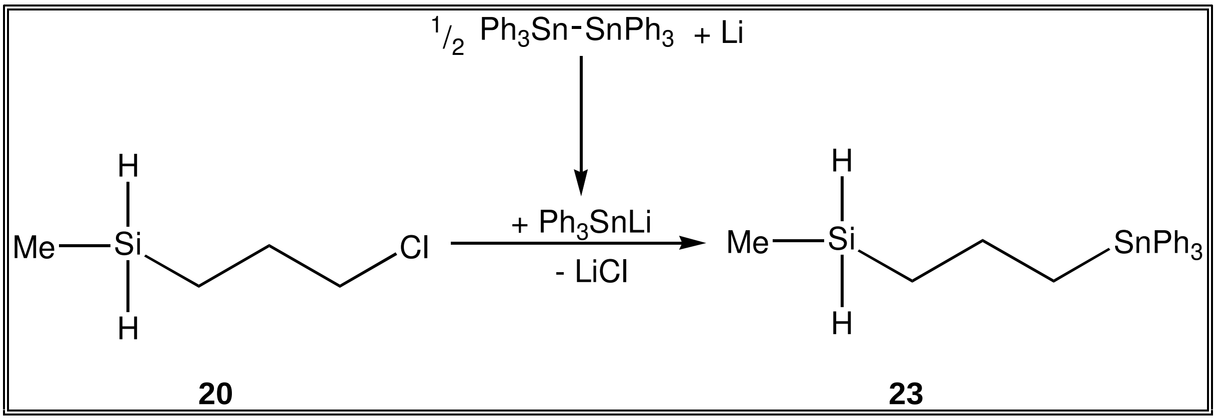
Die Umsetzung von 3-Chlorpropylmethyldichlorsilan **19** mit vier Moläquivalenten Diethylamin liefert in guter Ausbeute (86%) 3-Chlorpropylmethylbis(diethylamino)silan **22** (Gl. 4).



(4)

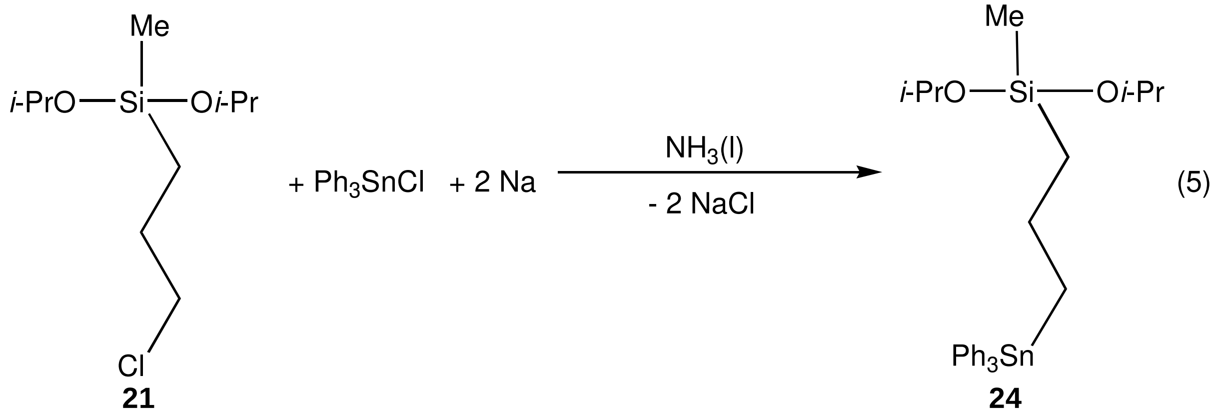
Die Verbindungen **21** und **22** sind nach unserem Wissen bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Dies ist insofern überraschend, da 3-Chlorpropylmethyldichlorsilan **19** auch kommerziell erhältlich ist.
Mit den dargestellten 3-Chlorpropylmethylsilanen **20** - **22** stehen Bausteine zur Synthese von 1-Organosilyl-3-organostannylpropanderivaten zur Verfügung.

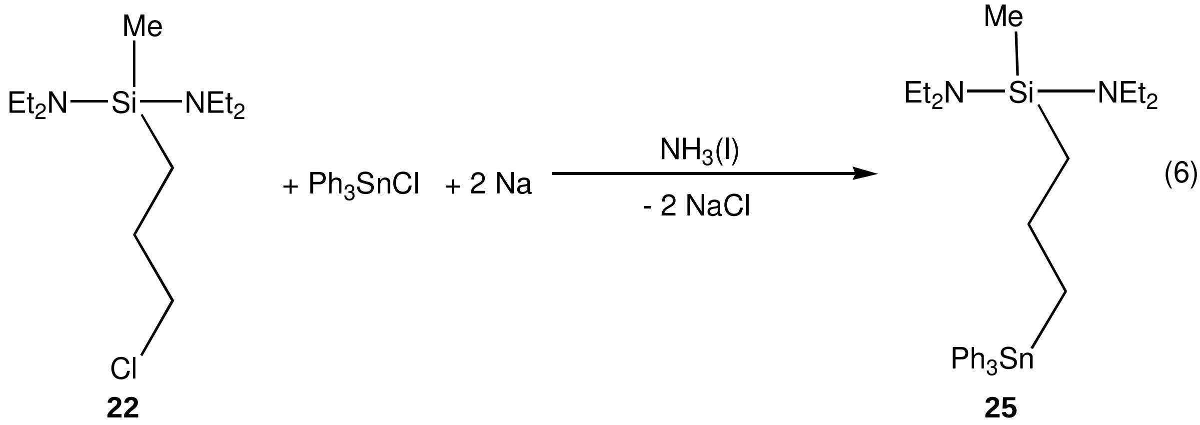
In den folgenden Syntheseschritten werden die Chloratome an den 3-Chlorpropylgruppen von **20** - **22** gegen Triphenylstannylgruppen ausgetauscht.
Die Umsetzung von Ph_3SnLi in THF mit 3-Chlorpropylmethylsilan **20** liefert 1-(Methylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **23** als farbloses Öl (Schema 1)



Schema 1 Synthese von **23**

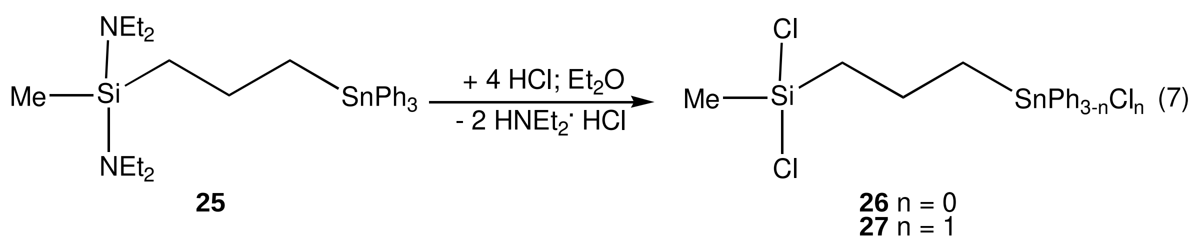
1-(Methyldiisopropoxysilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **24** und das 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **25** lassen sich durch Reaktion von **21** bzw. **22** mit Ph_3SnNa in flüssigem Ammoniak darstellen (Gl. 5, 6).





24 und **25** sind farblose, zähe Öle, die im ^{119}Sn-NMR die für Triphenylstannylpropyleinheiten typischen Signale (δ = -110.1 bzw. -100.7 ppm) zeigen.

Im nächsten Schritt wurde 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **25** mit 4 Moläquivalenten etherischer HCl-Lösung zur Reaktion gebracht (Gl. 7).



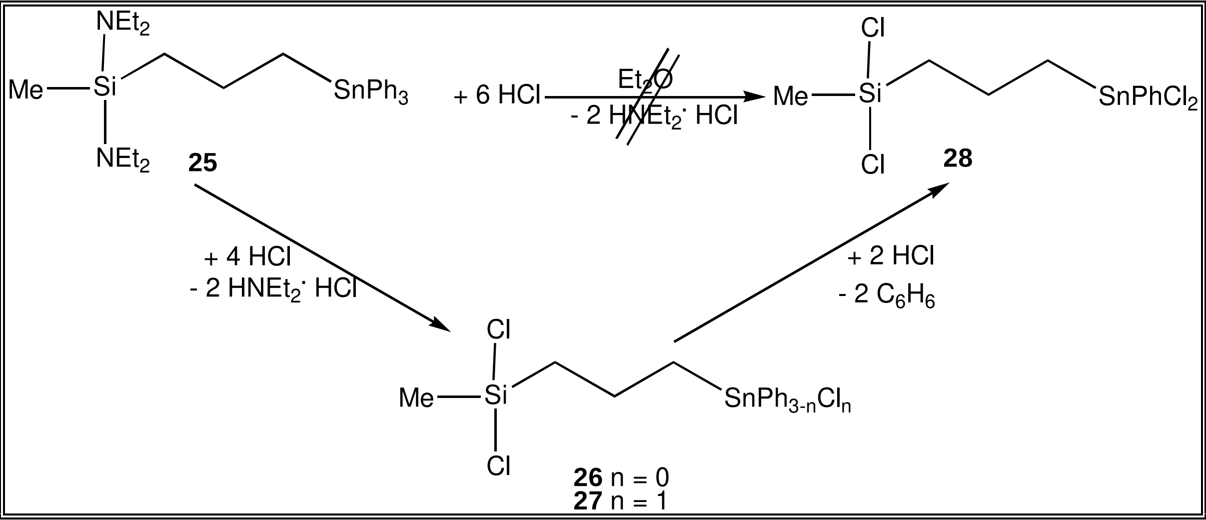
Neben der erwarteten Abspaltung der Aminogruppen vom Silicium und der daraus resultierenden Bildung eines Dichlorsilanderivates, läßt sich eine teilweise Abspaltung (etwa 40 - 50 %) von Phenylgruppen am Sn beobachten.

In Abbildung 4 ist ein für diese Umsetzung typisches ^{119}Sn-NMR-Spektrum abgebildet.

Abb. 4 ^{119}Sn-NMR-Spektrum der Umsetzung von 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **25** mit HCl/Et_2O

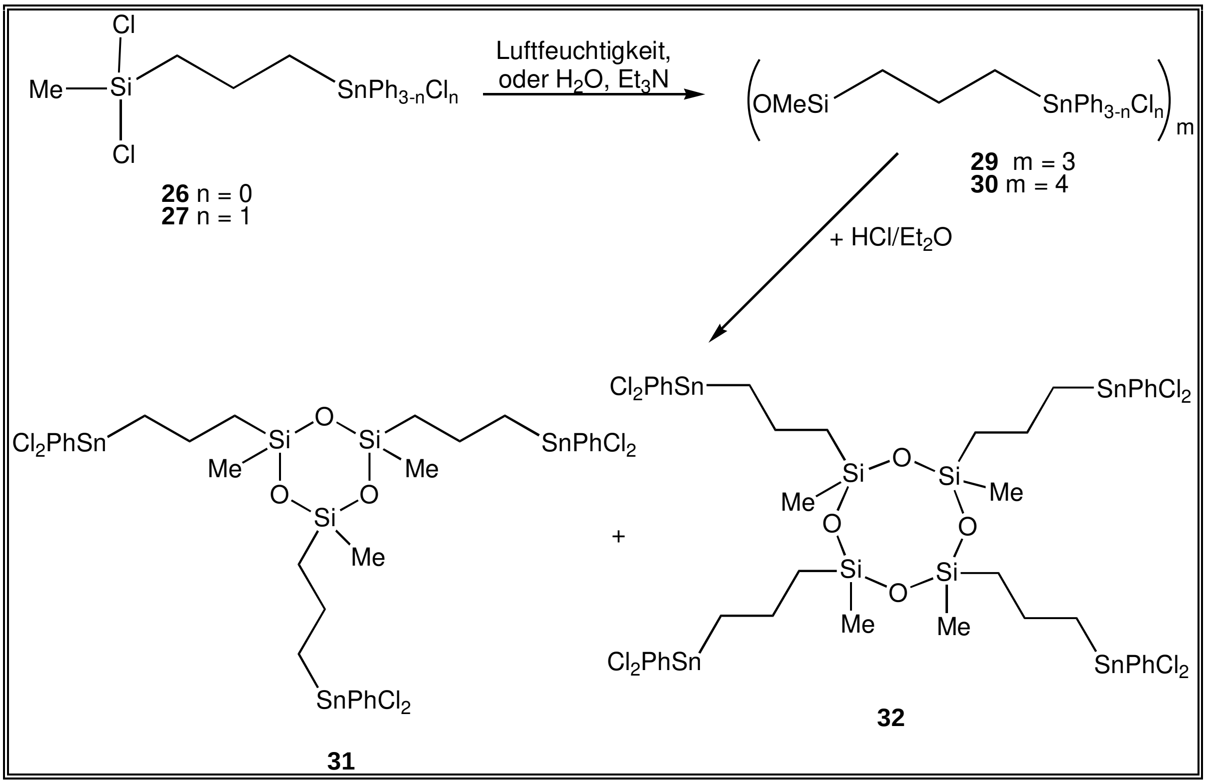
Das Signal bei -104 ppm ist 1-(Dichlormethylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **26** zuzuordnen, die Resonanz bei 9 ppm 1-(Dichlormethylsilyl)-3-(chlordiphenylstannyl)-propan **27**. Eine Trennung des Gemisches aus **26** und **27** gelang nicht.

Setzt man das Gemisch **26**/**27** mit einem Überschuß an etherischer HCl-Lösung um, erhält man 1-(Dichlormethylsilyl)-3-(dichlorphenylstannyl)propan **28** (Schema 2). Durch die Reaktion von 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3-(triphenyl-stannyl)propan **25** mit einen Überschuß etherischer HCl (6 Äquivalente) ist **28** nicht zugänglich. Man erhält hier ein Produktgemisch, welches in den ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Spektren eine Vielzahl von Signalen zeigt, die nicht näher zugeordnet werden konnten.



Schema 2 Synthese von 1-(Dichlormethylsilyl)-3-(dichlorphenylstannyl)propan **28**

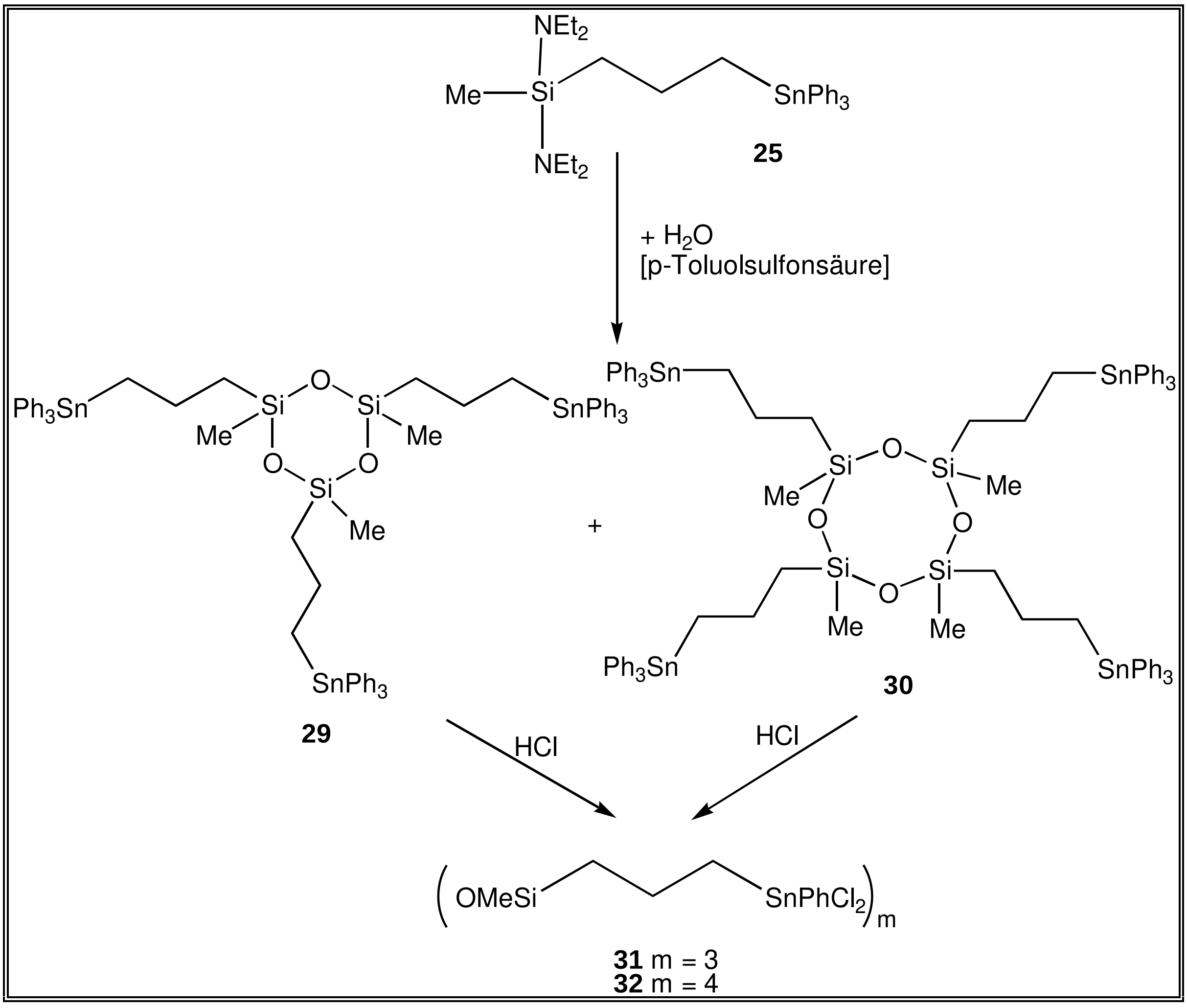
Die Hydrolyse des Gemisches aus **26** und **27** liefert ein Gemisch aus den entsprechenden Cyclotri- und -tetrasiloxanen **29** und **30**. Im ^{119}Sn-NMR-Spektrum des erhaltenen Rohproduktes lassen sich die gleichen Resonanzen wie bei **26**/**27** beobachten (Abb. 4). Setzt man dieses Gemisch mit etherischer HCl-Lösung um, erhält man die Cyclosiloxane **31** und **32** mit 3-(Phenyldichlorstannyl)propyl-Gruppen, die im ^{119}Sn-NMR ein Signal bei 39.8 ppm zeigen (Schema 3).



Schema 3 Synthese der Cyclosiloxane **31** und **32**

Zu den Verbindungen **29** - **32** ist anzumerken, daß die Größe des Cyclosiloxanrings keinen merklichen Einfluß auf die ^{119}Sn-chemische Verschiebung hat.

Ein alternativer Reaktionsweg liegt in der säurekatalysierten (p-Toluolsulfonsäure) Hydrolyse von 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3-(triphenylstannyl)-propan **25**. Aus den Rohproduktspektren (δ(^{119}Sn-NMR) = -105 ppm; δ(^{29}Si-NMR) = -10 ppm, -22 ppm) läßt sich schließen, daß man ein Gemisch aus den entsprechenden Cyclosiloxanen **29** und **30** (Schema 4) erhalten hat.
Mit etherischer HCl-Lösung lassen sich auch hier jeweils zwei Phenylgruppen pro Zinnatom abspalten und man erhält **31** und **32**.



Schema 4 Alternative Synthese der Cyclosiloxane **29** - **32**

Bei beiden vorgestellten Synthesemethoden (Schema 3 und 4) erhält man zunächst Gemische aus Cyclosiloxanen. Die ^{29}Si-NMR-Spektren der erhaltenen Rohprodukte sind bei beiden Darstellungsvarianten ähnlich. In Abbildung 5 ist ein typisches ^{29}Si-NMR-Rohproduktspektrum der p-Toluolsulfonsäure-katalysierten Hydrolyse von **25** zu einem Gemisch aus **29** und **30** dargestellt.

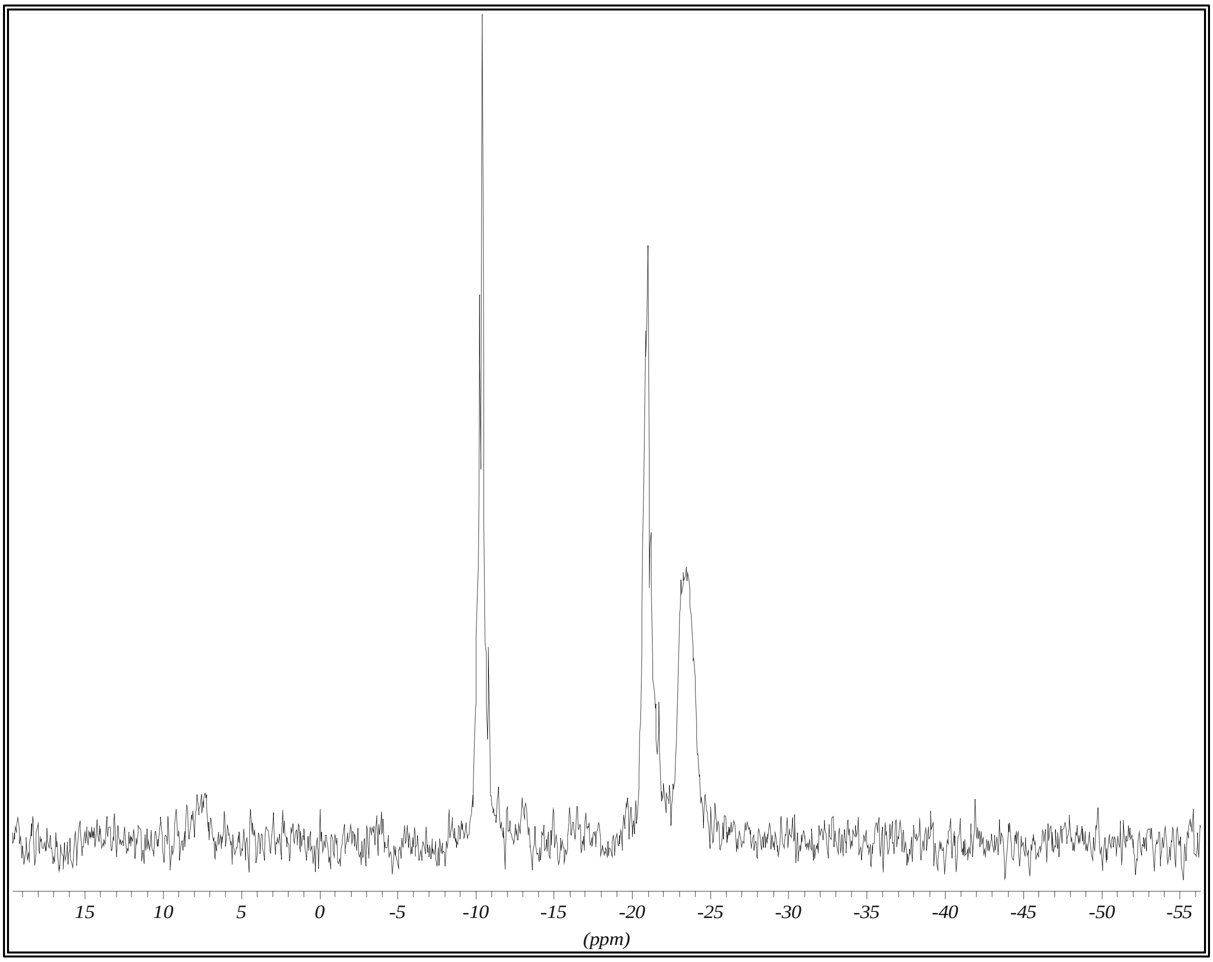


Abb. 5 ^{29}Si-NMR-Spektrum eines Gemisches der Cyclosiloxane **29** und **30**

Man erkennt zwei Signalgruppen - die Resonanz bei -10 ppm ist dem 2,4,6-Tris(3-triphenylstannylpropyl)-2,4,6-trimethylcyclotrisiloxan **29** zuzuordnen, die Signale bei -22 ppm dem 2,4,6,8-Tetrakis(3-triphenylstannylpropyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan **30**. Die Halbwertbreiten dieser Signale liegen bei etwa 50 Hz.

Für solche Cyclotrisiloxansysteme sind bei vorgegebener Konformation des Cyclosiloxangerüstes theoretisch zwei Isomere denkbar - bei einem Isomer befinden sich alle 3-Triphenylstannylpropylgruppen oberhalb der gedachten Cyclosiloxanringebene. Für das Cyclotetrasiloxan ergeben sich theoretisch vier Isomere.

In Abbildung 6 sind die möglichen Isomere schematisch dargestellt.

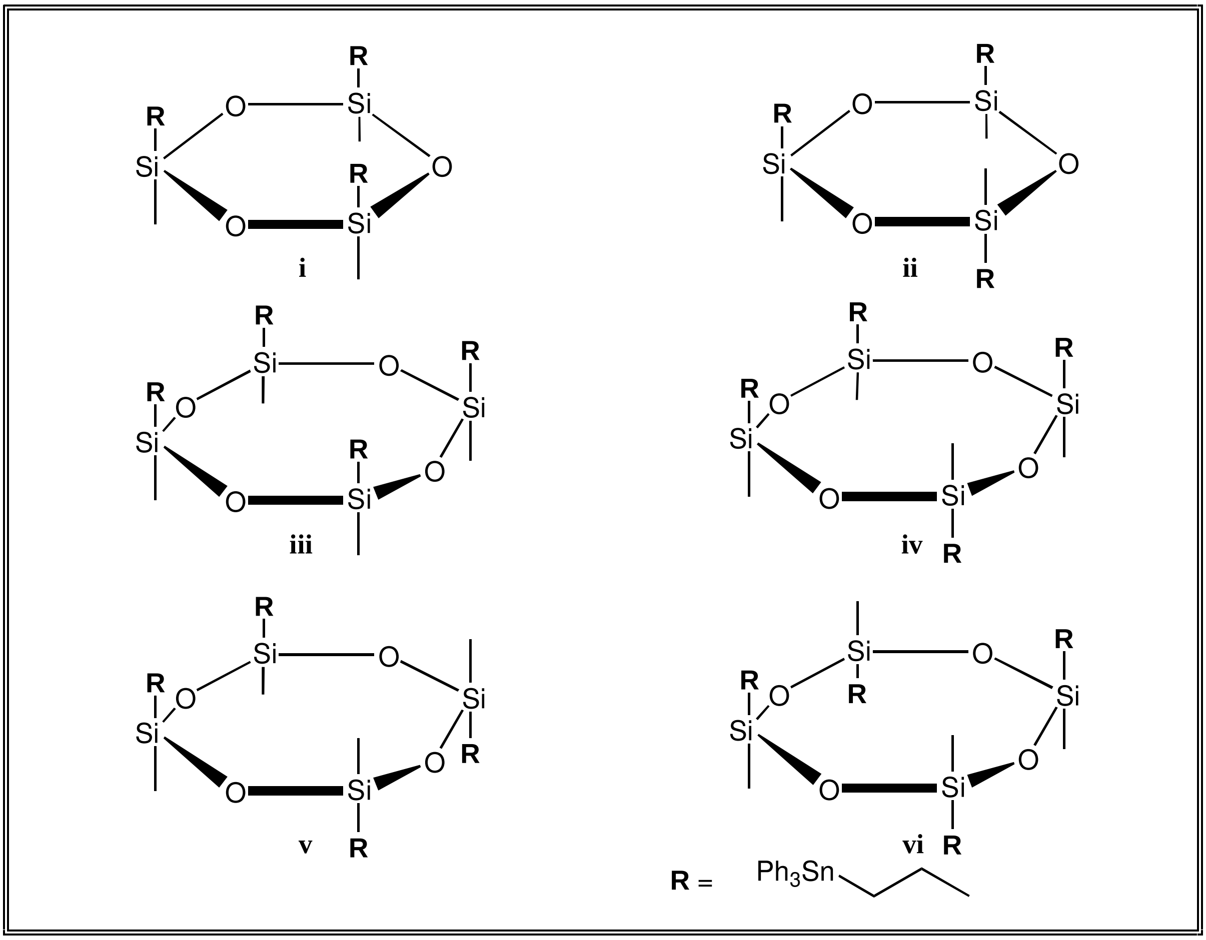


Abb. 6 Mögliche Isomere für die Cyclosiloxane **29** und **30**

Betrachtet man das ^{29}Si-NMR-Rohproduktspektrum (Abb. 5), so lassen sich für das Cyclotrisiloxan keine Aussagen über das Vorhandensein von Isomeren treffen. Das zugehörige Signal bei -10 ppm hat eine Halbwertbreite von etwa 50 Hz und die Resonanzen für die zwei möglichen Isomere könnten hier möglicherweise dicht beieinander liegen. Für das Cyclotetrasiloxan findet man im Rohproduktspektrum zwei Signale bei -22 und -24 ppm, die auf das Vorhandensein von mindestens zwei der vier denkbaren Isomere schließen läßt. Es ist allerdings anzunehmen, daß die Isomere, bei denen die sperrigen 3-(Triphenylstannyl)propylketten einen möglichst großen Abstand voneinander besitzen, bevorzugt sind. Für das Cyclotrisiloxan ist dies bei Isomer **ii** der Fall. Beim Cyclotetrasiloxan haben die 3-(Triphenylstannyl)propylgruppen bei den Isomeren **v** und **vi** den größten Abstand voneinander. Eine genaue Zuordnung erscheint wegen der Signalbreite schwierig.

Aus dem entstandenen Cyclosiloxangemisch lassen sich mittels *Size-Exclusion-Chromatographie* (*SEC*) in geringen Mengen 2,4,6-Tris(3-triphenylstannylpropyl)-2,4,6-trimethylcyclotrisiloxan **29** (^{29}Si-NMR δ = -10 ppm) und 2,4,6,8-Tetrakis(3-triphenylstannylpropyl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan **30** (^{29}Si-NMR δ = -22 ppm) als farblose Öle abtrennen. Die ^{29}Si-NMR-Spektren der isolierten Verbindungen sind in Abb. 7 dargestellt.

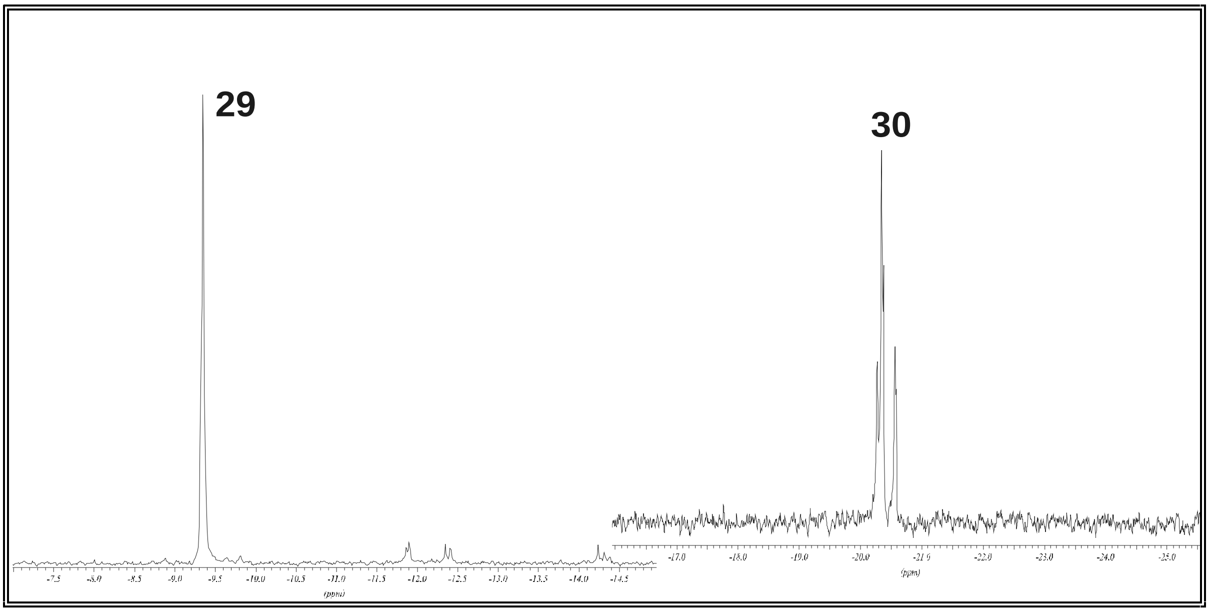


Abb. 7 ^{29}Si-NMR-Spektren des Cyclotrisiloxans **29** und des Cyclotetrasiloxans **30**

Auch hier lassen sich aufgrund der Signalbreiten keine genauen Aussagen über das Vorhandensein möglicher Isomere treffen.

3.3 Komplexierungsverhalten von 31/32 gegenüber Chlorid

Von den Cyclosiloxanen **31** bzw. **32** konnten nur sehr geringe Mengen mittels *SEC* in reiner Form isoliert werden, deswegen wurden die Untersuchungen zum Komplexierungsverhalten mit einem Gemisch aus beiden Stoffen durchgeführt. Die Zugabe von Chloridionen zu einer Lösung von **31** und **32** in Dichlormethan bewirkt eine Hochfeldverschiebung der ^{119}Sn-NMR-Signale. In Abbildung 8 ist die chemische Verschiebung gegen die Moläquivalente an zugesetztem Chlorid pro Sn-Gruppe aufgetragen.

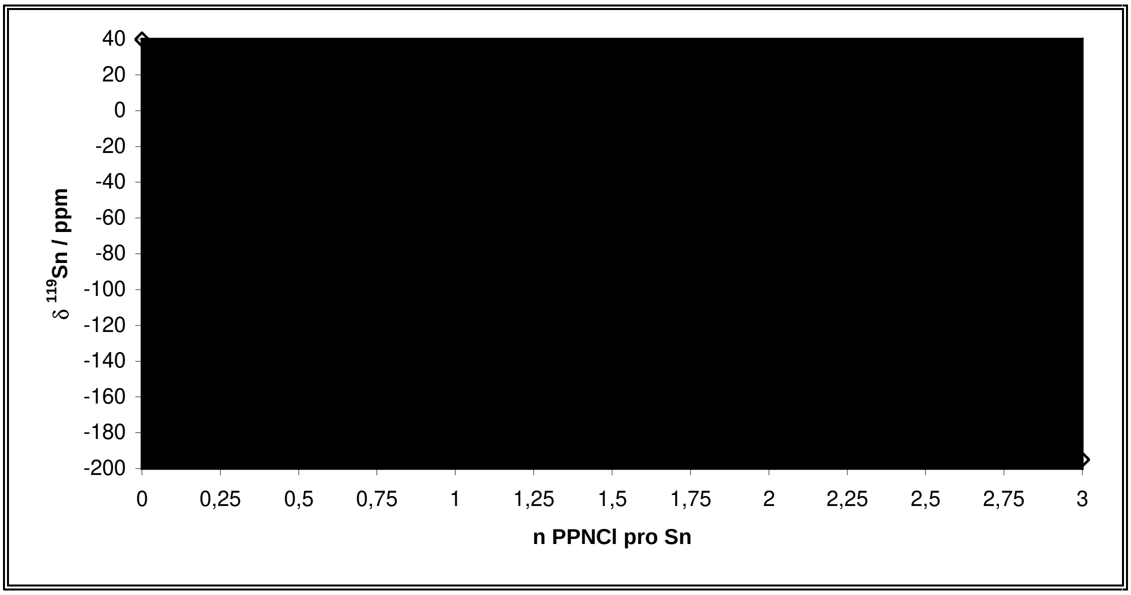
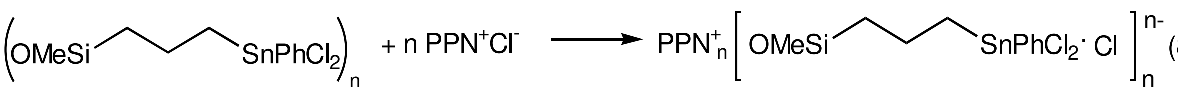


Abb. 8 Komplexierungsverhalten von **31**/**32** gegenüber Chlorid

Nach Zugabe eines Moläquivalents an Chloridionen pro Stannylgruppe erreicht die chemische Verschiebung den Sättigungswert von -194 ppm. Dies ist ein Hinweis dafür, daß pro Dichlorphenylstannylpropylgruppe ein Chloridion komplexiert wird. Die einzelnen Lewis-aciden Zentren von **31**/**32** zeigen also monodentates Verhalten.



(8)

31 n = 3
32 n = 4

PPN = $[Ph_3P{=}N{=}PPh_3]^+$

3.4 Versuche zur Ringöffnenden Polymerisation von 29/30

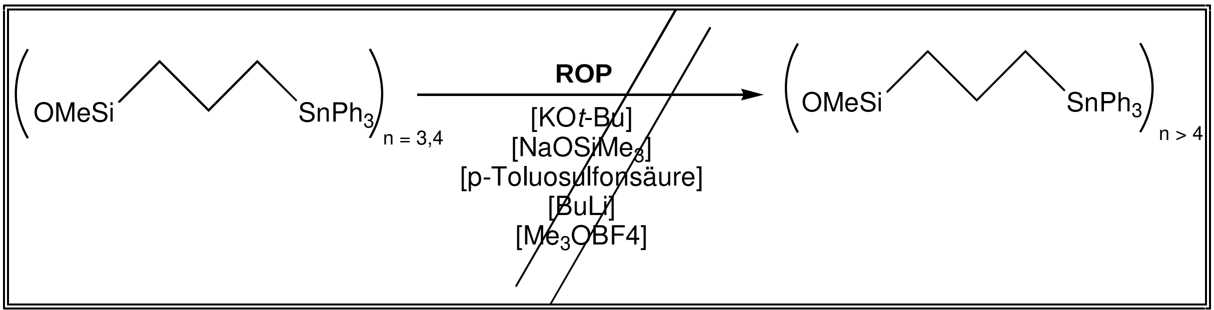
Die Ringöffnung von cyclischen Siloxanen zu Polysiloxanen kann kationisch oder anionisch katalysiert bzw. durch γ-Strahlung initiiert werden.[120-130]

Bei der kationischen Ringöffnung können saure Verbindungen wie Schwefelsäure, Trifluormethansulfonsäure oder aber Metallkationen oder aktivierte Silikate als Katalysator eingesetzt werden.[120-126]

Der Einsatz von Alkalimetallhydroxiden als Initiatoren für die anionische Polymerisation cyclischer Polydimethylsiloxane wurde bereits 1949 von HYDE[128] patentiert und unabhängig etwa zur gleichen Zeit von WARRICK[129] beschrieben. Weitere bekannte Ringöffnungskatalysatoren sind tert-Butyllithium[130], Alkalimetallalkoholate und Mercaptide.[127]

Cyclische Polydimethylsiloxane lassen sich durch Bestrahlung mit γ-Strahlung polymerisieren.[125]

Versuche, ein Gemisch aus **29** und **30** anionisch mit Kalium-*tert*-butylat oder Natriumtrimethylsilanolat, bzw. kationisch mit p-Toluolsulfonsäure, BuLi oder Trimethyloxoniumtetrafluoroborat einer Ringöffnenden Polymerisation (ROP) zu unterziehen, verliefen nicht erfolgreich. Die Edukte lagen unverändert vor.



Schema 5 Versuche zur ROP

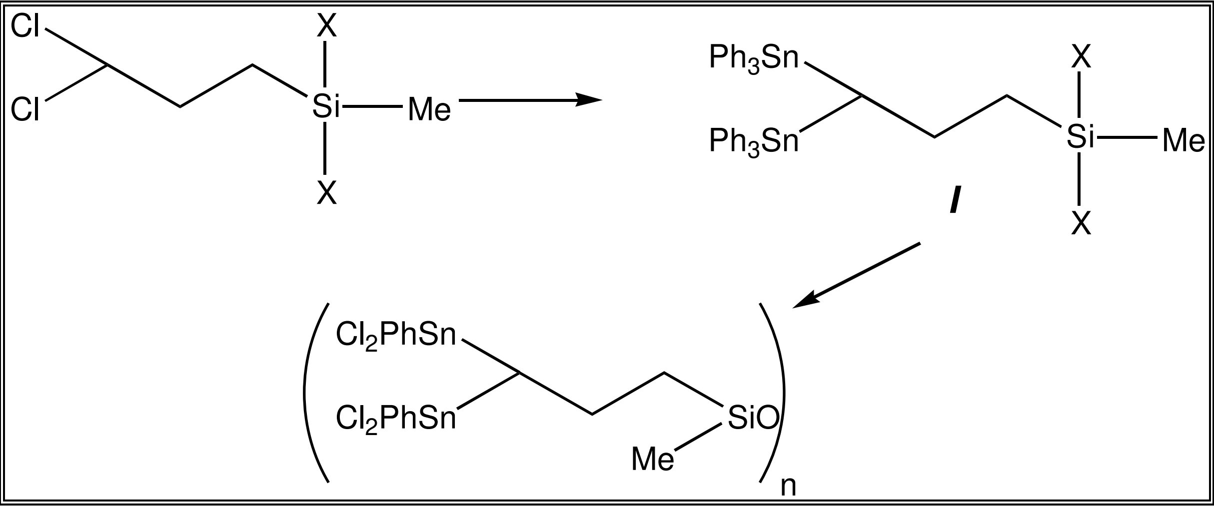
Zur Überprüfung der Reaktionsbedingungen für die ROP wurden ein Gemisch aus 2,4,6-Tris(3-chlorpropyl)-2,4,6-trimethylcyclotrisiloxan und 2,4,6,8-Tetrakis(3-chlorpropyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan unter vergleichbaren Bedingungen umgesetzt. Hier finden sich in den ^{29}Si-NMR-Rohproduktspektren nur Signale im Bereich von etwa -21 ppm, die auf eine Ringöffnung hinweisen.

4 1-Organosilyl-3,3-bis(triphenylstannyl)propanderivate zur Synthese oligomerer multidentater Lewis-Säuren

4.1 Einleitung

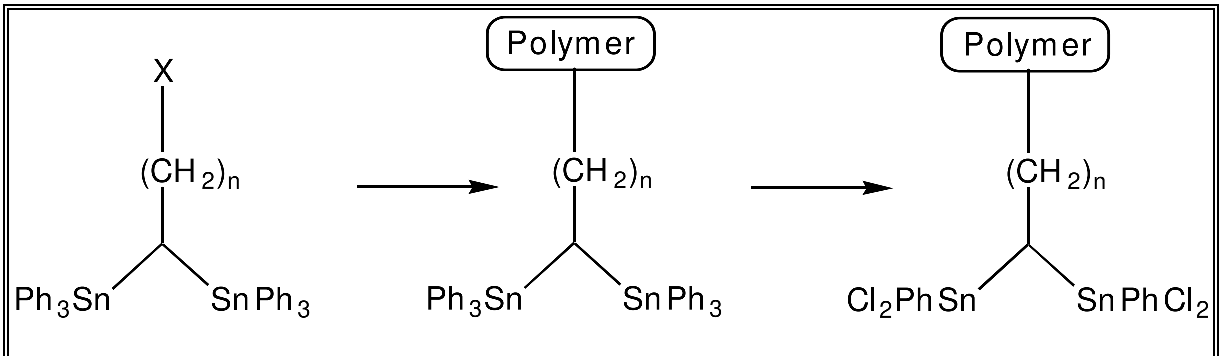
Im vorangegangen Kapitel wurde die Synthese oligomerer Verbindungen, die 3-(Dichlorphenylstannyl)propyl-Gruppen als Lewis-acide Zentren besitzen, beschrieben. Die Verknüpfungseinheit vom Typ ***H*** (1-Organosilyl-3-(triphenylstannyl)-propanderivate) (Kap. 3, Abb. 3) kann als monodentate Lewis-Säure betrachtet werden.
Multidentate bzw. bidentate Verbindungen bilden im allgemeinen stabilere Komplexe als vergleichbare monodentate Wirtmoleküle. Untersuchungen zum Komplexierungs-verhalten multidentater Sn(IV)-Verbindungen gegenüber Anionen wurden von CHANIOTAKIS[74-76] durchgeführt. Als ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist festzuhalten, daß bidentate Organozinnderivate mit kurzen Verbrückungen zwischen den Zinnzentren hohe Selektivität gegenüber Dihydrogenphosphatanionen zeigen. Jedoch besteht in *Ionensensitiven Elektroden*, die mit diesen Verbindungen bestückt sind, das Problem der Auswaschung der Zinnverbindung. Damit ist ein Aktivitätsverlust der Elektroden verbunden. Um den Aktivitätsverlust durch Auswaschung möglichst gering zu halten, ist es daher von Interesse, oligomere bzw. polymere Verbindungen darzustellen, die aus entsprechenden bidentaten Organozinnbausteinen, z.B. aus 1-Organosilyl-3,3-bis(dichlorophenylstannyl)propan-derivaten, aufgebaut sind.

Eine Möglichkeit stellen Verbindungen des Typs ***I*** (Kap. 3, Abb. 3) dar, die 3,3-Bis(dichlorphenylstannyl)propylgruppe als bidentate Sn-haltige Lewis-acide Zentren besitzen (Schema 1).



Schema 1 Synthese der Zielverbindungen ausgehend von Verbindungen des Typs ***I***

Ein alternativer Syntheseweg geht von funktionalisierbaren ω,ω-Bis(triphenylstannyl)alkanen ***K*** - ***M*** aus, die in weiteren Syntheseschritten an einen polymerisierbaren Baustein gebunden werden können (Schema 2).



K ***L*** ***M***

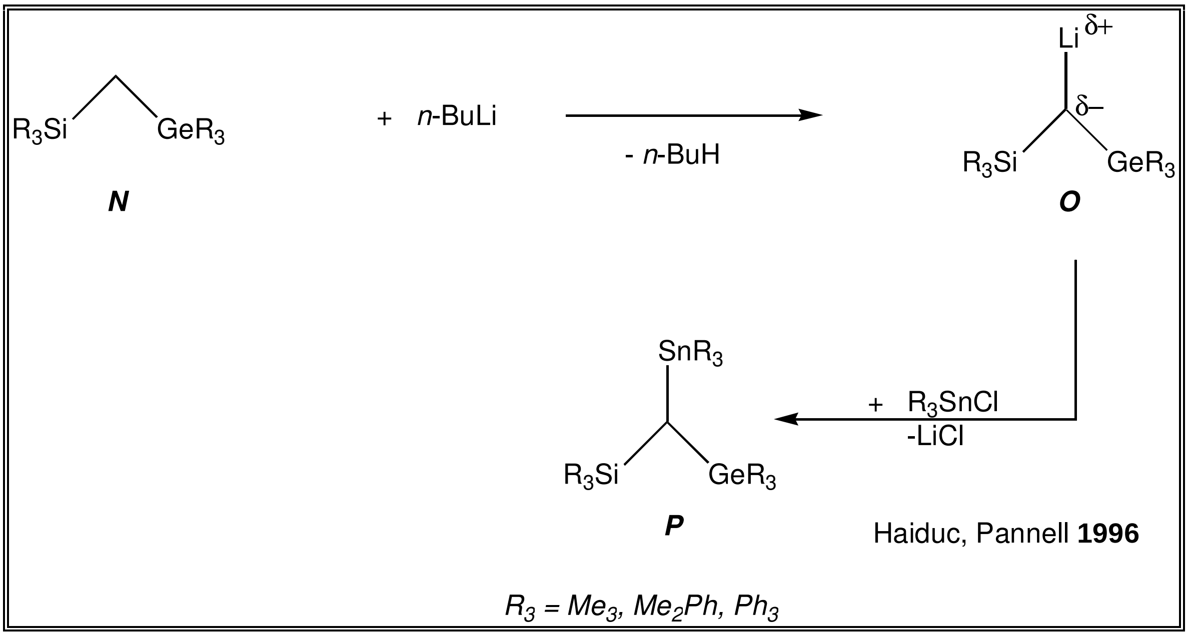
Schema 2 Mögliche Synthese der Zielverbindung ausgehend von funktionalisierbaren ω,ω–Bis(triphenylstannyl)alkanen

4.2 Synthese von oligomeren 1-Organosilyl-3,3-bis(triphenylstannyl)-propanderivaten

Im folgenden Abschnitt wird die Synthese von oligomeren 3,3-Bis(triphenylstannyl)propylsilanen beschrieben. Zunächst galt es dabei die Frage zu klären, auf welche Weise die entsprechenden monomeren Si-Sn_2-Verknüpfungseinheiten darzustellen sind.

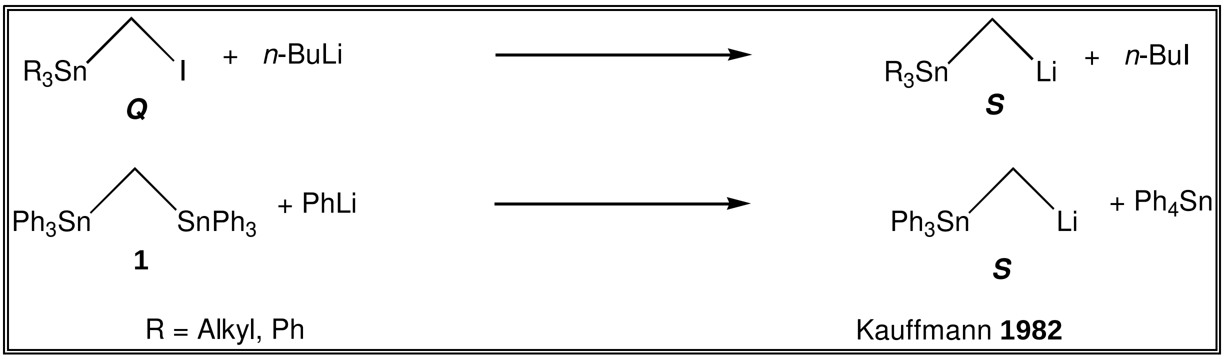
4.2.1 Versuche zur Darstellung von Bis(triphenylstannyl)methyllithium

Bis(triphenylstannyl)methyllithium wäre ein Precursor, der vielfältige Möglichkeiten zu weiteren Umsetzungen bietet. 1996 wurde von HAIDUC und PANNELL die Synthese von Methanderivaten ***P***, die als Substituenten drei Triorganylelementverbindungen der 14. Gruppe tragen, beschrieben.[131] Als Zwischenstufen dienten substituierte Methyl-Lithium-Verbindungen ***O***, die aus den entsprechenden Methanderivaten ***N*** und n-Butyllithium erhalten wurden (Schema 3).



Schema 3 Synthese von Gruppe-14-substituierten Methanderivaten

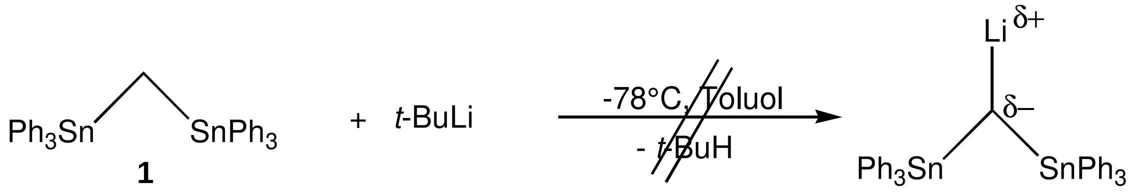
Für uns stellte sich nun die Frage, ob Bis(triphenylstannyl)methyllithium ebenfalls auf diesem Weg zugänglich ist. KAUFFMANN beschrieb bereits 1982 die Synthese von Triorganylstannylmethyllithiumderivaten ***S*** (Schema 4).[149]



Schema 4 Synthese von Stannylmethyllithiumverbindungen[149]

Die Reaktion von Bis(triphenylstannyl)methan **1** mit PhLi führt nach KAUFFMANN zur Bildung von Triphenylstannylmethyllithium und Tetraphenylstannan (Schema 4).

Um Bis(triphenylstannyl)methyllithium darzustellen, wurde Bis(triphenylstannyl)methan **1** mit *tert.*-Butyllithium zur Reaktion gebracht (Gl. 1).

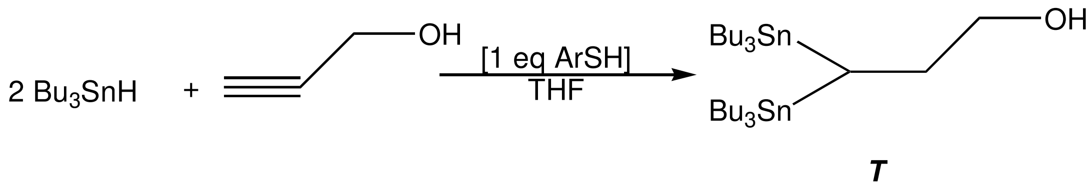


(1)

In den NMR-Spektren der Reaktionslösung finden sich nur Signale für **1**. Die Bildung von *tert.*-Butyltriphenylstannan, die nach KAUFFMANN zu erwarten gewesen wäre, läßt sich nicht beobachten. Es ist auf diesem Wege nicht gelungen, Bis(triphenylstannyl)methan **1** zu lithiieren.

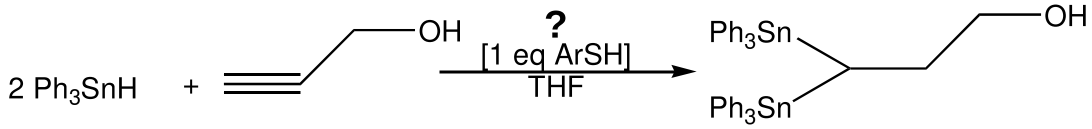
4.2.2 Versuche zur doppelten Hydrostannylierung von Propargylalkohol mit Ph_3SnH

1995 beschrieben RATIER et al. die Synthese von 3,3-Bis(tributylstannyl)propanol ***T*** durch thiophenolkatalysierte zweifache Hydrostannylierung von Propargylalkohol mit Tributylstannan (Gl. 2).[132,133]



(2)

Diese Reaktion sollte daher auch für die doppelte Hydrostannylierung von Triphenylstannan an eine C-C-Dreifachbindung genutzt werden (Gl. 3). Mit 3,3-Bis(triphenylstannyl)propanol würde dann ein interessanter Baustein für weitere Umsetzungen zur Verfügung stehen.

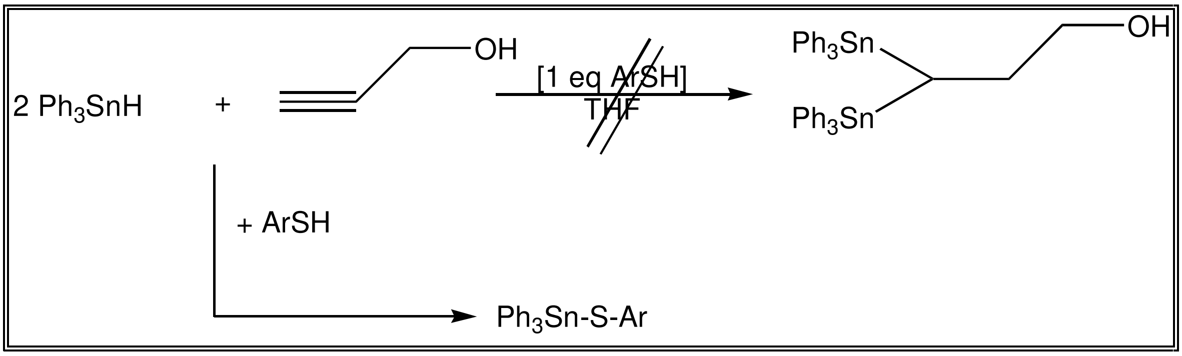


(3)

Setzt man zwei Moläquivalente Triphenylstannan mit Propargylalkohol unter den von RATIER[108,109] beschriebenen Bedingungen bei Raumtemperatur um, so finden sich nach Abtrennen des Lösungsmittel und Katalysators p-Methoxythiophenol im ^{119}Sn-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes eine Vielzahl von Signalen bei -66; -131; -137; -139 und -144 ppm im Verhältnis von etwa 1 : 0.1 : 0.5 : 0.5 : 0.1. Die Signale bei -131 und -144 ppm lassen sich eindeutig Tetraphenylstannan und Hexaphenyldistannan zuordnen. Die Hauptresonanz bei -66 ppm liegt im Bereich der ^{119}Sn-chemischen Verschiebung von Ph_3SnSPh (-65.2 ppm)[134] und läßt sich somit Ph_3SnSAr (Ar = p-Methoxythiophenolat) zuordnen. Die übrigen Signale bei -137 und -139 ppm lassen sich nicht zuordnen.

Die Variation der Reaktionsbedingungen (Reaktionszeit, Temperatur) sowie der Zusatz eines Radikalinitiators (AIBN) zeigte keine Wirkung. Man erhält ähnliche Kernresonanzspektren.

Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß ein Großteil des Ph_3SnH mit dem eingesetzten Katalysator p-Methoxythiophenol unter Bildung einer Zinn-Schwefel-Bindung zu Ph_3SnSAr (Ar = p-Methoxythiophenolat) reagiert hat (Schema 5). Um diese Aussage zu überprüfen, wurde Triphenylstannan mit p-Methoxythiophenol in Abwesenheit von Propargylalkohol unter gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Auch hier erhält man vergleichbare Kernresonanzspektren, die auf die Bildung von Ph_3SnSAr hinweisen.

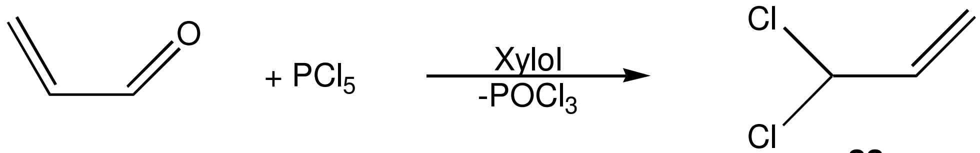


Schema 5 Mögliche Reaktion von Ph_3SnH mit ArSH

Dies legt die Vermutung nahe, daß p-Methoxythiophenol mit Triphenylstannan unter Bildung einer Zinn-Schwefelbindung reagiert und die geplante Umsetzung nicht stattgefunden hat (Schema 5).

4.2.3 Darstellung und Reaktionen von 3,3-Bis(triphenylstannyl)propen 34

3,3-Dichlorpropen **33** ist ein im Hinblick auf die vielfältigen Synthesemöglichkeiten ein sehr interessanter Precursor und läßt sich in moderaten Ausbeuten (20 - 30%) aus Acrolein (2-Propenal) und PCl_5 (Gl. 4) darstellen.[135]



33

(4)

3,3-Dichlorpropen bietet zwei Angriffsmöglichkeiten: Zum einen sind S_N-Reaktionen an der CCl_2-Funktion, beispielsweise mit Ph_3SnNa, möglich. Zum anderen sollten sich Additionsreaktionen, beispielsweise Hydrosilylierungen, an der C-C-Doppelbindung durchführen lassen (Abb. 1).

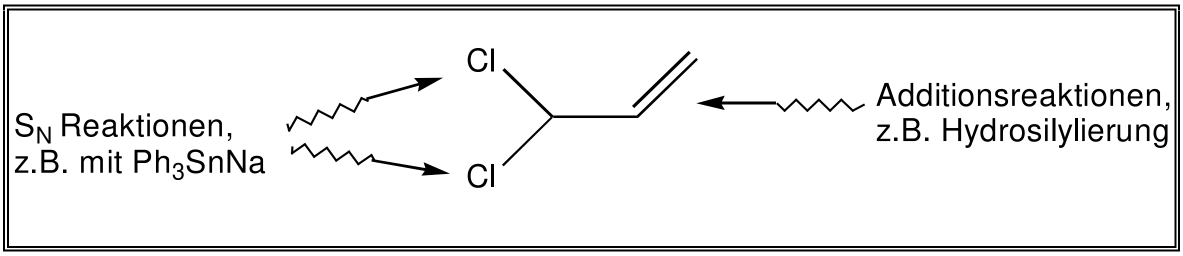
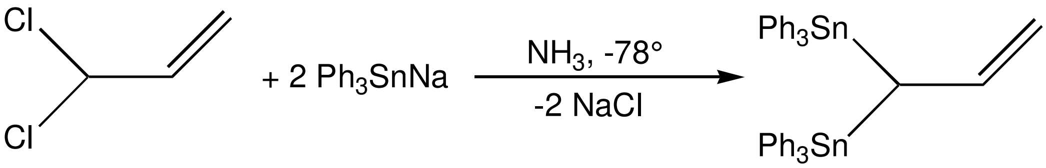


Abb. 1 Synthesemöglichkeiten von 3,3-Dichlorpropen

3,3-Bis(triphenylstannyl)propen **34** läßt sich durch Umsetzung von 3,3-Dichlorpropen **33** mit Triphenylstannylnatrium in flüssigem Ammoniak in einer Ausbeute von etwa 30 % erhalten (Gl. 5). Als Nebenprodukt fällt in fast gleicher Ausbeute Triphenylallylstannan (^{119}Sn-NMR: -122.3 ppm) an. Die Trennung gelingt durch fraktionierende Kristallisation aus n-Hexan.

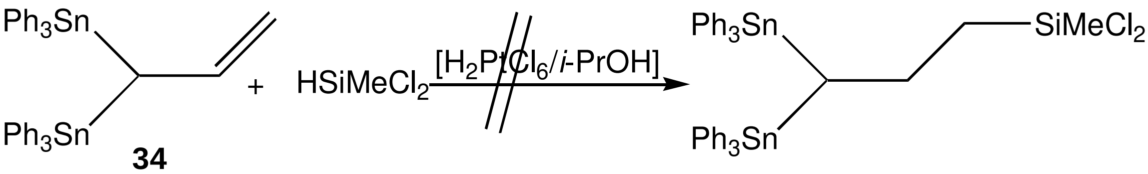


33 **34**

(5)

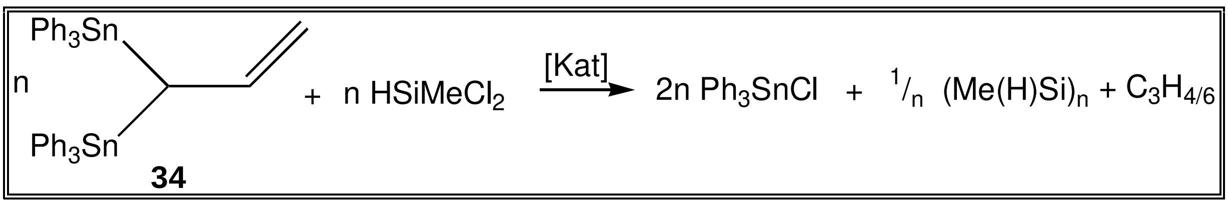
3,3-Bis(triphenylstannyl)propen **34** ist ein farbloser Feststoff mit Fp 112 - 115 °C. Im ^{119}Sn-NMR-Spektrum zeigt sich ein Signal bei -86,1 ppm ($^{2}J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ = 409 Hz).

Im folgenden werden Versuche zur Hydrosilylierung von **34** beschrieben. Zunächst wurde das Katalysatorsystem Hexachloroplatinsäure/Isopropanol[136] betrachtet (Gl. 6).

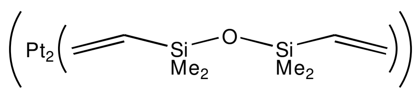


(6)

Die gewünschte Reaktion findet nicht statt. Im ^{119}Sn-NMR-Spektrum findet sich nur ein Signal bei -47.9 ppm, welches eindeutig Triphenylchlorstannan zuzuordnen ist. Das ^{29}Si-NMR-Spektrum enthält eine Vielzahl von Peaks im Bereich von -55 bis -66 ppm. Diese sind wahrscheinlich auf das Entstehen von cyclischen Methyl-H-Silanen zurückzuführen. Eine Erklärung für diese Beobachtungen könnte darin liegen, daß in 3,3-Bis(triphenylstannyl)propen **34** eine Zinn-Allyl-Funktion enthalten ist. Die Allylgruppe ist eine sehr gute Abgangsgruppe. Vermutlich hat hier eine Spaltung dieser Bindung stattgefunden. Dabei würde neben Triphenylchlorstannan auch Propen oder Propin entstehen. Schema 6 zeigt die mögliche Reaktion.



Schema 6 Mögliche Reaktion von 3,3-Bis(triphenylstannyl)propen **34** mit $HSiMeCl_2$

Die Verwendung des Karstedt-Katalysators 

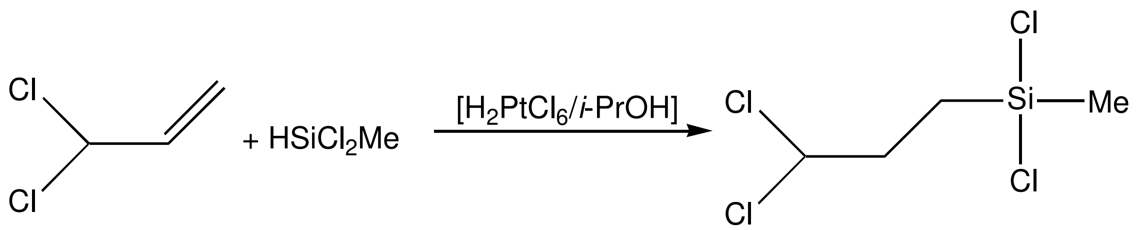
lieferte ebenfalls keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

4.3 Darstellung von 3,3-Dichlorpropylsilanen

Versuche, beim Aufbau der Zielverbindungen zunächst die Stannylgruppen einzuführen, um anschließend durch Hydrosilylierungsreaktion mit der Methyldichlorsilyl-Gruppe eine oligomerisierbare Funktion im Molekül einzubauen, verliefen nicht erfolgreich.

Im folgenden wird daher der umgekehrte Syntheseweg beschrieben, der zunächst von 3,3-Dichlorpropylmethylsilanen ausgeht, die dann zu 1-Organosilyl-3,3-bis-(triphenylstannyl)propanen umgesetzt werden sollen.

Unter H_2PtCl_6/*i*-PrOH-Katalyse läßt sich 3,3-Dichlorpropen mit Methyldichlorsilan hydrosilylieren (Gl 7).



(7)

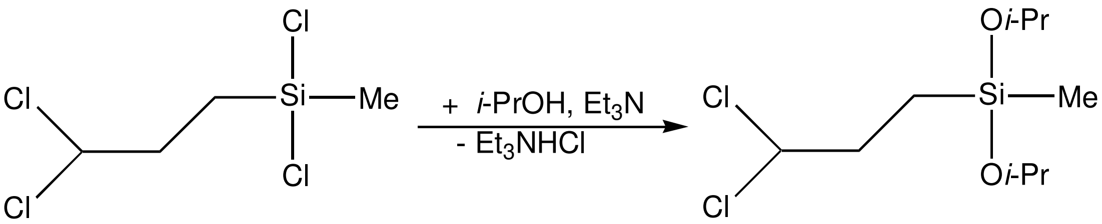
33 **35**

Auf diese Weise erhält man 3,3-Dichlorpropylmethyldichlorsilan **35** in 62 % Ausbeute.

Der nächste Syntheseschritt besteht in der Einführung von Triphenylstannylgruppen durch Reaktion mit Triphenylstannylnatrium oder -lithium.

Hierzu muß jedoch die $SiCl_2$-Funktion in **35** geschützt werden. Es sind in der Siliciumchemie unterschiedliche Schutzgruppen bekannt.

Eine Möglichkeit liegt in der Einführung von Isopropoxygruppen (Gl. 8).

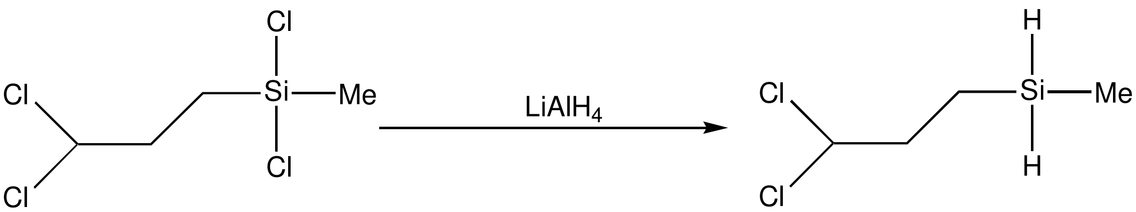


35 36

(8)

3,3-Dichlorpropylmethyldiisopropoxysilan **36** läßt sich in 83 % Ausbeute erhalten.

Eine weitere Alternative besteht darin, die Si-Cl-Funktionen von **35** zu hydrieren (Gl. 9).

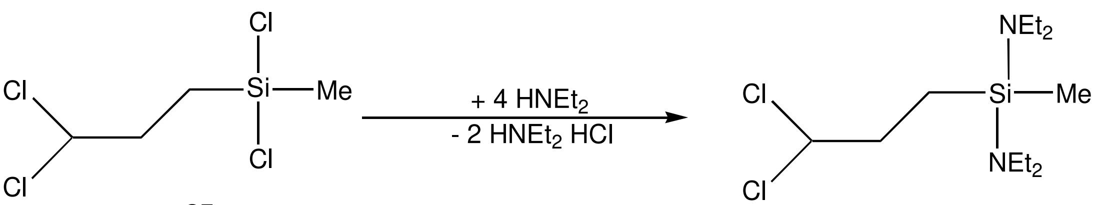


35 37

(9)

Die Reaktion gemäß Gl. 9 ergibt 3,3-Dichlorpropylmethylsilan **37** in guter Ausbeute.

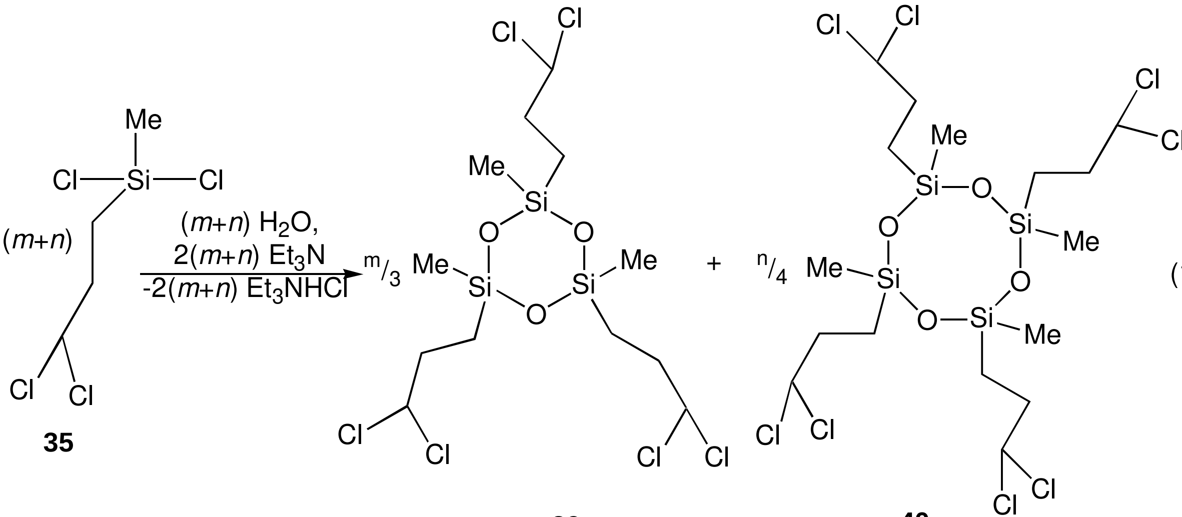
ROEWER et al. beschrieben die Verwendung von Dialkylaminogruppen als Schutzgruppen für Si-Cl-Funktionen.[137,138] Das Organodichlorsilan **35** läßt sich durch Reaktion mit Diethylamin in 3,3-Dichlorpropylmethylbis(diethylamino)silan **38** überführen (Gl. 10).



35 38

(10)

Eine weitere Alternative, die Si-Cl-Funktionen umzuwandeln, liegt darin, **35** zu hydrolysieren und somit direkt oligomere Bausteine aufzubauen (Gl. 11). Man erhält ein Gemisch aus dem entsprechenden Cyclotri- **39** bzw. Cyclotetrasiloxan **40**, welches sich mittels Kugelrohrdestillation auftrennen läßt.



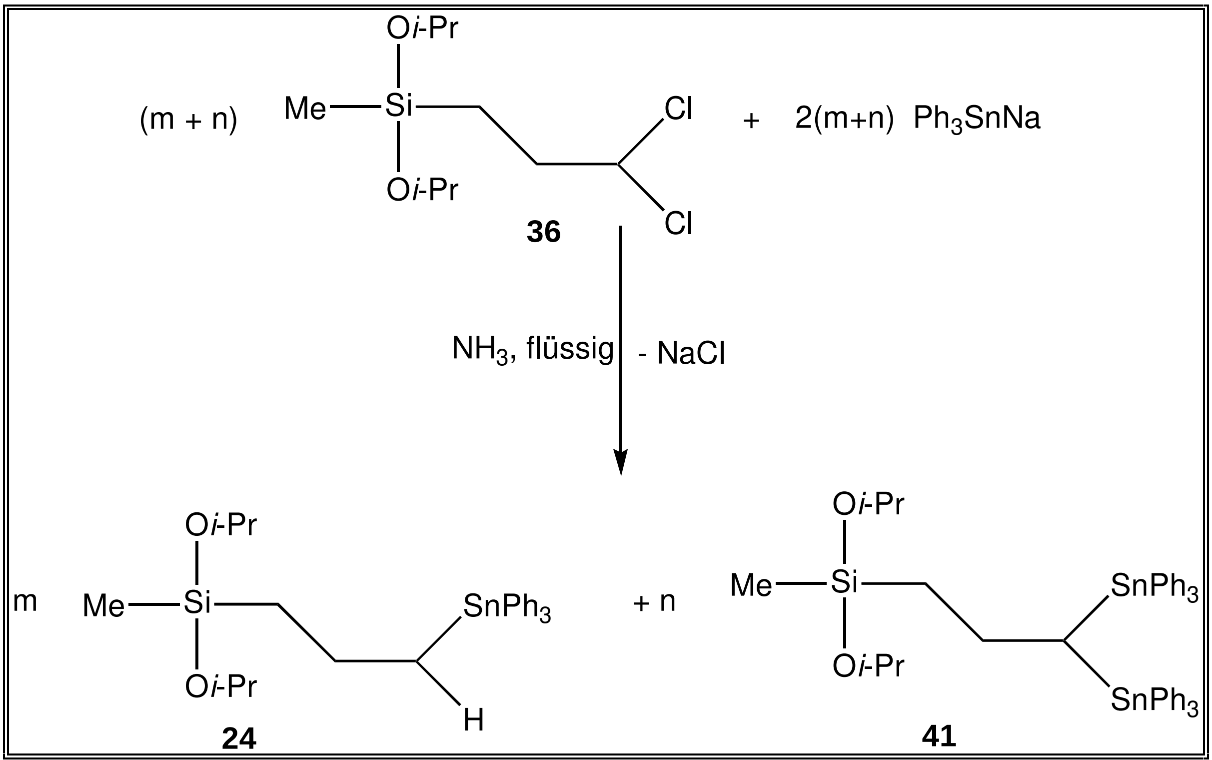
35 **39** **40** (11)

Das ^{29}Si-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt zwei Signalgruppen bei etwa -10 und -20 ppm. Hier lassen sich ähnliche Beobachtungen wie bei den Cyclosiloxanderivaten **29** und **30** (Kap. 3.2) machen. Es sind ebenfalls zwei Isomere für das Cyclotrisiloxan und vier Isomere für das Cyclotetrasiloxan denkbar. Allerdings ist auch hier eine genaue Aussage über das Vorhandensein möglicher Isomere aufgrund der Signalbreite nur sehr schwer möglich.

Für 2,4,6-Tris(3,3-dichlorpropyl)-2,4,6-trimethylcyclotrisiloxan **39** findet sich im ^{29}Si-NMR-Spektrum ein Signal bei -9.7 ppm und für das 2,4,6,8-Tetrakis(3,3-dichlorpropyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan **40** bei -20 ppm. Die Signale liegen dabei in einem Verschiebungsbereich, wie er auch für einfache permethylierte Cyclosiloxane bekannt ist.[139] Zusätzlich konnte die Ringgröße der Verbindungen durch Molekulargewichtsbestimmung bestätigt werden.

4.4 Darstellung von 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propanen

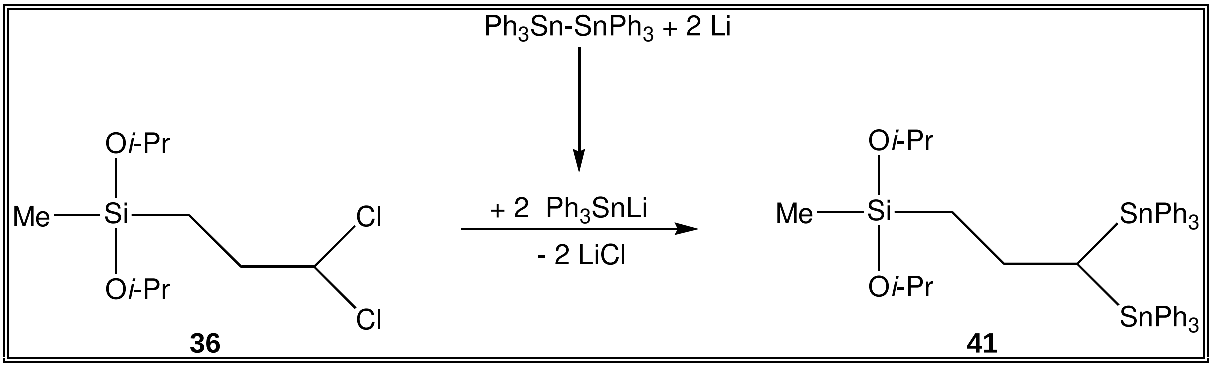
Eine Standardmethode zur Knüpfung von Sn-C-Bindungen ist die Umsetzung von Alkalimetallstanniden mit Chloralkanen. Natriumstannide lassen sich durch Reaktion der entsprechenden Chlorstannane mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten. Zur Darstellung von 1-(Methyldiisopropoxysilyl)-3,3-bis(triphenyl-stannyl)propan **41** wurde 3,3-Dichlorpropylmethyldiisopropoxysilan **36** mit Ph_3SnNa in flüssigem Ammoniak zur Reaktion gebracht (Schema 7).



Schema 7 Reaktion von **36** mit Ph_3SnNa

Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt, neben Resonanzen mit geringer Intensität für die bei dieser Art von Reaktion typischen Nebenprodukte Ph_6Sn_2 und Ph_4Sn (-144 und -131 ppm), daß neben dem gewünschten Produkt **41** (δ = -90.3 ppm) auch das bereits in Kap. 3.2 beschriebene 1-(Methyldiisoproxysilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **24** (δ = -104 ppm) zu etwa 35% entstanden ist. Die Bildung von **24**, die zusätzlich durch ein Zumischexperiment im ^{119}Sn-NMR bestätigt werden konnte, läßt sich durch Ummetallierungs-Reaktionen erklären. Eine Trennung dieses Gemisches ist nicht gelungen.

Eine alternative Methode zur Generierung von Alkalimetallstanniden liegt in der Spaltung von Distannanen mit einen Alkalimetall (Na oder Li) in THF.
Verwendet man Natrium zur Spaltung von $Ph_3SnSnPh_3$ und bringt die so erhaltene Stannidlösung mit 3,3-Dichlorpropylmethyldiisoproxysilan **36** zur Reaktion, macht man die gleichen Beobachtungen wie bei der Umsetzung in flüssigem Ammoniak. Auch hier lassen sich Ummetallierungsreaktionen beobachten.
Wird zur Distannanspaltung stattdessen Lithium verwendet, werden die Ummetallierungsreaktionen unterdrückt und man erhält 1-(Methyldiisopropoxysilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **41** (Schema 8).

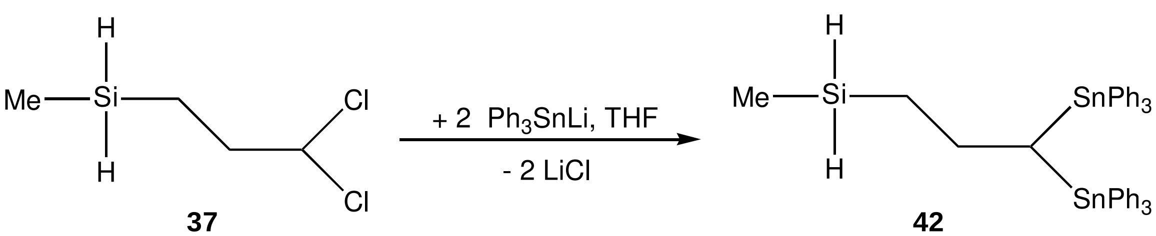


36 **41**

Schema 8 Synthese von **41**

Setzt man 3,3-Dichlorpropylmethylsilan **37** mit Ph_3SnNa im flüssigem Ammoniak um, so läßt sich eine Aminolyse der SiH_2-Funktionen beobachten und man erhält ein nicht identifizierbares und nicht auftrennbares Produktgemisch. Vergleichbare Beobachtungen wurden von HUMMELTENBERG beschrieben.[83]

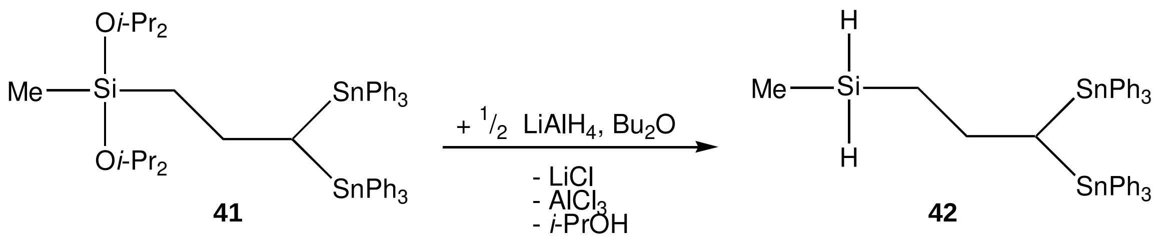
Durch Umsetzung von Ph_3SnLi in THF mit 3,3-Dichlorpropylmethylsilan **37** läßt sich 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **42** als farbloser Feststoff erhalten (Gl. 12).



(12)

37 **42**

Ein alternativer Syntheseweg liegt in der Hydrierung von 1-(Methyldiisopropoxysilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **41** mit $LiAlH_4$ in Dibutylether (Gl. 13).



(13)

4.4.1 Einkristallröntgenstrukturuntersuchung von 1-(Methylsilyl)-3,3-bis-(triphenylstannyl)propan 42

Durch Umkristallisation aus n-Hexan lassen sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **42** erhalten. Die Molekülstruktur von **42** ist in Abbildung 3 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich Tabelle 1.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Positionen der H-Atome wurden nach dem Reiter-Modell berechnet. Für die Methylgruppen am Si wurde eine Fehlordnung beobachtet mit Besetzungen von 0.6 (C(4)) und 0.4 (C(4')). Die Zinnatome besitzen eine schwach verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie. Die C-Sn-C-Winkel liegen zwischen 104.4(2) und 116.9(2)°. Für die Silylgruppe läßt sich ebenfalls eine verzerrt tetraedrische Umgebung beobachten.

Der Winkel C(4)-Si(1)-C(3) beträgt 113.3(6)°. Die Bindungslängen und -winkel liegen im Erwartungsbereich.

Verbindung **42** ist das einzige bisher bekannte Beispiel für die Kristallstruktur einer zinnhaltigen SiH_2-Verbindung.

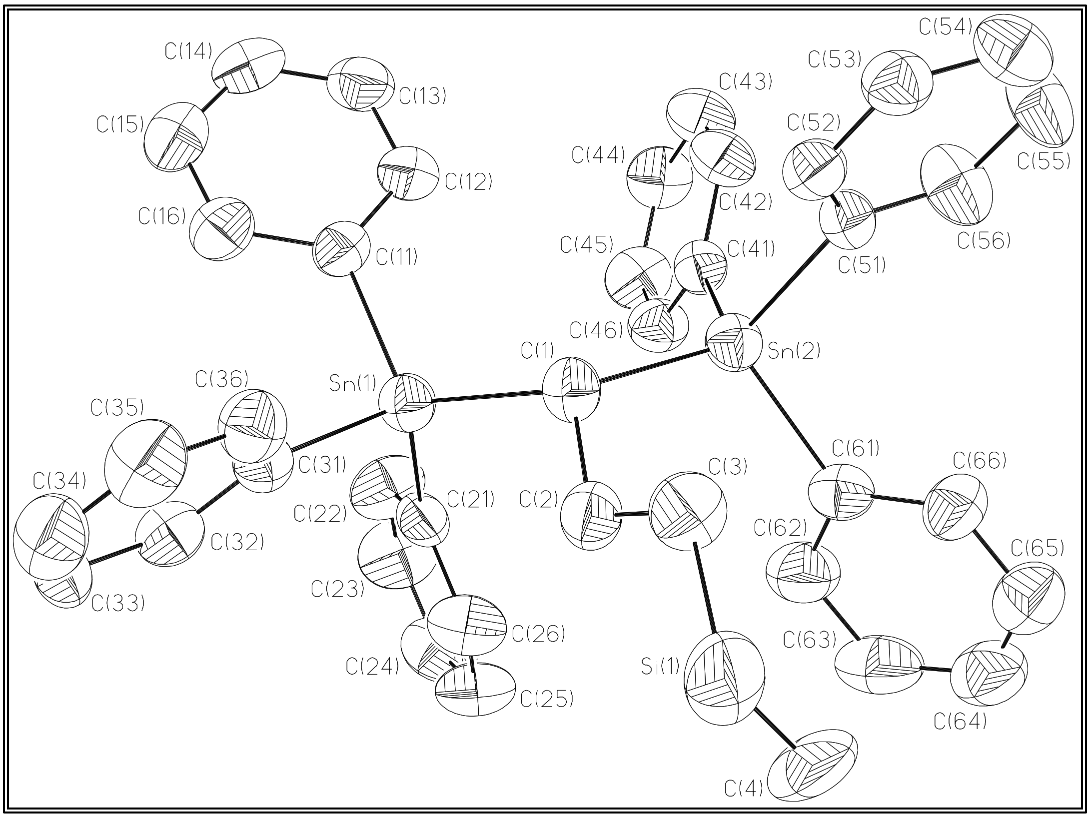


Abb. 1: Molekülstruktur (SHELTXL-Plus) von 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)-propan **42**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **42**.

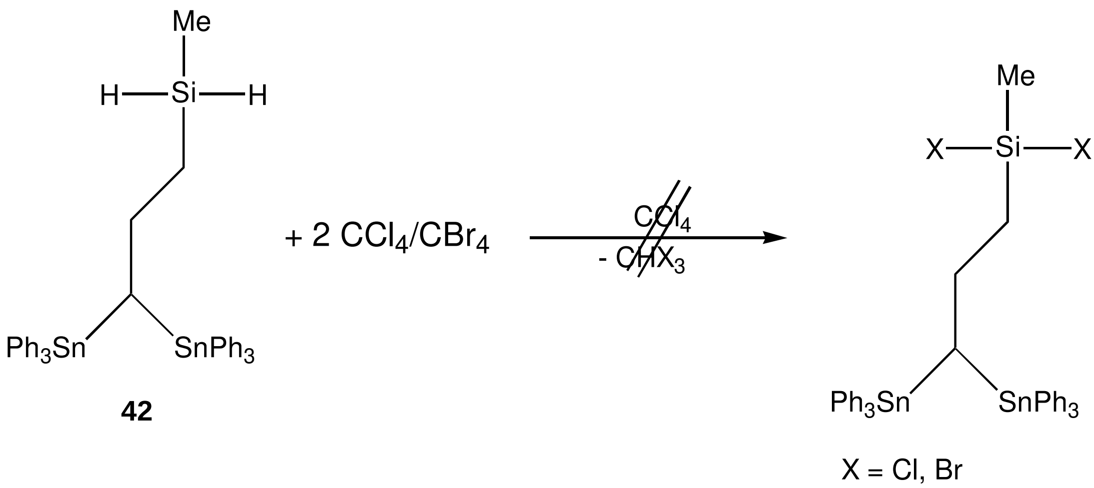
Bindungslängen [Å]			
Sn(1)-C(11)	2.135(6)	Sn(2)-C(51)	2.144(5)
Sn(1)-C(31)	2.146(6)	Sn(2)-C(41)	2.147(5)
Sn(1)-C(21)	2.146(6)	Sn(2)-C(1)	2.149(6)
Sn(1)-C(1)	2.152(5)	Si(1)-C(4)	1.641(2)
Sn(2)-C(61)	2.143(6)	Si(1)-C(3)	1.866(7)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bindungswinkel [°]			
C(11)-Sn(1)-C(31)	104.4(2)	C(51)-Sn(2)-C(41)	107.2(2)
C(11)-Sn(1)-C(21)	107.3(2)	C(61)-Sn(2)-C(1)	110.4(2)
C(31)-Sn(1)-C(21)	109.3(2)	C(51)-Sn(2)-C(1)	110.1(2)
C(11)-Sn(1)-C(1)	116.9(2)	C(41)-Sn(2)-C(1)	115.0(2)
C(31)-Sn(1)-C(1)	105.2(2)	C(4)-Si(1)-C(3)	113.3(6)
C(61)-Sn(2)-C(51)	106.0(2)		

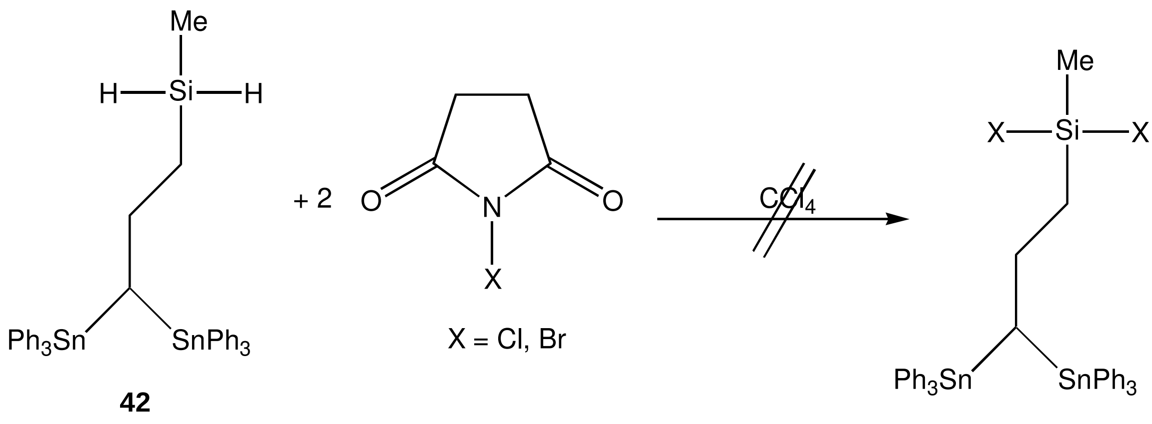
4.4.2 Versuche zur Halogenierung von 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)-propan 42

H-Silane lassen sich in vielen Fällen durch Erhitzen in CCl_4 in die entsprechenden Chlorsilane überführen. Erhitzt man 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **42** in CCl_4 unter Rückfluß, so läßt sich auch nach sieben Tagen keine Reaktion beobachten. Führt man die gleiche Reaktion in Anwesenheit von CBr_4 durch, läßt sich ebenfalls keine Reaktion beobachten (Gl. 14).



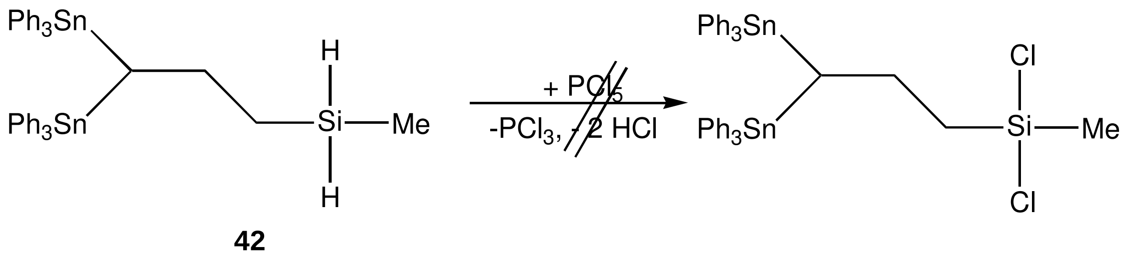
(14)

CORRIU beschrieb die Chlorierung von H-Silanen mit N-Chlorsuccinimid (NCS).[140] Setzt man **42** mit NCS um, liegt das Edukt unverändert vor. Auch bei der Verwendung von N-Bromsuccinimid (NBS) als Halogenierungsmittel anstelle von NCS, läßt sich die Bildung von Bromsilanen nicht beobachten (Gl. 15).



(15)

Ebenfalls von CORRIU wurde zur Chlorierung von H-Silanen die Verwendung von PCl_5 beschrieben.[141] Es wurde versucht, diese Umsetzung zur Darstellung von 1-(Methyldichlorsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan zu nutzen (Gl. 16).



(16)

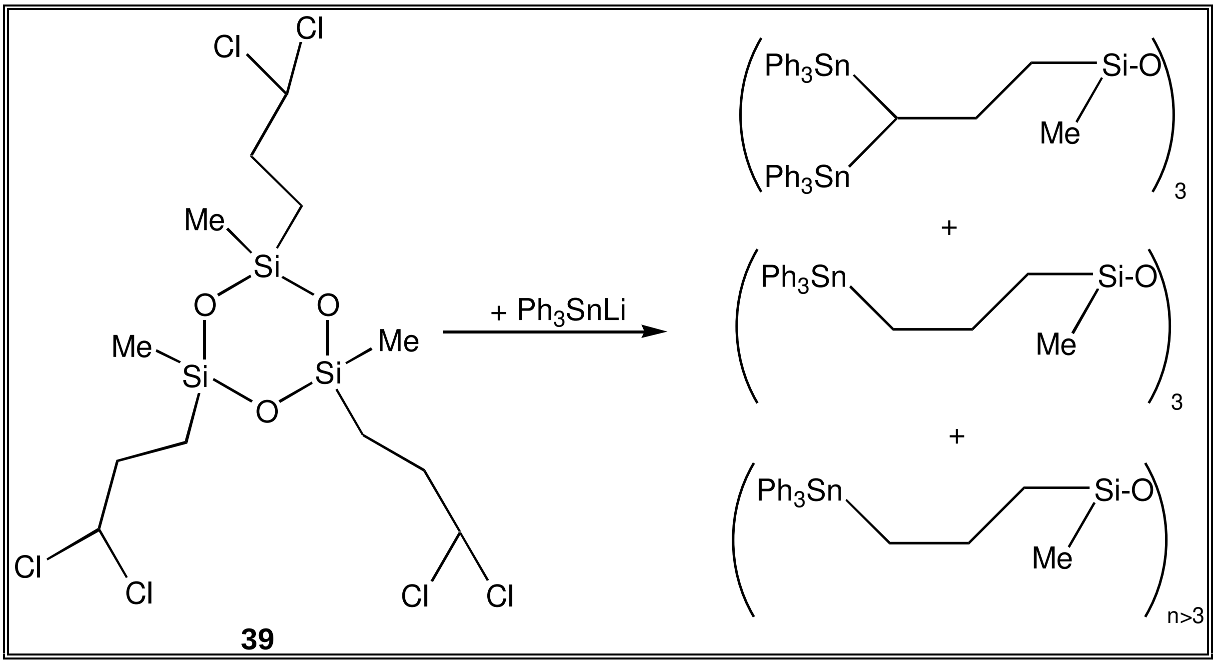
Im ^{119}Sn-NMR-Spektrum zeigen sich Signale bei -90.3, -1.5, 8.7 und 24.0 ppm. Diese Resonanzen lassen sich teilweise dadurch erklären, daß durch das bei der Reaktion freigesetzte HCl Phenylgruppen am Zinn abgespalten wurden. Im ^{29}Si-NMR-Spektrum finden sich neben dem Signal für das Edukt (-35.1 ppm) weitere Resonanzen bei -15.6, -12,0, -7.0 und 11.3 ppm, die zumindest für eine teilweise Chlorierung der Si-H-Funktion sprechen. Auf eine weitere Aufarbeitung dieses Gemisches wurde verzichtet.

Weitere Versuche zur Halogenierung mit SO_2Cl_2 waren ebenfalls nicht erfolgreich. Im ^{119}Sn-NMR finden sich neben dem Signal für unumgesetztes **42** (-90.3 ppm) Hinweise für Phenylgruppenabspaltung (-9.4 und 23.8 ppm) sowie die Bildung von Triphenylchlorstannan (-47.5 ppm). Das ^{29}Si-NMR-Spektrum zeigt neben dem Signal für **42** (-35.1 ppm) weitere Resonanzen bei -12.2 und 11.1 ppm

Inwieweit hier sterische oder elektronische Einflüsse der 3,3-Bis(triphenylstannyl)-propyl-Gruppe eine Chlorierung der SiH_2-Funktion behindern, wurde nicht untersucht. Über Schwierigkeiten bei der Halogenierung von trimethylen-verbrückten Si-Sn-Verbindungen am Si berichtete ebenfalls HUMMELTENBERG.[83]

4.4.3 Umsetzung der Cyclosiloxane 39 und 40 mit Ph_3SnLi

Mit den Cyclosiloxanen **39** und **40** stehen im Hinblick auf die Synthese der Zielverbindungen schon oligomere Bausteine zur Verfügung. Der nächste Schritt besteht in der Einführung von Triphenylstannylgruppen. Dazu wurde 2,4,6-Tris(3,3-dichlorpropyl)-2,4,6-trimethyl-cyclotrisiloxan **39** mit Ph_3SnLi in THF zur Reaktion gebracht (Schema 9).



Schema 9 Reaktion des Cyclotrisiloxans **39** mit Ph_3SnLi

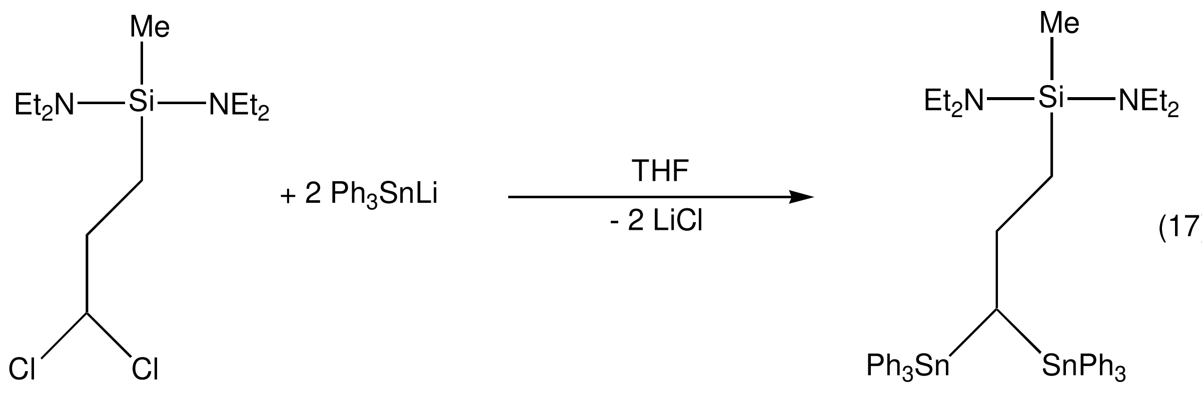
Im ^{119}Sn-NMR-Spektrum des erhaltenen Rohproduktes finden sich Signale bei -165, -144, -131, -108, -93 und -78 ppm. Die Resonanzen bei -144 und -131 ppm lassen sich Hexaphenyldistannan und Tetraphenylstannan zuordnen. Die Bildung dieser Verbindungen ist bei dieser Art von Reaktion nicht ungewöhnlich und läßt sich auf Ummetallierungsreaktionen zurückführen. Das Signal bei -108 ppm weist auf eine Triphenylstannylpropylgruppe hin. Nur zu einem geringen Anteil lassen sich Signale,

die auf das Vorhandensein von 3,3-Bis(triphenylstannyl)propylgruppen (-93 oder -78 ppm) hinweisen, beobachten.
Das ^{29}Si-NMR-Spektrum zeigt breite Signale bei -11, -14 und -21 ppm. Hier kam es vermutlich durch Einwirken des Ph_3SnLi zu einer Spaltung des Cyclosiloxanrings.

Achtgliedrige Ringe besitzen eine geringere Ringspannung als vergleichbare sechsgliedrige Systeme und so sollte 2,4,6,8-Tetrakis(3,3-dichlorpropyl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan **40** nicht so leicht Ringöffnungsreaktionen eingehen wie **39**. Allerdings lassen sich bei der Reaktion von **40** mit Ph_3SnLi ähnliche Beobachtungen wie bei der analogen Umsetzung des Cyclotrisiloxans **39** machen. Das ^{29}Si-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt ein breites Signal bei -21 ppm. Im ^{119}Sn-NMR-Spektrum finden sich die gleichen Signale wie bei der Umsetzung von **39** mit Ph_3SnLi.
Eine Aufarbeitung dieser Gemische erschien nicht sinnvoll.

4.4.4 Synthese von Tris- und Tetrakis(3,3-bis(triphenylstannylpropyl)tetramethylcyclosiloxanen

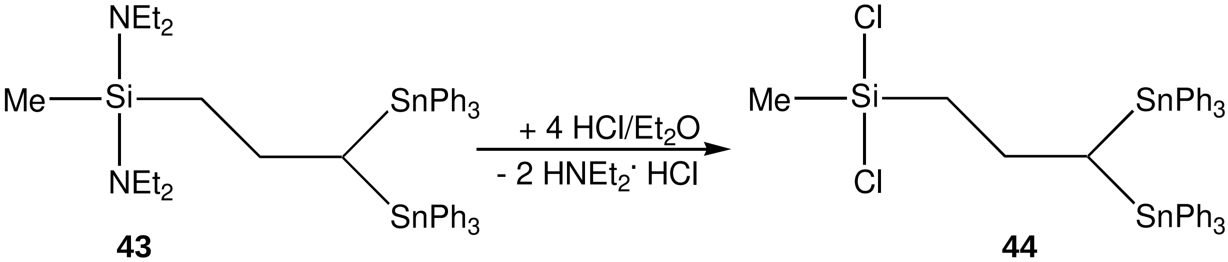
Durch Umsetzung von 3,3-Dichlorpropylmethylbis(diethylamino)silan **38** mit zwei Moläquivalenten Ph_3SnLi läßt sich 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **43** darstellen (Gl. 17).



38 **43**

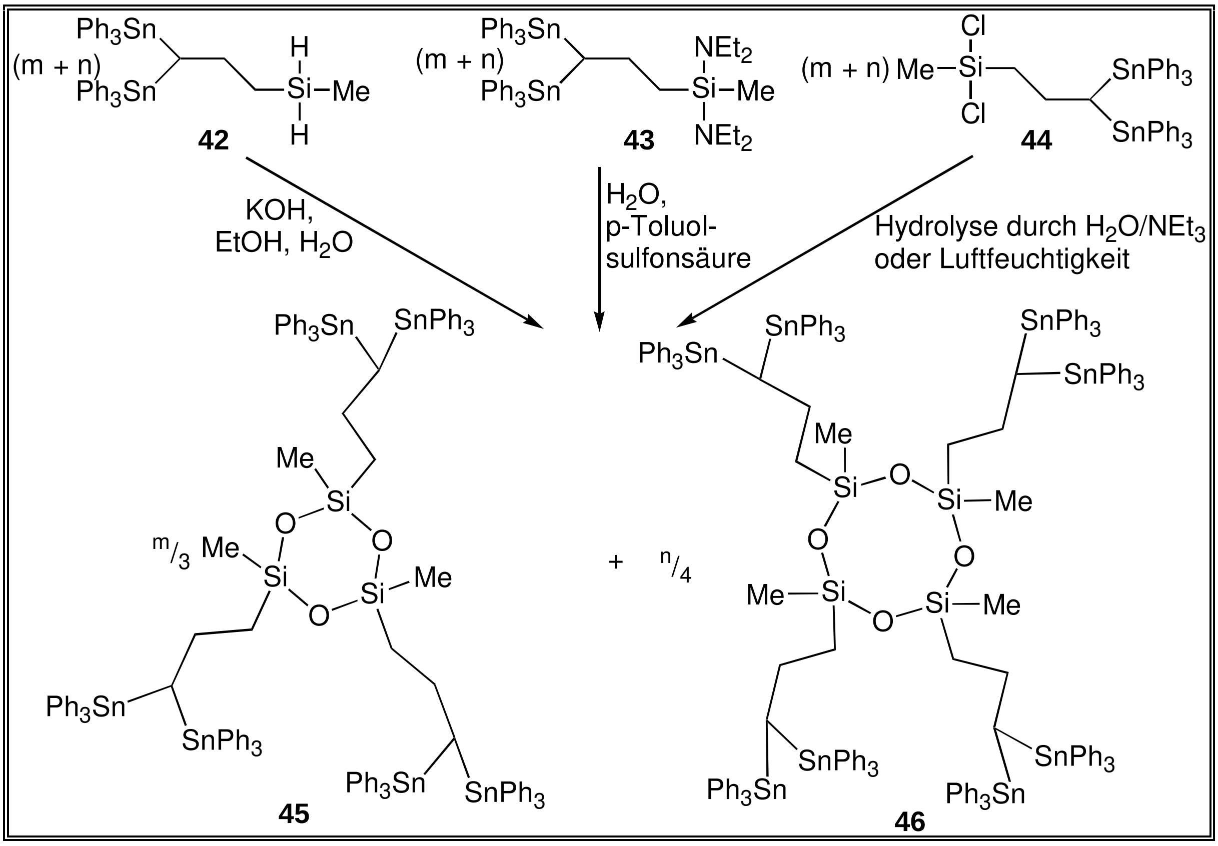
(17)

Mit etherischer HCl-Lösung lassen sich die Diethylaminogruppen vom Silicium bei **43** abspalten (Gl. 18). Man erhält das 1-(Dichlormethylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)-propan **44**.



43 **44** (18)

1-(Dichlormethylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **44** läßt sich mit H_2O/NEt_3 oder einfach mittels Luftfeuchtigkeit hydrolysieren. Man erhält in beiden Fällen ein Gemisch, welches in etwa zu gleichen Teilen aus den entsprechenden Cyclotri- bzw. Cyclotetrasiloxanen **45** und **46** besteht (Schema 10).



Schema 10 Synthese der Cyclosiloxane **45** und **46**

Alternative Synthesewege zu diesen Cylosiloxanen liegen in der Umsetzung von 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **42** mit KOH in Ethanol oder der p-

Toluolsulfonsäure-katalysierten Hydrolyse von 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **43**. Auch hier erhält man ein Gemisch aus 2,4,6-Tris(3,3-bis(triphenylstannyl)propyl)-2,4,6-trimethyl-cyclotetrasiloxan **45** und 2,4,6,8-Tetrakis-(3,3-bis(triphenylstannyl)propyl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan **46**
(Schema 10). In den ^{29}Si-NMR-Rohproduktspektren dieser Umsetzungen lassen sich Signale bei etwa -10 und -21 ppm beobachten, die die Bildung von Cyclosiloxanen bestätigen. Die ^{119}Sn-Spektren zeigen eine Resonanz bei -89 ppm. Die Größe des Cyclosiloxanrings hat hier also auch keinen merklichen Einfluß auf die ^{119}Sn-chemische Verschiebung.
Die Auftrennung des Produktgemisches ist mittels *SEC* möglich. Allerdings konnten nur sehr geringe Menge **45** und **46** in reiner Form isoliert werden. Die in den ^{29}Si-NMR-Spektren gefundenen Verschiebungen von -10 ppm (Cyclotrisiloxan **45**) und -21 ppm (Cyclotetrasiloxan **46**) lassen sich mit den Verschiebungen des Cyclotrisiloxans **39** und des Cyclotetrasiloxans **40** sowie **29** und **30** vergleichen.
Im Gegensatz zu **40** und **30** läßt sich für das Cyclotetrasiloxanderivat **46** nur ein Signal beobachten (Abb. 2). Dies weist darauf hin, daß die Bildung eines Isomers anscheinend bevorzugt ist. Eine Erklärung könnte in dem größeren sterischen Anspruch der 3,3-Bis(triphenylstannyl)propyl-Gruppen im Vergleich zu 3-Triphenyl-stannylpropyl-Gruppen liegen.

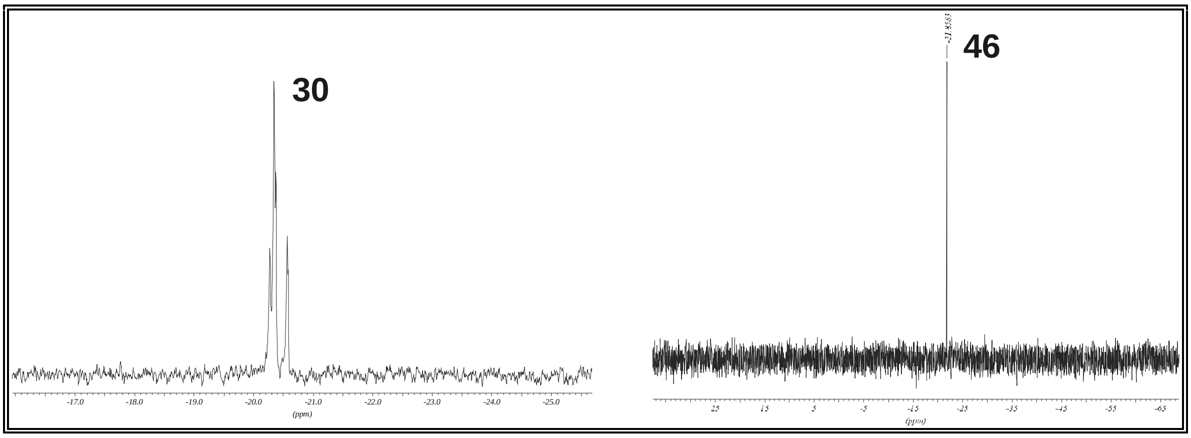
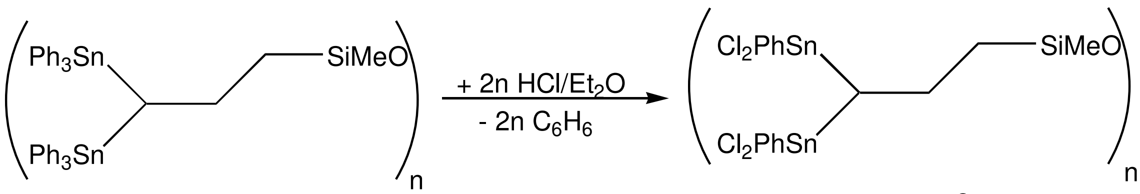


Abb. 2 ^{29}Si-NMR-Spektren der Cyclotetrasiloxane **30** und **46**

Im nächsten Schritt wurde zur Überprüfung der Reaktivität gegenüber HCl ein Gemisch aus **45** und **46** mit etherischer HCl umgesetzt, um jeweils zwei Phenylgruppen pro Zinn abzuspalten (Gl. 19).



(19)

45 n = 3
46 n = 4

47 n = 3
48 n = 4

Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum des erhaltenen Öls zeigt ein Signal bei 19.4 ppm. Das ^{29}Si-NMR-Spektrum stimmt mit dem des eingesetzten Gemisches aus **45**/**46** überein.

Von **46** konnte eine für weitere Untersuchungen ausreichende Menge in reiner Form isoliert werden. **46** wurde wie in Gl. 19 beschrieben mit etherischer HCl-Lösung zur Reaktion gebracht. Man erhält in nahezu quantitativer Ausbeute **48**.

4.5 Komplexierungsverhalten von 48 gegenüber Chlorid

2,4,6,8-Tetrakis(3,3-bis(dichlorphenylstannyl)propyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclo-tetrasiloxan **48** wurde bezüglich seines Komplexierungsverhalten gegenüber Chlorid untersucht. Dazu versetzt man eine Lösung von **48** in CH_2Cl_2 portionsweise mit PPNCl und mißt die ^{119}Sn-NMR-Verschiebung.

Die Zugabe von Chloridionen bewirkt eine Hochfeldverschiebung der ^{119}Sn-NMR-Signale. In Abbildung 3 ist die chemische Verschiebung gegen die Moläquivalente an zugesetzten Chloridionen pro Lewis-acider Gruppe aufgetragen.

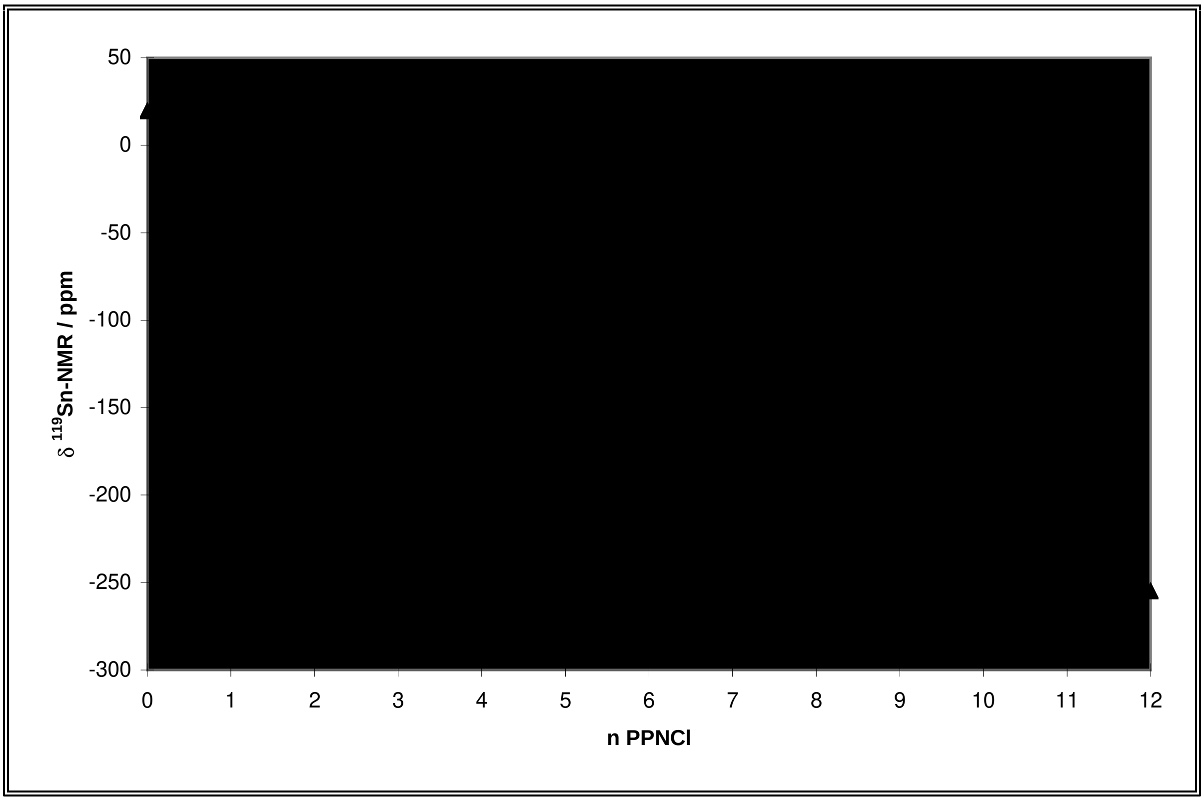
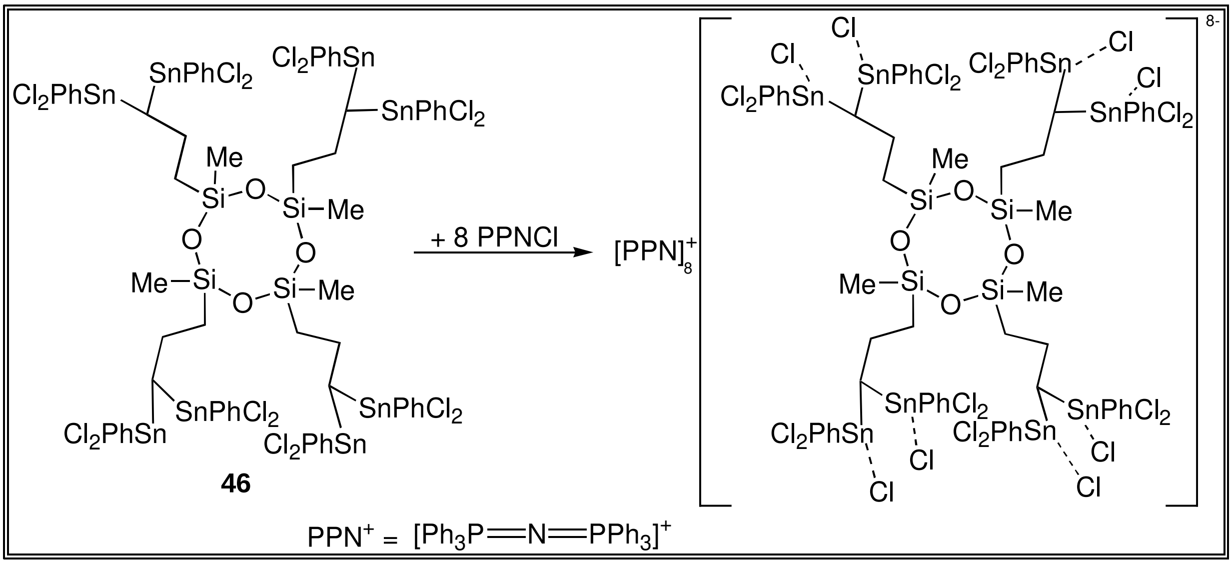


Abb. 3 Auftragung der chemischen Verschiebung δ (^{119}Sn-NMR) von **48** gegen das molekulare Verhältnis Chlorid / **48**.

Nach Zugabe von acht Moläquivalenten Chloridionen pro **48** erreicht die chemische Verschiebung der Zinnatome einem Wert von etwa -255 ppm. Setzt man weitere Äquivalente an Chloridionen zu, ändert sich die chemische Verschiebung nicht mehr wesentlich. Man kann davon ausgehen, daß sich ein 1:8 Komplex gebildet hat, d.h. pro Lewis-acidem Zentrum werden je zwei Chloridatome gebunden (Schema 11).

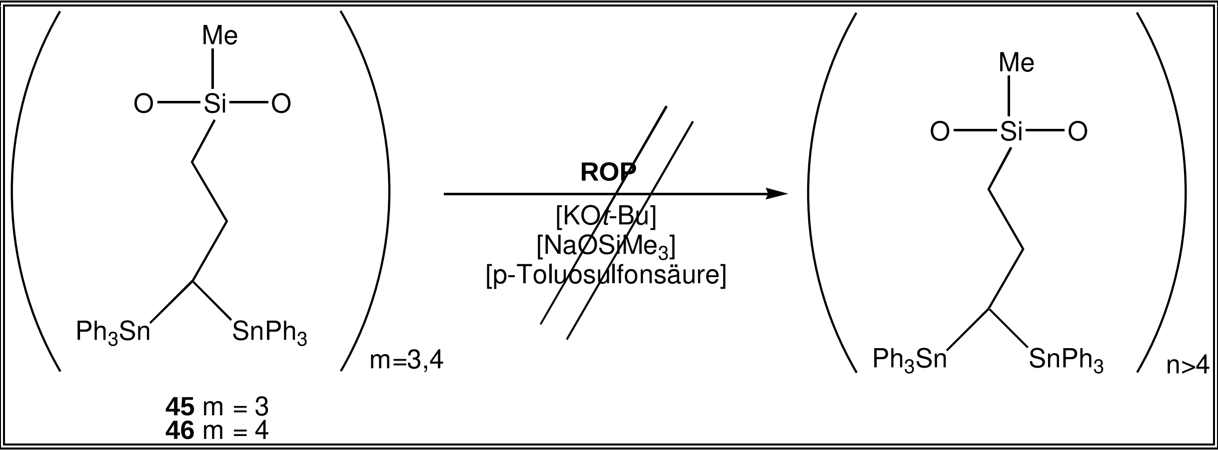


Schema 11 Komplexierungsverhalten von **46** gegenüber Chlorid

Damit zeigen die vier 3,3-Bis(dichlorophenylstannyl)propyl-Gruppen in **48** ein dem Bis(dichlorophenylstannyl)methan **2** analoges, bidentates Verhalten gegenüber Chlorid. Im Gegensatz dazu wird für die Lewis-aciden 3-Dichlorphenylstannylgruppen in **31**/**32** monodentates Verhalten beobachtet.

4.6 Versuche zur Ringöffnenden Polymerisation von 45/46

Die Frage, ob bei **45** und **46** eine Ringöffnenden Polymerisation möglich ist, wurde der Einfachheit halber gleich an einem Gemisch aus **45** und **46** untersucht. Versuche, sowohl die anionisch katalysierte Ringöffnung mit Kalium-*tert.*-butylat bzw. Natriumtrimethylsilanolat als auch die kationisch katalysierte Ringöffnung mit p-Toluolsulfonsäure, durchzuführen, verliefen ebenso erfolglos wie die in Kap. 3.4 beschriebenen Versuche (Schema 12).

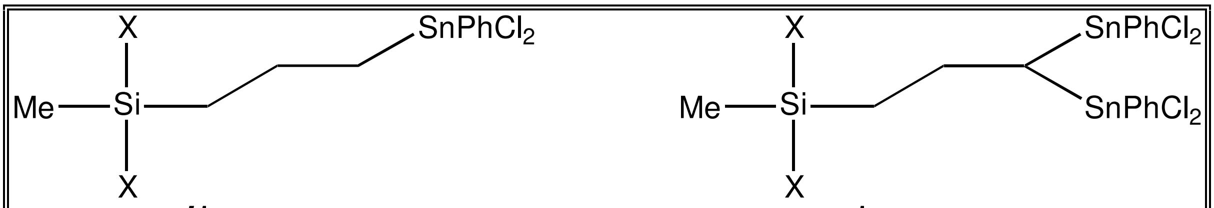


Schema 12 Versuche zur Ringöffnenden Polymerisation von **45**/**46**

5 1,7-Bis(organostannyl)-4-sila-heptanderivate zur Synthese oligomerer Lewis-Säuren

5.1 Einleitung

In den beiden letzten Kapiteln wurde über die Synthese oligomerer Verbindungen berichtet, die als Lewis-acide Zentren die monodentate 3-(Dichlorphenylstannyl)propyl- ***H*** bzw. die bidentate 3,3-Bis(dichlorphenylstannyl)propyl-Gruppe ***I*** tragen (Abb. 1).

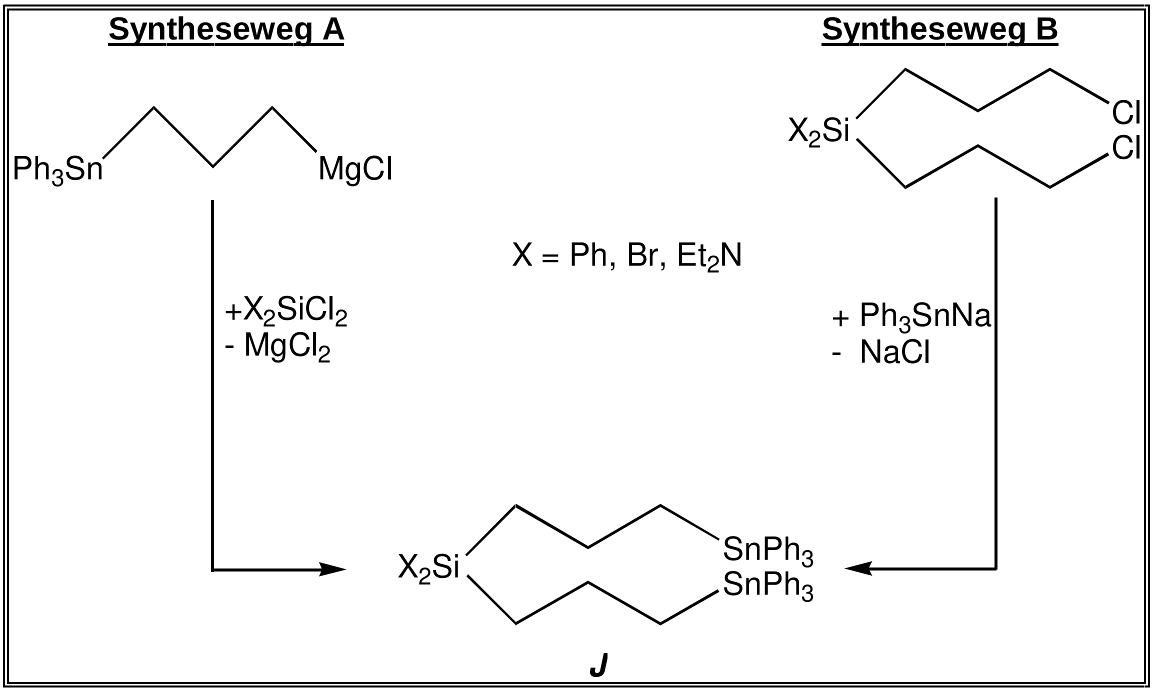


H ***I***

Abb. 1 Trimethylen-verbrückte Si-Sn-Verbindungen als monomere Bausteine

Im Hinblick auf die Komplexierungseigenschaften war es daher ebenfalls von Interesse, Precursoren von Typ ***J*** mit zwei 3-(Dichlorphenylstannyl)propyl-Gruppen herzustellen. Durch die beiden Lewis-sauren Stannylgruppen weist ***J*** Zweizähnigkeit auf. Im Gegensatz zu Verbindungen vom Typ ***I*** ist bei ***J*** eine größere Flexibilität der Lewis-aciden Zentren vorhanden.
In folgenden Syntheseschritten sollte versucht werden, diese Bausteine zu multidentaten, oligemeren bzw. polymeren Lewis-Säuren umzusetzen.

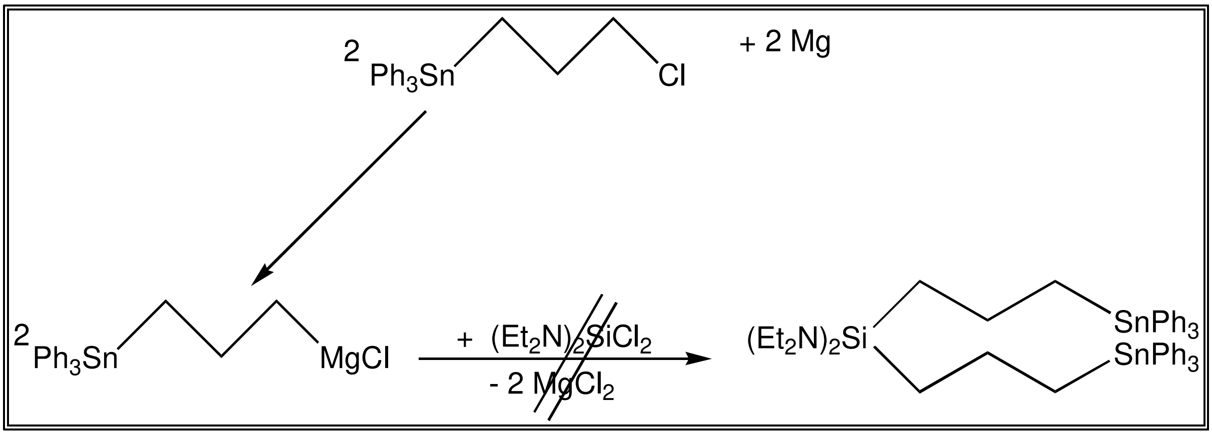
Hier bieten sich prinzipiell zwei Synthesewege an. Syntheseweg A geht von Stannylpropyl-Grignard-Verbindungen aus, die mit geeigneten Si-Bausteinen wie beispielsweise $(Et_2N)_2SiCl_2$ zur Reaktion gebracht werden. Bei Syntheseweg B werden Bis(3-chlorpropyl)silanderivate als Startmaterial verwendet (Schema 1).



Schema 1 Mögliche Synthesewege zur Darstellung der Zielverbindungen

5.2 Stannylpropylgrignard-Verbindungen zur Synthese von 1,7-Bis-(organostannyl)-4-sila-heptanderivaten

Über die Darstellung und Reaktivität von 3-Triorganylstannylpropylgrignard-verbindungen wurde in unserem Arbeitskreis schon berichtet.[84]
Ausgehend von 3-Chorpropyltriphenylstannan wurde die entsprechende Grignardverbindung hergestellt und mit $(Et_2N)_2SiCl_2$ zur Reaktion gebracht (Schema 2).

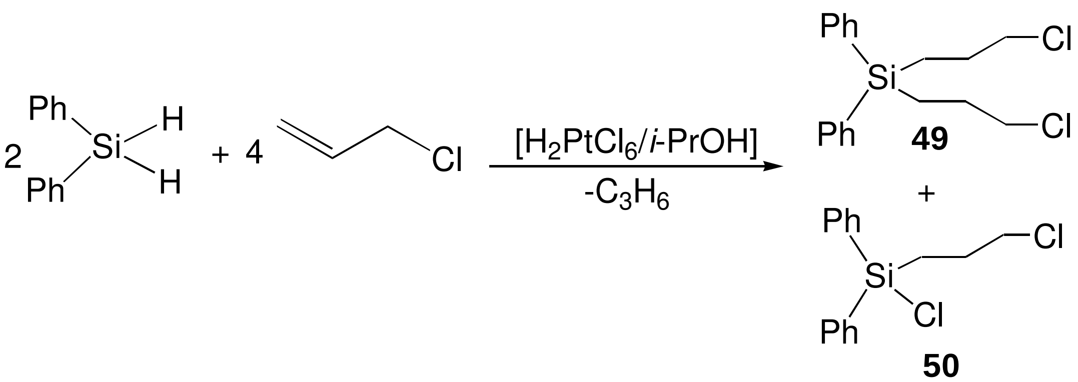


Schema 2 Umsetzung von 3-Chlorpropyltriphenylstannan mit Mg und $(Et_2N)_2SiCl_2$

Im ^{119}Sn-NMR-Spektrum des erhaltenen Rohproduktes finden sich neben dem Hauptsignal bei -104 ppm, dies liegt im Bereich von Triphenylstannylpropyl-verbindungen, weitere Signale bei -131 ppm (Ph_4Sn) und -144 ppm (Ph_6Sn_2).
Im ^{29}Si-NMR-Spektrum lassen sich zwei Signale bei -31 und -21 ppm im Verhältnis von etwa 1:1 beobachten. $(Et_2N)_2SiCl_2$ zeigt im ^{29}Si-NMR eine Verschiebung von -35 ppm. Der Verschiebungsbereich von Bis(diethylamino)dialkylsilanen liegt zwischen 0 und -10 ppm.[142]
Man kann also davon ausgehen, daß sich 1,7-Bis(triphenylstannyl)-4,4-bis(diethyl-amino)-4-sila-heptan nicht gebildet hat. Die Grignardverbindung hat vermutlich nicht in gewünschter Weise mit $(Et_2N)_2SiCl_2$ reagiert. Durch die bei solchen Reaktion übliche wäßrige Aufarbeitung lassen sich die Signale im ^{29}Si-NMR erklären, die Hydrolyseprodukten von $(Et_2N)_2SiCl_2$ zuzuordnen sind. Die Signale im ^{119}Sn-NMR resultieren aus nicht umgesetzter Grignardverbindung.

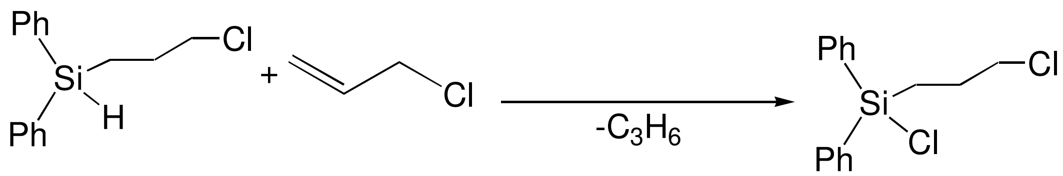
5.3 Synthese von Bis(3-chlorpropyl)silanen

Die Reaktion von Diphenylsilan mit zwei Moläquivalenten Allylchlorid unter Hexachloroplatinsäure/Isopropanol-Katalyse wurde erstmals 1968 von ODABASHYAN et al. beschrieben.[143]
Unter modifizierten Bedingungen wurde Diphenylsilan mit Allylchlorid zur Reaktion gebracht (Gl. 1).



(1)

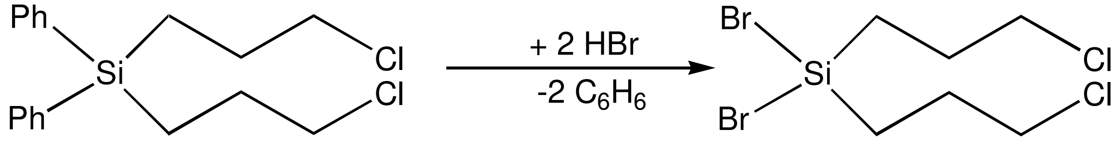
Wie das ^{29}Si-NMR-Spektrums des Rohproduktes zeigt, erhält man zunächst ein Gemisch, welches zu etwa gleichen Teilen aus dem gewünschten Produkt Bis(3-chlorpropyl)diphenylsilan **49** (^{29}Si-NMR: δ =€10.3 ppm) und 3-Chlorpropyldiphenylchlorsilan **50** (^{29}Si-NMR:δ = -16.1 ppm) besteht. Die Bildung von **50** wurde auch von ODABASHYAN et al. beobachtet. Das Entstehen von **50** läßt durch folgende Nebenreaktion erklären (Gl. 2).[144]



49a **50** (2)

Zunächst reagiert nur eine Si-H-Funktion von Diphenylsilan unter Hydrosilylierung mit Allylchlorid zu 3-Chlorpropylphenylsilan **49a**. Die Si-H-Bindung in **49a** reagiert nicht mit der olefinischen Gruppe von Allylchlorid, sondern wirkt stattdessen als Reduktionsmittel für die C-Cl-Bindung. Es entsteht **50** und Propen (Gl. 2).[144]
Aus diesem Gemisch läßt sich Bis(3-chlorpropyl)diphenylsilan **49** in etwa 35% Ausbeute im Ölpumpenvakuum destillativ isolieren. Damit konnte die in der Literatur angegebene Ausbeute (14%) gesteigert werden.

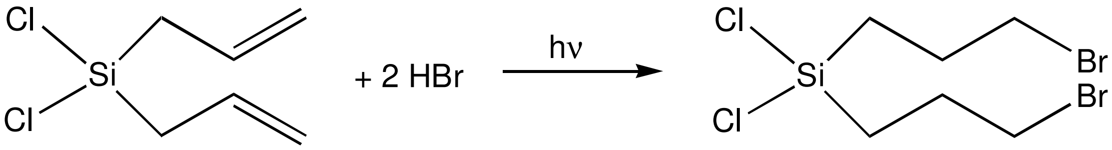
Mit Bis(3-chlorpropyl)diphenylsilan **49** steht nun ein Precursor zur Einführung von zwei Triphenylstannylgruppen zur Verfügung. Hierzu ist es zunächst notwendig, die Phenylgruppen am Silicium durch leichter abspaltbare Gruppen, z.B. Diethylaminogruppen, zu ersetzen.
Durch starke Säuren wie HBr oder Trifluormethansulfonsäure lassen sich Phenylsubstituenten vom Silicium abspalten.[145] Im nächsten Schritt wurde **49** mit HBr zur Reaktion gebracht (Gl. 3). Das entstehende Dibromsilan **51** steht einem reichen Repertoire an Substitutionen offen.[146]



49 **51** (3)

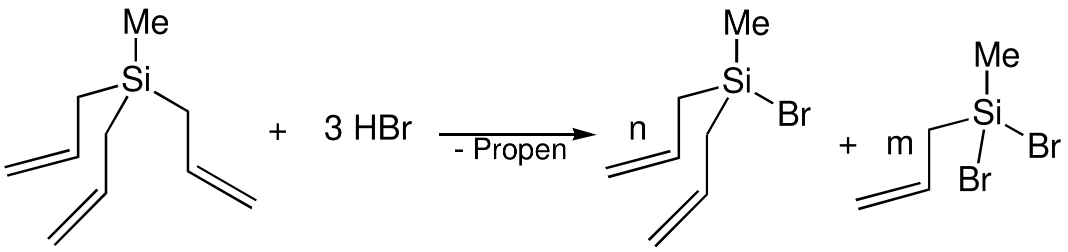
Bis(3-chlorpropyl)dibromsilan **51** ist ein hydrolyseempfindliches Öl, welches im ^{29}Si-NMR-Spektrum ein Signal bei -15.8 ppm zeigt.

Die Darstellung einer vergleichbaren Verbindung, nämlich Bis(3-brompropyl)dichlorsilan, durch Addition von HBr an die olefinische Doppelbindung von Allylsilanen wurde 1989 von KOßMEHL beschrieben (Gl. 4).[147]



(4)

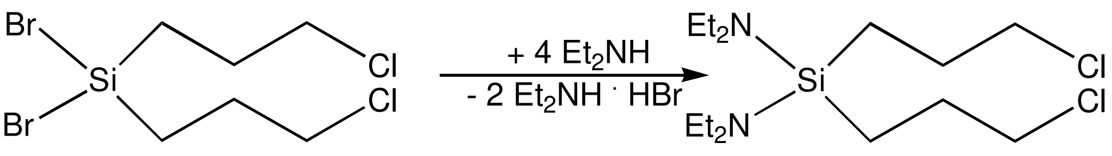
Ein entscheidender Nachteil dieser Reaktion ist es, daß durch HBr Allylgruppen vom Silicium abgespalten werden können. Beim Versuch ausgehend von Methyltriallylsilan unter vergleichbaren Bedingungen Tris(3-brompropyl)methylsilan herzustellen, beobachtete HUMMELTENBERG keine Addition von HBr an die olefinischen Doppelbindungen der Allylgruppen. Stattdessen ließ sich eine Abspaltung der Allylgruppen am Silicium unter Bildung von Bromsilanen beobachten (Gl. 5).



(5)

Das ist nicht unbedingt überraschend, weil Allylsubstituenten als gute Abgangsgruppen am Silicium bekannt sind.[148] Uns erscheint vielmehr die von KOßMEHL beschriebene Ausbeute der Reaktion nach Gleichung 4 etwas überraschend.

Durch Umsetzung von Bis(3-chlorpropyl)dibromsilan **51** mit vier Moläquivalenten Diethylamin läßt sich Bis(3-chlorpropyl)bis(diethylamino)silan **52** erhalten (Gl. 6).

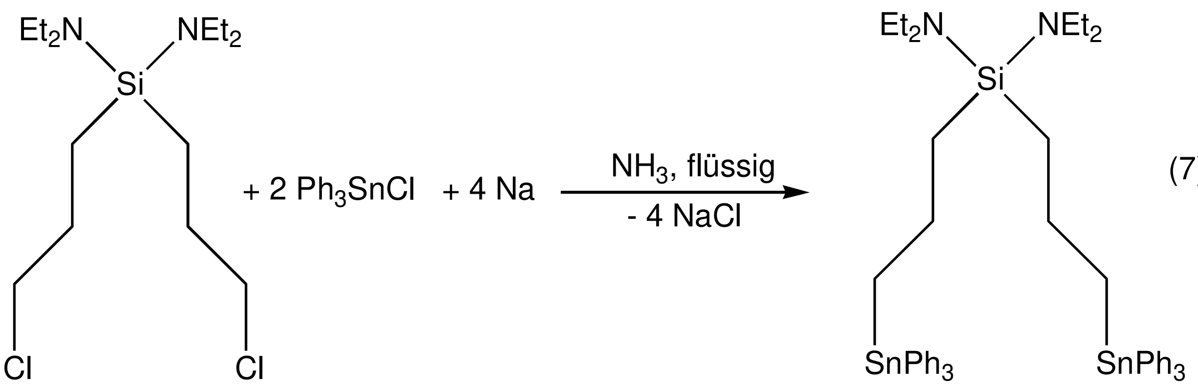


51 **52** (6)

Im ^{29}Si-NMR-Spektrum von **52** findet sich ein Signal bei -8.6 ppm. Mit Bis(3-chlorpropyl)bis(diethylamino)silan **52** steht ein Baustein zur Synthese von 1,7-Bis(triphenylstannyl)-4-sila-heptanderivaten zur Verfügung.

5.4 Synthese von 1,7-Bis(triphenylstannyl)-4-sila-heptanderivaten

Der nächste Syntheseschritt besteht in der Einführung der Triphenylstannylgruppen an die beiden 3-Chlorpropylfunktionen von Bis(3-chlorpropyl)bis(diethylamino)silan **52**. Dies geschieht durch die Umsetzung von **52** mit zwei Moläquivalenten Ph_3SnNa in flüssigem Ammoniak (Gl. 7).

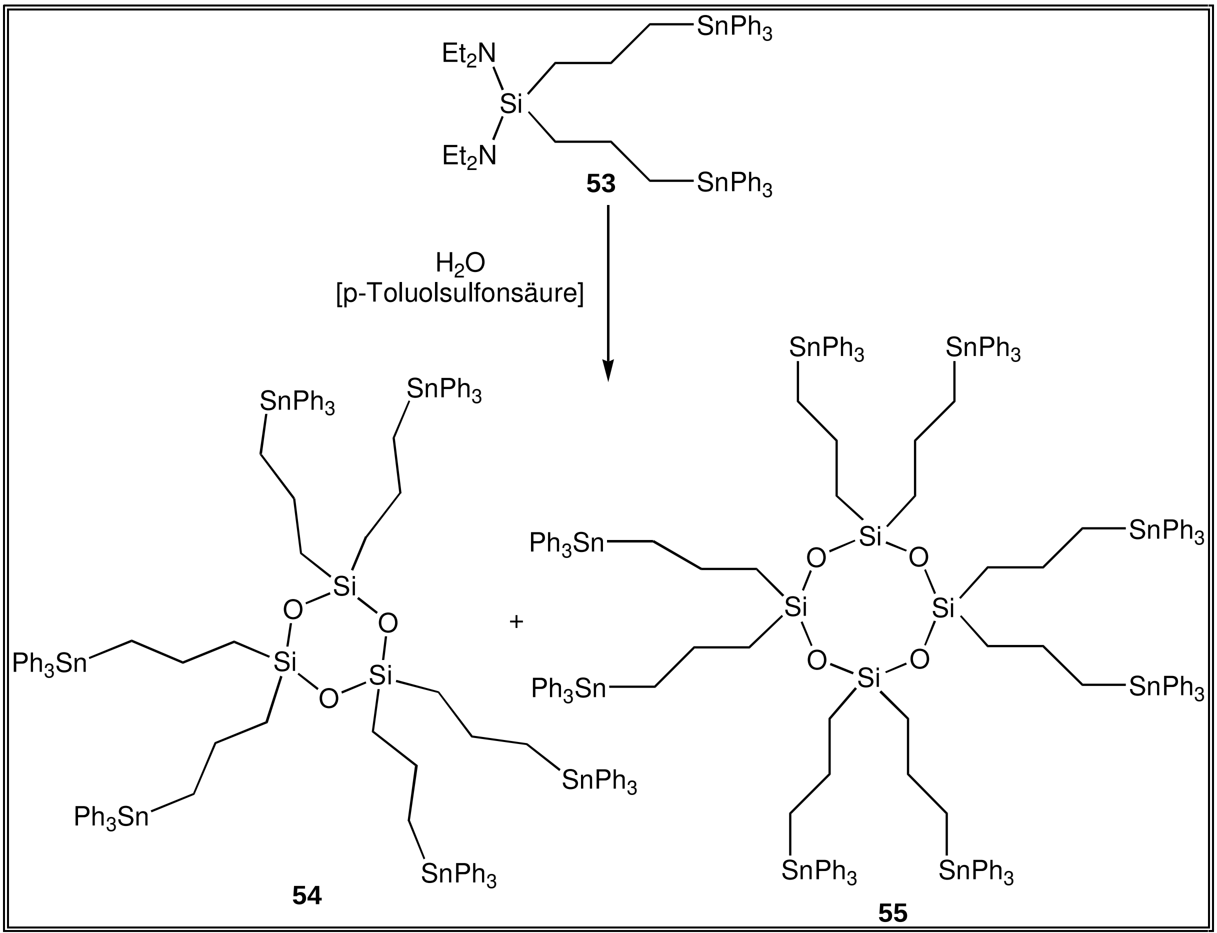


52 **53**

(7)

1,7-Bis(triphenylstannyl)-4,4-bis(diethylamino)-4-sila-heptan **53** ist ein viskoses Öl. Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -104.7 ppm, liegt damit also im Bereich der anderen synthetisierten 1-Organosilyl-3-(triphenylstannyl)propanderivate (**23** - **25**, **29**, **30**). Im ^{29}Si-NMR-Spektrum läßt sich ein Signal bei -8.7 ppm beobachten.

Mittels p-Toluolsulfonsäure-Katalyse läßt sich 1,7-Bis(triphenylstannyl)-4,4-bis(diethylamino)-4-sila-heptan **53** unter Diethylaminabspaltung hydrolysieren (Schema 3).



Schema 3 Hydrolyse von 1,7-Bis(triphenylstannyl)-4,4-bis(diethylamino)-4-sila-heptan **53**

Ein typisches ^{29}Si-NMR-Rohproduktspektrum ist in Abbildung 2 dargestellt.

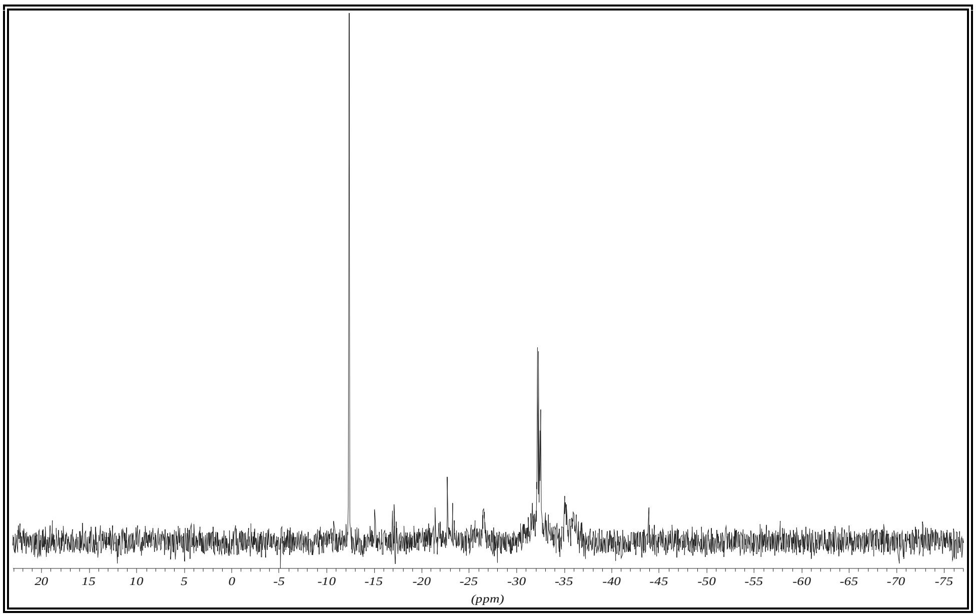


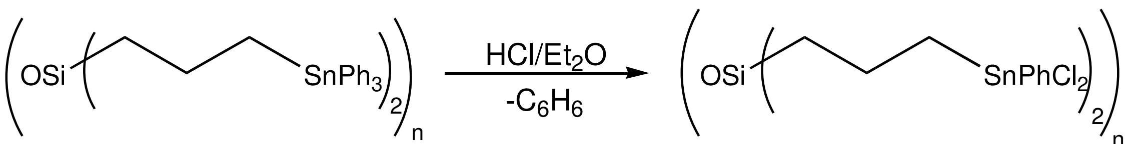
Abb. 2 ^{29}Si-NMR-Rohproduktspektrum der Hydrolyse von **53**

Im ^{29}Si-NMR-Rohproduktspektrum lassen sich, neben den Signale für die gebildeten Cyclotrisiloxan- und Cyclotetrasiloxanderivate (-12 und -30 ppm), weitere Signale mit geringer Intensität zwischen -10 und -20 ppm beobachten.

Mittels *SEC* lassen sich geringe Mengen von **55** und **56** in reiner Form isolieren.

Für 2,2,4,4,6,6-Hexakis(3-triphenylstannylpropyl)cyclotrisiloxan **55** findet sich im ^{29}Si-NMR-Spektrum ein Signal bei -11.4 ppm, für 2,2,4,4,6,6,8,8-Oktakis(3-triphenylstannylpropyl)cyclotetrasiloxan **56** bei -28.1 ppm. Im ^{119}Sn-NMR-Spektrum zeigen **55** und **56** jeweils ein Signal bei -105 ppm. Die chemischen Verschiebungen im ^{29}Si-NMR liegen bei ähnlichen Werten wie die Signale der in den beiden letzten Kapiteln vorgestellten Sn-haltigen Cyclosiloxane **29** und **30** (Kap. 3.2) sowie **45** und **46** (Kap. 4.3). Im Gegensatz zu diesen Verbindungen können bei **55** und **56** keine Isomere auftreten.

Zur Untersuchung der Reaktivität von **54** und **55** gegenüber HCl wurde ein Gemisch aus beiden Verbindungen mit etherischer HCl-Lösung zur Reaktion gebracht (Gl. 8).

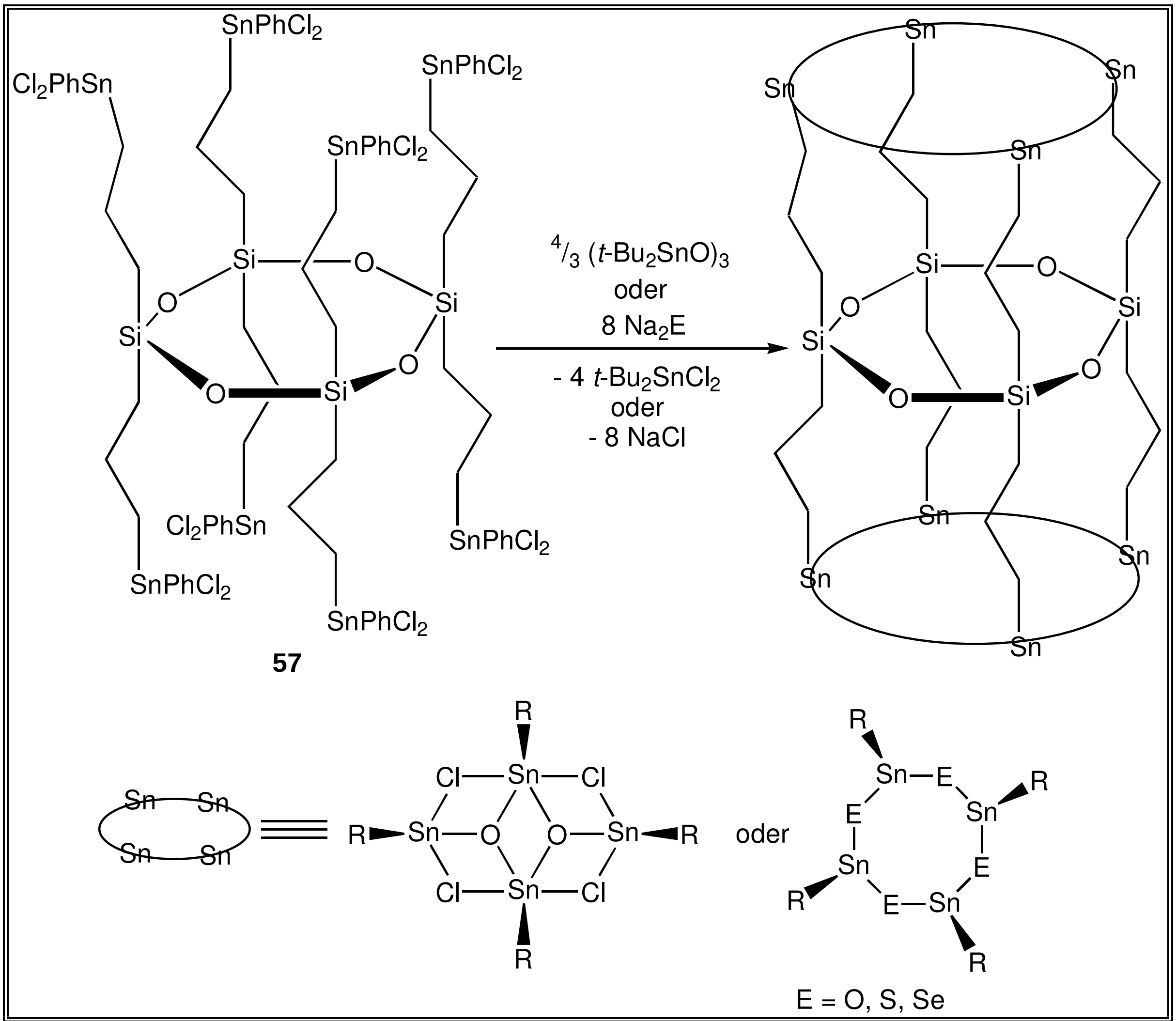


54 n = 3
55 n = 4
56 n = 3
57 n = 4
(8)

Pro Triphenylstannylgruppe lassen sich jeweils zwei Phenylgruppen abspalten. Man erhält ein Gemisch aus 2,2,4,4,6,6-Hexakis(3-dichlorphenylstannylpropyl)cyclotrisiloxan **56** und 2,2,4,4,6,6,8,8-Oktakis(3-dichlorphenylstannylpropyl)cyclotetrasiloxan **57** als zähes Öl. Im ^{119}Sn-NMR-Spektrum dieses Gemisches läßt sich ein Signal bei 31.5 ppm beobachten.

Mit 2,2,4,4,6,6,8,8-Oktakis(3-dichlorphenylstannylpropyl)cyclotetrasiloxan **57** steht ein potentieller Baustein zur Synthese von Tetraorganostannoxanen mit zwei parallelen $Sn_4O_2Cl_4$-Schichten, die über ein Cyclotetrasiloxangerüst miteinander verbunden sind, zur Verfügung (Schema 4). Das Interesse an dieser

Verbindungsklasse beruht im wesentlichen auf potentiellen Verwendungsmöglichkeiten in der homogenen Katalyse organischer Reaktionen.



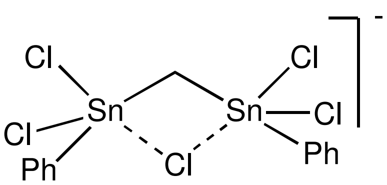
Schema 4 Mögliche Synthese von Cyclosiloxan-verbrückten Tetraorganostannoxanderivaten mit Leiterstruktur

6 Zusammenfassung

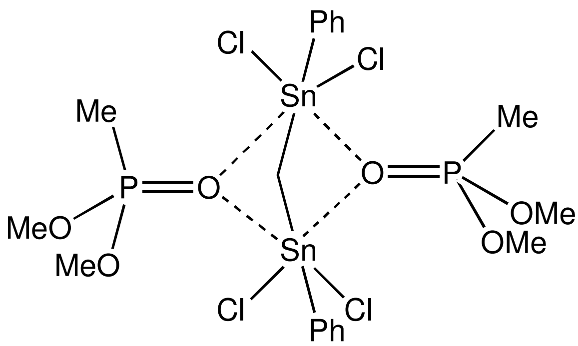
Gegenstand der vorliegenden Arbeit war neben der Synthese von neuen multidentanten, Sn-haltigen, oligomeren Lewis-Säuren, die Untersuchung des Komplexierungsverhaltens von Bis(dichlorphenylstannyl)methan **2**.

Das Komplexierungsverhalten von Bis(dichlorphenylstannyl)methan **2** gegenüber Fluorid, Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat und Perchlorat wurde beschrieben. Die Kristallstruktur von $[Ph_4As][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]$ **13** wurde vorgestellt.

Ferner wurde das Verhalten von **2** gegenüber Dimethylmethylphosphanat untersucht. Verbindung **2** bildet mit Dimethylmethylphosphanat ein 1:2 Addukt. Von $[(Cl_2PhSn)_2CH_2] \cdot 2\,[MeP(O)(OMe)_2]$ **18** konnten zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

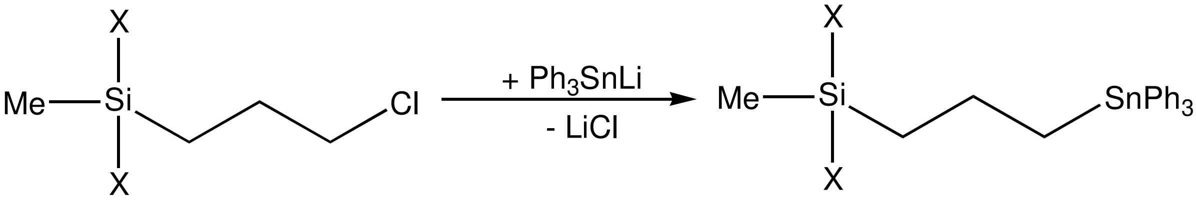


13



18

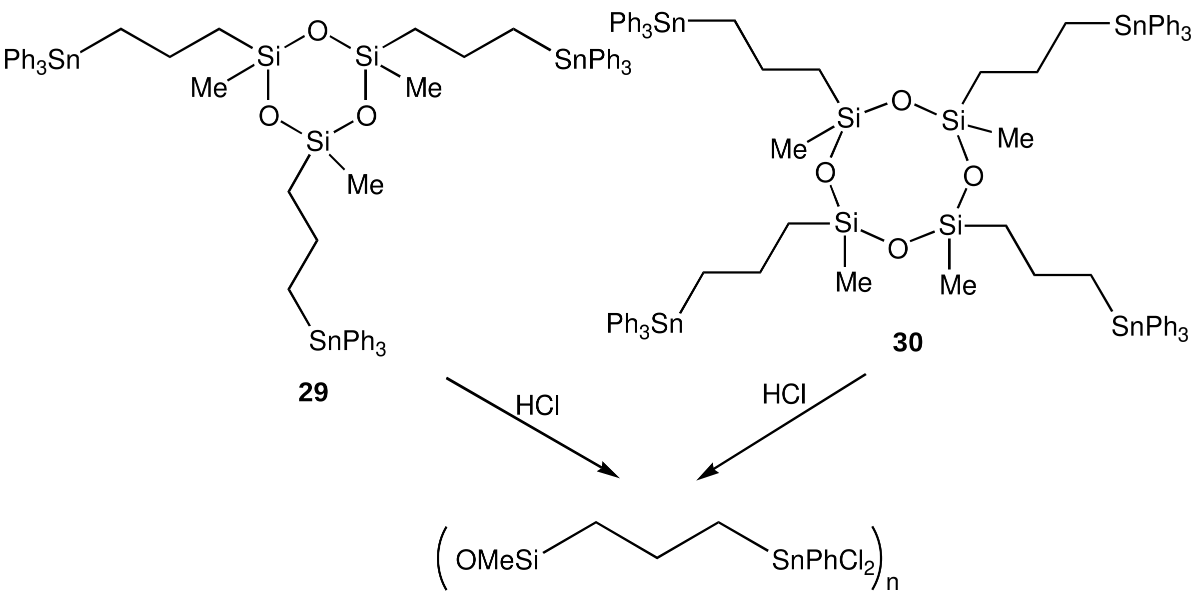
Durch Umsetzung der 3-Chlorpropylsilane **20**, **21** und **22** mit Ph_3SnM (M = Li, Na) lassen sich die 1-Organosilyl-3-(triphenylstannyl)propanderivate **23**, **24** und **25** darstellen.



20 X = H
21 X = O*i*-Pr
22 X = Et_2N

23 X = H
24 X = O*i*-Pr
25 X = Et_2N

Durch Hydrolyse konnte 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3-(triphenylstannyl)-propan **25** in die Triphenylstannylpropyl-methyl-cyclosiloxane **29** und **30** überführt werden. Mit etherischer HCl-Lösung lassen sich jeweils zwei Phenylgruppen pro Triphenylstannylgruppe abspalten - man erhält die Dichlorphenylstannylpropyl-methyl-cyclosiloxane **31** und **32**.



29

30

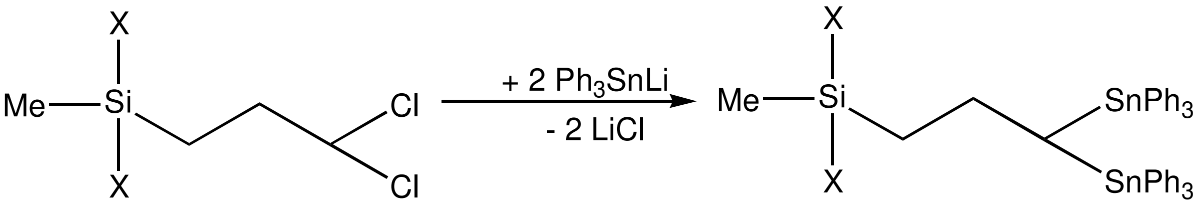
31 n = 3
32 n = 4

Untersuchungen zum komplexierenden Verhalten eines Gemisches aus **31**/**32** gegenüber Chlorid zeigten, daß pro Lewis-acider Stannylgruppe ein Chlorid gebunden wird.

3,3-Dichlorpropen **33** ist ein wichtiger Baustein zur Synthese von Wirtmolekülen mit mehreren Bis(triphenylstannyl)alkyl-Gruppen. Durch Reaktion von 3,3-Dichlorpropen mit Ph_3SnNa läßt sich 3,3-Bis(triphenylstannyl)propen **34** darstellen. Funktionalisierungsversuche mit **34** brachten nicht den gewünschten Erfolg.

Aus 3,3-Dichlorpropen lassen sich 3,3-Dichlorpropylmethyldichorsilan **35**, 3,3-Dichlorpropylmethyldiisopropoxysilan **36**, 3,3-Dichlorpropylmethylsilan **37** und 3,3-Dichlorpropylmethylbis(diethylamino)silan **38** sowie die 3,3-Dichlorpropyl-methyl-cyclosiloxane **39** und **40** darstellen. Bei **35** - **38** handelt es sich um die ersten 3,3-Dichlorpropylsilane.

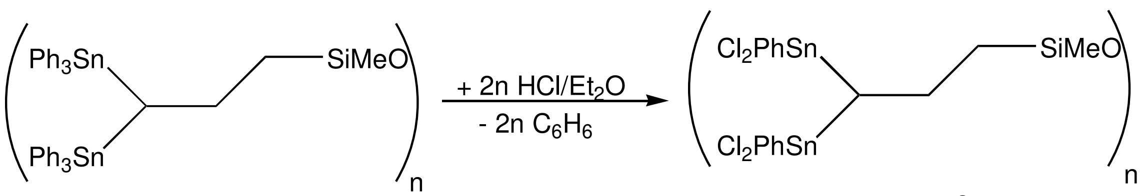
Aus den 3,3-Dichlorpropylmethylsilanen **36** - **38** lassen sich durch Umsetzung mit Ph_3SnLi die 1-Organosilyl-3,3-bis(triphenylstannyl)propanderivate **41** - **43** darstellen.



36 X = O*i*-Pr
37 X = H
38 X = Et_2N

41 X = O*i*-Pr
42 X = H
43 X = Et_2N

Von 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **42** konnten zur Einkristallröntgen-strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Es handelt sich hier um die erste bisher bekannte Struktur eines Sn-haltigen Di-H-Silans. Verbindung **42** zeigt ein für H-Silane ungewöhnliches Verhalten. Es ist nicht gelungen, **42** in das entsprechende Dichlorsilan überführen. Die Synthese von 1-(Dichlormethylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **44** gelang durch Umsetzung von 1-(Bis(diethyl-amino)methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **43** mit etherischer HCl. Die 3,3-Bis(triphenylstannyl)propyl-methyl-cyclosiloxane **45** und **46** lassen sich durch Hydrolyse von **42**, **43** oder **44** erhalten. Durch Umsetzung von **45**/**46** mit etherischer HCl-Lösung sind die 3,3-Bis-(dichlorphenylstannyl)propyl-methyl-cyclosiloxane **47** und **48** zugänglich.



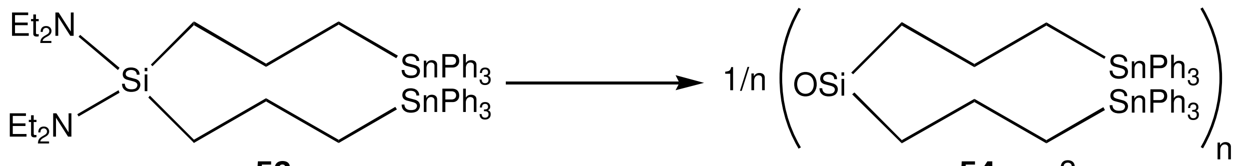
45 n = 3
46 n = 4

47 n = 3
48 n = 4

Die Testreihe zum komplexchemischen Verhalten von **48** gegenüber Chlorid zeigt, daß sich bevorzugt ein 1:8 Addukt bildet, d.h. pro Lewis-saurer Gruppe werden zwei Chloridionen gebunden.

Versuche, die Cyclosiloxane **29**/**30** und **46**/**47** einer Ringöffnenden Polymerisation zu unterziehen, führten nicht zur Bildung von Polymeren. Eine Ringöffnung der Cyclosiloxane konnte nicht beobachtet werden.

Die Synthese der bereits bekannten Verbindung Bis(3-chlorpropyl)-diphenylsilan **49** konnte modifiziert werden und **49** in höheren Ausbeute isoliert werden. Mit HBr lassen sich die Phenylgruppen von **49** abspalten; man erhält Bis(3-chlorpropyl)dibromsilan **51**. Verbindung **51** läßt sich durch Reaktion mit Diethylamin zu Bis(3-chlorpropyl)bis(diethylamino)silan **52** umsetzen. Aus der Reaktion von **52** mit Ph_3SnNa resultiert 1,7-Bis(triphenylstannyl)-4,4-bis(diethylamino)-4-sila-heptan **53**. Verbindung **53** läßt sich sauer katalysiert hydrolysieren, man erhält die 3-triphenylstannylpropyl-cyclosiloxane **54** und **55**.



53

54 n = 3
55 n = 4

Hier lassen sich mit HCl ebenfalls pro Sn je zwei Phenylgruppen abspalten. Man erhält die entsprechenden 3-(Dichlorophenylstannyl)propyl-cyclosiloxane **56** und **57**.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Sämtliche Arbeiten mit oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas diente Stickstoff, der in einer Gasreinigungsapparatur mit Molekularsieb 4Å getrocknet wurde.
Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach bekannten Methoden.[150,151] Sämtliche Lösungsmittel wurden vor Verwendung frisch destilliert.

7.1.1 Ausführung der analytischen Untersuchungen

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein Polarisations-Heiztischmikroskop PHMK des VEB Analytik Dresden verwendet. Die aufgeführten Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte im elementar-analytischen Labor des Fachbereiches Chemie mit dem Elementar Analyzer MOD 1106 der Firma Carlo Erba Strumantazione. Die Substanzen, von denen keine C,H-Analyse angegeben ist, ließen sich aufgrund ihrer Beschaffenheit (zähe Öle) nicht untersuchen.

Die Dichte kristalliner Substanzen wurde mit dem Micromeritics AccuPyc 1330 und die Molekulargewichte osmometrisch auf einem Knauer Dampfdruckosmometer bestimmt. Einkristallröntgenstruktranalysen erfolgten auf dem Diffraktometer Kappa CCD der Firma Enraf-Nonius.

Für die Durchführung der massenspektroskopischen Untersuchungen wurde ein MAT 8200 der Firma Finnigan verwendet.

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

Die Aufnahmen der NMR-Spektren erfolgten auf den Spektrometern DRX 300 und DPX 400 der Firma Bruker. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die verwendeten Meßgeräte und -frequenzen.

Tabelle 1 Übersicht über verwendete NMR-Geräte und -parameter

Kern	Meßfrequenz DRX 300 / MHz	Meßfrequenz DPX 400 / MHz	Standard
^{1}H	300.21	400.13	Me_4Si
^{13}C	75.47	100.63	Me_4Si
^{29}Si	59.63	79.49	Me_4Si
^{31}P	161.92	202.47	H_3PO_4
^{119}Sn	111.92	149.21	Me_4Sn

Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt relativ zum internen Standard in ppm. Für die Aufnahme der ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Spektren am DRX-300 wurden häufig nichtdeuterierte Lösungsmittel oder reine Substanzen und D_2O-Kapillaren verwendet.

Für die *SEC* wurde Sephadex LH20 der Firma Pharmacia Biotech verwendet.

7.1.2 Durchführung der Size-Exclusion-Chromatographie

120 g Sephadex LH20 werden in ca. 800 mL Dichlormethan aufgeschlämmt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei geöffnetem Hahn füllt man diese Suspension in eine 1.75 m hohe Säule. Man erhält bei einem Säuleninnendurchmesser von 1.7 cm einen Füllstand von ca. 1.4 m. Um ein Aufsteigen des Gels zu verhindern, wird das Gelbett mit Glaswolle fixiert. Auf dieser Säule lassen sich Substanzmengen von maximal ca. 0.5 g trennen.

7.2 Synthesen der dargestellten Verbindungen

Die im experimentellen Teil dieser Arbeit nicht näher beschriebenen Ausgangsstoffe wurden nach literaturbekannten Vorschriften (siehe dort) dargestellt oder waren kommerziell erhältlich.

7.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Tetraarylphosphonium-salzen[98]

Eine Lösung von Ar_4PCl oder Ar_4PBr wird in CH_3CN mit einem anorganischem Salz 7 - 10 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren der entstandenen Halogen-salze wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Tabelle 2 Tetraphenylphosphoniumsalze

Ph_4PX	MY	Ph_4PY	Fp / °C
$BzPh_3PCl$	$HClO_4$	$[BzPh_3P][ClO_4]$ **5**	237 - 240
Ph_4PBr	$KHSO_4$	$[Ph_4P][H_2SO_4]$ **9**	301 - 305
Ph_4PCl	KH_2PO_4	$[Ph_4P][H_2PO_4]$*	177 - 180

* $[Ph_4P][H_2PO_4]$ hat sich nur zu 15 - 20% gebildet

7.2.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $(Cl_2PhSn)_2CH_2$ - Halogenkomplexen

Bei Raumtemperatur wird Bis(dichlorophenylstannyl)methan **2** mit einem bzw. zwei Moläquivalenten eines in organischen Medien löslichem Halogenidsalzes zur Reak-tion gebracht. Durch tropfenweise Zugabe von n-Hexan lassen sich die gebildeten Komplexe ausfällen und abtrennen. In Tabelle 3 findet sich eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen.

Tabelle 3 Halogenkomplexe von **2**

Verbindung	δ^{119}Sn-NMR / ppm	Fp / °C
$[Ph_4P][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]$ **9**	-126.6	163 - 168
$[Ph_4P][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Br]$ **10**	-154.8	165 - 170
$[Ph_4P]_2[(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot 2\,Cl]$ **11**	n.b.	189 - 194
$[Ph_4P]_2[(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot 2\,Br]$ **12**	-246.0	217 - 224
$[Ph_4As][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]$ **13**	-128.8	168 - 172

7.2.3 $[Ph_4As][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]$ 13

0.300 g (0.485 mmol) Bis(dichlorphenylstannyl)methan werden mit 0.212 g (0.485 mmol) Tetraphenylarsoniumchlorid-Monohydrat in 5 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von n-Hexan lassen sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des gebildeten Chloridkomplexes (Fp: 168 - 172°C), der als Dihydrat kristallisiert, erhalten.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -128.8. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 2.7 (s, 2 H, Sn_2CH_2, $^{2}J(^{119}Sn-^{1}H)$ 78 Hz) 7.3 -7.7 (m, 30 H, Ph). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): 39.4 (Sn_2CH_2); 128.7 (C_{ar}); 129.8 (C_{ar}); 131.4 (C_{ar}); 132.9 (C_{ar}); 134.9 (C_{ar}); 135.7 (C_{ar}). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{37}H_{32}As_1Cl_5Sn_2$ + 2 H_2O (M_r 966.0 g/mol + 2 H_2O): C, 44.4; H, 3.2. gef.: C, 44.3; H, 3.2.

7.2.4 $[Ph_4P][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot HSO_4]$ 14

0.200 g (0.365 mmol) Bis(dichlorphenylstannyl)methan werden mit 0.160 g (0.365 mmol) Tetraphenylphosphoniumhydrogensulfat in 5 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. Durch tropfenweise Zugabe von n-Hexan läßt sich der gebildete Komplex als farbloser Feststoff mit Fp: 175 - 177°C ausfällen und abtrennen.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -151.7. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 2.76 (s, 2 H; Sn-CH_2-Sn); 7.5 - 8.1 (m, 30 H, H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): 21.9 (Sn-CH_2-Sn); 128.7 (C_{ar}); 130.2 (C_{ar}); 131.1 (C_{ar}); 131.2 (C_{ar}); 133.7 (C_{ar}); 134.8 (C_{ar}); 136.1 (C_{ar}); 136.2 (C_{ar}). **IR (ν / cm^{-1}) / KBr**: 2970, 2250, 2085, 1699, 1653, 1540, 1110, 722, 616, 527. **Elementaranalyse:** ber. für $C_{37}H_{33}Cl_4O_4S_1Sn_2$ (M_r 983.67 g/mol): C, 45.2; H, 3.4. gef.: C, 45.5; H, 3.3.

7.2.5 Umsetzung von $[BzPh_3P][ClO_4]$ mit $(Cl_2PhSn)_2CH_2$

0.200 g (0.365 mmol) Bis(dichlorophenylstannyl)methan werden mit 0.160 g (0.365 mmol) Triphenylbenzylphosphoniumperchlorat in 5 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht. Durch tropfenweise Zugabe von n-Hexan läßt sich $[BzPh_3P][ClO_4]$ ausfällen, wie durch C,H-Analyse bestätigt werden konnte.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -22.5

7.2.6 Umsetzung von $(Cl_2PhSn)_2CH_2$ mit einen Äquivalent $MeP(O)(OMe)_2$

In 10 mL CH_2Cl_2 werden 0.500 g (0.913 mmol) Bis(dichlorophenylstannyl)methan mit 0.098 mL (0.913 mmol) Methyldimethylphosphonat zur Reaktion gebracht. Durch Zusatz von n-Hexan läßt sich der gebildete Komplex ausfällen. Der erhaltene farblose Feststoff mit Fp: 70 - 72°C wird aus Toluol umkristallisiert.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -155 (breit). **^{31}P-{1H} NMR** (202.47 MHz, $CDCl_3$): 34.7. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 1.4 (d, 3 H, P-CH_3); 2.4 (s, 1.23 H, Sn-CH_2-Sn); 3.7 (d, 6 H, $P(OCH_3)_2$); 7.5 - 8.0 (m, 5.49 H, H_{ar}).

IR (ν / cm^{-1}) / KBr: 3072, 3040, 2954, 2852, 2359, 1480, 1315, 1167, 1037, 920, 798, 432, 623, 495. **Elementaranalyse:** ber. für $C_{16}H_{21}Cl_4O_3P_1Sn_2$ (M_r 671.55 g/mol): C, 28.6; H, 3.2. gef.: C, 28.2; H, 3.4.

7.2.7 [(Cl_2PhSn)$_2$$CH_2$] · 2 [MeP(O)(OMe)$_2$] 18

In 10 mL CH_2Cl_2 werden 0.500 g (0.913 mmol) Bis(dichlorophenylstannyl)methan mit 0.1962 mL (1.826 mmol) Dimethylmethylphosphonat zur Reaktion gebracht. Durch Zusatz von n-Hexan läßt sich der gebildete Komplex als farbloser Feststoff mit Fp: 110 - 115°C ausfällen.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CD_2Cl_2, T = -90°C)): -146; -188; -386. **^{31}P-{1H} NMR** (202.47 MHz, $CDCl_3$): 34.7. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 1.3 (d, 6 H, P-CH_3); 2.3 (s, 2 H, Sn-CH_2-Sn); 3.7 (d, 12 H, P(OCH_3)$_2$); 7.5 - 8.0 (m, 10 H, H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -12.3 (d, CH_3-P, $^{1}J(^{13}C - {}^{31}P)$ = 144 Hz); 13.6 (Sn-CH_2-Sn, $^{1}J(^{13}C - {}^{119/117}Sn)$ = 392 Hz); 60.8 (CH_3O); 107.1 (C_{ar}, $^{n}J(^{13}C - {}^{119/117}Sn)$ = 105 Hz); 109.2 (C_{ar}) 113.3 (C_{ar}, $^{n}J(^{13}C - {}^{119/117}Sn)$ = 70 Hz). **IR (ν / cm^{-1}) / KBr**: 3072, 3040, 2954, 2852, 2359, 1480, 1315, 1167, 1037, 920, 798, 432, 623, 495. **Elementaranalyse:** ber. für $C_{19}H_{31}Cl_4O_6P_2Sn_2$ (M_r 795.55 g/mol): C, 28.6; H, 3.8. gef.: C, 27.5; H, 4.0.

7.2.8 3-Chlorpropylmethyldiisopropoxysilan 21

12.11 g (63.2 mmol) 3-Chlorpropylmethyldichlorsilan werden in 150 mL Diethylether gelöst und auf -50°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird eine Mischung aus 9.15 mL (126.4 mmol) Isopropanol und 17.6 mL (126.4 mmol) Triethylamin langsam zugetropft. Man läßt über Nacht die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert vom entstandenen Aminohydrochlorid ab, wäscht mit 100 mL Diethylether nach, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält 11.5 g (76% Ausbeute) **21** als farbloses Öl.

$Kp_{0.001\ Torr}$: 77 - 82°C
$C_{10}H_{22}Cl_1O_2Si_1$ (M_r 239.46 g/mol)

^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -10.9. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 0.1 (s, 3 H, Si-CH_3); 0.6 (t, 2 H, Si-CH_2); 1.1 (d, 12 H, CH_3); 1.7 (m, 2 H, CH_2), 3.6 (t, 2 H, CH_2Cl), 4.1 (m, 2 H, O-CH). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -3.88 (Si-CH_3); 12.61 (Si-CH_2); 26.22 (CH_3); 27.19 (CH_2); 48.03 (CH_2Cl); 64.62 ((O-CH).

7.2.9 3-Chlorpropylmethylbis(diethylamino)silan 22

26.19 g (137 mmol) 3-Chlorpropylmethyldichlorsilan werden in 150 mL n-Hexan vorgelegt. Bei 0°C werden 56.75 mL (546 mmol) $HNEt_2$ langsam zugetropft. Man läßt über Nacht nachrühren und filtriert vom entstandenen $HNEt_2 \cdot HCl$ ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Man erhält 31.29 g (86 % Ausbeute) des gewünschten Produktes.

$Kp_{0.001\ Torr}$: 90 - 92°C
$C_8H_{19}Cl_1N_2Si_1$ (M_r 206.79 g/mol)

^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -5.3. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): -0.1 (s, 3 H, Si-CH_3); 0.7 (t, 2 H, Si-CH_2); 0.9 (t, 12 H, CH_3); 1.7 (m, 2 H; CH_2); 2.7 (q, 8 H, N-CH_2), 3.5 (t, 2 H, CH_2Cl). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -3.31 (Si-CH_3); 11.51 (Si-CH_2); 15.31 (CH_2); 25.3 (CH_3); 39.4 (N-CH_2); 45.3 (CH_2Cl).

7.2.10 1-(Methylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan <u>23</u>

Aus 5.00 g (7.1 mmol) Hexaphenyldistannan und 0.11 g (15.0 mmol) Lithium wird eine Lithiumstannid-Lösung bereitet. Zu dieser Lösung werden 1.61 g (13.13 mmol) 3-Chlorpropylmethylsilan in 20 mL THF bei -70°C getropft. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und kocht 3 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 150 mL n-Hexan 15 min unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß von den entstandenen Salzen und Distannan ab. Das Filtrat wird kalt gestellt. Das noch in Lösung befindliche Ph_6Sn_2 fällt hierbei aus und kann abgetrennt werden. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und man erhält 3.39 g (59% Ausbeute) 1-(Methylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **23** als farbloses Öl.

$C_{22}H_{29}Si_1Sn_1$, (M_r 437.24 g/mol)

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -101.8. **^{29}Si-{1H} NMR** (59.63 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -35.5. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 0.0 (m, 3 H, Si-CH_3); 0.2 (t, 2 H, CH_2-Sn); 0.9 (m, 2 H; Si-CH_2); 1.8 (m, 2 H, CH_2); 3.6 (m, 2 H, SiH_2); 7.3 - 7.9 (m, 15 H, H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -8.67 (Si-CH_3); -3.11 (CH_2-Sn); 7.33 (Si-CH_2); 39.91 (CH_2); 128.3 (C_m); 129.1 (C_p); 136.8 (C_o); 138.8 (C_i).

7.2.11 1-(Methyldiisopropoxysilyl)-3-(triphenylstannyl)propan <u>24</u>

In einen 500-mL-Dreihalskolben mit Ammoniakkondensor, Schwanzhahn und Stopfen legt man 7.52 g (19.5 mmol) Ph_3SnCl vor und kondensiert unter Isopropanol-Trockeneis-Kühlung (ca. -70°C) etwa 250 mL Ammoniak auf. Der Stopfen wird durch einen KPG-Rührer ersetzt. Unter kräftigem Rühren werden 0.94 g (39.0 mmol) Natrium portionsweise zugegeben. Eine Orangefärbung der Reaktionslösung zeigt die Bildung des Natriumstannids an. Man läßt 2 h bei tiefer Temperatur zur Vervollständigung der Reaktion nachrühren. Anschließend wird eine Lösung von 4.58 g (19.0 mmol) 3-Chlorpropylmethyldiisopropoxysilan in 30 mL THF langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man 2 h bei ca. -70°C nachrühren. Der Ammoniak wird unter Rühren über Nacht verdampft. Das THF wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 200 mL n-Hexan aufgenommen und 10 min unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß vom entstandenen NaCl und Ph_6Sn_2 ab. Das Filtrat wird kalt gestellt. Hierbei fällt das sich noch in Lösung befindliche Distannan aus. Nach Entfernen des Hexans am Rotationsverdampfer erhält man 6.65 g (63 % Ausbeute) 1-(Methyldiisoproppoxysilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **24** als farbloses Öl.

$C_{28}H_{40}O_2Si_1Sn_1$; (M_r 555.42 g/mol)

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -110.1. **^{29}Si-{1H} NMR** (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -10.1. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 0.0 (s, 3 H, Si-CH_3); 0.5 (t, 2 H, Sn-CH_2); 1.1 (d, 12 H, CH_3); 1.7 (m, 2 H, CH_2); 3.3 (t, 2 H, Si-CH_2); 3.9 (m, 2 H, O-CH); 7.4 - 7.9 (m, 30 H, H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -3.4 (Si-CH_3); 13.1 (Si-CH_2); 15.4 (Sn-CH_2); 25.5 (CH_2); 26.1 (CH_3); 65.2 (O-CH); 128.2 (C_m); 128.9 (C_p); 136.8 (C_o); 138.7 (C_i).

7.2.12 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan <u>25</u>

In einen 500-mL-Dreihalskolben mit Kondensor, Schwanzhahn und Stopfen legt man 24.18 g (62.7 mmol) Ph_3SnCl vor und kondensiert bei Isopropanol-Trockeneis-Kühlung (ca. -70°C) etwa 250 mL Ammoniak auf. Der Stopfen wird durch einen KPG-Rührer ersetzt. Unter kräftigem Rühren werden 3.00 g (125.4 mmol) Natrium portionsweise zugegeben. Eine Orangefärbung der Reaktionslösung zeigt die Bildung des Natriumstannids an. Man läßt 2 h bei tiefer Temperatur zur Vervollständigung der Reaktion nachrühren. Anschließend wird eine Lösung von 16.62 g (62.7 mmol) 3-Chlorpropylmethylbis(diethylamino)silan **22** in 30 mL THF langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man 2 h bei ca. -70°C nachrühren. Der Ammoniak wird unter Rühren über Nacht verdampft. Das THF wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 200 mL n-Hexan aufgenommen und 10 min unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß vom entstandenen NaCl und Ph_6Sn_2 ab. Das Filtrat wird kalt gestellt. Hierbei fällt das noch in Lösung befindliche Distannan aus. Nach Entfernen des Hexans am Rotationsverdampfer erhält man 24.41 g (74 % Ausbeute) 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **25** als farbloses Öl.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -100.7 ($^1J(^{13}C - ^{119}Sn)$ = 479 Hz). **^{29}Si-{1H} NMR** (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -5.3. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 0.1 (s, 3 H, Si-CH_3); 0.6 (t, 2 H; Sn-CH_2); 1.0 (t, 12 H, CH_3); 1.2 (t, 2 H, Si-CH_2); 1.7 (m, 2 H, CH_2); 2.7 (q, 8 H, N-CH_2); 7.4 - 7.7 (m, 15 H, H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -2.72 (Si-CH_3); 15.93 (CH_3); 16.73 (Sn-CH_2); 21.17 (Si-CH_2); 21.77 (CH_2); 39.51 (N-CH_2); 126.4 (C_m); 127.6 (C_p); 136.4 (C_o); 137.3 (C_i). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{26}H_{24}N_2Si_1Sn_1$ (M_r 579.48 g/mol): C, 62.2; H 7.6; N, 4.8%. gef. C, 62.4; H 7.5; N, 4.8%. **MS**: m/z 579 (M); 564 (M - CH_3); 437 (M - 2 NEt_2); 351 (Ph_3Sn); 187 ($CH_3(Et_2N)_2Si$); 72 (Et_2N), 42 ($(CH_2)_3$).

7.2.13 Umsetzung von 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan 25 mit HCl/Et_2O

Zu 6.55 g (11.3 mmol) 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **25**, gelöst in 50 mL Diethylether, werden unter Eiskühlung 29.60 mL (45.2 mmol) einer 1.527 molaren etherischen HCl-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man über Nacht nachrühren und filtriert über eine Rohrfritte vom entstandenen Aminohydrochlorid ab.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält 4.67 g eines Gemisches aus 1-(dichlormethylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **26** und 1-(Dichormethylsilyl)-3-(chlordiphenylstannyl)propan **27** als gelbes Öl.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}):-104.0; 8.7
^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): 31.5

7.2.14 1-(Dichlormethylsilyl)-3-(dichlorphenylstannyl)propan 28

Zu einer Lösung von 3.10 g eines Gemisches aus1-(Dichlormethylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **26** und 1-(Dichlormethylsilyl)-3-(dichlorphenylstannyl)-propan **27** in 50 mL Et_2O werden 10.00 mL (15.27 mmol) einer 1.527 molaren etherischen HCl-Lösung langsam zugetropft. Nach läßt 3 h nachrühren, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und erhält in nahezu quantitativer Ausbeute **28**.

$C_{12}H_{11}Cl_4Si_1Sn_1$; M = 422.82 g/mol

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): 39.5
^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): 31.7

7.2.15 3-(Triphenylstannyl)propylmethylcyclosiloxane 29/30

Variante 1

4.70 g (9.33 mmol) 1-(Dichlormethylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **26** werden in 20 mL THF gelöst. 0.168 mL (9.33 mmol) H_2O und 2.60 mL (18.66 mmol) Et_3N in 10 mL THF werden unter Eiskühlung langsam zugetropft. Man läßt über Nacht nachrühren und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 50 mL Diethylether aufgenommen. Man filtriert vom bei der Hydrolyse gebildetem Aminohydrochlorid ab, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer.
Das ^{29}Si-NMR-Spektrum des Rückstandes (4.17 g) weist auf die Bildung von Cyclosiloxanen verschiedener Ringgrößen hin. Die Trennung dieses Gemisches erfolgt mittels *SEC*.

Variante 2

3.35 g (5.78 mmol) 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3-(triphenylstannyl)propan **25** werden mit 1.00 mL (55.5 mmol) Wasser und einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure in THF 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotations-verdampfer zeigen sich im ^{29}Si-NMR Peaks für Cyclosiloxane. Die Trennung erfolgt mittels *SEC*.
2,4,6-Tris(3-triphenylstannylpropyl)-2,4,6-trimethyl-cyclotrisiloxan **29**

$C_{66}H_{72}O_3Si_3Sn_3$ (M_r 1353.68 g/mol)

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -105.1. **^{29}Si-{1H} NMR** (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -10.9. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 1.16 (t, 2 H, Si-CH_2); 1.52 (t, 2 H, Sn-CH_2); 1.76 (m, 2 H, CH_2); 7.2 - 7.5 (m, 15 H, H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -3.3 (Si-CH_3); 17.7 (Sn-CH_2); 22.4 (Si-CH_2); 39.2 (CH_2); 128.1 (C_m); 128.7 (C_p); 136.7 (C_o); 138.5 (C_i).

2,4,6,8-Tetrakis(3-triphenylstannylpropyl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan **30**

$C_{88}H_{96}O_4Si_4Sn_4$ (M_r 1804.91 g/mol)

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -105.1. **^{29}Si-{1H} NMR** (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -10.9. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 1.16 (t, 2 H, Si-CH_2); 1.52 (t, 2 H, Sn-CH_2); 1.76 (m, 2 H, CH_2); 7.2 - 7.5 (m, 15 H, H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -3.4 (Si-CH_3); 17.7 (Sn-CH_2); 22.4 (Si-CH_2); 39.2 (CH_2); 128.2 (C_m); 128.8 (C_p); 136.7 (C_o); 138.9 (C_i).

7.2.16 3-(Dichlorphenylstannyl)propylmethylcyclosiloxane 31/32

Zu 0.68 g (n*1.51 mmol) eines Gemisches aus 2,4,6-Tris(3-(triphenylstannyl)propyl)-2,4,6-trimethylcyclotrisiloxan und analogem Cyclotetrasiloxan in 20 mL Diethylether werden unter Eiskühlung 4.04 mL (6.06 mmol) einer 1.5 M etherischen HCl-Lösung getropft. Man läßt über Nacht nachrühren und entfernt das Lösungsmittel sowie das bei der Reaktion entstandene Benzol im Vakuum. Der Rückstand, 0.54 g eines schwach gelben Öls, wird NMR-spektroskopisch untersucht.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): 39.8
^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -10.5; -21.3; -23.4

7.2.17 Versuche zur Ringöffnenden Polymerisation von 29/30

Bei den im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurde ein Gemisch aus 2,4,6-Tris(3-(triphenylstannyl)propyl)-2,4,6-trimethylcyclotrisiloxan **29** und 2,4,6,8-Tetrakis-

(3-(triphenylstannyl)propyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclosiloxan **30**, welches als Siloxangemisch bezeichnet wird, eingesetzt.

Trifluormethansulfonsäure

In 10 mL Toluol werden 0.34 g des Siloxangemisches vorgelegt. Es werden 0.3 mL Trifluormethansulfonsäure zugegeben und anschließend 12 h auf Rückflußtemperatur erhitzt. Das ^{29}Si-NMR-Spektrum des erhaltenen Öls zeigt, daß das Siloxangemisch noch unverändert vorliegt.

BuLi

In 20 mL Dibutylether und 1 mL THF werden 0.73 g Siloxangemisch gelöst. Bei Raumtemperatur werden 1.08 mL (1.62 mmol) einer 1.5 M BuLi-Lösung in Hexan zugetropft. Anschließend wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 1.02 mL (8.09 mmol) Trimethylchlorsilan zur Reaktionslösung gegeben. Man läßt eine Stunde nachrühren und entfernt die flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das ^{29}Si-NMR-Spektrum des erhaltenen Öls zeigt, daß das Siloxangemisch noch unverändert vorliegt.

Me_3OBF_4

In 5 mL Toluol werden 0.22 g Siloxangemisch mit 0.02 g (0.139 mmol) Me_3OBF_4 bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle mittels ^{29}Si-NMR zeigt keinen Hinweis auf eine Öffnung des Siloxanrings.

7.2.18 Umsetzung von Ph_3SnH mit Propargylalkohol

Unter Stickstoffatmosphäre werden 15.91 g (49.0 mmol) Triphenylstannan, 1.16 mL (19.6 mmol) Propargylalkohol und 2.40 mL (19.6 mmol) p-Methoxythiophenol in 25 mL THF bei Raumtemperatur 3 d gerührt. Das Lösungsmittel und das p-Methoxy-thiophenol werden im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Die Umsetzung von Ph_3SnH mit p-Methoxythiophenol unter gleichen Bedingungen liefert identische NMR-Spektren.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -66.9, -131.2; -137.3; -139.0; -144.4;
^{13}C-{1H} NMR (100.63 MHz, $CDCl_3$): 55.17; 114.17; 128 - 137

7.2.19 Umsetzung von Bis(triphenylstannyl)methan mit tert.-BuLi und Oxiran

Es werden 20.39 g (28.58 mmol) Bis(triphenylstannyl)methan in 100 mL Toluol vorgelegt. Bei -78°C werden 16.8 mL (28.58 mmol) einer 1.7 M tert.-BuLi-Lösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man 4 h bei tiefer Temperatur nachrühren. Man kondensiert 1.5 mL (28.58 mmol) Oxiran in einen kühlbaren Tropftrichter und tropft es bei -78°C zur Reaktionslösung. Man läßt über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Unter Eiskühlung wird mit 50 mL einer gesättigten NH_4Cl-Lösung hydrolysiert. Nach Phasentrennung wird die organische Phase dreimal mit je 20 mL Wasser gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet.
Nach Abtrennen des Trockenmittels und Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Bis(triphenylstannyl)methan zurück.

7.2.20 3,3-Bis(triphenylstannyl)propen 34

In einen 500-mL-Dreihals mit Kondensor, Schwanzhahn und Stopfen werden 27.09 g (70 mmol) Ph_3SnCl vorgelegt. Bei -70°C werden etwa 200 mL NH_3 aufkondensiert. Der Kondensor wird durch einen KPG-Rührer ersetzt und 3.37 g (140 mmol) Natrium werden portionsweise zugegeben. Man läßt 3 h in der Kälte nachrühren. Die Bildung des Natriumstannids läßt sich an der Orangefärbung der Lösung erkennen. 3.90 g (35 mmol) 3,3-Dichlorpropen werden in 20 mL THF gelöst und zur Stannidlösung getropft. Man läßt den Ammoniak über Nacht abdampfen und kocht den Rückstand in 250 mL n-Hexan auf. Es wird heiß von den entstandenen Salzen abfiltriert. Das Filtrat wird über Nacht kaltgestellt. Hierbei fällt zunächst das bei der Reaktion als Nebenprodukt entstandene Triphenylallylstannan aus und wird abgetrennt. Das Filtrat wird auf etwa 2/3 des ursprünglichen Volumens eingeengt und über Nacht kaltgestellt. 3,3-Bis(triphenylstannyl)propen **34** fällt als farbloser Feststoff mit Fp: 110 - 112°C aus (7.77 g, 30% Ausbeute).

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -86.1 (^{2}J(^{117}Sn - ^{119}Sn) = 409 Hz). **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 2.5 (d, 1 H; Sn-CH-Sn), 5.1 (m, 2 H, CH=C*H*$_2$); 6.2 (m, 1 H, C*H*=CH_2); 7.2 - 7.7 (m, 30 H, H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): 17.7 (Sn-CH-Sn; ^{1}J(^{13}C - ^{119}Sn) = 342 Hz); 112.1 (*C*H=CH_2); 128.8 (C_m); 129.1 (C_p);. 135.8 (CH=*C*H_2); 137.0 (C_o); 138.3 (C_i, ^{1}J(^{13}C-^{119}Sn = 513 Hz). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{34}H_{34}Sn_1$ (M_r 740.10 g/mol): C, 63.2; H, 4.6%. gef.: C, 61.8; H, 4.4%.

7.2.21 Versuche zur Hydrosilylierung von 3,3-Bis(triphenylstannyl)-propen 34

H_2PtCl_6/Isopropanol

1.73 g (2.3 mmol) 3,3-Bis(triphenylstannyl)propen werden in 20 mL Toluol gelöst und mit der Katalysatormischung (Spatelspitze H_2PtCl_6 in 0.5 mL Isopropanol) auf 40°C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 0.24 mL (23 mmol) Methyldichlorsilan in 10 mL Toluol langsam zugetropft. Über Nacht wird unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -47.9 (Ph_3SnCl).
^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -53.8; -59.4; -60.9; -64.5; -66.3.

Karstedt-Katalysator

1.41 g (1.91 mmol) 3,3-Bis(triphenylstannyl)propen und 0.20 mL (1.91 mmol) Methyldichlorsilan werden in 10 mL THF gelöst. Man gibt zwei Tropfen Karstedt-Katalysator zu und erhitzt 3 h unter Rückfluß. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.
^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -144.5; -131.7; -51.3.
^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -42.8; -40.6; -34.1; -32.5; -30.6; -21.7.

7.2.22 3,3-Dichlorpropylmethyldichlorsilan 35

In einem 250-mL-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Hahnkern und Tropftrichter werden 24.39 g (213 mmol) 3,3-Dichlorpropen und eine Spatelspitze H_2PtCl_6, gelöst in 0.5 mL Isopropanol, vorgelegt. Bei einer Ölbadtemperatur von 40°C werden 23.62 g (213 mmol) Methyldichlorsilan langsam zugetropft. Es läßt sich

Gasentwicklung beobachten. Nach beendeter Zugabe wird der Tropftrichter durch einen Stopfen ersetzt. Anschließend wird die Ölbadtemperatur auf 120°C erhöht.
Das Ende der Reaktion läßt sich daran erkennen, daß bei dieser Temperatur kein Rückfluß mehr zu beobachten ist.
Fraktionierte Destillation im Membranpumpenvakuum liefert 29.89 g (62% Ausbeute) 3,3-Dichlorpropylmethyldichlorsilan als farblose Flüssigkeit.

$Kp_{10\ Torr}$: 80 - 83°C
$C_4H_7Cl_4Si_1$ (M_r 226.61 g/mol)

^{29}**Si-{1H} NMR** (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): 31.9. ^{1}**H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 0.9 (s, 3 H, CH_3); 1.6 (t, 2 H, Si-CH_2); 2.3 (m, 2 H, CH_2); 5.8 (t, 1 H, $CHCl_2$).
^{13}**C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): 5.69 (Si-CH_3); 18.12 (Si-CH_2); 37.56 (CH_2); 74.86 ($CHCl_2$).

7.2.23 3,3-Dichlorpropylmethylbis(isopropoxy)silan 36

6.97 g (31 mmol) 3,3-Dichlorpropylmethyldichlorsilan werden in 150 mL Diethylether gelöst und auf -50°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird eine Mischung aus 8.64 mL (62 mmol) Isopropanol und 4.70 mL (62 mmol) Triethylamin langsam zugetropft. Man läßt über Nacht die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert vom entstandenen Aminohydrochlorid ab, wäscht mit 100 mL Diethylether nach, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält 6.32 g (75% Ausbeute) **36** als farbloses Öl.
$Kp_{0.001\ Torr}$: 85 - 90°C
$C_{10}H_{21}Cl_2O_2Si_1$ (M_r 273.91 g/mol)

^{29}**Si-{1H} NMR** (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -10.9. ^{1}**H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 0.1 (s, 3 H, Si-CH_3); 0.7 (t, 2 H, Si-CH_2); 1.1 (d, 12 H, CH_3); 2.1 (m, 2 H, CH_2), 4.0 (m, 2 H, O-CH), 5.4 (t, 1 H, $CHCl_2$). ^{13}**C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -4.66 (Si-CH_3); 10.93 (Si-CH_2); 24.86 (($\mathit{C}H_3)_2$C-O); 37.32 (CH_2); 63.97 ($(CH_3)_2\mathit{C}$-O); 75.23 ($CHCl_2$)

7.2.24 3,3-Dichlorpropylmethylsilan 37

In einem 500-mL-Zweihalskolben (Tropftrichter, Intensivkühler) werden 2.00 g (54 mmol) $LiAlH_4$ in etwa 250 mL Diethylether suspendiert. Dazu wird unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 18.24 g (80 mmol) 3,3-Dichlorpropyl-methyldichlorsilan in 50 mL Diethylether getropft. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur nachrühren. Bei 0°C wird anschließend mit 50 mL Wasser hydrolysiert. Die Etherphase wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird im Membranpumpenvakuum fraktioniert destilliert und man erhält 10.01 g (80% Ausbeute) 3,3-Dichlorpropylmethylsilan **37** als farblose Flüssigkeit.

$Kp_{56\text{-}60\ Torr}$: 65 -67°C

$C_4H_9Cl_2Si_1$ (M_r 157.11 g/mol)

^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -32.8. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): -0.1 (t, 3 H, Si-CH_3); 0.9 (m, 2 H, Si-CH_2); 2.0 (m, 2 H, CH_2); 3.5 (m, 2 H, SiH_2); 5.5 (t, 1 H, $CHCl_2$). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -8.64 (Si-CH_3); 7.35 (Si-CH_2); 39.94 (CH_2); 75.70 ($CHCl_2$).

7.2.25 3,3-Dichlorpropylmethylbis(diethylamino)silan 38

6.11 g (27 mmol) 3,3-Dichlorpropylmethyldichlorsilan werden in 200 mL n-Hexan vorgelegt. Dazu wird unter Eiskühlung eine Lösung von 11.21 mL (108 mmol) Diethylamin in 30 mL n-Hexan langsam getropft. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur nachrühren, filtriert vom entstandenen Aminohydrochlorid ab, wäscht mit Hexan nach und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert und man erhält 6.25 g (77% Ausbeute) 3,3-Dichlorpropylmethylbis(diethylamino)silan **38** als farbloses Öl.

$Kp_{0.001\ Torr}$: 76 -77°C

^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}):-6.4
^{1}H-NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): -0.1 (s, 3 H, Si-CH_3), 0.8 (t, 2 H, Si-CH_2); 0.9 (t, 12 H, CH_3); 2.0 (m, 2 H, CH_2) 2.9 (q, 8 H, N-CH_2), 5.6 (t, 1 H, $CHCl_2$). **^{13}C-{1H} NMR**

(100.63 MHz, $CDCl_3$): -3.3 (Si-CH_3); 12.3 (Si-CH_2); 15.4 (CH_3); 38.1 (CH_2); 39.4 (N-CH_2); 76.1 ($CHCl_2$). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{12}H_{29}Cl_2N_2Si_1$ (M_r 299.11 g/mol): C, 48.1; H, 9.6; N, 9.9%. gef.: C, 47.7; H, 9.3; N, 9.8%.

7.2.26 Hydrolyse von 3,3-Dichlorpropylmethyldichlorsilan 35

In einem 250-mL-Zweihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Hahnkern werden 1.75 g (7.73 mmol) 3,3-Dichlorpropylmethyldichlorsilan in 50 mL THF vorgelegt und mittels Isopropanol/CO_2 auf etwa -70°C abgekühlt. In der Kälte werden 0.14 mL (7.73 mmol) H_2O und 2.16 mL (15.46 mmol) Et_3N in 50 mL THF langsam zugetropft. Man läßt über Nacht nachrühren und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 200 mL Et_2O aufgenommen. Es wird vom entstandenen Aminohydrochlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand (1.35 g, 100% Ausbeute), ein Gemisch aus Cyclosiloxanen, wird einer Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum unterzogen. Es lassen sich das entsprechende Cyclotrisiloxan **39** (0.34 g) sowie das Cyclotetrasiloxan **40** (1.00 g) isolieren.

2,4,6-Tris(3,3-dichlorpropyl)-2,4,6-trimethyl-cyclotrisiloxan **39**

$C_{12}H_{24}Cl_6O_3Si_3$ (M_r 514.08 g/mol)

^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -9.1.
^{13}C-{1H} NMR (100.63 MHz, $CDCl_3$): -0.7 (Si-CH_3); 13.2 (Si-CH_2); 37.5 (CH_2); 75.6 ($CHCl_2$).
Molekulargewichtsbestimmung: (CH_2Cl_2, 36°C) ber.: 514 g/mol, gef.: 524 g/mol.

2,4,6,8-Tetrakis(3,3-dichlorpropyl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan **40**

$C_{12}H_{24}Cl_6O_3Si_3$ (M_r 685.44 g/mol)

^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -20.4.
^{13}C-{1H} NMR (100.63 MHz, $CDCl_3$): -0.7 (Si-CH_3); 13.2 (Si-CH_2); 37.5 (CH_2); 75.6 ($CHCl_2$).
Molekulargewichtsbestimmung: (CH_2Cl_2, 36°C) ber.: 685 g/mol, gef.: 640 g/mol.

7.2.27 1-(Methyldiisopropoxysilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan 41

10.00 g (14.3 mmol) Hexaphenyldistannan werden mit einer Spatelspitze Naphthalin in etwa 100 mL THF gelöst. 0.21 g (30.0 mmol) Lithium werden bei Raumtemperatur portionsweise zugeben. Das Starten der Reaktion läßt sich an der Schwarzfärbung der Lösung erkennen. Man läßt über Nacht nachrühren und filtriert über einen mit Glaswolle gefüllten Krümmer von nicht umgesetztem Lithium ab. Die Lithiumstannidlösung wird mittels Isopropanol/Trockeneis auf ca. -70°C gekühlt. In der Kälte wird eine Lösung von 3.82 g (14.0 mmol) 3,3-Dichlorpropyl-methylbis(isopropoxy)silan in 20 mL THF langsam zugetropft. Man läßt über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen, erhitzt 3 h unter Rückfluß und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 150 mL n-Hexan 15 min unter Rückfluß erhitzt. Es wird heiß von den entstandenen Salzen und Hexaphenyldistannan abfiltriert. Das Filtrat wird über Nacht kalt gestellt. Hierbei fällt das sich noch in Lösung befindliche Ph_6Sn_2 aus. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 8.45 g (67% Ausbeute) 1-(Methyl-diisopropoxysilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **41** als farbloses Öl.

$C_{46}H_{50}O_2SiSn_2$ (M_r 901.03 g/mol)

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -90.3 (^2J (^{117}Sn - ^{119}Sn) = 484 Hz). **^{29}Si-{1H} NMR** (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -10.8. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): -0.1 (s, 3 H, Si-CH_3); 0.4 (t, 1 H, Sn-CH-Sn); 1.2 (d, 12 H, CH_3); 2.5 (m, 2 H, CH_2); 4.0 (m, 2 H, O-CH); 7.4 - 7.9 (m, 30 H, H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -3.4 (Sn-CH-Sn); 14.7 (Si-CH_3); 22.6 (Si-CH_2); 25.5 (CH_2); 30.2 (CH_3); 65.0 (O-CH); 128.6 (C_m); 129.1 (C_p); 139.6 (C_o); 139.9 (C_i).

7.2.28 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan 42

Variante 1

In einen 250-mL-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 0.50 g (13.5 mmol) $LiAlH_4$ in 70 mL Dibutylether suspendiert. Anschließend werden 2.43 g (2.7 mmol) 3,3-Bis(triphenylstannyl)propylmethyldi(isoproxy)silan in 50 mL Dibutyl-ether zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 12 h auf 60°C erhitzt. Unter Eiskühlung wird mit 50 mL Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird mit 20 mL 10%-iger Tartratlösung sowie dreimal mit je 20 mL Wasser gewaschen und über Natriumsuflfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das

Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 1.36 g (64% Ausbeute) **42** als farblosen Feststoff.

Variante 2

Aus 10.00 g (14.3 mmol) Hexaphenyldistannan und 0.21 g (30.0 mmol) Lithium wird wie bereits beschrieben eine Lithiumstannid-Lösung bereitet. Zu dieser Lösung werden 2.22 g (14.1 mmol) 3,3-Dichlorpropylmethylsilan in 20 mL THF bei -70°C getropft. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und kocht 3 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 150 mL n-Hexan 15 min unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß von den entstandenen Salzen und Distannan ab. Das Filtrat wird kalt gestellt. Das noch in Lösung befindliche Ph_6Sn_2 fällt hierbei aus und kann abgetrennt werden. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 6.32 g (57% Ausbeute) **42** als farblosen Feststoff mit Fp: 70 - 72°C.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -90.1 (^{2}J (^{117}Sn - ^{119}Sn) = 90 Hz; ^{1}J (^{13}C - ^{119}Sn) = 483 Hz). **^{29}Si-{1H} NMR** (59.63 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -35.5 (^{1}J (^{29}Si - ^{1}H) = 182 Hz). **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 0.0 (m, 3 H, Si-CH_3); 0.2 (t, 1 H, Sn-CH-Sn); 0.9 (m, 2 H; Si-CH_2); 1.8 (m, 2 H, CH_2); 3.6 (m, 2 H, SiH_2); 7.3 - 7.9 (m, 30 H, H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -8.67 (Si-CH_3); -3.11 (Sn-CH-Sn); 7.33 (Si-CH_2); 39.91 (CH_2); 128.4 (C_m); 128.9 (C_p); 139.4 (C_o); 139.7 (C_i). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{40}H_{40}Si_1Sn_2$ (M_r 786.53 g/mol): C, 61.1; H, 5.1%. gef.: C, 61.1; H, 5.2%. **MS**: m/z 786 (M); 709 (M - Ph); 484 (M - $SnPh_3$), 437 ($(CH_2)_3SnPh_3$), 351 ($SnPh_3$); 57 (CH_3SiCH_2).

7.2.29 Umsetzung von 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan 42 mit CCl_4

1.0 g (1.27 mmol) 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **42** werden in 50 mL Tetrachlormethan unter Rückfluß erhitzt. Nach 7 d ist keine Reaktion zu beobachten.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CCl_4/D_2O_{Kap}): -81.0.
^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CCl_4/D_2O_{Kap}): -35.4.

7.2.30 Umsetzung von 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan 42 mit CBr_4

In 30 mL CCl_4 werden 0.22 g (0.2 mmol) 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)-propan mit 0.28 g (0.6 mmol) CBr_4 7 d unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit liegen die Edukte unverändert vor.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CCl_4/D_2O_{Kap}): -81.0.
^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CCl_4/D_2O_{Kap}): -35.4.

7.2.31 Umsetzung von 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan 42 mit N-Chlorsuccinimid

0.50 g (0.64 mmol) 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan werden mit einer Spatelspitze AIBN in 30 mL CCl_4 vorgelegt. Unter Eiskühlung werden 0.17 g (1.28 mmol) N-Chlorsuccinimid über ein Präparaterohr portionsweise zugegeben. Man läßt über Nacht nachrühren, filtriert vom entstandenen farblosen Niederschlag ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und untersucht den Rückstand NMR-spektroskopisch.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CCl_4/D_2O_{Kap}): -80.8.
^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CCl_4/D_2O_{Kap}): -35.4.

7.2.32 Umsetzung von 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan 42 mit N-Bromsuccinimid

Analog zur Umsetzung mit N-Chlorsuccinimid werden 0.50 g (0.64 mmol) 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan mit einer Spatelspitze AIBN in 30 mL CCl_4 vorgelegt. Unter Eiskühlung werden 0.23 g (1.28 mmol) N-Bromsuccinimid portionsweise zugegeben. Man läßt über Nacht nachrühren, filtriert vom entstandenen Niederschlag ab, entfernt das CCl_4 im Vakuum und untersucht den Rückstand NMR-spektroskopisch.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CCl_4/D_2O_{Kap}): -80.9.

^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CCl_4/D_2O_{Kap}): -35.2.

7.2.33 Umsetzung von 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan 42 mit PCl_5

In 30 mL CCl_4 werden 0.50 g (0.64 mmol) 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)-propan vorgelegt. Man gibt 0.13 g (0.64 mmol) Phosphorpentachlorid portionsweise zu und läßt 3 h nachrühren. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -90.3; -1.5; 8.7; 24.1.
^{29}Si-NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -35.1; -15.6; -12.0; -11.3; -7.0.

7.2.34 Umsetzung von 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan 42 mit SO_2Cl_2

In 30 mL CCl_4 werden 2.03 g (2.59 mmol) 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)-propan vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 0.44 mL (5.44 mmol) $S0_2Cl_2$ in 10 mL CCl_4 zugetropft. Man erhitzt 2 h unter Rückfluß und untersucht die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -90.3 (Edukt); -47.5 (Ph_3SnCl); -9.4; 23.8.
^{29}Si-NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -35.1 (Edukt); -12.2; 11.1.

7.2.35 Umsetzung von 2,4,6-Tris(3,3-dichlorpropyl)-2,4,6-trimethyl-cyclotrisiloxan 39 mit Ph_3SnLi

Aus 1.37 g (1.96 mmol) Hexaphenyldistannan und und 0.03 g (4.12 mmol) Lithium wird Ph_3SnLi-Lösung bereitet. Zu dieser Lösung werden bei Isopropanol/Trockeneis-kühlung (ca -70°C) 0.32 g (0.62 mmol) 2,4,6-Tris(3,3-dichlorpropyl)-2,4,6-trimethyl-cyclotrisiloxan **39** in 10 mL THF langsam getropft. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, erhitzt anschließend 3 h unter Rückfluß, entfernt das THF im Vakuum und kocht den Rückstand in 150 mL n-Hexan auf. Man filtriert heiß von den entstandenen Salzen sowie Hexaphenyldistannan ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -165; -144; -131; -108; -93; -78.
^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -11; -14; - 21.

7.2.36 Umsetzung von 2,4,6,8-Tetrakis(3,3-dichlorpropyl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan 40 mit Ph_3SnLi

Analog zur Umsetzung des Cyclotrisiloxans werden 1.12 g (1.63 mmol) 2,4,6,8-Tetrakis(3,3-dichlorpropyl)-2,4,6,8-trimethyl-cyclotetrasiloxan **40** mit Ph_3SnLi-Lösung (aus 4.81 g (6.87 mmol) Ph_6Sn_2 und 0.10 g (14.4 mmol) Li) zur Reaktion gebracht. Der Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -229; -144; -131; -104; -90; -79.
^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): - 21.

7.2.37 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan 43

Aus 10.00 g (14.3 mmol) Hexaphenyldistannan und 0.21 g (30.0 mmol) Lithium wird wie bereits beschrieben eine Lithiumstannid-Lösung bereitet. Bei etwa -70°C werden zu dieser Lösung 4.19 g (14.0 mmol) 3,3-Dichlorpropylbis(diethylamino)methylsilan in 20 mL THF langsam zugetropft. Man läßt über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt anschließend 3 h auf Rückflußtemperatur. Das THF wird im Vakuum entfernt und der Rückstand 15 min in n-Hexan gekocht. Man filtriert heiß von den entstandenen Salzen ab. Das Filtrat wird über Nacht kalt gestellt. Hierbei fällt das noch in Lösung befindliche Ph_6Sn_2 aus und kann abgetrennt werden. Nach Abdestillieren des Hexans am Rotationsverdampfer erhält man 7.53 g (58% Ausbeute) 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **43** als schwach gelbes Öl.

$C_{48}H_{58}N_2Si_1Sn_2$ (M_r 927.90 g/mol)

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -88.3 ($^2J(^{117}Sn-^{119}Sn)$ = 474 Hz). **^{29}Si-{1H} NMR** (59.63 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -6.9. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 0.1 (s, 3 H, Si-CH_3); 0.5 (t, 1 H, Sn-CH-Sn); 1.0 (t, 12 H, CH_3); 1.9 (m, 2 H, CH_2); 2.9 (q, 8 H, N-CH_2); 3.2 (t, 2 H, Si-CH_2); 7.4 - 8.1 (m, 30 H, H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -3.75 (Sn-CH-Sn; $^1J(^{13}C-^{119}Sn)$ = 320 Hz), -3.12 (Si-CH_3); 11.48 (Si-CH_2); 15.43 (CH_3); 25.68 (CH_2); 38.99 (N-CH_2); 128.2 (C_m); 128.5 (C_p); 137.2 (C_o); 139.5 (C_i; $^1J(^{13}C-^{119}Sn)$ = 480 Hz). **MS**: m/z 928 (M); 856 (M - NEt_2); 784 (M - 2 NEt_2); 579 (M - Ph_3Sn); 351 (Ph_3Sn); 227 (M - 2 Ph_3Sn); 187 ($Me(Et_2N)_2Si$); 72 (Et_2N)

7.2.38 1-(Dichlormethylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan 44

In einen Schlenk-Gefäß mit aufgesetztem Tropftrichter werden 1.46 g (1.57 mmol) 3,3-Bis(triphenylstannyl)propylbis(diethylamino)methylsilan in 30 mL Diethylether vorgelegt. Unter Eiskühlung werden 5.24 mL (6.28 mmol) einer 1.20 molaren etherischen HCl langsam zugetropft. Man läßt über Nacht nachrühren, filtriert von entstandenen Aminohydrochlorid ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man erhält 1.31 g (98 % Ausbeute) 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **44** als farbloses Öl.

$C_{40}H_{38}Cl_2Si_1Sn_2$, M = 855.43 g/mol

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -89.9.
^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): 30.3.

7.2.39 (3,3-Bis(triphenylstannyl)propyl)methylcyclosiloxane 45/46

Variante 1

0.48 g (0.56 mmol) 1-(Dichlormethylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan werden in 10 mL THF vorgelegt. Zu dieser Lösung werden bei 0°C 0.010 mL (0.56 mmol) Wasser und 0.157 mL (1.12 mmol) Et_3N in 5 mL THF getropft. Man läßt über Nacht nachrühren, filtriert vom entstandenen Aminohydrochlorid ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht.

Variante 2

2.67 g (3.4 mmol) 1-(Methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **42**, 0.25 g (4.5 mmol) KOH und 10.7 mL Wasser werden in 250 mL Ethanol 3 h unter Rückfluß erhitzt.
Der Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht.

Variante 3

1.00 g (1.08 mmol) 1-(Bis(diethylamino)methylsilyl)-3,3-bis(triphenylstannyl)propan **43** werden mit 1.00 mL (55.5 mmol) Wasser und einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure in THF 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

2,4,6-Tris(3,3-bis(triphenylstannyl)propyl)-2,4,6-trimethyl-cyclotrisiloxan **45**

$C_{120}H_{114}O_3Si_3Sn_6$ (M_r 2400.75 g/mol)

^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -10.5. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): -0.1 (s, 1 H, Sn-CH-Sn); 1.3 (t, 2 H, Si-CH_2); 1.5 (m, 2 H, CH_2); 7.3 - 7.7 (m, 30 H, H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -3.4 (Si-CH_3); 3.2 (Sn-CH-Sn); 5.9 (Si-CH_2); 39.2 (CH_2); 128.5 (C_m); 129.0 (C_p); 139.4 (C_o); 139.7 (C_i).

*2,4,6,8-Tetrakis(3,3-bis(triphenylstannyl)propyl)-2,4,6,8-tetramethyl-*cyclotetrasiloxan **46**

$C_{160}H_{152}O_4Si_4Sn_8$ (M_r 3201.00 g/mol)

^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -21.8. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): -0.1 (s, 1 H, Sn-CH-Sn); 1.3 (t, 2 H, Si-CH_2); 1.5 (m, 2 H, CH_2); 7.3 - 7.7 (m, 30 H, H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): -3.4 (Si-CH_3); 3.2 (Sn-CH-Sn); 5.9 (Si-CH_2); 39.2 (CH_2); 128.6 (C_m); 129.2 (C_p); 139.6 (C_o); 139.8 (C_i).

7.2.40 2,4,6,8-Tetrakis(3,3-bis(dichlorphenylstannyl)propyl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan 48

In 10 mL Dichlormethan werden zu 0.43 g (0.135 mmol) 2,4,6,8-Tetrakis(3,3-bis(triphenylstannyl)propyl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan unter Eiskühlung 1 mL (1.350 mmol) einer 1.350 M etherischen HCl-Lösung getropft. Man läßt 3 h nachrühren, entfernt die flüchtigen Bestandteile im Vakuum und erhält 0.37 g (97 % Ausbeute) 2,4,6,8-Tetrakis(3,3-bis(dichlorphenylstannyl)propyl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan **48**.

$C_{112}H_{112}Cl_{16}O_4Si_4Sn_8$ (M_r 2855.84 g/mol)

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): 19.4. **^{29}Si-{1H} NMR** (59.63 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -21.8. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 0.2 (s, 3 H, Si-CH_3); 0.8 (m, 2 H, CH_2); 1.3 (t, 2 H, Si-CH_2); 2.1 (t, 1 H, Sn-CH-Sn); 7.3 - 7.8 (m, 10 H, H_{ar}).

7.2.41 NMR-Titration von 48 mit PPNCl

Zu 0.33 g (0.13 mmol) 2,4,6,8-Tetrakis(3,3-bis(dichlorphenylstannyl)propyl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan **48** werden jeweils 0.15 g (0.26 mmol) PPNCl gegeben und je ein ^{119}Sn-NMR-Spektrum aufgenommen.

7.2.42 Versuche zur Ringöffnenden Polymerisation von 45/46

KOt-Bu

In 10 mL Toluol werden 0.29 g eines Gemisches aus 2,4,6-Tris(3,3-bis(triphenylstannyl)propyl)-2,4,6-trimethyl-cyclotrisiloxan **45** und 2,4,6,8-Tetrakis(3,3-bis(triphenylstannyl)propyl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan **46** mit einer Spatelspitze KO*t*-Bu 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das ^{29}Si-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, daß ein Gemisch aus Cyclotrisiloxan und Cyclotetrasiloxan vorliegt.

$NaOSiMe_3$

In 10 mL Toluol werden 0.32 g 2,4,6,8-Tetrakis(3,3-bis(triphenyl-stannyl)propyl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan **46** mit einer Spatelspitze $NaOSiMe_3$ 12 h unter Rückfluß erhitzt. Im ^{29}Si-NMR-Spektrum der Reaktionslösung findet sich kein Hinweis auf eine Polymerisation.

p-Toluolsulfonsäure

In 10 mL Toluol werden 0.29 g eines Gemisches aus 2,4,6-Tris(3,3-bis(triphenyl-stannyl)propyl)-2,4,6-trimethyl-cyclotrisiloxan **45** und 2,4,6,8-Tetra-kis(3,3-bis(tri-phenylstannyl)propyl)-2,4,6,8-tetramethyl-cyclotetrasiloxan **46** mit einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure 72 h unter Rückfluß erhitzt. Das ^{29}Si-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, daß ein Gemisch aus Cyclotrisiloxan und Cyclotetrasiloxan vorliegt.

7.2.43 Umsetzung von 3-Triphenylstannylpropylmagnesiumchlorid mit $(Et_2N)_2SiCl_2$

Man legt 1.11 g (45.7 mmol) Magnesiumspäne in etwa 10 mL Diethylether vor. Das Magnesium wird durch Zugabe von 3 bis 5 Tropfen Dibromethan aktiviert. Innerhalb von 15 min wird eine Lösung von 4.87 g (11.4 mmol) Triphenyl(3-chlorpropyl)stannan in 35 mL Diethylether zugetropft. Man erhitzt auf 37°C. Nach 3 h werden weitere 0.60 g (22.8 mmol) Magnesiumspäne über ein Präparaterohr zugegeben und 15 h auf 37°C erhitzt. Anschließend wird von überschüssigem Mg abfiltriert und die Grignard-Lösung in einen Tropftrichter überführt. Titration einer aliquoten Menge Grignard-Lösung mit 0.1 N HCl ergibt eine Bildungsrate von 83%.

Unter Eiskühlung wird die Grignard-Lösung zu einer Lösung von 1.12 mL (4.3 mmol) $(Et_2N)_2SiCl_2$ in 70 mL Diethylether getropft. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht auf 25°C und anschließend 2 d auf 35°C erhitzt.

Unter Eiskühlung wird mit 50 mL 10%iger NH_4Cl-Lösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und einmal mit 20 mL NH_4Cl-Lösung und zweimal mit je 20 mL H_2O gewaschen. Die Etherphase wird über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abtrennen des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -104.7; -131; -144.
^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -21; -31.

7.2.44 Bis(3-chlorpropyl)diphenylsilan 49

In einem 500 mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Stopfen werden 52.82 g (0.703 mol) Allylchlorid mit einer Spatelspitze H_2PtCl_6 in 1 mL Isopropanol auf 40 C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 64.10 g (0.351 mol) Diphenylsilan langsam zugetropft. Beim Zutropfen läßt sich Gasentwicklung beobachten. Nach beendeter Zugabe wird auf 120°C erhitzt. Nach wenigen Stunden läßt sich eine Schwarzfärbung der Lösung beobachten. Man erhitzt weitere 2 d auf dieser Temperatur. Anschließend wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Die niedrigsiedendere Fraktion (38.63 g) besteht aus einen Gemisch aus gewünschten Produkt und 3-Chlorpropyldiphenylchlorsilan. Die höhersiedende Fraktion (41.24 g, 35 % Ausbeute) enthält Bis(3-chlorpropyl)diphenylsilan **49** als farbloses Öl.

$Kp_{0.001\ Torr}$: 155 - 160°C
$C_{18}H_{22}Cl_2Si_1$ (M_r 671.54 g/mol).

^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): 10.3. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 1.6 (t, 4 H, Si-CH_2); 2.1 (m, 4 H, CH_2); 3.7 (t, 4 H, CH_2-Cl); 7.4 - 7.7 (H_{ar}). **^{13}C-{1H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): 17.9 (Si-CH_2); 27.0 (CH_2); 48.5 (CH_2Cl); 128.8 (C_{ar}); 131.3 (C_{ar}); 133.5 (C_{ar}); 134.8 (C_{ar}).

7.2.45 Bis(3-chlorpropyl)dibromsilan 51

Zu 10.66 g (31.75 mmol) Bis(3-chlorpropyl)diphenylsilan werden bei -70°C 3.2 mL (63.50 mmol) HBr kondensiert. Man läßt 3 h in der Kälte nachrühren und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Das bei der Reaktion entstandene Benzol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält 9.09 g (84 % Ausbeute) Bis(3-chlorpropyl)dibromsilan als schwach gelbes Öl.
Die im ^{13}C-NMR nicht zugeordneten Signale sind auf teilweise Hydrolyse von **51** durch im Lösungsmittel enthaltenes Wasser zurückzuführen.

$Kp_{0.001\ Torr}$: 100 - 104°C

$C_6H_{12}Br_2Si_1$ (M_r 341.31 g/mol)

^{29}Si-{^{1}H} NMR (59.63 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): 15.8. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 1.27 (t, 2 H, Si-CH_2); 1.75 (m, 2 H, CH_2); 3.08 (t, 2 H, CH_2Cl). **^{13}C-{^{1}H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): 18.5; 19.7 (Si-CH_2); 20.6; 26.1 (CH_2); 26.4; 27.2; 46.5; 46.6 (CH_2Cl); 46.7.

7.2.46 Bis(3-chlorpropyl)bis(diethylamino)silan 52

Zu einer Lösung von 12.54 g (36.74 mmol) Bis(3-chlorpropyl)dibromsilan in 150 mL n-Hexan werden unter Eiskühlung 15.25 mL (146.96 mmol) Diethylamin in 50 mL n-Hexan langsam zugetropft. Man läßt über Nacht nachrühren, filtriert von den entstandenen Feststoffen ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Man erhält 7.36 g (62 % Ausbeute) Bis(3-chlorpropyl)bis(diethylamino)silan **52** als farblose Öl. Die im ^{13}C-NMR nicht näher zugeordneten Signale sind auf die saure Hydrolyse von Si-NEt_2-Gruppen durch HCl/H_2O-Spuren im $CDCl_3$ zurückzuführen.

$Kp_{0.001\ Torr}$: 148 - 152°C

$C_{14}H_{22}Cl_2N_2Si_1$ (M_r 325.81 g/mol).

^{29}Si-{^{1}H} NMR (59.63 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -8.6. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 0.90 (t, 12 H, CH_3); 1.08 (t, 4 H, Si-CH_2); 1.56 (m, 4 H, CH_2); 2.77 (q, 8 H, N-CH_2); 3.31 (t, 4 H, CH_2Cl). **^{13}C-{^{1}H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): 12.7; 14.8 (Si-CH_2); 15.3 (CH_3); 27.1 (CH_2); 28.0; 39.5; 39.9 (N-CH_2); 47.8 (CH_2Cl); 48.7.

7.2.47 1,7-Bis(triphenylstannyl)-4,4-bis(diethylamino)-4-sila-heptan 53

Aus 5.00 g (7.14 mmol) Ph_6Sn_2 und 0.11 g (15.00 mmol) Lithium wird wie bereits beschrieben eine Lithiumstannid-Lösung bereitet. Zu dieser Lösung werden 2.20 g (6.75 mmol) Bis(3-chlorpropyl)bis(diethylamino)silan in 20 mL THF bei -70°C langsam getropft. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, erhitzt anschließend 3 h auf Rückflußtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 150 mL n-Hexan aufgenommen und 15 min gekocht. Man filtriert heiß von den enstandenen Salzen und Distannan ab. Das Filtrat wird über Nacht kaltgestellt. Hierbei fällt sich noch in Lösung befindliches Ph_6Sn_2 aus und kann abgetrennt werden. Das Hexan wird am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 3.10 g (48% Ausbeute) 1,7-Bis(triphenylstannyl)-4,4-bis(diethylamino)-4-sila-heptan **53** als farbloses Öl.

$C_{50}H_{52}N_2Si_1Sn_2$ (M_r 954.57 g/mol)

^{119}Sn-{^{1}H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -104.7 ($^1J(^{13}C-^{119}Sn$ = 480 Hz). **^{29}Si-{^{1}H} NMR** (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -8.70. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 0.81 (t, 12 H, CH_3); 1.11 (t, 4 H, Sn-CH_2); 1.13 (t, 4 H, Si-CH_2); 1.53 (m, 4 H, CH_2); 2.70 (q, 8 H, N-CH_2); 7.17 - 7.43 (m, 30 H, H_{ar}). **^{13}C-{^{1}H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): 15.4 (*); 15.5 (CH_3); 15.8 (Si-CH_2); 16.8 (Sn-CH_2); 21.0 (CH_2); 21.8 (*); 30.2 (*); 39.9 (N-CH_2); 129.2 (C_m); 134.9 (C_p); 137.8 (C_o); 139.8 (C_i, $^1J(^{13}C-^{119}Sn$ = 480 Hz) (* = n-Hexan).

7.2.48 Hydrolyse von 1,7-Bis(triphenylstannyl)-4,4-bis(diethylamino)-4-sila-heptan 53

0.90 g (0.94 mmol) 1,7-Bis(triphenylstannyl)-4,4-bis(diethylamino)-4-sila-heptan **53** werden mit 0.5 mL (27.8 mmol) Wasser und einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure in 15 mL THF 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand (0.77 g) NMR-spektroskopisch untersucht. Das entstandene Cyclosiloxangemisch läßt sich mittels *SEC* auftrennen.

2,2,4,4,6,6-Hexakis(3-triphenylstannylpropyl)cyclotrisiloxan **54**
$C_{144}H_{126}O_3Si_3Sn_6$ (M_r 2701.11 g/mol)

^{119}Sn-{^{1}H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -105.1. **^{29}Si-{^{1}H} NMR** (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -11.4. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 1.16 (t, 2 H, Si-CH_2); 1.52 (t, 2 H, Sn-CH_2); 1.76 (m, 2 H, CH_2); 7.2 - 7.5 (m, 15 H, H_{ar}). **^{13}C-{^{1}H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): 17.7 (Sn-CH_2); 22.4 (Si-CH_2); 22.9 (CH_2); 128.6 (C_m); 129.4 (C_p); 137.6 (C_o); 139.7 (C_i).

2,2,4,4,6,6,8,8-Oktakis(3-triphenylstannylpropyl)cyclotetrasiloxan **55**
$C_{192}H_{168}O_4Si_4Sn_8$ (M_r 3601.48 g/mol)

^{119}Sn-{^{1}H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -104.8. **^{29}Si-{^{1}H} NMR** (59.63 MHz, Hexan/D_2O_{Kap}): -28.1. **^{1}H-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): 1.18 (t, 2 H, Si-CH_2); 1.51 (t, 2 H, Sn-CH_2); 1.79 (m, 2 H, CH_2); 7.2 - 7.5 (m, 15 H, H_{ar}). **^{13}C-{^{1}H} NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): 17.5 (Sn-CH_2); 22.5 (Si-CH_2); 22.8 (CH_2); 128.6 (C_m); 129.7 (C_p); 137.7 (C_o); 139.8 (C_i).

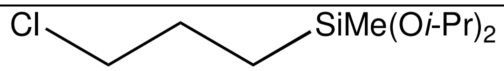
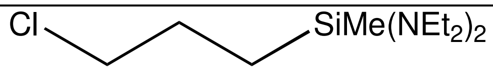
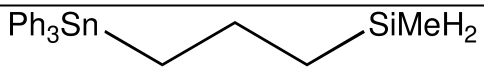
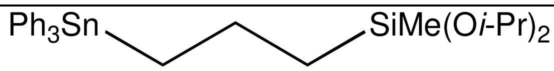
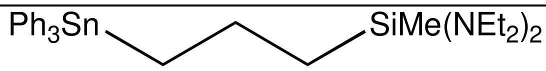
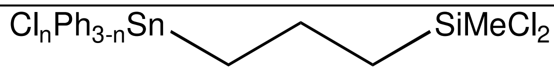
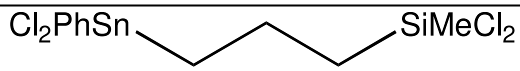
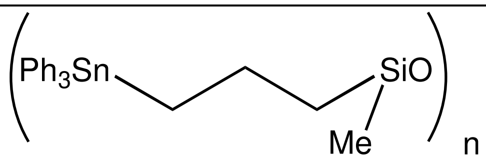
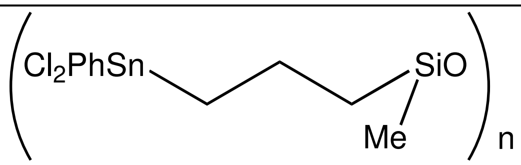
7.2.49 (3-Dichlorphenylstannyl)propylcyclosiloxane 56/57

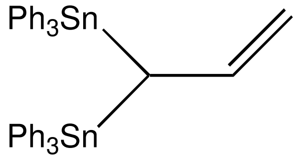
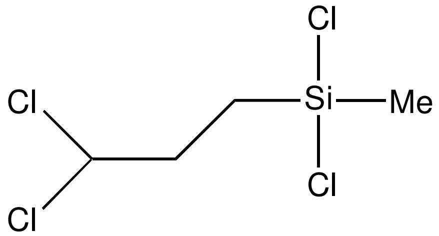
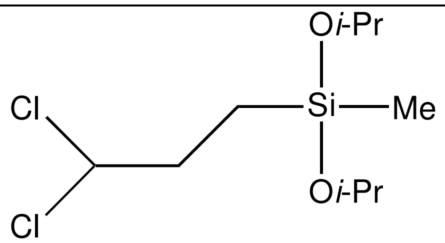
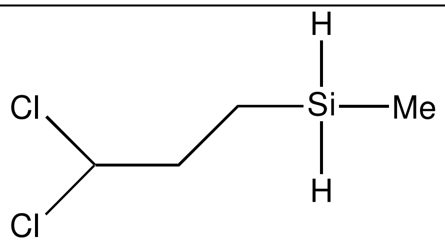
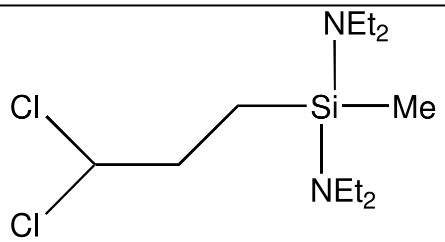
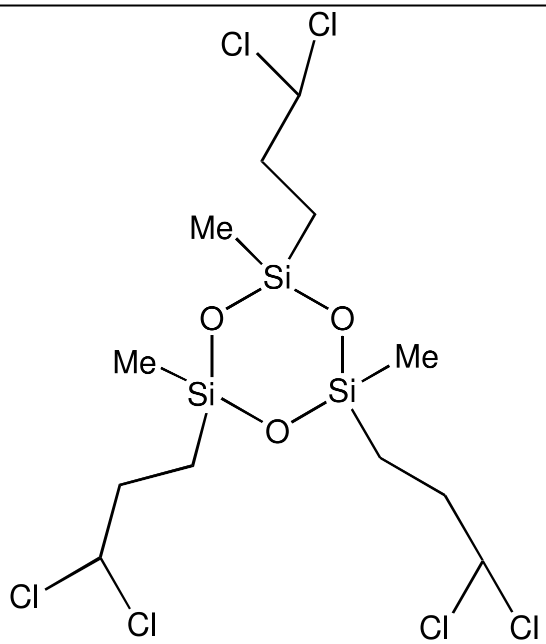
Zu 2.00 g (n*2.41 mmol) eines Gemisches aus **54** und **55** in 20 mL Dichlormethan werden unter Eiskühlung 10.0 mL (10.00 mmol) einer 1.0 M etherischen HCl-Lösung getropft. Man läßt über Nacht nachrühren und entfernt das Lösungsmittel sowie das bei der Reaktion entstandene Benzol im Vakuum. Der Rückstand, 0.54 g wird NMR-spektroskopisch untersucht.

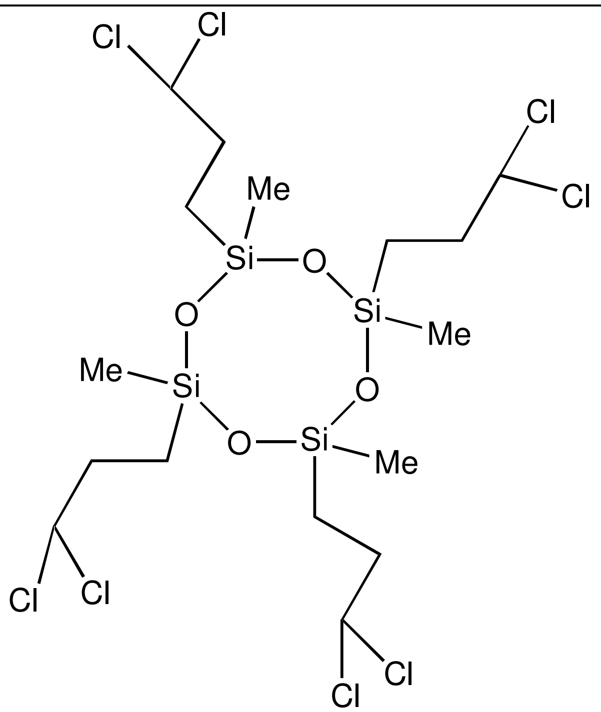
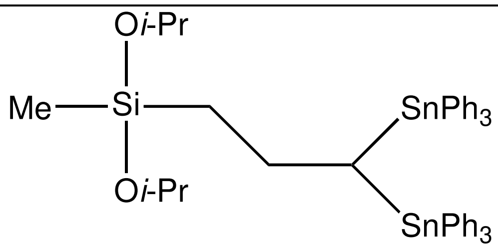
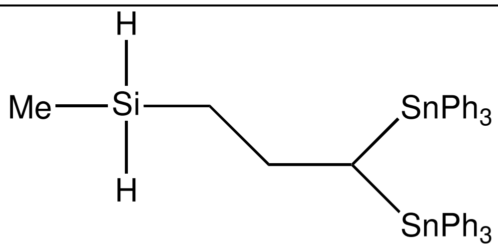
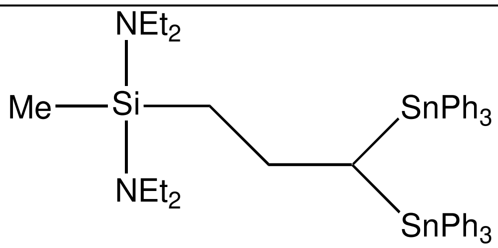
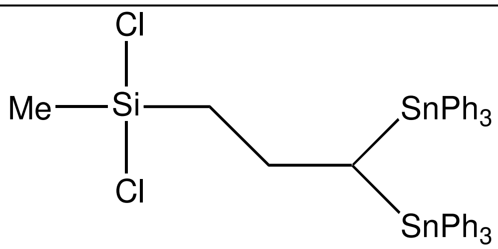
^{119}Sn-{1H} NMR (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): 31.5.
^{29}Si-{1H} NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{Kap}): -10.8; -21.5.

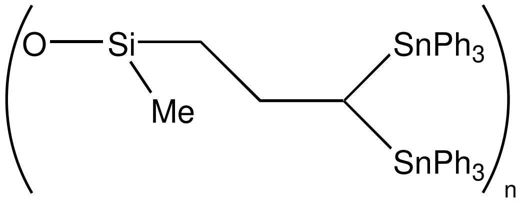
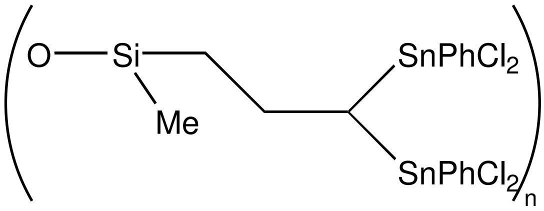
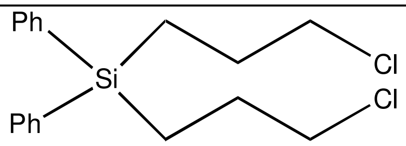
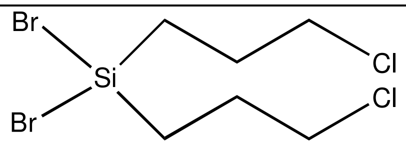
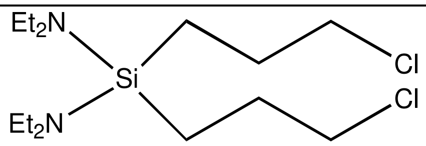
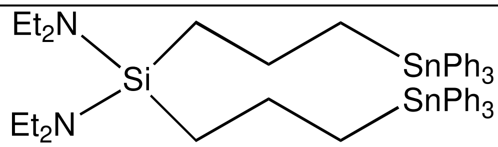
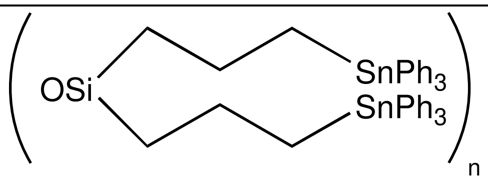
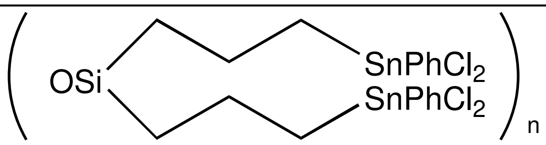
8 Verzeichnis der dargestellten Verbindungen

An dieser Stelle werden neue Verbindungen aufgeführt, die entweder isoliert oder mittels analytischer Verfahren eindeutig nachgewiesen wurden. Für die literaturbekannte Verbindung **49** wurde ein verbesserter Syntheseweg gefunden.

Name und/oder vereinfachte Strukturformel	Nummer der Verbindung
$[Ph_4P][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]$	**9**
$[Ph_4P][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Br]$	**10**
$[Ph_4P]_2[(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot 2\ Cl]$	**11**
$[Ph_4P]_2[(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot 2\ Br]$	**12**
$[Ph_4As][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot Cl]$	**13**
$[Ph_4P][(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot HSO_4]$	**14**
$[(Cl_2PhSn)_2CH_2 \cdot 2\ MeP(O)(OMe)_2]$	**18**
	**21**
	**22**
	**23**
	**24**
	**25**
	**26** n = 0 **27** n = 1
	**28**
	**29** n = 3 **30** n = 4
	**31** n = 3 **32** n = 4

	**34**
	**35**
	**36**
	**37**
	**38**
	**39**

	**40**
	**41**
	**42**
	**43**
	**44**

	**45** n = 3 **46** n = 4
	**47** n = 3 **48** n = 4
	**49**
	**51**
	**52**
	**53**
	**54** n = 3 **55** n = 4
	**56** n = 3 **57** n = 4

9 Literaturverzeichnis

1. Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495, 7017.
2. Lehn, J. M.; Nobel-Vortrag *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91.
3. Cram, D. J.; Nobel-Vortrag *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041.
4. Pedersen, C. J.; Nobel-Vortrag *Angew. Chem.* 1988, *100*, 1053.
5. Park, C. H.; Simmons, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, *90*, 2431.
6. Antonisse, M. M. G.; Reinhoudt, D. N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 443.
7. Beer, P. D. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 71.
8. Schmidtchen, F. P.; Berger, M. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609.
9. Beer, P. D.; Smith, D. K. *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 1.
10. Kaufmann, D. E.; Otten, A, *Angew. Chem.,***1994**, *106*, 1917.
11. Dietrich, B. *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1457.
12. Pierre, J. L.; Baret, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1983**, *II*-367.
13. Dietrich, B.; Hosseini, M. W.; Lehn, J. M.; Sessions, R. B. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*,1262.
14. Graf, E.; Lehn, J. M. *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1040.
15. Graf, E.; Lehn, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6403.
16. Schmidtchen, F. P. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 864.
17. Schmidtchen, F. P. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 597.
18. Schmidtchen, F. P.; Müller, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1115.
19. Fibbilio, M.; Berger, M.; Schmidtchen F. P.; Pretsch, E. *Anal. Chem.* **2000**, *72*; 156.
20. Odashima, K.; Itai, A.; Iitaka, Y.; Koga, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2504.
21. Heyer, D.; Lehn, J. M. *Tetrahedron Lett* **1986**, *27*, 5869.
22. Bisson, A. P.; Lynch, V. M.; Monahan, M. K. C.; Anslyn, E. V. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2435.
23. Menger, F. M.; Catlin, K. K. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2330.
24. Sessler, J. L.; Burrel, A. K.; Furuta, H.; Kral, V.; Mody, T. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 393

.

25. Sessler, J. L.; Cyr, M. J.; Lynch, V.; McGhee, E.; Ibers, J.A. *J. Am. Chem. Soc*. **1990**, *112*, 2810.
26. Sessler, J. L.; Burrel, A. K. *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177.
27. Shionoya, M.; Furuta, H.; Lynch, V.; Harriman, A.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5714.
28. Furuta, H.; Cyr, M. J.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6677.
29. Gale, P. A.; Sessler, J. L.; Král, V.; Lynch, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5140.
30. Rudkevich, D. M.; Verboom, W.; Brzozka, Z.; Palys, M. J.; Stauthammer, W. P. R. V.; van Hummel, G. J.; Franken, S. M.; Harkema, S.; Engbersen, J. F. Q. J.; Reinhoudt, D. N. *J. Am. Chem. Soc*. **1994**, *116*, 4341.
31. Rudkevich, D. M.; Brzozka, Z.; Palys, M.; Visser, H. C.; Verboom,W.; Reinhoudt, D. N. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 480.
32. Beer, P. D. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 79.
33. Beer, P.D.; Keefe, A. D. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C40.
34. Beer, P. D.; Hesek, D.; Hodacova, J.; Stokes, S. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 270.
35. Beer, P. D.; Hazlewood, C.; Hesek, D.; Hodacova, J.; Stokes, S. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1327.
36. Beer, P. D.; Drew, M. G. B.; Graydon, A. R.; Smith, D. K.; Stokes, S. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 403.
37. Beer, P. D.; Hesek, D.; Kingston, J. E.; Smith, D. K.; Stokes, S. E.; Drew, M. G. B. *Organometallics* **1995**, *14*, 3288.
38. Beer. P. D.; Drew, M. G. B.; Hodacova, J.; Stokes, S. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3447.
39. Beer, P. D.; Chen, Z.; Goulden, A. J.; Graydon, A. R.; Stokes, S.E.; Wear, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1834.
40. Beer. P. D.; Graydon, A. R.; Johnson, A. O. M.; Smith, D. K. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2112.
41. Chen, Z.; Graydon, A. R.; Beer, P. D. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 97.
42. Beer, P. D.; Chen, Z.; Drew, M. G. B.; Kingston, J.; Ogden, M.; Spencer, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1046.
43. Beer, P. D.; Chen, Z.; Drew, M. G. B.; Johnson, A. O. M.; Smith, D. K.;

Spencer, P. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 143.

44. Beer, P. D.; Gale, P. A,; Chen, G. Z. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1897.
45. Beer, P. D.; Cadman, J.; Lloris, R.; Martinez-Manez, M.E.; Padilla-Tosta, T.; Pardo, T.; Smith, D. K.; Soto, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 127.
46. Rudkevich, D. M.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3683.
47. Shriver, D. F.; Biallas, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1078.
48. Katz, H. E. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5027.
49. Katz, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7640.
50. Sharma, V.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7931.
51. Kaul, F. A. R.; Tschinkl, M.; Gabbai, F. P. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 187.
52. Tschinkl, M.; Schier, A.; Riede, J.; Schmidt, E.; Gabbai, F. P. *Organometallics* **1997**, *16*, 4759.
53. Gabbai, F. P.; Schier, A.; Riede, J. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 646.
54. Tschinkl, M.; Schier, A.; Riede, J.; Gabbai, F. P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5706.
55. Gabbai, F. P.; Schier, A.; Riede, J.; Schichl, D. *Organometallics* **1996**, *15*, 4119.
56. Jung, M. E.; Xia, H. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 297.
57. Tamao, K.; Hayashi, T.; Ito, Y. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 85.
58. Tamao, K.; Hayashi, T.; Ito, Y.; Shiro, M. *Organometallics* **1992**, *11*, 2099.
59. Tamao, K.; Hayashi, T.; Ito, Y.; Shiro, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2422.
60. Brondani, D.; Carrè, F. H.; Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E.; Man, M. W. C. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 349.
61. Aoyagi, S.; Tanaka, K.; Takeuchi, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1549.
62. Newcomb, M.; Horner, J. H.; Blanda, M. T.; Squattrito, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6294.

63. Jurkschat, K.; Kuivila, H. G.; Liu, S.; Zubieta, J. A. *Organometallics* **1989**, *8*, 2755.
64. Blanda, M. T.; Newcomb, M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3501.
65. Newcomb, M.; Blanda, M. T. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4261.
66. Austin, M.; Gebreyes, K.; Kuivila, H. G.; Swami, K.; Zubieta, J. A. *Organometallics* **1987**, *6*, 834.
67. Karol, T. J.; Hutchinson, J. P.; Hyde, J. R.; Kuivila, H. G.; Zubieta, J. A. *Organometallics* **1983**, *2*, 106.
68. Hyde, J. R.; Karol, T. J.; Hutchinson, J. P.; Kuivila, H. G.; Zubieta, J. *Organometallics* **1982**, *1*, 404.
69. Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; Zhu, H.; Tiekink, E. R. T. *Organometallics* **1995**, *14*, 2512.
70. Jurkschat, K.; Hesselbarth, F.; Dargatz, M.; Lehmann, J.; Kleinpeter, E.; Tzschach, A.; Meunier-Piret, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 259.
72. Gielen, M.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 303.
73. Gielen, M.; Jurkschat, K.; Meunier-Piret, J.; Van Meerssche, M. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 379.
74. Tsagatakis, J. K.; Chaniotakis, N. A.; Jurkschat, K. *Química Analítica* **1997**, *16*, 105.
75. Tsagatakis, J. K.; Chaniotakis, N. A.; Jurkschat, K. *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 2191.
76. Chaniotakis, N. A.; Jurkschat, K.; Rühlemann, A. *Anal. Chim. Acta* **1993**, *282*, 345.
77. Swami, K.; Hutchinson, J. P.; Kuivila, H. G.; Zubieta, J. A. *Organometallics* **1984**, *3*, 1687.
78. Meunier-Piret, J.; van Meerssche, M.; Jurkschat, K.; Gielen, M. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 139.
79. Horner, J. H.; Squatritto, P. J.; McGuire, N.; Riebenspies, J. P.; Newcomb, M. *Organometallics* **1991**, *10*, 1741.
80. Jurkschat, K.; Rühlemann, A.; Tzschach, A. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, C53.
81. Kuivila, H. G.; Karol, T. J.; Swami, K. *Organometallics* **1983**, *2*, 909.
82. Kühn, S. *Dissertation*, Universität Dortmund, **1997**.

83. Hummeltenberg, R. *Dissertation*, Universität Dortmund, **1997**.

84. Schulte, M. *Dissertation*, Universität Dortmund, **2000**.

85. Yang, X.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*,380.

86. Chistyakov, A. L.; Stankevich, I. V.; Gambaryan, N. P.; Struchkov, Y. T.; Yanovsky, A. I.; Tikhonova, I. A.; Shur, V. B. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536*, 413.

87. Beauchamp, A. L.; Olivier, M. J.; Wuest, J. D.; Zacharie, B. *Organometallics* **1987**, *6*, 153.

88. Wuest, J. D.; Zacharie, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4714.

89. Beauchamp, A. L.; Olivier, M. J.; Wuest, J. D.; Zacharie, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 73.

90. Wuest, J. D.; Zacharie, B. *Organometallics* **1985**, *4*, 410.

91. Vaugeois, J.; Simard, M.; Wuest, *J. D. Organometallics* **1998**, *17*, 1208.

92. Tschinkl, M.; Schier, A.; Riede, J.; Gabbai, F. P. *Organometallics* **1999**, 18, 1747.

93 Newcomb, M.; Madonik, A. M.; Blanda, M.T.; Judice, J. K. *Organometallics* **1987**, 6,145.

94. Altmann, R.; Gausset, O.; Horn, D.; Jurkschat, K.; Schürmann, M.; Fontani, M.; Zanello, P. *Organometallics* **2000**, *19*, 430.

95. Blanda. M. T.; Herren, M. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 343.

96. Gabriele, M.; Kuivila, H. G.; Cochran, *J. C. Main Group Met. Chem*. **1998**, *21*, 207.

97. ALCHEMY 2000 Programmpaket, Tripos Inc., St. Louis, USA, **1997**.

98. Jödden, K., Phosphoniumsalze in „*Methoden der organischen Chemie*“, Houben-Weyl, G. Thieme Verlag Stuttgart **1982**, 4. Aufl., Bd E1, 517.

99. Hynes, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* **1993**, 311.

100. Altmann, R.; Jurkschat, K.; Schürmann, M.; Dakternieks, D.; Duthie, A. *Organonometallics* **1997**, *16*, 5716.

101. Altmann, R.; Jurkschat, K.; Schürmann, M.; Dakternieks, D.; Duthie, A. *Organonometallics* **1998**, *17*, 5858.

102. Kennedy, J. D.; McFarlane, W. *Rev. on Si, Ge, Sn, Pb-Compounds* **1974**, *2* 235.

103. Petrosyan, V. S. *Progress in NMR-spectroscopie* **1975**, *11*, 115.

104. Otera, J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, 57.

105. Wrackmeyer, B. *Annual Reports on NMR-Spektroskopy* **1985**, *16*, 73.

106. Dräger, M. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 209.

107. Kolb, U.; Dräger, M.; Jousseaume, B. *Organometallics* **1991**, *10*, 2737.

108. Segal, S.R.; Suib, S.L.; Satyapal, S.; Tang, X.; Washmon, L. *Book of Abstracts*, 217th ACS National Meeting, Anaheim, Calif., March 21-25, **1999**.

109. Taranenko, N.; Alarie, J.-P.; Stokes, D.L.; Vo-Dinh, T. *J. Raman Spectrosc.* **1996**, *27*, 379.

110. Nieuwenhuizen, M. S.; Harteveld, J. L. N. *Talanta* **1994**, *41*, 461.

111. Baudy, R. B.; Greenblatt, L. P.; Jirkovsky; I. L. Conklin, M.; Russo, R. J.; Bramlett, D. R.; Emrey, T.A.; Simmonds, J. T.; Kowal, D. M.; Stein, R. P.; Tasse, R. P. *J. Med Chem.* **1993**, *36*, 331.

112. Mikolajczyk, M.; Mikina, M.; Wieczorek, M. W.; Blaszczyk, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1560.

113. Bourne, S.; Modro, A. M.; Modro, T. A. *Phosphorous, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *102*, 83.

114. Watson, W. H.; Nagl, A.; Marchand, A. P.; Reddy, G. M.; Reddy, S. P.; Dave, P. R. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1989**, C45, 263.

115. Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 1227.

116. Honnick, W. D.; Reifenberg, G. H.; Cannon, K. C. **1999** EP 0 937 728 A2.

117. Gerigk, U.; Gerlach, M.; Neumann, W. P.; Vieler, R.; Weintritt, V. *Synthesis* **1990**, 448.

118. Hunter, D. H.; McRoberts, C. *Organometallics* **1999**, *18*, 5577.

119. Mercier, F.; Biesemans, M.; Gielen, M.; Willem, R., Posterpräsentation (p185), XIIIth FECHEM, Conference on Organometallic Chemistry **1999**, Lissabon, Portugal.

120. Kendrick, T. C.; Parbhoo, B.; White, J. W. In: Patai, S.; Rappoport, Z. (eds) *The chemistry of organic silicon compounds*, New York, 1302

121. Sauvet, G.; Lebrun, J. J.; Sigwalt, P. *Cationic Polym relat Processes*; Proc Int Symp 6th **1983**, 237

122. Chojnoswki J.; Rubinszstajn, S.; Wilcek, L. *Actual Chim* **1986**, *3*, 56.

123. Tartakovskaya, L. M.; Kopylov, V. M.; Zhdanov, A. A. **1984** *CA* 101 73186d.

124. Wilczek, L.; Chojnowski, J. *Macromolecules* **1981**,*14*, 9.

125. Sigwalt; P.; Stannet, V. *Makromol Chem Makromo Symp* **1990**, 217.

126. Bryk, M. T.; Skobets, I. E.; Vasil'ev; N. G. **1978** *CA* 89 215825 w.
127 Saam, J. C.; Zeigler, J. M.; Gordon Fearon, F. W, (eds) In: *Silicon-based Polymer Science*, American Chem Soc Washington **1990**, 71.
128. Hyde, J. F. **1949** UD 2. 490. 357.
129. Warrick, E. L. **1949** US 2 634. 252.
130. Hubert; S.; Hemery, P.; Boileau, S. *Makromol Chem, Makromol Symp 6*: 247 **1986**.
131. Haiduc, A.; Pannell, K.H. XIth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Sept. 1-6 **1996**, Montpellier, Frankreich.
132. Meurice, J. C.; Vallier, M.; André, S.; Ratier, M.; Duboudin, J. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, C5.
133. Meurice, J. C.; Vallier, M.; Ratier, M.; Duboudin, J.; Pétraud, M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 67.
134. Kennedy, J. D.; McFarlane, G. S.; Clarke, P. L.; Wardell, J. L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1975**, 1234.
135. Holmes King, W.; Smith, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 349.
136. Speier, J. L. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 407.
137. Trommer, K.; Herzog, U.; Roewer, G. *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 637.
138. Trommer, K.; Roewer, G.; Brendler, E. *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 82.
139. Levy, G.; Cargioli, J. D. *Proc. Nato* **1974**.
140. Corriu, R. J. P.; Kpoton, A.; Poirier, M.; Royo, G.; Saxce, A. Young, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*,1.
141. Carre, F.; Corriu, R. J. P.; Kpoton, A.; Poirier, M. Royo, G. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*,43.
142. Uhlig, W.; Tretner, C. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 31.
143. Odabashyan, G. V.; Romashkin, I. V.; Raogachevskii; Kirichenko, L. Y. *J. Gen Chem.* **1968**, *38*, 2258.
144. Petrov, A. D.; Minachev, K. M.; Ponomarenko, V. A.; Sokolov, B. A.; Odabashyan, G. V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1957**, *112*, 273.
145. Tretner, C.; Zobel, B.; Hummeltenberg, R.; Uhlig, W. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 63.
146. Uhlig, W. *Trends in Organometallic Chemistry* **1997**, *2*, 1.
147. Koßmehl, G.; Fluthwedel, A. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2413.
148. Uhlig, W. *Chem. Ber.* **1992**, *124*, 47.

149. Kauffmann, T.; Kriegesmann, R.; Altepeter, B.; Steinseifer, F. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1810.

150. *Organikum, Organisch chemisches Praktikum*, Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften, 19. Auflage **1993**.

151. Bunge, W. Allgemeine Laboratoriumspraxis in „*Methoden der organischen Chemie*“ Houben Weyl, G. Thieme Verlag Stuttgart **1959** Bd 1/2, 765.

10 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Die Beugungsdaten der farblosen Kristalle von **13**, **18** und **42** wurden auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer mit MoKα-Strahlung (Graphitmonochrometer) bei 291(1) K bestimmt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS97)[1] und sukzessive Differenzfouriersynthese gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL97)[2].

Tabelle 1 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von Verbindung

	13	**18**	**42**
Summenformel	$[C_{13}H_{12}Cl_5Sn_2]^-$ $[C_{24}H_{20}As]^+$ H_2O	$C_{19}H_{30}Cl_4O_6P_2Sn_2$	$C_{40}H_{40}Si_1Sn_2$
Molekulargewicht	984.19	795.55	786.19
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Kristallgröße, mm	0.15 x 0.10 x 0.10	0.40 x 0.08 x 0.08	0.15 x 0.12 x 0.12
Raumgruppe	P-1	C2/c	P2(1)/n
a, Å	11.717(1)	18.496(1)	11.064(1)
b, Å	11.885(1)	15.999(1)	28.485(1)
c, Å	14.865(1)	10.246(1)	12.111(1)
α, deg	67.557(1)	90	90
β, deg	86.859(1)	97.276(1)	104.538(1)
γ, deg.	79.850(1)	90	90
V, Å^3	1883.1(3)	3007.6(4)	3694.7(5)
Z	2	4	4
$\rho_{ber.}$, Mg/m^3	1.736	1.757	1.413
$\rho_{gem.}$, Mg/m^3	n.b.	n.b.	n.b.
μ, mm^{-1}	2.582	2.152	1.409
F(000)	964	1560	1567
θ-Meßbereich, °	3.43 - 25.80	3.24 - 25.31	4.12 - 25.45
h, k, l-Werte	$-14 \leq h \leq 14$ $-13 \leq k \leq 14$ $-18 \leq l \leq 18$	$-22 \leq h \leq 22$ $-19 \leq k \leq 19$ $-10 \leq l \leq 10$	$-12 \leq h \leq 12$ $-34 \leq k \leq 34$ $-14 \leq l \leq 14$
gemessene Reflexe	21265	17074	48992
unabhängige Reflexe / $R_{int.}$	6539 / 0.0410	2586 / 0.0280	6388 / 0.0760
Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$)	3765	2237	3241

Anzahl der Verfeinerungsparameter	425	156	399
GooF (F^2)	0.909	1.072	0.886
*R*1 (F) (I > 2σ(I))	0.0430	0.0236	0.0414
*wR*2 (F^2) (alle Daten)	0.0992	0.0294	0.1069
maximaler / minimaler Differenzpeak e/Å^3	0.949 / -0.565	0.553 / -0.705	0.801 / -0.559

Literatur

1. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. A* **1990**, *46*, 467.

2. Sheldrick, G. M. **1997**, Universität Göttingen.

Tabellarischer Lebenslauf

Personaldaten	
Name	Klassen, Ralph
Anschrift	Ruthstraße 8
	44149 Dortmund
geboren am	23.07.1970
in	Bitburg
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Ausbildungsdaten	
1977 - 1981	Grundschule in Idesheim/Eifel
1981 - 1990	St.-Willibrord-Gymnasium in Bitburg (*Abitur*)
1990 - 1991	Ableistung des allgemeinen Grundwehrdienstes
Wintersemester 1991/92	Immatrikulation an der Universität Dortmund, Fachrichtung Chemie Diplom
Oktober 1993	Diplomvorprüfung
Februar 1996	Diplomhauptprüfung
März - September 1996	Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K. Jurkschat / PD Dr. F. Uhlig
Oktober 1996	Beginn der Promotion am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K. Jurkschat als wissenschaftliche Hilfskraft im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund.
August 2000	Voraussichtlicher Abschluß der Promotion am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund.