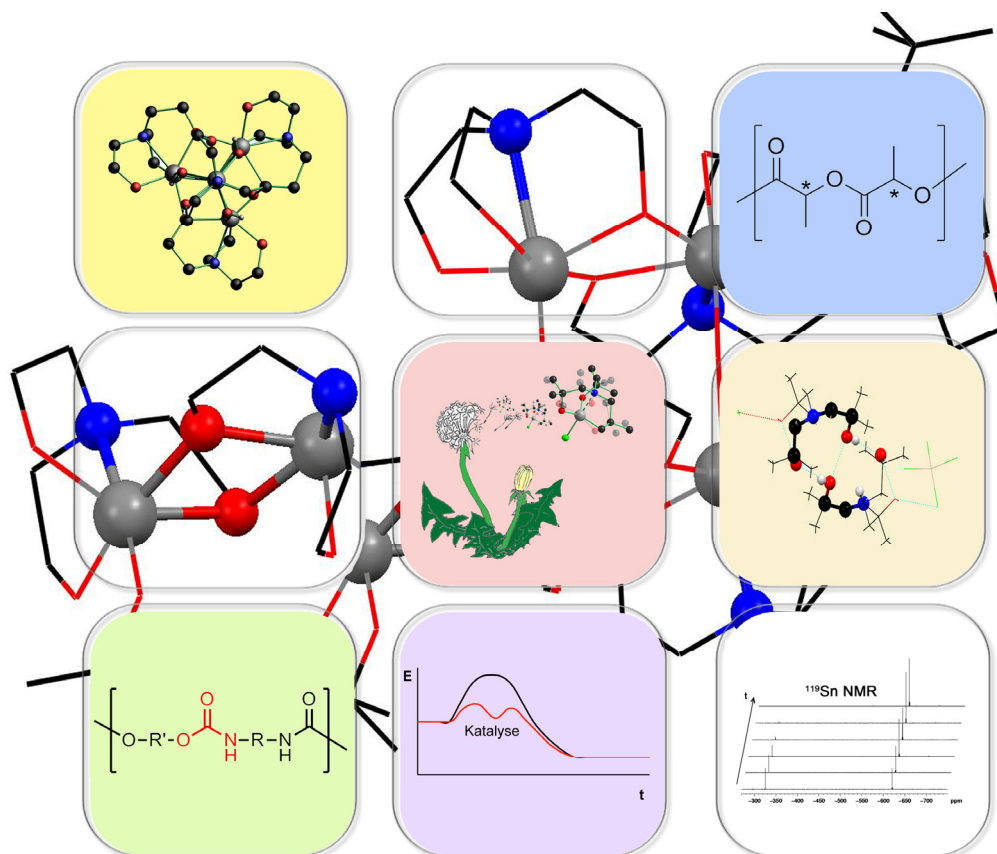


Zur Synthese und Struktur von intra- und intermolekular Donor-stabilisierten Aminoalkoholaten des Zinns und deren Anwendung als thermolatente Katalysatoren in der Urethanbildung



DISSERTATION

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Technischen Universität Dortmund

von M. Sc. Thomas Zöllner
aus Dortmund

Referent: Prof. Dr. Klaus Jurkschat
Korreferenten: Prof. Dr. Jens Beckmann
Prof. Dr. Manfred Scheer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2010 bis Juli 2013 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Technischen Universität Dortmund

unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Klaus Jurkschat

durchgeführt,

dem ich herzlichst für die spannende Aufgabenstellung, wertvolle Anregungen und Diskussionen und ein ständiges Fördern und Fordern danke. Zudem möchte ich ihm für zahlreiche Möglichkeiten des wissenschaftlichen Austausches auf nationalen und internationalen Fachtagungen danken.

Herrn Prof. Dr. Jens Beckmann und **Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer** danke ich freundlichst für die Übernahme des Korreferats.

Ich danke allen Mitarbeitern und Kollegen des Lehrstuhls von Prof. Dr. K. Jurkschat und Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis für die sehr gute Arbeitsatmosphäre und stetige Diskussionsbereitschaft. Ich danke vor allem M. Sc. Michael Lutter, Dr. Ljuba Iovkova-Berends und Dipl.-Chem. Matthias Gawron für viele fröhliche Stunden in Büro und Labor. M. Sc. Michael Wagner danke ich für hilfreiche Diskussionen.

Ich danke M. Sc. Christina Dietz und Dr. Ljuba Iovkova-Berends für Einkristallröntgenstrukturanalysen zu Beginn der Doktorarbeit. Ein herzlicher Dank gilt Christina für ihren engagierten Einsatz mir die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Einkristallröntgenstrukturanalyse zu vermitteln.

Des Weiteren danke ich

Herrn Dr. Viatcheslav V. Jouikov und Frau M. Sc. Yu Wang (Universität de Rennes) für elektrochemische Messungen und DFT-Rechnungen.

Frau Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis und Herrn Dr. Alexander Hoffmann (Ludwig-Maximilians-Universität München) für DFT-Rechnungen.

Herrn Dr. Wolf Hiller, Herrn Dr. Mathias Hehn und Herrn Ben Kissel für NMR-Messungen und die Möglichkeit, eigenständige Routinemessungen durchzuführen.

Herrn Dr. Gerrit Bradtmöller, Frau M. Sc. Vinusuya Abeyawarathan und Herrn Kristian Surich für NCO-Titrationsen.

Herrn Prof. Dr. Rainer Pöttgen und Herrn Dipl.-Chem. Florian Winter (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Münster) für die Aufnahme von Mößbauer-Spektren.

Herrn Dr. Gerrit Bradtmöller und Herrn Dr. Andrew Duthie (Deakin University, Geelong, Australien) für die Aufnahme von Festkörper-NMR-Spektren.

Frau Dr. Ines dos Santos Vieira für Katalysetests mit ausgewählten Zinnverbindungen in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid.

Frau Helga Schulte für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme und für Hilfestellungen rund um Verwaltung und Organisation.

Frau Silvia Marzian und Herrn Markus Hüffner für ESI-MS-Spektren und Elementaranalysen.

Den Kooperationspartnern von Bayer MaterialScience und der Henkel AG & Co KGaA, insbesondere Herrn Dr. Frank U. Richter für interessante Gespräche und Anregungen.

Frau M. Sc. Ramona Tillmann, Frau B. Sc. Olga Karsten, Frau B. Sc. Ann-Kristin Wiegand und Frau B. Sc. Irene Pretzer für ihre Unterstützung im Labor.

Ich danke meinen Eltern für die Unterstützung während des Studiums und für ihr Interesse an der Chemie.

Mein größter Dank gilt meiner Freundin Carolin für ihre Liebe und ihren Rückhalt. Auf deine Unterstützung und Ermutigung konnte ich mich jederzeit verlassen.

„Unser Kopf ist rund, damit das Denken die Richtung wechseln kann“

Francis Picabia (1879-1953)

Abstract

Zinnalkoxide und Zinnaminoalkoholate finden vielfältige industrielle Anwendung, beispielsweise als Vorläufermoleküle für die Herstellung dünner Zinnoxidschichten. Diese werden als transparente Leiter in optoelektronischen Geräten wie Bildschirmen oder Solarzellen eingesetzt. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind Katalysatoren in Polymerisations- und Polyadditionsreaktionen, z. B. der Polyurethansynthese mit einem geschätzten Jahresumsatz von 80 Mrd. USD in 2020. Einfache Syntheseverfahren sowie gut verfügbare und kostengünstige Ausgangssubstanzen sind ein wichtiger Aspekt für die Anwendung von Zinnalkoxiden und -aminoalkoholaten.

Zinnaminoalkoholate zeichnen sich durch chelatisierende Liganden mit intramolekularen N→Sn-Wechselwirkungen aus und können sich deutlich in ihren Eigenschaften von herkömmlichen Zinnalkoxiden unterscheiden.

Es wurde eine Vielzahl neuer Zinnaminoalkoholate synthetisiert und diese wurden hinsichtlich ihrer Struktur, Reaktivität und weiteren physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht. Der Fokus lag dabei auf Verbindungen ohne Zinn-Kohlenstoff-Bindungen, welche im Gegensatz zu vielen Organozinnanaloga eine vernachlässigbare Toxizität aufweisen. Gerade in Verbindung mit einem gestiegenen Nachhaltigkeitsbewusstsein und strengeren europäischen Auflagen durch REACH ist die Substitution von bisher in der Polyurethansynthese eingesetzten toxischeren Katalysatoren ein aktuelles Thema.

Durch die Variation des Ligandenrückgrats der Zinnverbindungen wurde Einfluss auf die Aggregation, Löslichkeit, Reaktivität, Stabilität und eine potenzielle chirale Induktion genommen. Diese Modifizierungen wurden insbesondere im Hinblick auf die Optimierung eines thermolatenten Katalysatorsystems für die Polyurethansynthese durchgeführt. Anhand eines Modellsystems mit Hexamethyldiisocyanat-Trimerisat und 2-Ethylhexanol/Triethylenglykolmonomethylether wurden die thermische Aktivierbarkeit und eine hohe katalytische Aktivität für ausgewählte Verbindungen gezeigt.

Des Weiteren wurde durch zeitabhängige ^{119}Sn -NMR-Messungen und die Isolierung von Intermediaten ein Einblick in den Verlauf der Hydrolyse von Zinn(IV)aminoalkoholaten gewonnen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Zinnaminoalkoholate	1
1.2	Toxizität von Zinnverbindungen.....	5
1.3	Polyurethane.....	7
2	Motivation und Zielsetzung	11
3	Anorganische Aminotrialkoholate des Zinns – Intramolekular N→Sn-koordinierte Propellertyp-Verbindungen.....	13
3.1	3,3,7,7,10,10-Hexamethylstannatrane.....	15
3.1.1	Das 1- <i>tert</i> -Butoxy-3,3,7,7,10,10-hexamethylstannatran als Schlüsselbaustein – Synthese und Reaktivität.....	15
3.1.2	Reaktivität der 1-Halogenohexamethylstannatrane	25
3.1.3	Strukturelle Charakterisierung der Hexamethylstannatrane 1–15 , 17 und 21–23 im Festkörper und in Lösung.....	31
3.1.4	Strukturelle Charakterisierung der Lithium-Zinn-Oxocluster 24 und 25 im Festkörper und in Lösung.....	48
3.1.5	Elektrochemische Studien	52
3.1.5.1	Cyclovoltammetrie.....	52
3.1.5.2	Elektronenspinresonanz(ESR)-Elektrochemie.....	56
3.1.6	DFT-Rechnungen	57
3.1.7	Zusammenfassung des Kapitels 3.1.....	61
3.2	3,3,7,7-Tetramethylstannatrane und oligomere Aminotrialkoholate des Zinns – strukturelle Vielfalt durch Variation der sterischen Abschirmung	63
3.2.1	Synthese, Struktur und Graph Set Analyse der Aminotrialkanole L²H₃ , L³H₄Cl und L⁴H₃	64
3.2.2	Synthese und Reaktivität von 3,3,7,7-Tetramethylstannatranen und oligomeren Aminotrialkoholaten des Zinns	71
3.2.3	Strukturelle Charakterisierung der Aminotrialkoxystannane 26–31 im Festkörper und in Lösung.....	74
3.2.4	Strukturelle Charakterisierung des 1,1-Dichloro-2,8-dioxa-5-aza-1-stannabicyclooctans (32) im Festkörper und in Lösung	83
3.2.5	Zusammenfassung des Kapitels 3.2.....	85
3.3	<i>N</i> -Donorstabilisierte Zinn(IV)-Oxocluster – Intermediate auf dem Weg zu Zindioxid SnO ₂	86
3.3.1	Hydrolyse von 1-Alkoxy- und 1-Aryloxy-stannatrandervativen.....	86
3.3.2	Strukturelle Charakterisierung der Hydrolyseprodukte im Festkörper und in Lösung.....	93
3.3.3	Zusammenfassung des Kapitels 3.3.....	105

4	Niedervalente Zinnalkoxide als schwere Carbenhomologe	106
4.1	Neu, selektiv und ökonomisch – Die Direktsynthese von Zinnalkoxiden.....	107
4.1.1	Reaktionen von elementarem Zinn mit Alkoholen und Aminoalkoholen....	108
4.1.2	Strukturelle Charakterisierung von Zinn(II) <i>n</i> -butoxid (43) und der hexanuklearen Zinn-Oxocluster 47 und 49 im Festkörper und in Lösung...	112
4.2	3,3,5,7,7-Pentamethyl-2,8-dioxa-5-aza-1-stanna[3.3.0]octan als Modellverbindung.....	116
4.2.1	Reaktivität mit Platinkomplexen.....	116
4.2.1.1	Synthese	117
4.2.1.2	Strukturelle Charakterisierung der Verbindungen 53–56 im Festkörper und in Lösung.....	121
4.2.1.3	Mößbauerspektroskopie	131
4.2.1.4	DFT-Rechnungen	133
4.2.1.5	Hydroformylierung.....	137
4.3	Reaktivität von 52 gegenüber elementaren Chalkogenen	138
4.4	Zinnverbindungen eines skorpionförmigen <i>N,N,O,O</i> -Liganden: Oxidative Additionsreaktionen mit <i>N</i> -Dimethylaminoethyl-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-5-aza-1-stanna[3.3.0]octan.....	142
4.4.1	Synthese der Dihalogenoderivate 63–66 und der Spiroverbindung 67	143
4.4.2	Strukturelle Charakterisierung der Dihalogenozinnverbindungen 64–66 und der Spirozinnverbindung 67 im Festkörper und in Lösung.....	144
4.5	Zusammenfassung des Kapitels 4.....	150
5	Zinnverbindungen mit chiralen Aminoalkoholat-Liganden.....	151
5.1	Zinnverbindungen des enantiomerenreinen <i>N,N'</i> -Ethylenbis-(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-ephedrins	151
5.1.1	Synthese und Reaktivität des chiralen <i>N,N,O,O</i> -koordinierten Zinn(II)aminoalkoholates 68	152
5.2	Zinnverbindungen des enantiomerenreinen (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)- <i>N,N'</i> -Dimethylcyclohexan-1,2-diyl-bis[2-methyl-1-(methylamino)-propan-2-ol]s (L⁸H₂).....	159
5.2.1	Synthese chiraler <i>N,N,O,O</i> -koordinierter Aminoalkoholate des Zinns.....	160
5.2.2	Strukturelle Charakterisierung der Verbindungen 73–76 im Festkörper und in Lösung.....	161
5.3	Zusammenfassung des Kapitels 5.....	169
6	Anwendungen in der Katalyse	170
6.1	Thermolatente Katalysatoren in der Polyurethansynthese	170
6.2	Katalyse in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid.....	181
6.3	Zusammenfassung des Kapitels 6.....	185
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	186

8	Experimenteller Teil	193
8.1	Allgemeines	193
8.2	Synthesen der Alkohole und Aminoalkohole.....	196
8.3	Synthesen der Zinnverbindungen.....	199
8.4	Katalysetests.....	240
9	Literaturverzeichnis	242
10	Verbindungsverzeichnis	257
11	Verzeichnis der Schemata	264
12	Abbildungsverzeichnis.....	265
13	Tabellenverzeichnis.....	278
14	Anhang.....	281
14.1	Abbildungen von $L^1H_3^{[177]}$	281
14.2	Ausgewählte Röntgen-PD und ^{119}Sn -CP-MAS-NMR Daten.....	282
14.3	Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung.....	287
14.4	Lebenslauf.....	307

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
<i>al.</i>	altera
Ar	Aryl
Bu	Butyl
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CICAD	Concise International Chemical Assessment Document
CP MAS	Cross Polarization Magic Angle Spinning
CT	Charge-Transfer
CVD	Chemical Vapour Deposition
d	Tag (Zeit), Dublett (NMR-Spektroskopie)
<i>d</i>	Abstand
D_0	Diffusionskoeffizient
DBTL	Dibutylzinn-dilaurat
DEAH ₂	<i>N</i> -Methyldiethanolamin
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DGDZVP	Density Gauss double-zeta valence plus polarisation
DIPA	<i>Di</i> isopropylamin
DMSO	Dimethylsulfoxid
E_a	Aktivierungsenergie
E_p	Peakstrompotenzial
EHC	Environmental Health Criteria
Et	Ethyl
ESI-MS	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie
ESR	Elektronenspinresonanz
EU	Europäische Union
eV	Elektronenvolt
E_v	Scheitelpunktpotenzial
F	Faraday Konstante
Fc	Ferrocen
FCT	Fermi Kontakt Terme
FT	Fourier-Transform
<i>g</i> COSY	Gradient Correlation Spectroscopy
<i>g</i> HSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence
GC	Gaschromatographie
Gl.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HF	Hartree Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
<i>i</i>	<i>iso</i>
<i>i</i>	Strom
i_p	Spitzenstrom
IC ₅₀	Mittlere inhibitorische Konzentration
IP	Ionisierungspotenzial
IPCS	International Programme on Chemical Safety
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ⁿ <i>J</i>	Kopplungskonstante über <i>n</i> Bindungen

KZ	Koordinationszahl
L ¹	N(CH ₂ CMe ₂ O) ₃ ³⁻
L ²	N(CH ₂ CMe ₂ O) ₂ (CH ₂ CH ₂ O) ³⁻
L ³	N(CH ₂ CHMeO) ₃ ³⁻
L ⁴	N(CH ₂ CMe ₂ O) ₂ (CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) ³⁻
L ⁵	MeN(CH ₂ CMe ₂ O) ₂ ²⁻
L ⁶	Me ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CMe ₂ O) ₂ ²⁻
L ⁷	[CH ₂ N(S)-CH(Me)-(R)-CH(Ph)O] ₂ ²⁻
L ⁸	S,S-C ₆ H ₁₀ -1,2-(NMeCH ₂ CMe ₂ O) ₂ ²⁻
LD ₅₀	letale Dosis
LDA	Lithiumdiisopropylamid
<i>m</i>	<i>meta</i>
M _n	Zahlenmittel der Molmasse
Me	Methyl
Mes	Mesityl
Mrd.	Milliarde
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
n. a.	keine Angabe
NBO	Natürliche Bindungsorbitale
NHC	<i>N</i> -heterozyklische Carbene
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>o</i>	<i>ortho</i>
Oct	Octyl
ORTEP	Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot
p	Druck
<i>p</i>	<i>para</i>
PD	Polydispersität
Ph	Phenyl
PLA	Polylactid
ppm	parts per million
Pr	Propyl
PUR	Polyurethane
q	Quartett
<i>rac</i>	racemisch
ROP	Ringöffnungspolymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR-Spektroskopie), Sekunde (Zeit)
SCE	Saturated Calomel Elektrode
SCOEL	Scientific Committee on Occupational Limits
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
t	Triplett (NMR-Spektroskopie), Zeit/Zeitpunkt
T	Temperatur
TBAP	Tetrabutylammoniumhexafluoridophosphat
TEAH ₃	Triethanolamin
TEGME	Triethylenglykolmonomethylether
THF	Tetrahydrofuran
U/min	Umdrehung pro Minute
USD	US-Dollar
VACP	Variable Amplitude Cross Polarization
VE	vollentsalzt
Verb.	Verbindung
WHO	World Health Organisation
2-EH	2-Ethylhexanol
2K	Zweikomponenten

α	formaler Transferkoeffizient
\AA	Ångström
δ	chemische Verschiebung in ppm
δ_{iso}	<i>isotrope</i> chemische Verschiebung in ppm
δ_{IS}	Isomerieverschiebung
$\Delta\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite des NMR-Signals
$\Delta\nu$	Frequenzdifferenz
$\Delta\Sigma(\vartheta)$	Güte der trigonal-bipyramidalen Koordinationsumgebung
v	Vorschubgeschwindigkeit
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ω	Massenanteil

Allgemeine Hinweise

Im Folgenden wird der Ausdruck „anorganische Zinnverbindungen“ nicht für rein anorganische Verbindungen, sondern für Zinnverbindungen ohne Sn–C-Bindung verwendet. Zur Kompatibilität mit Veröffentlichungen in englischer Sprache sind sämtliche Mengenangaben und Dezimalzahlen mit Punkten statt mit Kommata angegeben.

NMR-Spektroskopie

Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und ist auf das kalibrierte Lösungsmittelsignal bzw. Tetracyclohexylstannan (^{119}Sn CP MAS) referenziert. Wenn im Folgenden von schnellen Prozessen auf der entsprechenden NMR-Zeitskala gesprochen wird, ist damit korrekterweise eine große Austauschrate $1/\tau$ (τ = Lebensdauer eines Zustandes) zwischen Zuständen im Vergleich zur Frequenzdifferenz $\Delta\nu = h/2\pi\tau$ zwischen den zu beobachtenden, austauschenden Resonanzen gemeint.^[1]

Nomenklatur

Die Nomenklatur weicht teilweise von den IUPAC Empfehlungen ab, um Konsistenz mit der Literatur zu gewährleisten. So erfolgt z. B. die Nummerierung in Stannatranen und Dioxa-aza-stanna-bicyclooctanen ausgehend vom Zinnatom als 1-Position, was einer Abweichung von der Prioritätenreihenfolge nach IUPAC entspricht.

Abbildungen

Für die Abbildungen von Molekülstrukturen, welche durch Einkristallröntgenstrukturanalysen bestimmt wurden, wurde das Programm SHELXP^[2] benutzt. Für einige reduzierte Darstellungen wurde das Softwareprogramm Diamond 3.2i verwendet. Die Abbildungen der Graph Set Analysen wurden mit Hilfe von Mercury 3.1.1 erstellt.

In den ORTEP (Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot) Abbildungen monomerer Zinnverbindungen sind N–Sn-Bindungen aufgrund des großen interatomaren Abstandes gestrichelt abgebildet. Bei oligomeren Zinnverbindungen und mehrkernigen Metallkomplexen werden alle Bindungen durchgezogen abgebildet, da die Bindungslängen (insbesondere bei den μ -O–Sn-Bindungen) nicht immer eine deutliche Unterscheidung erlauben. Zum besseren Verständnis der Struktur und zur Vermeidung der Abbildung von Formalladungen werden in Chemdrawzeichnungen Koordinationspfeile eingesetzt.

1 Einleitung

1.1 Zinnaminoalkoholate

Zinnalkoxide des Typs $\text{Sn}(\text{OR})_n$ sind Alkoholate des zweiwertigen ($n = 2$) oder vierwertigen ($n = 4$) Zinns ohne jegliche Zinn-Kohlenstoff-Bindung. Diese Verbindungsklasse findet eine vielfältige industrielle Anwendung. Zinnalkoxide sind effektive Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation (ROP) und Zinn(II)alkoxide werden in der ROP von Lactid, ϵ -Caprolacton, 1,5-Dioxepan-2-on und Trimethylencarbonat eingesetzt.^[3, 4] Nach bisherigen Erkenntnissen ist Zinn(II)butoxid die katalytisch aktive Spezies in der technischen ROP von Lactid mit Zinn(II)ethylhexanoat und Butanol.^[3, 4] Bekannt ist zudem die Anwendung von Zinnalkoxiden als Härter für Silikonkautschuk.^[5-7] Eine besondere Klasse der Zinnalkoxide sind die Aminoalkoholate des Zinns. Sie besitzen großes Potenzial für die Anwendung als Katalysatoren in der Polyurethanbildung.^[8-13] Zinnalkoxide und -carboxylate werden des Weiteren als Vorläufermoleküle für die Herstellung von dünnen Zinnoxidschichten oder gemischten Metalloxiden verwendet.^[14-24] Zinndioxid ist ein Halbleiter und aufgrund seiner positiven, physikalisch-chemischen Eigenschaften können dünne Filme als transparente Leiter in optoelektronischen Geräten wie Bildschirmen oder Solarzellen verwendet werden.^[14, 16, 25] Ein weiteres Anwendungsgebiet sind Gassensoren für die Umweltanalytik oder Automobilindustrie.^[14, 26] Gängige Herstellungsverfahren für dünne Zinnoxidschichten sind u. a. der Sol-Gel-Prozess,^[27] die Sprühpyrolyse^[28] und die chemische Gasphasenabscheidung (CVD).^[29] Bei dem Sol-Gel-Prozess erfolgt die hydrolytische Umwandlung von *löslichen* Verbindungen in Zinnoxide über Sol- und Gel-Zustände. Auch die Sprühpyrolyse zählt zu den Flüssigphasenmethoden und es werden wässrige oder alkoholische *Precursor-Lösungen* verwendet. Die chemische Gasphasenabscheidung dient zur Bildung dünner Zinnoxidschichten aus *flüchtigen* Zinnalkoxiden (Gasphasenmethode). Die Löslichkeit oder Flüchtigkeit der Zinnalkoxide ist für diese Verfahren von großer Bedeutung.

Die Aggregation von Zinnalkoxiden ist ein wichtiger Faktor für deren Reaktivität und Löslichkeitsverhalten. Zinnalkoxide zeigen die Tendenz zur Bildung von Autoassoziaten. Diese werden über Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem Sauerstoff- und Zinnatom ausgebildet. Die Struktur der Verbindungen wird dabei

maßgeblich durch den organischen Substituenten R und die Oxidationszahl des Zinnatoms beeinflusst (Abbildung 1).

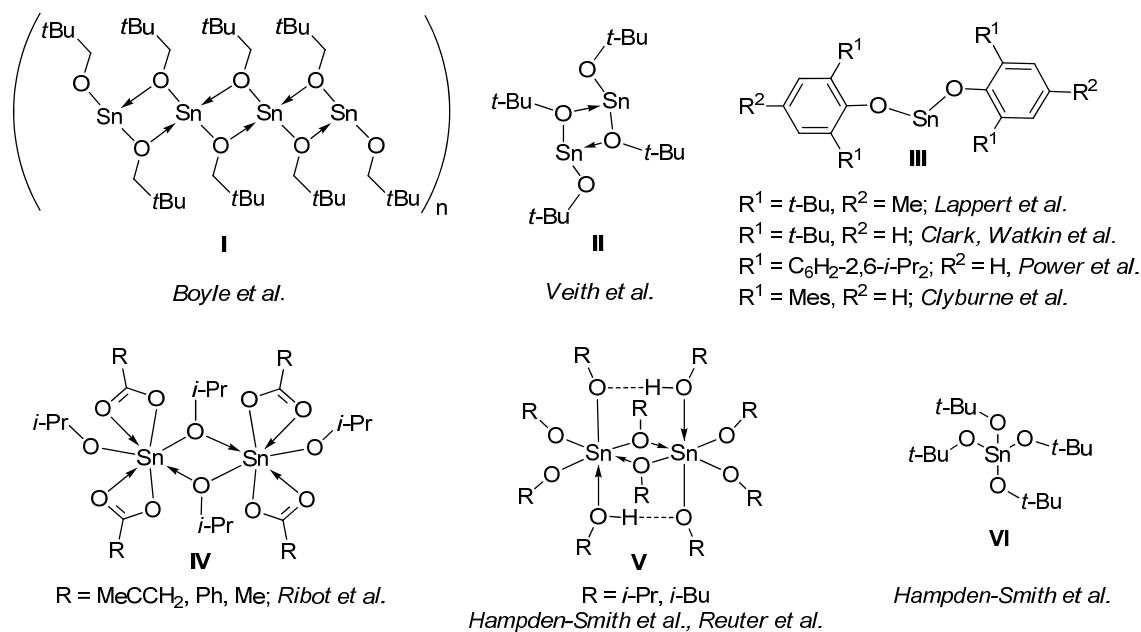


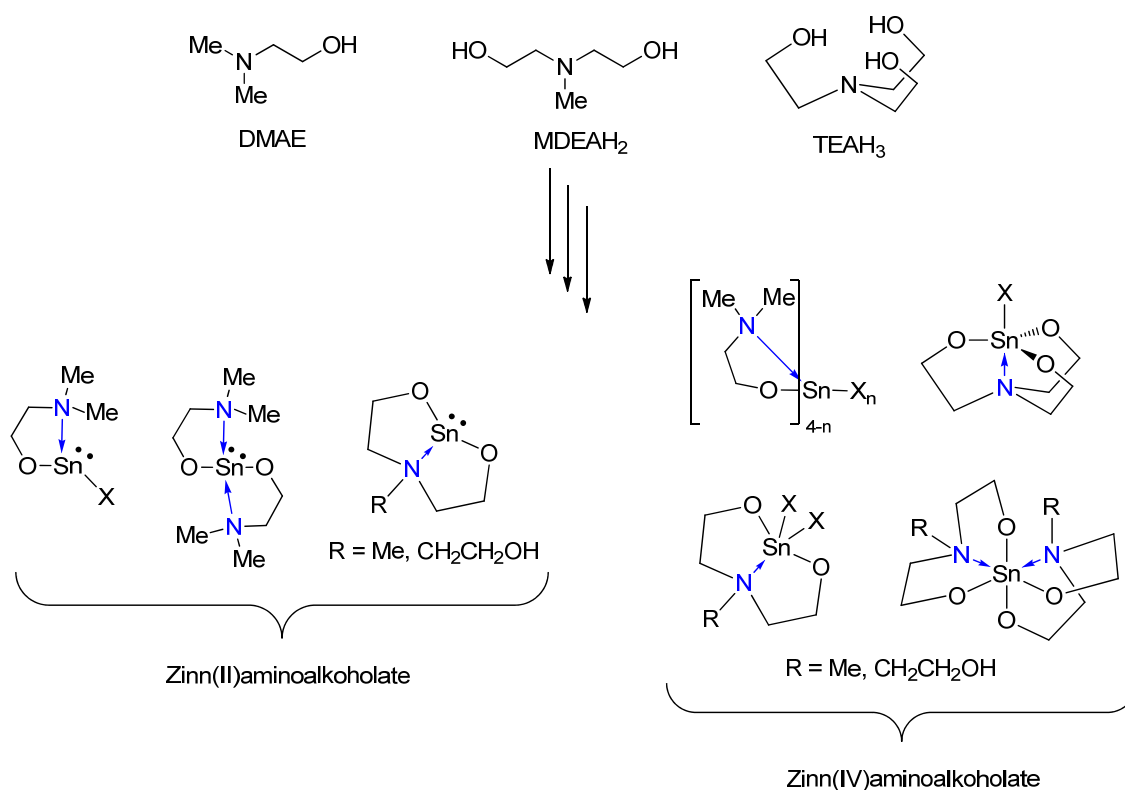
Abbildung 1: Strukturen von Zinn(II)alkoxiden/aryloxiden des Typs I,^[30] II,^[31-33] III^[34-38] und von Zinn(IV)alkoxiden des Typs IV,^[39] V^[40-42] und VI.^[40]

In den zweiwertigen Zinnverbindungen werden aufgrund der Elektronensextettstruktur und einem leeren $5p_z$ -Orbital intermolekulare $R(\mu\text{-O}) \rightarrow \text{Sn}$ -Wechselwirkungen begünstigt (siehe Kapitel 4). Dadurch neigen die Zinn(II)verbindungen stärker zu Oligomerisierungen. Kleine organische Substituenten ($R = \text{Me}$, Et, $t\text{-BuCH}_2$) mit geringer sterischer Abschirmung führen zu polymeren Strukturen und zu einer geringen Löslichkeit der Substanzen.^[30, 43-45] Boyle et al. publizierten mit dem Neopentylderivat I die bisher einzige Einkristallröntgenstruktur eines koordinationspolymeren Zinn(II)alkoxides.^[30] Veith et al. und Fjeldberg et al. belegten für Zinn(II)*tert*-butoxid (II) eine cyclodimere Struktur im Festkörper, in Lösung und in der Gasphase.^[31-33] Durch den Einsatz sterisch sehr anspruchsvoller Aryloxy-Liganden gelang es Lappert et al. das erste monomere Zinn(II)aryloxid zu synthetisieren.^[34] Es folgten weitere Vertreter (III) von Clark und Watkin et al.,^[37] Power et al.^[36] und Clyburne et al.^[35] (Abbildung 1).

Die Alkoholkomplexe von Zinn(IV)*iso*-propanolat^[40] und Zinn(IV)*iso*-butanolat^[41] bilden Dimere (V), die zusätzlich über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert sind.

Auch heteroleptische Zinn(IV)*iso*-propanolat-carboxylate des Typs $[\text{Sn}(\text{O}i\text{-Pr})_2(\text{OC}(\text{O})\text{R})_2]_2$ ^[39] und $[\text{Sn}(\text{O}i\text{-Pr})_3(\text{acac})]_2$ ^[46] verbrücken über *i*-Pr(μ -O) \rightarrow Sn-Wechselwirkungen (IV). Zinn(IV)*tert*-butoxid (VI) liegt dagegen aufgrund der größeren sterischen Abschirmung der *tert*-Butylgruppe monomer vor (Abbildung 1).^[40]

Eine besondere Klasse der Zinnalkoxide sind die Aminoalkoholate des Zinns. Neben der kinetischen Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Liganden ermöglichen die benachbarten Sauerstoffatome eine thermodynamische Stabilisierung der Zinnverbindungen. In Aminoalkoholaten des Zinns können *N*-Donorgruppen intramolekulare $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ -Wechselwirkungen ausbilden und somit zu einer zusätzlichen thermodynamischen Stabilisierung führen (Schema 1).



Schema 1: Darstellung von Aminoalkoholaten des Zinns.

Bei dieser Verbindungsklasse wird der Assoziationsgrad durch sterisch anspruchsvolle Substituenten und die Anzahl der intramolekularen *N*-Donorgruppen beeinflusst (Abbildung 2).

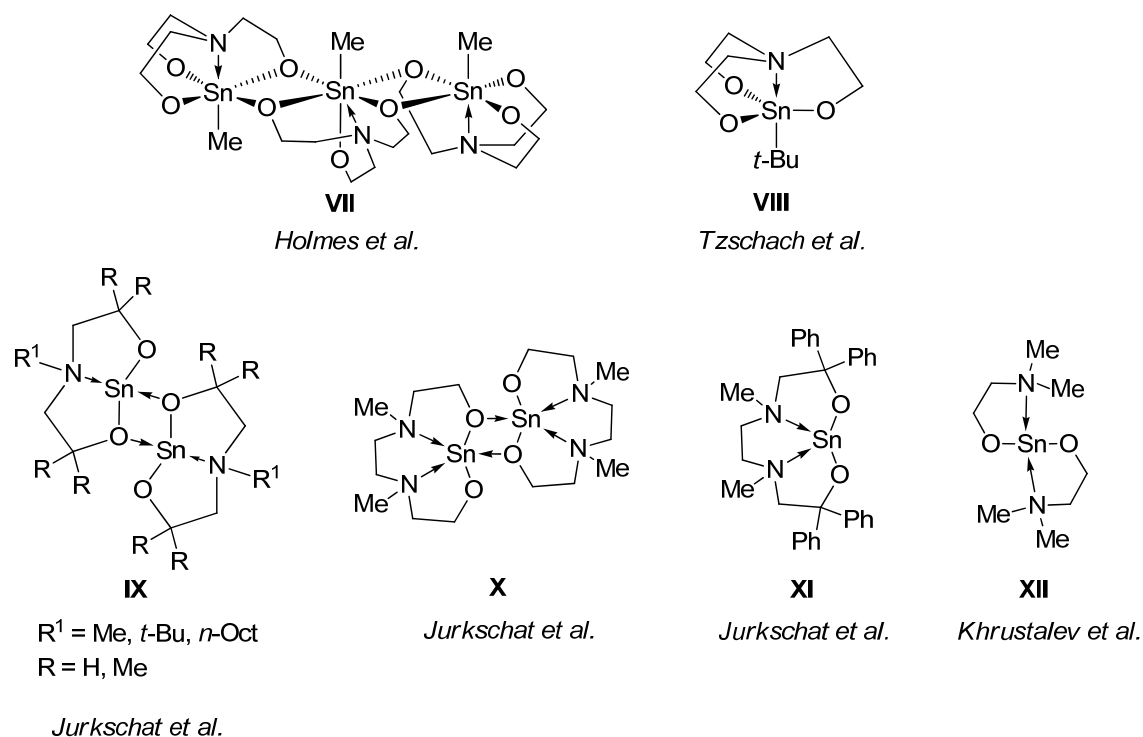


Abbildung 2: Strukturen von Organozinn(IV)aminotrialkoholaten **VII**,^[47] **VIII**^[48] und Zinn(II)aminoalkoholaten **IX–XII**.^[49–55]

Holmes et al. berichteten über die Kristallstruktur des trimeren 1-Methylstannatrans $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SnMe}]_3$ (**VII**).^[47] *Tzschach et al.* konnten in diesem Kontext zeigen, dass die Substitution der Methyl- gegen eine *tert*-Butylgruppe ausreicht, um eine monomere Struktur zu stabilisieren (**VIII**).^[48] 2,8-Dioxa-5-aza-1-stannabicyclooctane des Typs $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CR}_2\text{O})_2\text{Sn}$ (**IX**) zählen zu den Aminodialkoholaten des niedervalenten Zinns. Für eine Reihe dieser Vertreter wurden dimere Strukturen im Festkörper und in Lösung nachgewiesen.^[49–52] Der stabilisierende Effekt einer zweiten *N*-Donorgruppe bei gleichzeitigem Verzicht auf voluminöse Substituenten im Chelatliganden (**X**) bewirkte keine Deaggregation.^[52, 55] Durch die Verwendung von zwei Aminogruppen und Phenylsubstituenten im Chelatliganden stabilisierten *Jurkschat et al.* dagegen das monomere Zinn(II)aminoalkoholat **XI**.^[52] *Khrustalev et al.* publizierten ein weiteres monomeres Derivat, welches durch zwei $\text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ -Wechselwirkungen stabilisiert wird (**XII**).^[53, 54] Die Notwendigkeit der zweifachen intramolekularen $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ Koordination zur Stabilisierung monomerer Strukturen zeigt sich anhand der dimeren Strukturen der analogen Derivate $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSnOR}]_2$ ($R = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{Ph}$).^[13]

1.2 Toxizität von Zinnverbindungen

Anorganische Zinnverbindungen weisen aufgrund der geringen Resorbierbarkeit und raschen Ausscheidung geringe systemische Warmblüttoxizität auf. Des Weiteren findet keine Akkumulation im Gewebe statt.^[56-59] Damit unterscheiden sie sich deutlich von den meisten organischen Zinnverbindungen.

Kurzzeit-Toxizitätsstudien an Ratten (vier Wochen, Diät mit bis zu einem Prozent Zinnsalzzusatz) mit Zinn(II)oxid, Zinndioxid, Zinn(II)sulfid und Zinn(II)oleat zeigten keinerlei negativen Effekte.^[60] Wachstumshemmung, Verringerung der Gewichtszunahme pro Nahrungsaufnahme, geringfügige Blutarmut und geringfügige Gewebeveränderung der Leber traten ab 0.3 % Zinnsalzzusatz bei Zinn(II)chlorid, $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, Zinn(II)sulfat, Sn(II)oxalat und -tartrat auf.^[58, 60] Langzeitstudien mit Zinnoxiden und Zinn bei intravenöser Verabreichung einmaliger hoher Dosen zeigten ebenfalls keine negativen Effekte (Ratten, 250–1000 mg SnO_2/kg , 200–800 mg Sn/kg, 4–26 Monate; Hasen/Hunde 250 mg SnO_2/kg , 200 mg Sn/kg, 6–26 Monate/ 4–5 Jahre).^[61, 62]

Langzeitstudien mit Zinn(II)chlorid, Zinn(II)oleat, NaOSn(O)Cl und Zinn(II)ethylhexanoat lassen vermuten, dass anorganische Zinnsalze nicht karzinogen sind.^[58]

Weitere Langzeitstudien mit Zinn(II)- und Zinn(IV)chlorid deuten darauf hin, dass anorganische Zinnsalze nicht teratogen (Fehlbildungen beim Embryo hervorrufend) sind.^[58]

Studien mit Arbeitern, die 3–50 Jahre industrieller Exposition von Zinnoxiden durch Inhalation von Stäuben und Dämpfen ausgesetzt waren, zeigten, dass lediglich eine nicht-fibrose Pneumoconiosis (Stannose) auftrat. Die Lungenfunktion wurde nicht beeinträchtigt und das Auftreten von Fibrosen oder Lungenemphysemen wurde nicht beobachtet.^[62-64]

Zinnoxid und Zinndioxid sind nicht zytotoxisch gegen Fibroblasten, die von menschlichem Zahnfleischgewebe kultiviert wurden.^[65] Zinn(II)chlorid induzierte dagegen Cytotoxizität in einigen *Escherichia coli* Bakterienstämmen, durch gleichzeitige Behandlung mit Sauerstoffradikalfängern wurden die Zellen jedoch vollständig gegen Schädigung geschützt.^[66] Erste Untersuchungen mit Aminoalkoholaten des Zinns zeigten eine deutlich geringere Zytotoxizität im Vergleich zu Dibutylzinndilaurat DBTL.^[67, 68]

Verschiedene Studien thematisierten die Wirkung von Zinn und Zinnchloriden nach dermalen Verabreichung mit Vaseline (Pflasterauftrag). Aufgrund der Ergebnisse postulierten *Menné et al.*, dass metallisches Zinn vermutlich nicht hautirritierend wirkt.^[69] *Olivarius et al.* berichteten ähnliche Ergebnisse für 1% Zinn(II)chlorid-Gehalt und metallisches Zinn.^[70] Bei einem Gehalt von 2-10% Zinn(II)chlorid können Hautirritationen auftreten.^[70, 71] *Larsson et al.* bestimmten für Zinn(II)- und Zinn(IV)chlorid Grenzwerte von 5% in Alkohol für nicht-irritierende Wirkung auf die Haut, und von 3% bzw. 0.05% in Alkohol für die Mundschleimhaut für Ratten.^[71]

Aufgrund der geringen systemischen Toxizität von anorganischen Zinnverbindungen sind die toxikologischen Daten und Studien mit dieser Verbindungsklasse begrenzt. Die Letale Dosis (LD₅₀) ist ein Richtwert für die akute Toxizität und entspricht der verabreichten Dosis, bei der 50% der Versuchstiere sterben (Tabelle 1). Ausgewählte Daten zur akuten Toxizität von organischen Zinnverbindungen sowie des gängigen Organoquecksilberkatalysators Phenylquecksilberacetat, PhHgOAc, sind zum Vergleich in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: LD₅₀-Werte für anorganische Zinnverbindungen bei oraler Verabreichung.

Verbindung	Tiergattung	LD ₅₀ (mg·kg ⁻¹ Körpergew.)	Referenz
SnCl ₂ ·2H ₂ O	Ratte	3190	<i>Conine et al.</i> , 1975 ^[72]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	Ratte (nüchtern)	2275	<i>Conine et al.</i> , 1975 ^[72]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	Hase	10000	IPCS, 1980 ^[56]
SnCl ₂ ·2H ₂ O	Maus	1200	<i>Omori et al.</i> , 1973 ^[73]
SnCl ₄ /Natriumcitrat	Maus	2700	<i>Omori et al.</i> , 1973 ^[73]
NaSn ₂ F ₅	Maus	590 ^a	<i>Conine et al.</i> , 1975 ^[72]
NaSn ₂ F ₅	Ratte	570 ^a	<i>Conine et al.</i> , 1975 ^[72]
NaSn ₂ F ₅	Ratte (nüchtern)	220 ^a	<i>Conine et al.</i> , 1975 ^[72]
SnF ₂	Ratte (nüchtern)	188 ^a	<i>Lim et al.</i> , 1978 ^[74]
SnF ₂	Maus (nüchtern)	128 ^a	<i>Lim et al.</i> , 1978 ^[74]
SnCl ₄ ·5H ₂ O	Ratte	120 (intraperitoneal)	<i>Marciniak et al.</i> , 1981 ^[75]
SnCl ₄ ^b	Fisch	LC ₅₀ (96h) > 1000 mg/L	IPCS 2005 ^[57]
Sn(II)oxalat	Ratte	3600	<i>Marhold et al.</i> , 1977 ^[76]
SnO	Maus	775	<i>Schafer et al.</i> , 1985 ^[77]
SnO ₂	Ratte	>20000	ToVe 1995 ^[78]
SnO ₂	Maus	>20000	ToVe 1995 ^[78]
Sn		n. a. (ungefährlich)	IPCS 2005 ^[57]

a) Bei NaSn₂F₅ und SnF₂ trägt Fluorid zur Toxizität bei.^[72] b) SnCl₄ bildet HCl Dämpfe.

Tabelle 2: LD₅₀-Werte ausgewählter Organozinnverbindungen und Phenylquecksilberacetat bei oraler Verabreichung an Nager.^[68, 79-82] X = Halogen, OR, OC(O)R.

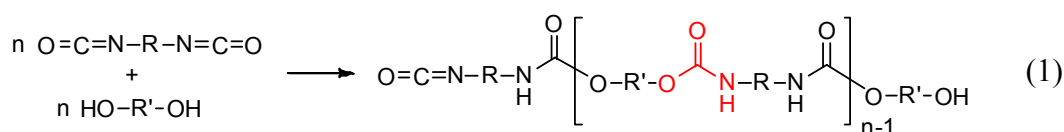
Verbindung	LD ₅₀ (mg·kg ⁻¹ Körpergewicht)
MeSnX ₃	575-3300
BuSnX ₃	2200
Bu ₂ SnX ₂	109-1600
Me ₃ SnX	9
Bu ₃ SnX	125-385
Bu ₄ Sn	>4000
Oct ₄ Sn	50000
DBTL	175 (Ratte)
PhHgOAc	70 (Maus) / 30 (Ratte)

Die LD₅₀-Werte für anorganische Zinnoxide und -chloride sind hoch und verdeutlichen die geringe akute Toxizität. Bei den Organozinnverbindungen haben die Anzahl der organischen Substituenten, sowie deren Art und Kettenlänge einen entscheidenden Einfluss auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften und die biologische Wirkung. Während Tetraorganozinnverbindungen weniger giftig sind, steigt die akute Toxizität meist deutlich von Mono- zu Triorganozinnverbindungen an: BuSnCl₃ (1400 mg·kg⁻¹ Maus)^[83] < Bu₂SnCl₂ (232 mg·kg⁻¹ Ratte)^[84] < Bu₃SnCl (129 mg·kg⁻¹ Ratte)^[84] >> Bu₄Sn (6000 mg·kg⁻¹ Maus).^[85] Obwohl Tetraorganozinnverbindungen sehr stabil sind, werden diese langsam zu toxischen Triorganozinnverbindungen abgebaut.^[86] Eine größere Kettenlänge in Organozinnverbindungen bewirkt in der Regel eine geringere akute Toxizität: Et₃SnCl (5 mg·kg⁻¹ Ratte)^[56, 87] > Bu₃SnCl (129 mg·kg⁻¹ Ratte)^[84] > Oct₃SnCl (10000 mg·kg⁻¹ Ratte).^[56, 87]

Neben der Problematik der akuten Toxizität sind insbesondere viele Di- und Triorganozinn-derivate immuntoxisch, zytotoxisch, sensibilisierend, teratogen, neurotoxisch und/oder karzinogen oder beeinflussen das endokrine System.^[76-78, 83, 84] So ist der häufig eingesetzte Diorganozinnkatalysator DBTL zytotoxisch (IC₅₀ HEC/Swiss 3T3 = 2.34/3.48 ppm).^[68]

1.3 Polyurethane

Polyurethane (PUR) werden durch Polyadditionsreaktionen von Polyolen mit (Poly)isocyanaten gebildet und enthalten die charakteristische Urethangruppe R¹NHC(O)OR² (Gl. 1)



Wegen der Vielfalt an Isocyanat-, und vor allem an Polyolkomponenten, sind Produkte auf PUR-Basis die Kunststoffgruppe mit der größten Variationsbreite.^[88] Auch die verwandten Additionsprodukte, die durch die Reaktion von Isocyanaten mit Wasser oder Polynukleophilen wie z. B. Polyaminen und Polycarbonsäuren entstehen, zählen zur Polymerklasse der Polyurethane.^[89-94] Aufgrund der aufwändigen Herstellungsverfahren, der hohen Preise der Aminrohstoffe und der großtechnischen Verfügbarkeit werden nur wenige Diisocyanate in großen Mengen eingesetzt (Abbildung 3).^[88, 89]

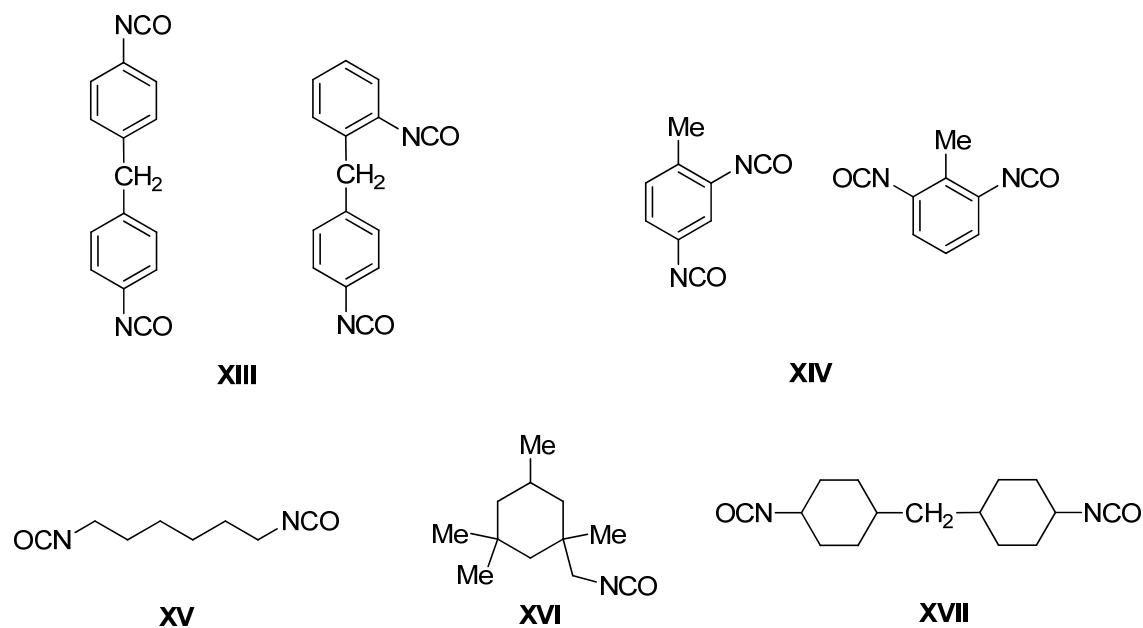


Abbildung 3: Großtechnisch relevante Polyisocyanate.

Bei der Polyolkomponente bestehen große Variationsmöglichkeiten. Hier sind die Polyether und Polyesterpolyole als wichtigste Gruppen zu nennen. Schätzungsweise 80–90% der eingesetzten Polyole sind Polyetherpolyole, welche auf Basis der günstigen Rohstoffe Ethylen- und Propylenoxid hergestellt werden.^[88, 89, 95] Durch die entsprechende Variation der Alkohol- und Isocyanatkomponente, die Kombination verschiedener Polyole und/oder durch Wasser und Aminzusätze können maßgeschneiderte Polyurethanprodukte dargestellt werden.^[88] Zu den vielschichtigen Anwendungsgebieten der Polyurethane gehören u. a. Schaum- und Dämmmaterialien, Kleb- und Dichtstoffe, Lacke und Beschichtungen, Formteile oder Textilien. Nach den Industriezweigen gegliedert nahmen 2010 die Möbel- und holzverarbeitende Industrie

(30%), die Bauindustrie (25%) und die Automobilindustrie (inkl. Transport, 15%) Spitzenpositionen im PUR-Verbrauch ein.^[89, 93, 95-98]

Der Weltmarkt für Polyurethane ist in den letzten Jahren deutlich gewachsen und laut dem internationalen Marktforschungsinstitut Ceresana werden in Zukunft Wachstumsraten von ca. 4.5% pro Jahr erwartet. Für das Jahr 2020 wird ein weltweiter Umsatz von 80 Mrd. USD prognostiziert.^[96] Als Gründe für die erhöhte Nachfrage sind weitreichende Megatrends wie eine erhöhte Mobilität, der Klimawandel, der demographische Wandel, die Ressourcenknappheit, die Verstädterung und ein Zuwachs der Mittelschicht in Entwicklungsländern zu nennen. Insbesondere die weltweit gestiegene Bedeutung der Energieeffizienz trägt zu dieser Entwicklung bei.^[96, 98] In diesem Kontext sind z. B. effektive PUR-Dämmmaterialien oder die Leichtbauweise mit Hilfe von PUR-Materialien und -Klebstoffen zu nennen.

Die Reaktion von Isocyanaten und Alkoholen (NCO-OH-Reaktion) zur Bildung von Polyurethanen läuft für viele Anwendungen zu langsam ab und muss katalysiert werden. Dabei werden neben tertiären Aminen^[95] häufig toxische Quecksilber- und *Organozinnverbindungen*, wie z. B. Phenylquecksilberalkanoate^[99-101] und Dibutylzinndilaurat (DBTL),^[97] als Standardkatalysatoren eingesetzt. DBTL ist aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften bisher der weitverbreitetste Standardkatalysator für die Urethanreaktion.^[102] Dieser Katalysator beschleunigt die NCO-OH Reaktion bereits bei Raumtemperatur. Bei der Verwendung in Zweikomponenten (2K) Polyurethan-Systemen verringert DBTL daher nach der Vermischung die sogenannte Topfzeit, in der die Formulierung verarbeitet werden muss. Das Ende der Topfzeit zeigt sich durch einen signifikanten Anstieg der Anfangsviskosität oder Ausflusszeit durch die fortschreitende Urethanbildung.^[94] Je nach Einsatzgebiet und Verarbeitungsform kann eine kurze Topfzeit zu erheblichen Problemen führen. Von besonderem Interesse sind daher schaltbare Katalysatoren, welche die Polyurethanbildung nur unter bestimmten Bedingungen katalysieren.^[102] Im Fall von thermisch schaltbaren Katalysatoren läuft die Reaktion erst bei Erreichen der Schalttemperatur ab und man spricht von thermolatenten Katalysatoren. Die gängigen Vertreter mit diesen Eigenschaften waren bisher Phenylquecksilberalkanoate. Unter diesen findet Phenylquecksilberneodecanoat die größte Anwendung und wird unter dem Markennamen Thorcat® 535 und Cocure® 44 vertrieben.^[10, 12]

Wegen der hohen Toxizität gängiger Katalysatorsysteme und der damit einhergehenden Belastung für Mensch und Umwelt sind die Auflagen für die Verwendung von

Quecksilberverbindungen sehr hoch und es gibt Bestrebungen diese vollständig vom Markt zu entfernen.^[103] Auch der Einsatz bestimmter Organozinnverbindungen (insbesondere Di- und Triorganozinn-derivate) ist aus ökologischer Sicht bedenklich und wurde stark reglementiert.^[104-107] So sind beispielsweise seit 2003 zinnorganische Verbindungen in Antifoulingmitteln weltweit verboten. Seit Juli 2010 dürfen in der EU keine Produkte, die Triorganozinnverbindungen enthalten und einen Zinngehalt > 0.1 % aufweisen, verwendet werden. Analog dazu wurden der Einsatz und das Inverkehrbringen von Dibutyl- und Dioctylzinnverbindungen im Jahr 2012 eingeschränkt.^[104]

Für die Substitution der genannten Katalysatorsysteme wird intensiv an Alternativen durch weniger toxische Metallsalzkomplexe u. a. des Zinns, Bismuts, Titans, Zirconiums und Hafniums geforscht.^[8-13, 89, 108-117] Der Ersatz der gängigen toxischen Metallkatalysatoren wie DBTL stellt nach wie vor eine große Herausforderung dar.^[102]

2 Motivation und Zielsetzung

Aminoalkoholate des Zinns weisen eine große strukturelle Vielfalt auf, wobei bis dato der Fokus der Forschung auf Organozinnderivaten lag.^[47, 48, 118-139] Bisher gibt es wenig Literaturdaten über anorganische Zinnaminotrialkoholate und nur begrenzte Kenntnisse über deren strukturelle Eigenschaften. Für industrielle Anwendungen ist die Toxikologie von Di- und Triorganozinnverbindungen problematisch. Im Sinne eines nachhaltigen, chemischen Prozesses ist eine Substitution toxischer Organozinn- oder Quecksilberkatalysatoren durch anorganische Zinnverbindungen in der Polyurethansynthese erstrebenswert. Vor allem durch neue Beschränkungen im Einsatz gängiger Organozinnverbindungen erlangt dieses Thema aktuelle Bedeutung.^[104-107]

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Synthese neuer anorganischer Aminoalkoholate des Zinns (Abbildung 4).

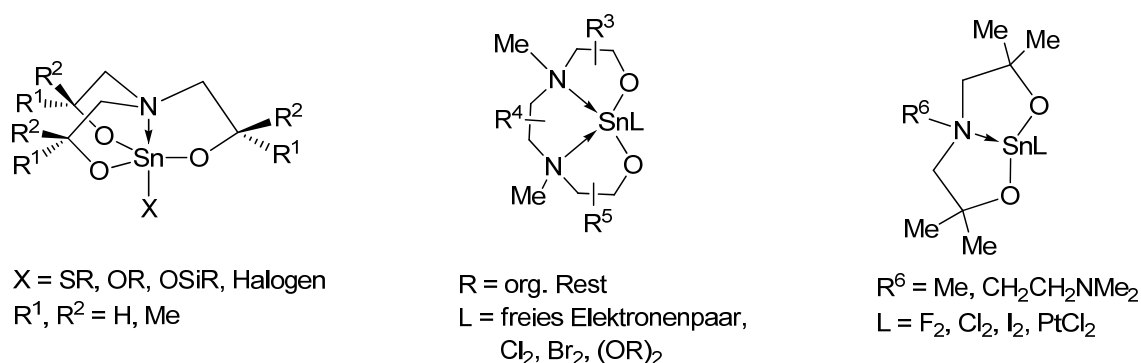


Abbildung 4: Aminoalkoholate des Zinns ohne Zinn-Kohlenstoff-Bindung.

Die Struktur und Aggregation der neuen Verbindungen im Festkörper und in Lösung soll untersucht und durch entsprechendes Ligandendesign beeinflusst werden. Vielfältige Variationsmöglichkeiten des Ligandengerüsts sind auf der Basis von kostengünstigen Ausgangssubstanzen möglich. Es stellt sich die Frage, ob die Kombination aus thermodynamischer und kinetischer Stabilisierung durch Aminoalkoholat-Liganden zur Isolierung reaktiver Intermediate und molekularer Zinnverbindungen genutzt werden kann. In diesem Kontext ist die Untersuchung der Hydrolyse von anorganischen Zinn(IV)-verbindungen von Interesse.

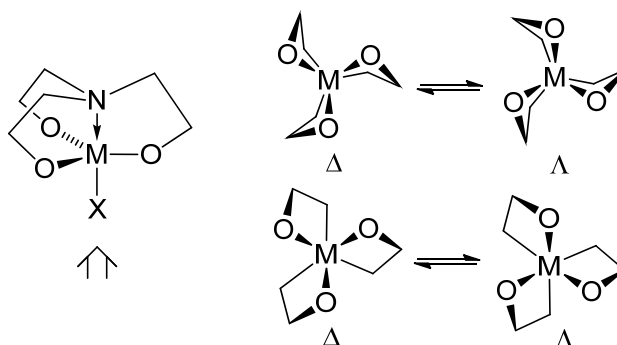
Die Variation des Ligandenrückgrats soll zur Optimierung eines thermolatenten Katalysatorsystems für die Isocyanat-Alkohol Reaktion eines Zweikomponenten-Modellsystems erfolgen. Durch eine temperaturabhängige Katalysatoraktivität kann die

Verarbeitungszeit bzw. Topfzeit und die Aushärtung des Reaktionsgemisches entscheidend beeinflusst werden.

Ein weiteres Ziel ist die Synthese von Zinnverbindungen mit chiralen Aminoalkoholatliganden und die Untersuchung ihres Einflusses auf die Polymertaktizität bei der Ringöffnungspolymerisation des nachwachsenden Rohstoffes Lactid.

3 Anorganische Aminotrialkoholate des Zinns – Intramolekular N→Sn-koordinierte Propellertyp-Verbindungen

Metall(IV)-Derivate des Triethanolamines werden als Metallatrane bezeichnet.^[140] Diese Verbindungen werden durch ihre Käfigstruktur, eine intermolekulare N→M-Wechselwirkung (M = Metall) und helikale Chiralität des Molekülgerüsts in Form einer rechtshändigen oder linkshändigen (Δ oder Λ) Propellertyp-Struktur (Schema 2) charakterisiert.^[141-143]



Schema 2: Δ - und Λ -Stereochemie für Metallatrane mit Blickwinkel entlang der X–M–N Achse (X ist nicht abgebildet).^[144]

In den letzten Jahrzehnten wurde die Chemie der Metallatrane intensiv untersucht und das Zentralatom variiert.^[118, 119, 133, 135, 141-143, 145-168] Insbesondere die Metallatrane der Gruppe 14 waren im Fokus der Forschung und Thema einiger Übersichtsartikel.^[118, 119, 133, 152, 160] Obwohl 1-Organostannatrane des Typs $N(CH_2CR^1R^2O)_3SnR^3$ ($R^1, R^2 = H, Me; R^3 = \text{alkyl, aryl, } CH_2SiMe_2R$)^[118, 120-122, 131-138] und Stannatran-ähnliche Verbindungen des Typs $N[CH_2C(O)O]_3SnR^4$ ($R^4 = \text{alkyl, Ph, } CH_2CH_2CH_2NMe_2, CH_2CH_2CH_2N(O)Me_2$)^[118] seit längerer Zeit bekannt sind, wurden nur vier dieser Vertreter durch Einkristallröntgenstrukturanalysen strukturell charakterisiert. Das Methylstannatran $[N(CH_2CH_2O)_3SnMe]_3 \cdot 6H_2O$ (**VII**), bildet via intermolekularer Sn–O→Sn-Brücken eine trimere Struktur aus.^[47] Dagegen liegen die *t*-Butyl-,^[48] *o*-Anisyl-^[132] und Dimethylaminoxypropyl-substituierten Verbindungen $N(CH_2CH_2O)_3SnR$ ($R = t\text{-Bu, (VIII); } o\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \text{(XVIII)}$) und $N[CH_2C(O)O]_3Sn(CH_2)_3N(O)Me_2$ ^[169] (**XIX**) aufgrund sterischer Hinderung und zusätzlicher intramolekularer N(O)→Sn-Koordination monomer vor (Abbildung 5).

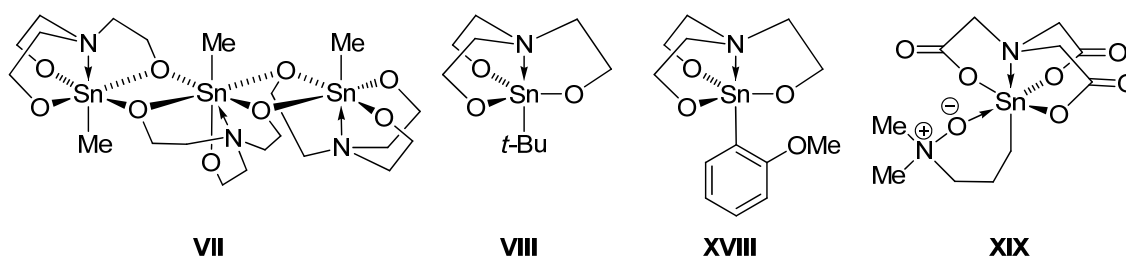


Abbildung 5: Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte Festkörperstrukturen von Organostannatranen.^[144]

Anorganische Stannatrane ohne Zinn-Kohlenstoff-Bindung sind selten^[123, 133, 150, 161, 162, 170-175] und lediglich eine Stannatran-Festkörperstruktur (**XX**) und zwei Strukturen von Derivaten mit Nitrilotriacetato-Ligand (**XXI**, **XXII**) wurden publiziert (Abbildung 6).^[150, 170, 171]

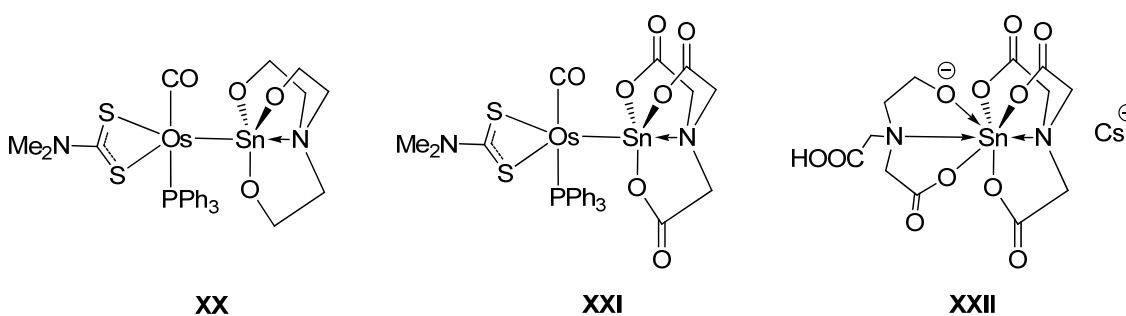


Abbildung 6: Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte Festkörperstrukturen von Stannatranen und Derivaten ohne Sn–C-Bindung.^[144]

Die Motivation für die Synthese neuer anorganischer Stannatrane beruht a) auf der geringen Toxizität dieser Verbindungen durch das Vermeiden jeglicher Zinn-Kohlenstoff-Bindungen, b) auf der katalytischen Aktivität von Aminoalkoholaten des Zinns in Polymerisations- und Polyadditionsreaktionen^[8-13] und c) auf kostengünstigen Synthesen mit leicht zugänglichen Startmaterialien.

3.1 3,3,7,7,10,10-Hexamethylstannatrane¹

3.1.1 Das 1-*tert*-Butoxy-3,3,7,7,10,10-hexamethylstannatran als Schlüsselbaustein – Synthese und Reaktivität

1-Organostannatrane werden in der Regel aus Organostannonsäuren, Diorganozinnoxiden oder Organozintrialkoxiden hergestellt.^[119, 120, 127, 131, 136] Ebenfalls beschrieben wurde die Reaktion von Triorganophenoxystannanen mit Triethanolamin.^[169] Für die Synthese von anorganischen Stannatranen ohne Zinn-Kohlenstoff-Bindung bietet sich die Verwendung von anorganischen Salzen als Ausgangssubstanzen an. Zwar wurde über die Iodierung von 1-Phenylstannatranen $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SnPh}$ berichtet,^[173, 174] das nicht isolierte 1-Iodo-stannatran $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SnI}$ wurde aber nur über Dünnschichtchromatographie und entstehendes Iodbenzol nachgewiesen. Die wenigen bisher publizierten anorganischen Stannatrane (Abbildung 7) wurden entweder ausgehend von einem Triiodidostannan^[171] oder durch Transalkoxylierungen von Zinn(IV)alkoxiden $\text{Sn}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Et}$,^[161, 172] *i*-Pr^[123]) synthetisiert.

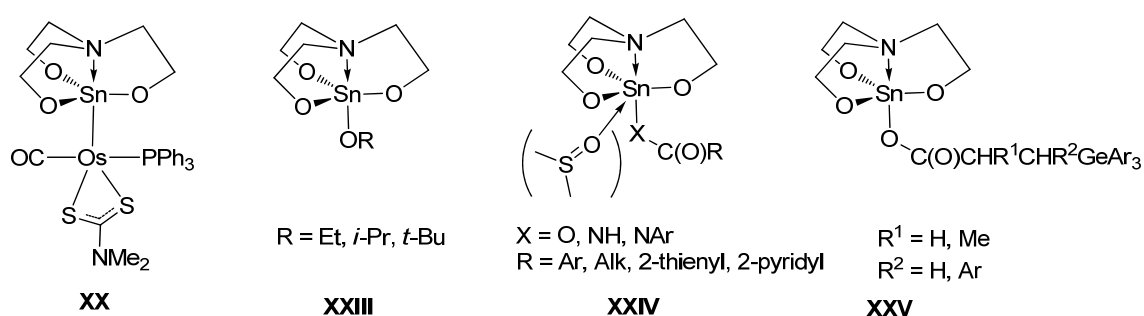
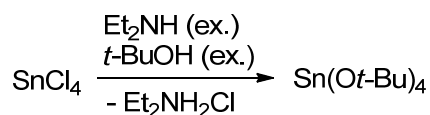
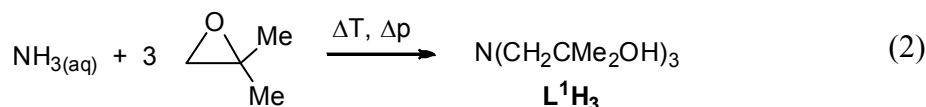


Abbildung 7: Publierte Stannatrane ohne Sn–C-Bindung des Typs **XX**,^[170, 171] **XXIII**,^[123, 172] **XXIV**,^[161, 162, 172] und **XXV**.^[175]

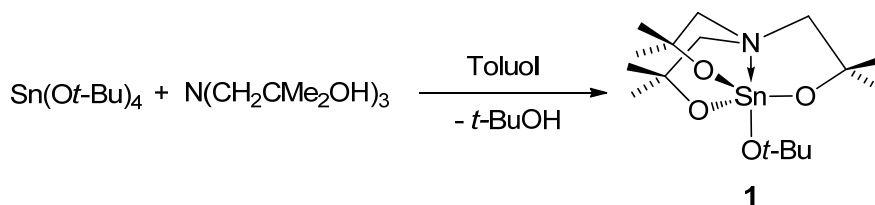
Für die Synthese der im Folgenden beschriebenen Hexamethylstannatrane wurde Zinntetra-*tert*-butoxid, $\text{Sn}(\text{O}-t\text{-Bu})_4$,^[40] eingesetzt. Zinntetra-*tert*-butoxid und Tris(2-hydroxy-2-methyl-propyl)amin, $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_3$ (**L¹H₃**),^[151] wurden durch modifizierte, literaturbekannte Methoden dargestellt (Schema 3, Gl. 2).

¹ Teile des Kapitels wurden publiziert:

[165] T. Zöllner, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1041.
[176] T. Zöllner, M. Lutter, T. Berends, K. Jurkschat, *Main Group Met. Chem.* **2013**, *36*, 77.

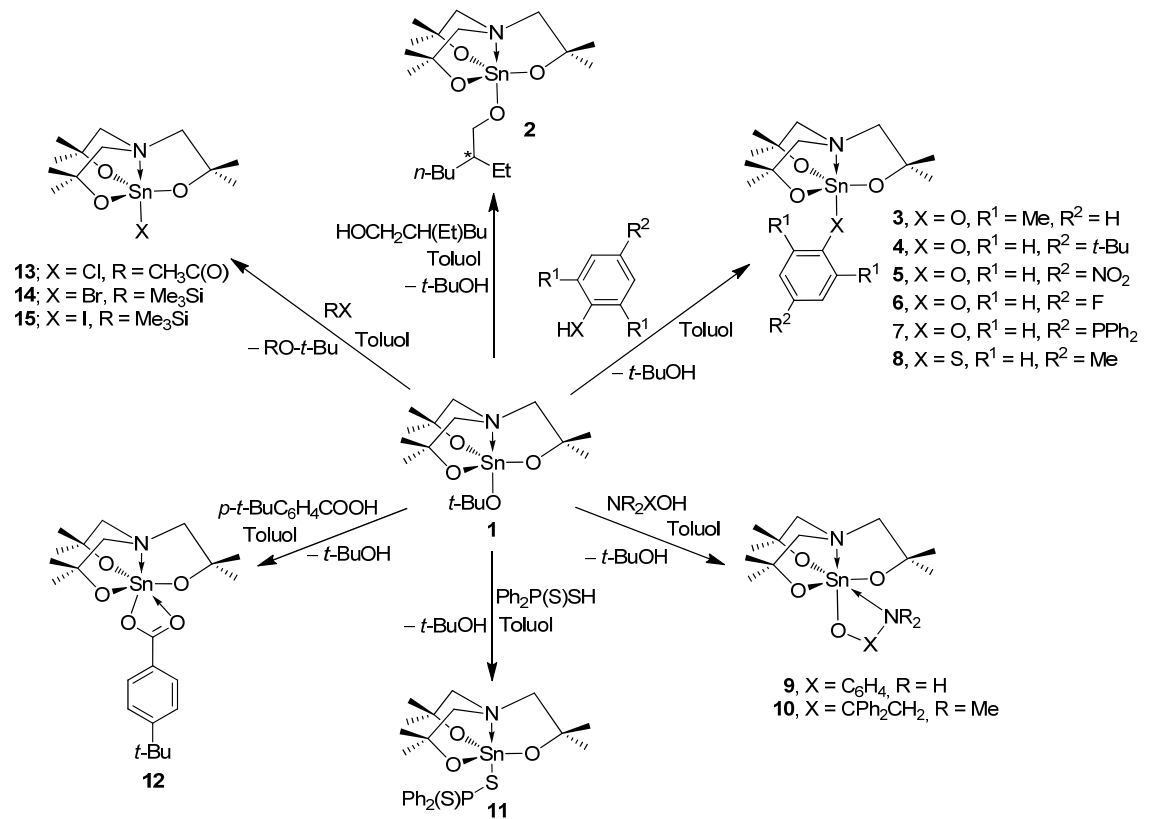
Schema 3: Synthese von Zinntetra-*tert*-butoxid.

In der eigenen Masterarbeit wurde durch die Reaktion von Zinntetra-*tert*-butoxid mit dem Aminotrialkohol **L¹H₃** das *t*-Butoxy-substituierte Hexamethylstannatran **1** in hoher Ausbeute erhalten (Schema 4).^[165, 177]

Schema 4: Synthese des 1-*tert*-Butoxy-3,3,7,7,10,10-hexamethylstannatranes (**1**).

Die Einkristallröntgenstruktur von **L¹H₃**·1/3C₇H₈ wurde ebenfalls beschrieben, Abbildungen eines Wasserstoffbrückenmusters und der Hohlraumstruktur ohne Solvatmoleküle sind im Anhang aufgeführt (Abbildungen A1–A2).^[177]

Verbindung **1** ist sehr hydrolyseempfindlich, gut löslich in chlorierten Lösungsmitteln, Tetrahydrofuran, Diethylether und weist eine mäßige Löslichkeit in Toluol und Benzol auf. Das 1-*tert*-Butoxyhexamethylstannatran stellt einen Schlüsselbaustein für die Synthese von anorganischen Stannatranen dar. Die Variation des axialen Substituenten erfolgte durch Säure-Base-Reaktionen mit 2-Ethylhexanol, Phenol-, Thiophenol- und Aminoalkoholderivaten, Diphenyldithiophosphinsäure Ph₂P(S)SH und *p*-*t*-Butylbenzoesäure *p*-*t*-BuC₆H₄COOH. Die Verbindungen **2–12** wurden in hohen Ausbeuten erhalten (Schema 5). Neben der geringen Acidität der konjugierten Säure *t*-BuOH, kann zudem der niedrige Siedepunkt (82.6 °C, kein Azeotrop mit Toluol)^[178] für die Produktbildung ausgenutzt werden.



Schema 5: Synthese der Hexamethylstannatranane **2–15**.^[144] Die Molekülstrukturen werden im Abschnitt 3.1.3 beschrieben.

Die Molekülstruktur des literaturbekannten und für die Darstellung von **10** verwendeten 2-Dimethylamino-1,1-diphenylethanol^[179] wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Im kristallinen Festkörper liegt eine einzelne intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung vor (Graph Set S(5), siehe Diskussion der H-Brücken von Verbindung **16**) und es wird kein Koordinationspolymer gebildet (Abbildung 8).

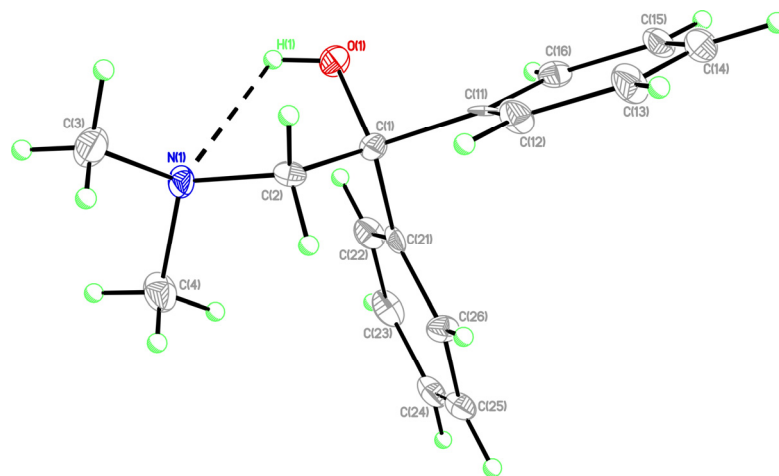


Abbildung 8: Molekülstruktur von Me₂NCH₂CPh₂OH. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. $d(\text{D}\cdots\text{A}) = 2.728(3) \text{ \AA}$, $\angle (\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}) = 111(2)^\circ$.

Die Synthese der Halogeno-substituierten Stannatrane **13–15** erfolgte durch Reaktionen der Verbindung **1** mit Acetylchlorid, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, und Trimethylhalogensilanen, Me_3SiX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) (Schema 5). Die Synthese des 1-Chloro-hexamethylstannatrans **13** ausgehend von Zinntetrachlorid und Tris(2-hydroxy-2-methyl-propyl)amin (L^1H_3) unter Verwendung einer Hilfsbase ergibt das Produkt nicht in gewünschter Reinheit und Ausbeute. Neben der aufwendigen Isolierung der Verbindung **13** wird die Reaktion möglicherweise durch die Bildung des Ammoniumsalzes $\text{L}^1\text{H}_4\text{Cl}$ gestört. Die Reaktion von $\text{Sn}(\text{O}i\text{-Pr})_3\text{Cl}$ mit L^1H_3 stellt eine weitere Synthesemöglichkeit der Verbindung **13** dar.^[177] Die Herstellung von Chloroalkoxystannanen lässt sich allerdings aufgrund der Abspaltung von *Isobutyl*en nicht selektiv mit Zinntetra-*tert*-butoxid realisieren.^[180] Die Reaktionen des *tert*-Butoxyhexamethylstannatrans **1** mit Ammoniumsalzen NH_4X ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) führten zwar zur Produktbildung, aber im Vergleich zur Umsetzung mit Trimethylhalogensilanen wurden geringere Ausbeuten erreicht. Reaktionen der Verbindung **1** mit Ammoniumfluorid, Triethylamin-Flusssäureaddukt, $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$, oder $\text{HF}/\text{Pyridin}$ führten nicht zur selektiven Bildung von L^1SnF . Bei der Umsetzung von **1** mit $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ wird im ^{19}F -NMR-Spektrum des isolierten, schwerlöslichen Feststoffes in Dichlormethan- d_2 ein einzelnes Signal mit $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachtet ($\delta -155.5$ (s, $J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 1533 \text{ Hz}/1604 \text{ Hz}$). Dieses wird anhand der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstante Hexafluoridostannat zugeordnet.^[181-185] Mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde die Molekülstruktur von $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{L}^1\text{H}_4][\text{SnF}_6]$ (**16**) bestimmt (Abbildung 9). Bindungslängen und Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Ausbildung von fünf verschiedenen intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen ergibt ein eindimensional unendliches Koordinationspolymer.

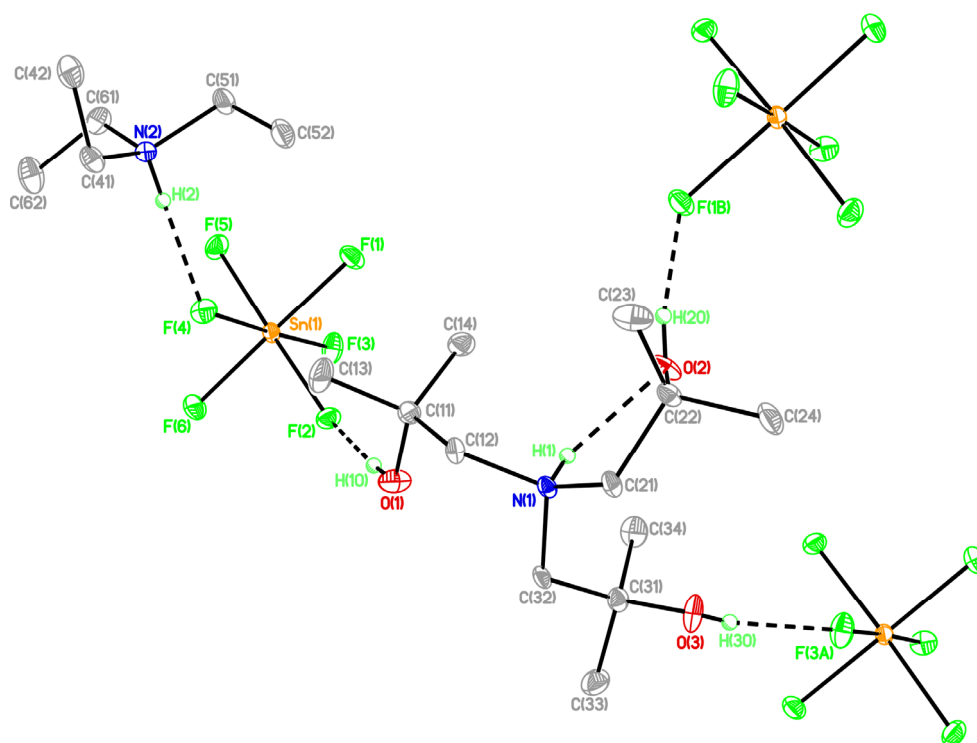


Abbildung 9: Wasserstoffbrückenbindungen von $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{L}^1\text{H}_4][\text{SnF}_6]$ (**16**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. C-H-Atome sind nicht abgebildet. Die F(3A)- und F(3B)-Atome gehören zu symmetrierzeugten SnF_6^{2-} -Einheiten. Symmetriecodes: A: $-x+1, -y+1, -z+1$; B: $-x, -y+1, -z+1$.

Tabelle 3: Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (Grad °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **16**. Symmetriecodes: A: $-x+1, -y+1, -z+1$; B: $-x, -y+1, -z+1$.

D–H···A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H···A})$	$d(\text{D···A})$	$\angle (\text{D–H···A})$
O(1)–H(10)···F(2)	0.74(3)	1.99(3)	2.732(3)	175(3)
N(1)–H(1)···O(2)	0.82(3)	2.03(3)	2.552(3)	121(2)
N(2)–H(2)···F(4)	0.85(3)	1.91(3)	2.759(3)	171(3)
O(2)–H(20)···F(1B)	0.79(3)	1.87(3)	2.646(3)	166(3)
O(3)–H(30)···F(3A)	0.67(3)	2.02(3)	2.679(3)	171(4)

Die Wasserstoffbrücken-Muster wurden nach der Methode von *Bernstein et al.*^[186] hinsichtlich der unitären Motive und binären Graph Sets (N_2) analysiert, welche in Tabelle 4 zusammengefasst sind. Das Computerprogramm *RPLUTO*^[187, 188] wurde zur Identifizierung der unitären Motive und eines Teils der binären und höheren Graph-Sets verwendet. Bei der Graph Set Analyse erfolgt eine Reduzierung auf die Kombinationen der vier einfachen Muster C (Kette), R (Ring), S (intramolekulare Wasserstoffbrücke) und D (Endmuster). Ein Graph Set Deskriptor $G_d^a(n)$ für ein Wasserstoffbrückenmotiv setzt sich aus der Funktionsbezeichnung G (= C, R, S, D) für das Muster und der Spezifizierung der Anzahl der Wasserstoffbrücken-Donatoren (**d**), -Akzeptoren (**a**) und der involvierten Atome (**n**, Grad) zusammen. Ein Basis Graph Set entspricht dem Graph Set mit geringstem Grad.^[186]

Tabelle 4: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binäre Graph Sets für **16**. *a*: O(1)–H(10)⋯F(2), *b*: N(1)–H(1)⋯O(2), *c*: N(2)–H(2)⋯F(4), *d*: O(2)–H(20)⋯F(1B), *e*: O(3)–H(30)⋯F(3A). Symmetriecodes: A: $-x+1, -y+1, -z+1$; B: $-x, -y+1, -z+1$.

Wasserstoff- Brücken-typ	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
<i>a</i>	D				
<i>b</i>	$D_2^2(8)$	S(5)			
<i>c</i>	$D_2^2(7)$	[a]	D		
<i>d</i>	$R_4^4(24)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(7)$	D	
<i>e</i>	$R_4^4(24)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(7)$	$C_2^2(12)$	D

[a] Keine Verbindung auf binärem Level.

Bei den unitären Motiven sind ausschließlich Endmuster und intramolekulare Wasserstoffbrücken zu beobachten. Die Deskriptoren der unitären Motive werden im unitären Graph Set $N_1 = DS(5)DDD$ aufgelistet. Auf sekundärem Level (Basis Graph Set) sind neben einer Vielzahl von Endmustern ein Ketten- und zwei Ringmuster $N_2(a,d) = R_4^4(24)$, $N_2(a,e) = R_4^4(24)$ und $N_2(d,e) = C_2^2(10)$ zu beobachten (Abbildung 10). Auf trinärem Level liegt die Ringstruktur $N_3(a,d,e) = R_6^6(36)$ vor (Abbildung 11).

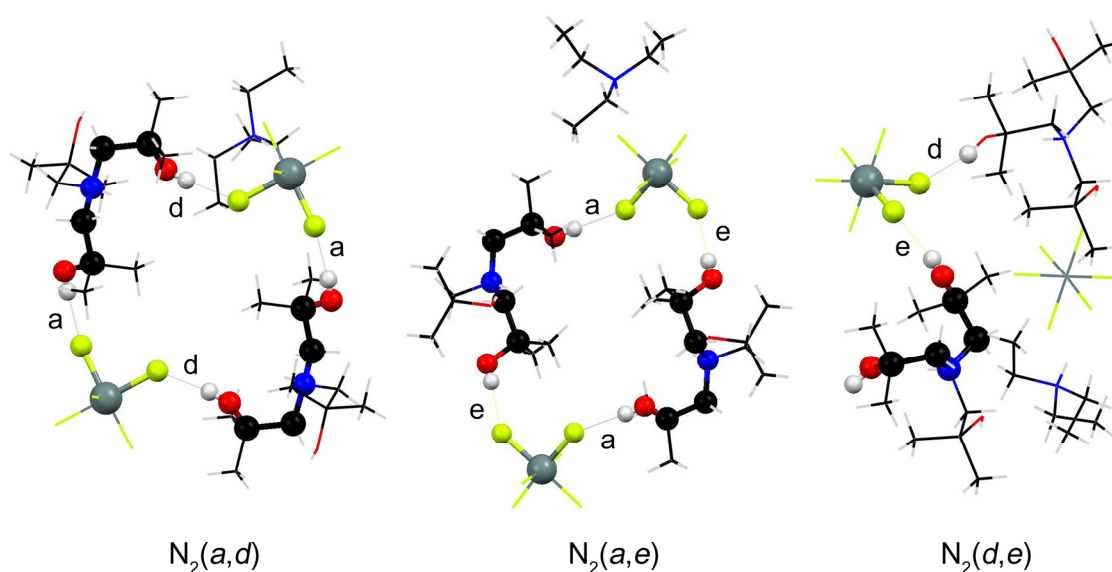
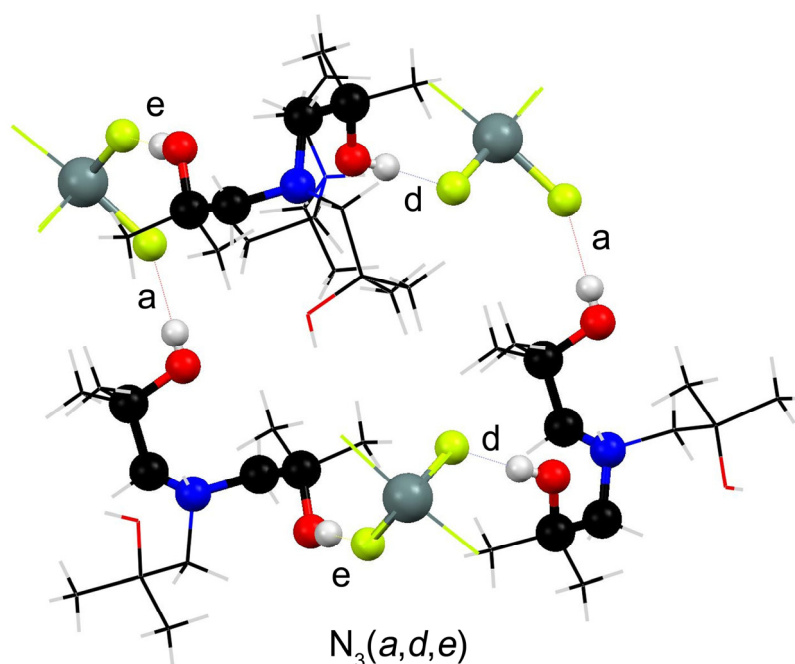
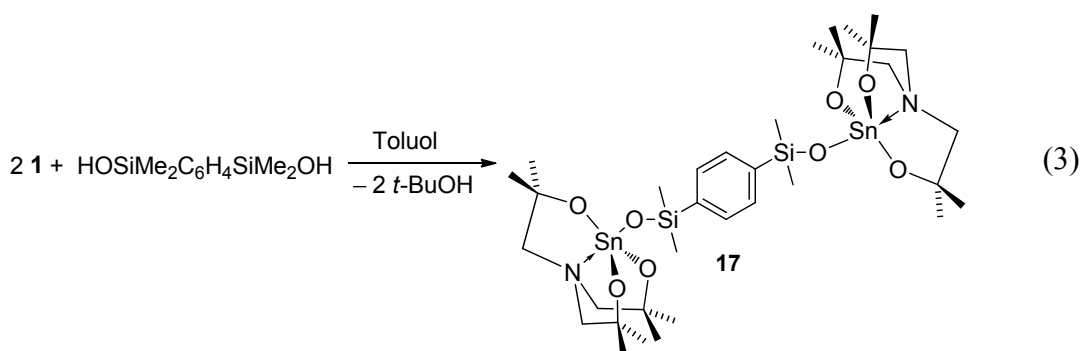


Abbildung 10: Binäre Graph Sets $N_2(a,d)$, $N_2(a,e)$ und $N_2(d,e)$ von $[Et_3NH][L^1H_4][SnF_6]$ (**16**).

Abbildung 11: Trinärer Graph Set $N_3(a,d,e)$ von $[Et_3NH][L^1H_4][SnF_6]$ (**16**).

Das ESI-MS(+)-Spektrum zeigt Massencluster, die bei $m/z = 102.3$, 216.2 , 234.3 und 306.3 zentriert sind und in Konsistenz zur Festkörperstruktur $[Et_3NH]^+$, $[L^1H_3 - OH]^+$, $[L^1H_3 + H]^+$ und $[N(CH_2CMe_2OH)_4]^+$ zugeordnet werden.

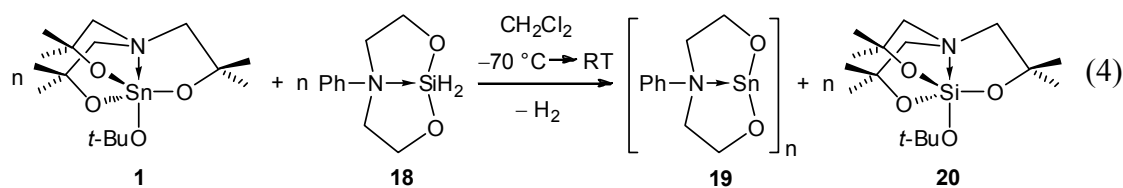
Reaktionen von Verbindung **1** mit Silanolen ermöglichen die Bildung von Stannasiloxanen (Sn–O–Si-Bindung). So wird das 1,4-Bis(dimethylsilyloxy)-phenylenverbrückte, dinukleare Stannatran **17** durch die Reaktion mit 1,4-Bis(dimethylhydroxysilyl)benzol $C_6H_4(SiMe_2OH)_2$ -1,4^[189] erhalten (Gl. 3^[144]).



Die 3,3,7,7,10,10-Hexamethylstannatrane **1–4**, **6–8**, **11–15** und **17** sind farblose kristalline Feststoffe und $5 \cdot 0.25C_7H_8$ kristallisiert in Form von gelben Nadeln. Die Verbindung **9** wurde als gelber, amorpher Feststoff und **10** als gelbliches Öl erhalten,

welches mit der Zeit fest wird. Im Gegensatz zu den 1-Alkoxy-Derivaten **1** und **2** weisen die Verbindungen **3–14** und **17** eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Hydrolyse auf und sind unter Vermeidung von hoher Luftfeuchtigkeit an der Luft lagerbar. Das Iodo-substituierte Stannatran **15**·C₇H₈ färbt sich unter Lichteinfluss gelb. Alle Verbindungen sind in Benzol, Toluol, Dichlormethan und Tetrahydrofuran löslich. Bei Raumtemperatur weisen die Chloro- und Bromoderivate **13** und **14** nur in Dichlormethan und Chloroform eine gute Löslichkeit auf.

Mit dem Ziel, durch Hydridtransfer und Reduktion unter Wasserstoffabspaltung das Bishexamethylstannatran L¹SnSnL¹ als neuen Synthesebaustein zu generieren, wurde Verbindung **1** mit dem kürzlich publizierten 2,8-Dioxa-5-aza-1-sila-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octan^[190] PhN(CH₂CH₂O)₂SiH₂ umgesetzt. Überraschenderweise fand bei tiefen Temperaturen eine kombinierte Redox- und Ligandenaustauschreaktion unter Bildung des 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna(II)-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octans **19**, sowie des korrespondierenden Hexamethylsilatrans **20**, statt (Gl. 4).



Verbindung **19** kristallisierte aus dem Reaktionsgemisch in Form von farblosen Prismen, die nahezu unlöslich in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln (Hexan, Diethylether, THF, Dichlormethan, Toluol) sind. Das Hexamethylsilatran **20** wurde nicht isoliert, sondern mittels ²⁹Si-NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie aus dem Reaktionsgemisch nachgewiesen. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung in Dichlormethan / C₆D₆ zeigt eine einzelne Resonanz bei δ -84.3, die der ²⁹Si-NMR chemischen Verschiebung des 1-*t*-Butoxysilatrans N(CH₂CH₂O)₃SiOt-Bu (δ -95, CDCl₃)^[166] sehr ähnlich ist. Das ESI-MS-Spektrum zeigt neben den zwei Hauptmassenclustern bei *m/z* = 234.2 [L¹H₃ + H]⁺ und 306.2 [N(CH₂CMe₂OH)₄]⁺ mehrere Massencluster geringerer Intensität bei *m/z* 162.1, 421.3, 437.3, 439.3 und 509.3, welche [H₂N(CH₂CMe₂OH)₂]⁺, [20 + H₃NCH₂CMe₂OH]⁺, [L¹SiOH + H₂N(CH₂CMe₂OH)₂]⁺, [L¹SiO(CH₂)₂N(Ph)(CH₂)₂OH + H]⁺ und [L¹SiOH + L¹H₃ + H]⁺ zugeordnet werden.

Die Abbildung 12 zeigt die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur der Verbindung **19**.

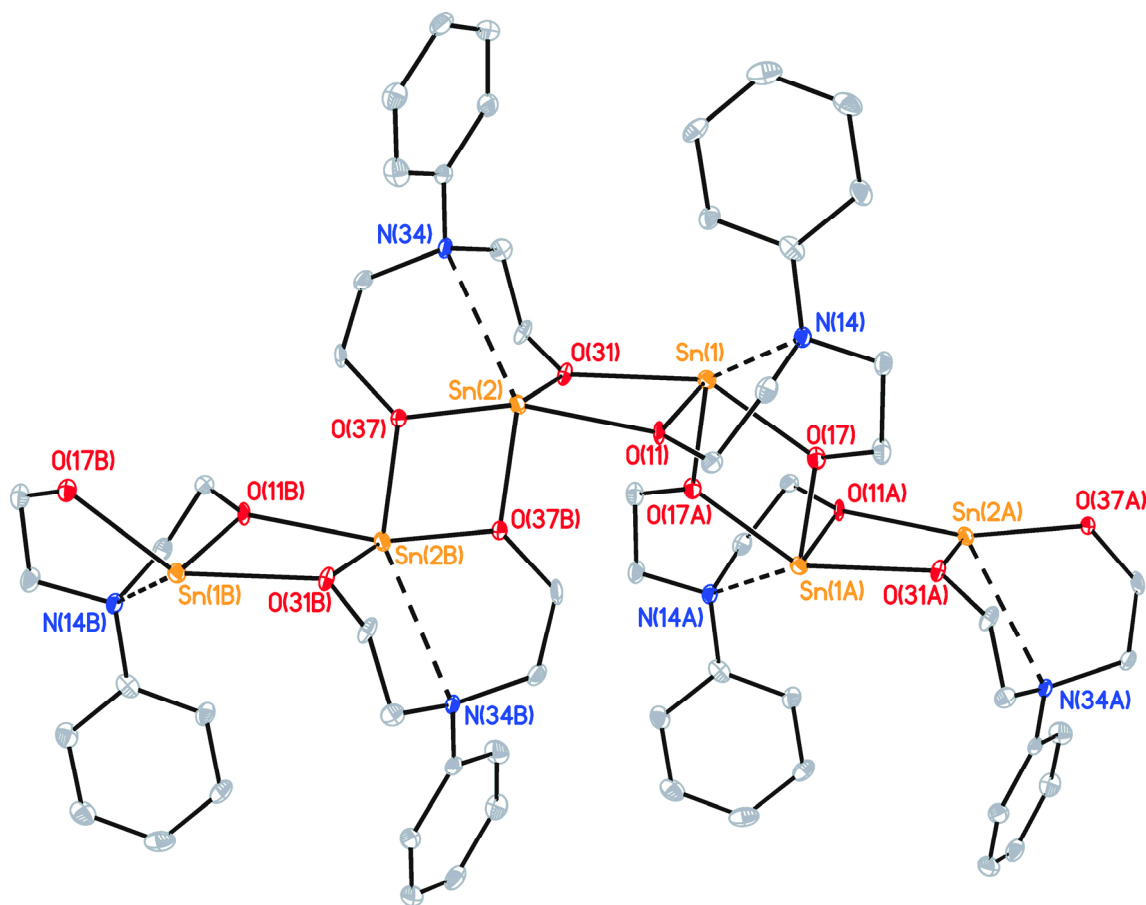


Abbildung 12: Ausschnitt aus der eindimensional unendlichen Polymerstruktur von $[\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}]_n$ (**19**). H-Atome sind nicht abgebildet.

Einzigartig ist hierbei die polymere Struktur, welche durch intermolekulare O→Sn-Wechselwirkungen gebildet wird, da analoge 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna(II)-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octane des Typs $[\text{RN}(\text{CH}_2\text{CR}^1_2\text{O})_2\text{Sn}]_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}^1 = \text{H}^{[50]}$, $\text{R}, \text{R}^1 = \text{Me}^{[51]}$, $\text{R} = n\text{-Oct}$, $\text{R}^1 = \text{Me}^{[51]}$), $[\text{D}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}]_2$ ($\text{D}^1 = \text{MeO}$, $\text{Me}_2\text{N}^{[191]}$) und $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})\{(S)\text{-CH}(\text{Me})\text{-}(R)\text{-CH}(\text{Ph})\text{O}\}\text{Sn}]_2^{[192]}$ dimere Molekülstrukturen aufweisen. Die einzige weitere polymere Festkörperstruktur eines 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna(II)-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octans haben wir kürzlich für $[\{\text{HO}\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}\}_2]_n^{[193]}$ bestimmt, welche in diesem Fall durch intermolekulare O–H⋯O-Wasserstoffbrücken zustande kommt. *Karlov et al.* hatten aufgrund von DFT-Studien postuliert, dass für **19** eine dimere Struktur energetisch günstiger gegenüber der monomeren Struktur ist. Oligomere Strukturen wurden allerdings nicht in Betracht gezogen.^[194] Die asymmetrische Einheit von **19** besteht aus einem *cis*-konfigurierten Dimer (Abbildung 13), während sich in der polymeren Kette

cis- und *trans*-Stellung der 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna(II)-bicyclooctan Moleküle abwechseln.

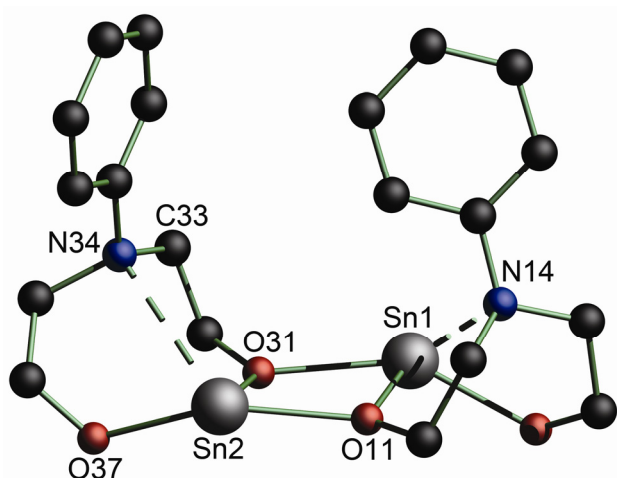
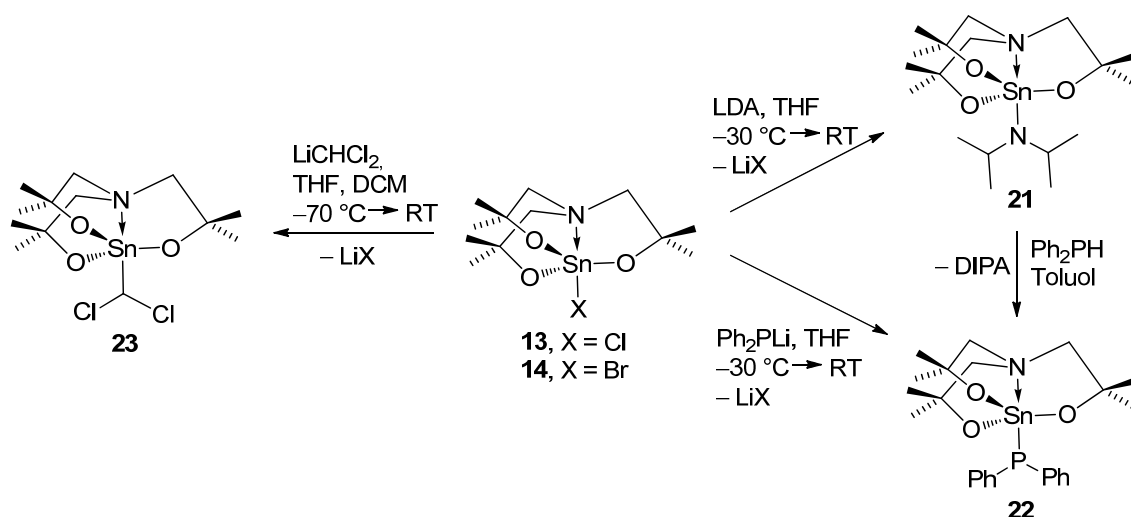


Abbildung 13: Asymmetrische Einheit von $[\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}]_n$ (**19**). H-Atome sind nicht abgebildet.

Die zwei kristallographisch unabhängigen Zinnatome in **19** sind durch Sauerstoffatome [O(11), O(17), O(17A), O(31) an Sn(1), und O(11), O(31), O(37), O(37B) an Sn(2)] je vierfach koordiniert. Die Zinnatome weisen eine stark verzerrte pseudo-trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf, in der das freie Elektronenpaar eine äquatoriale Position einnimmt. Die Sn–O-Abstände liegen zwischen 2.097(3) [Sn(2)–O(31)] und 2.379(3) [Sn(1)–O(31)] Å. Des Weiteren liegen intramolekulare N→Sn-Wechselwirkungen Sn(1)–N(14)/Sn(2)–N(34) mit Abständen von 2.818(3)/3.096(3) Å vor, welche kürzer als die Summe der van der Waals Radien^[195] von Zinn (2.17 Å) und Stickstoff (1.55 Å) sind. Die N–Sn-Abstände in bisher publizierten 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna(II)-bicyclooctanen (2.356–2.561 Å) sind wesentlich kürzer.^[50, 51, 191-193] Im Vergleich zur Methylgruppe reduziert der Phenylsubstituent die Donorstärke des Stickstoffatoms und schwächt die N→Sn-Wechselwirkung. Hierdurch wird die Polymerisation durch intermolekulare O→Sn-Wechselwirkungen ermöglicht. Diese Interpretation wird durch den Unterschied der N–Sn-Abstände in den analogen Wolframpentacarbonyl-Komplexen $[\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SnW}(\text{CO})_5] \cdot n\text{W}(\text{CO})_6$ [(R = Me, n = 0, N–Sn = 2.356(5)/2.360(6) Å^[50]; R = Ph, n = 0.5, N–Sn = 2.507(3)/2.391(3) Å^[196]] belegt, welcher eine größere Donorkapazität des Stickstoffatoms für das Methylsubstituierte Derivat andeutet.

3.1.2 Reaktivität der 1-Halogenohexamethylstannatrane

Nukleophile Substitutionsreaktionen an den 1-Halogenohexamethylstannatrane bieten die Möglichkeit, den exozyklischen Liganden zu variieren. Insbesondere für Liganden X^- , deren korrespondierende Säuren XH eine geringere Acidität als *t*-BuOH aufweisen ($XH = R_2PH, R_2NH, CH_2Cl_2$) sind die Zinnverbindungen $N(CH_2CMe_2O)_3SnX$ nicht ohne Weiteres über Säure-Base-Reaktionen (siehe Kapitel 3.1.1) mit **1** zugänglich. Die Reaktionen der Halogenohexamethylstannatrane **13** oder **14** mit *in situ* hergestellten Lithiumsalzen XLi ($X = i\text{-Pr}_2N, Ph_2P, CHCl_2$) bei tiefen Temperaturen führten zur Bildung des Amido- (**21**), Phosphido- (**22**) oder Dichloromethylhexamethylstannatrans (**23**) (Schema 6).

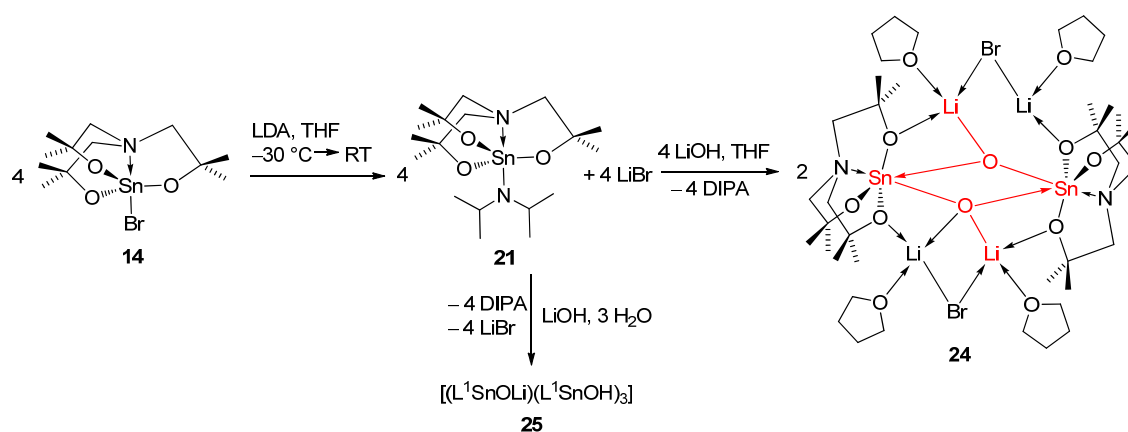


Schema 6: Reaktivität der 1-Halogenohexamethylstannatrane **13** und **14**.

Die Verbindungen **21** und **22** sind sehr hydrolyseempfindlich, während das 1-Organohexamethylstannatran **23** luft- und feuchtigkeitsstabil ist. Die drei Stannatinderivate weisen eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln auf. Die kristalline Ausbeute der Verbindung **23** ist mit 27% unter nicht optimierten Bedingungen gering.

Das Diisopropylamidohexamethylstannatran **21** eignet sich als Synthesebaustein für Hexamethylstannatrane $N(CH_2CMe_2O)_3SnX$, die durch Säure-Base-Reaktionen hergestellt werden können. Gegenüber dem *t*-Butoxyderivat **1** besteht der Vorteil, dass noch schwächere Säuren wie z. B. Diphenylphosphan, Ph_2PH , als Reaktionspartner verwendbar sind (Schema 6).

Bei der Synthese der Verbindung **21** aus dem 1-Bromohexamethylstannatran und Lithiumdiisopropylamid (LDA) wurde der bimetallische Lithium-Zinn-Oxocluster $[(L^1SnOLi)_2(LiBr)_2(thf)_4]$ **24** in geringer Ausbeute als kristalliner Feststoff erhalten. Eine Erklärung für die Bildung des Oxoclusters ist die Reaktion von **14** mit LiOH (Schema 7). LiOH kann durch Verunreinigungen des zur Synthese von LDA eingesetzten *t*-Butyllithiums oder durch dessen Reaktion mit den Restmengen an Wasser im getrockneten Lösungsmittel THF^[197] vorhanden sein.



Schema 7: Bildung der Lithium-Zinn-Oxocluster **24** und **25**.

Einkristalle des gemischten Lithiumstannanolat-Stannanol-Komplexes $[(L^1SnOLi)(L^1SnOH)_3]$ **25**, welcher durch die Reaktion mit Luftfeuchtigkeit gebildet wird, wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels unter nicht inerten Bedingungen erhalten.

Die bimetallischen Zinn-Lithium-Oxocluster **24** und **25** sind die ersten kristallographisch charakterisierten Vertreter eines Lithiumstannanolates. Von den wenigen publizierten Beispielen R_3SnOLi ($R = \text{Me}^{[198]}$, $t\text{-Bu}^{[199]}$) ohne Kristallstruktur liegen zudem nur begrenzt analytische Daten vor.

In der Abbildung 14 sind die nach der CSD-Datenbank bisher bekannten Komplexe mit Sn–O–Li-Koordinationsmuster aufgeführt. Bei diesen Verbindungen handelt es sich nicht um Lithiumstannanolat Komplexe, sondern hier erfolgt die Komplexierung von $ROLi$ ($R = \text{Alkyl-}, \text{Aryl-}, \text{Silylrest}$), $LiCl$ oder die Bildung von Lithiumstannatkomplexen.^[200-209]

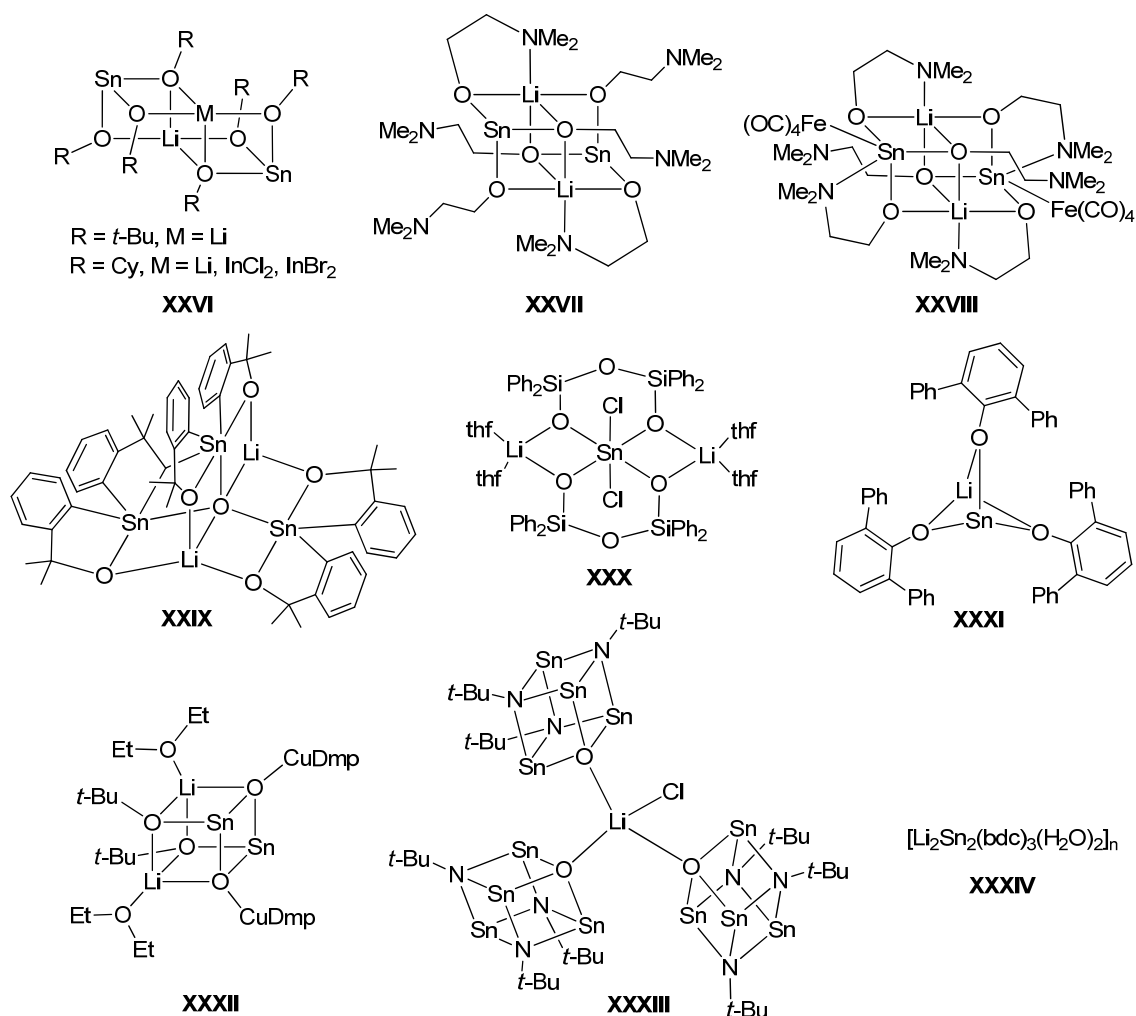


Abbildung 14: Publierte Molekülstrukturen mit Sn–O–Li-Koordinationsmuster.^[200-209] Dmp = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin, bdc = Benzoldicarboxylat.

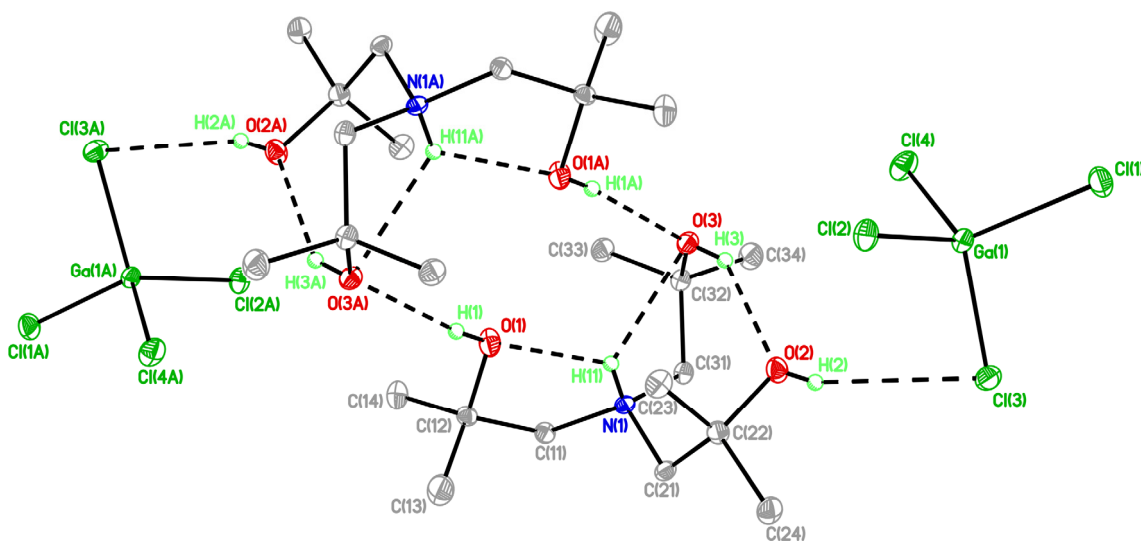
Bei der Reaktion des Chlorohexamethylstannatrans **13** mit frisch sublimiertem Galiumtrichlorid bei Raumtemperatur zeigte das ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches nach einem Tag Reaktionszeit einen geringen Umsatz an. Bei Lagerung eines Teils der Reaktionslösung an der Luft und langsamem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte das Ammoniumsalz $[\text{L}^1\text{H}_4][\text{GaCl}_4]$ als Hydrolyseprodukt aus. Die Molekülstruktur wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt und wird in Abbildung 15 gezeigt, Angaben zu den Wasserstoffbrücken sind den Tabellen 5–6 zu entnehmen.

Tabelle 5: Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (Grad °) der Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{L}^1\text{H}_4][\text{GaCl}_4]$. Symmetriecode A: $-x+1, -y, -z+1$.

D–H···A	$d(\text{D}··\text{A})$	$\angle(\text{D–H}··\text{A})$	Wasserstoffbrücke
N(1)–H(11)···O(1)	2.536(2)	122(1)	a
N(1)–H(11)···O(3)	2.785(2)	118(1)	b
O(1)–H(1)···O(3A)	2.755(2)	171(2)	c
O(2)–H(2)···Cl(3)	3.239(1)	157(2)	d
O(3)–H(3)···O(2)	2.788(2)	145(2)	e

Tabelle 6: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binäre Graph Sets für $[\text{L}^1\text{H}_4][\text{GaCl}_4]$. a: N(1)–H(11)···O(1), b: N(1)–H(11)···O(3), c: O(1)–H(1)···O(3A), d: O(2)–H(2)···Cl(3), e: O(3)–H(3)···O(2). Symmetriecode A: $-x+1, -y, -z+1$.

Wasserstoffbrücke	a	b	c	d	e
a	S(5)				
b	$D_1^2(9)$	S(5)			
c	$R_4^4(14)$	$R_3^2(15)$	$R_2^2(16)$		
d	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_3^3(19)$	D	
e	$D_2^2(8)$	$R_2^2(7)$	$R_4^4(18)$	$D_2^2(5)$	S(8)

Abbildung 15: Wasserstoffbrückenbindungen von $[\text{L}^1\text{H}_4][\text{GaCl}_4]$. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. C–H-Atome sind nicht abgebildet. Die Hälfte der dimeren Struktur wird durch Symmetrie erzeugt. Symmetriecode: A: $-x+1, -y, -z+1$.

Das Salz $[\text{L}^1\text{H}_4][\text{GaCl}_4]$ weist drei intramolekulare und zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auf. Die dimere Struktur wird durch die intermolekulare O(1)–H(1)···O(3A)-Wasserstoffbrücke ausgebildet.

Die Analyse des Wasserstoffbrückenmusters ergibt den unitären Graph Set $N_1 = S(5)S(5)R_2^2(16)DS(8)$. Auf sekundärem Level werden neben den gängigen Endmustern vier Ringstrukturen $N_2(a,c) = R_4^4(14)$, $N_2(b,c) = R_3^2(15)$, $N_2(b,e) = R_2^2(7)$ und $N_2(c,e) = R_4^4(18)$ gebildet (Abbildung 16). Unter den Graph Sets höherer Ordnung stellt der trinäre Graph Set $N_3(a, c, e) = R_6^6(18)$ ein bemerkenswertes und charakteristisches Wasserstoffbrücken-muster dar (Abbildung 17).

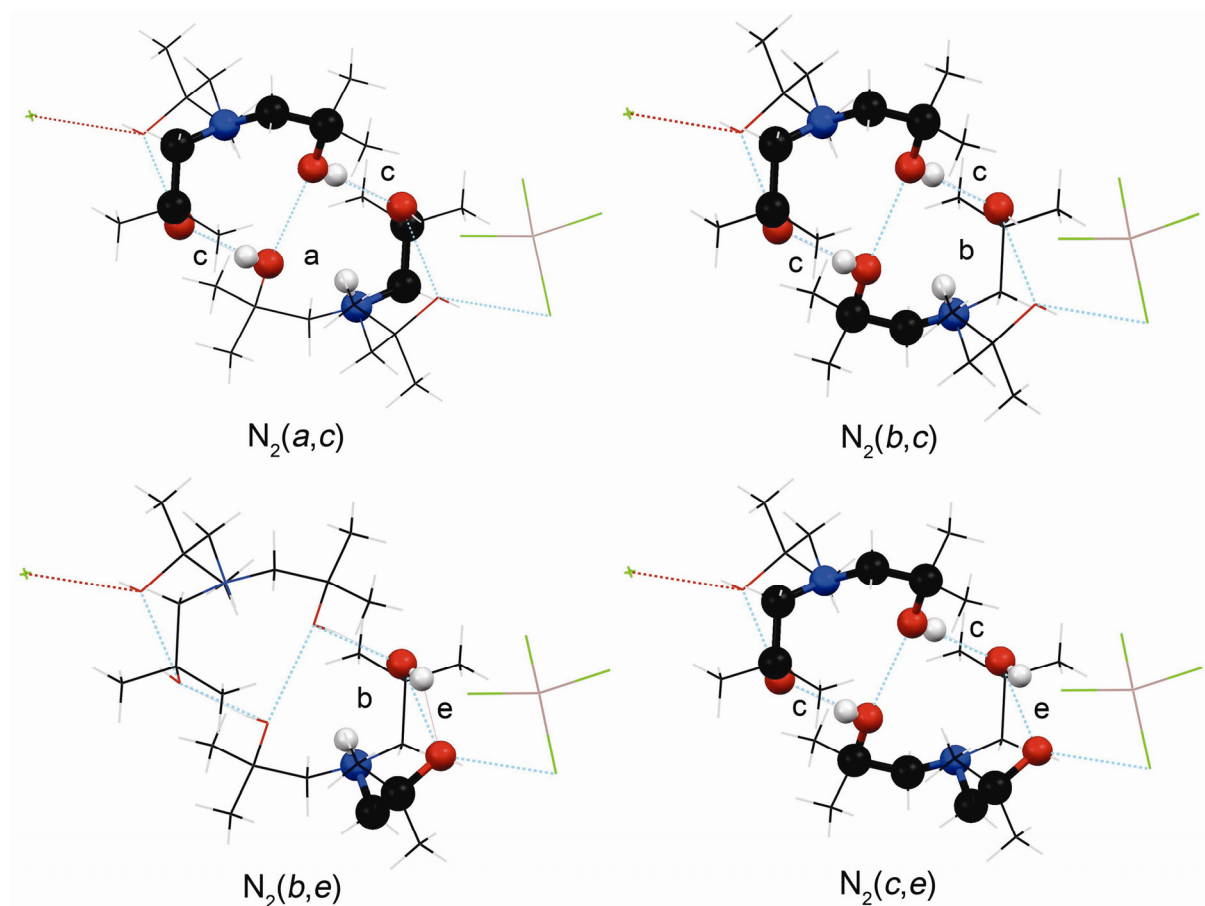


Abbildung 16: Binäre Graph Sets mit Ringstrukturen in $[L^1H_4][GaCl_4]$.

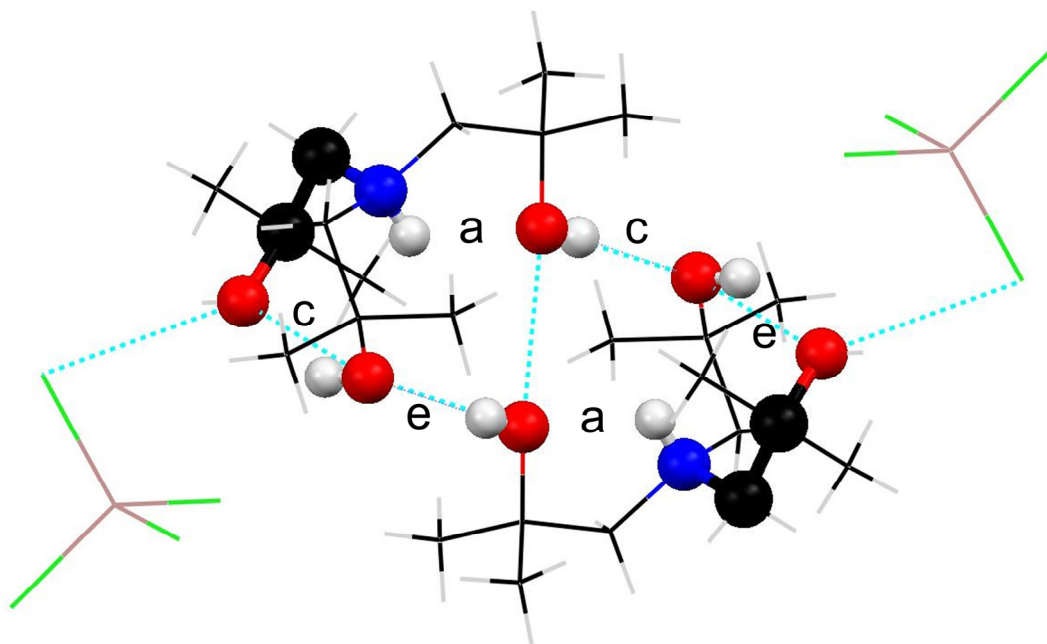


Abbildung 17: Trinärer Graph Set $N_3(a, c, e) = R_6^6(18)$ in $[L^1H_4][GaCl_4]$.

3.1.3 Strukturelle Charakterisierung der Hexamethylstannatrane 1–15, 17 und 21–23 im Festkörper und in Lösung

Die Molekülstrukturen von **1**, **3**, **4**, $5 \cdot 0.25C_7H_8$, **6–8**, **11**, **12**, **14**, $15 \cdot C_7H_8$, **17** und **23** wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalysen bestimmt und sind in den Abbildungen 18–29 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in den Tabellen 7–9 zusammengefasst und für **8** in der Bildunterschrift angegeben (Abbildung 24). Die Elementarzellen der Verbindungen **3**, $5 \cdot 0.25C_7H_8$, **11**, und **12** enthalten zwei kristallographisch unabhängige Moleküle *a* und *b* mit ähnlicher Geometrie.

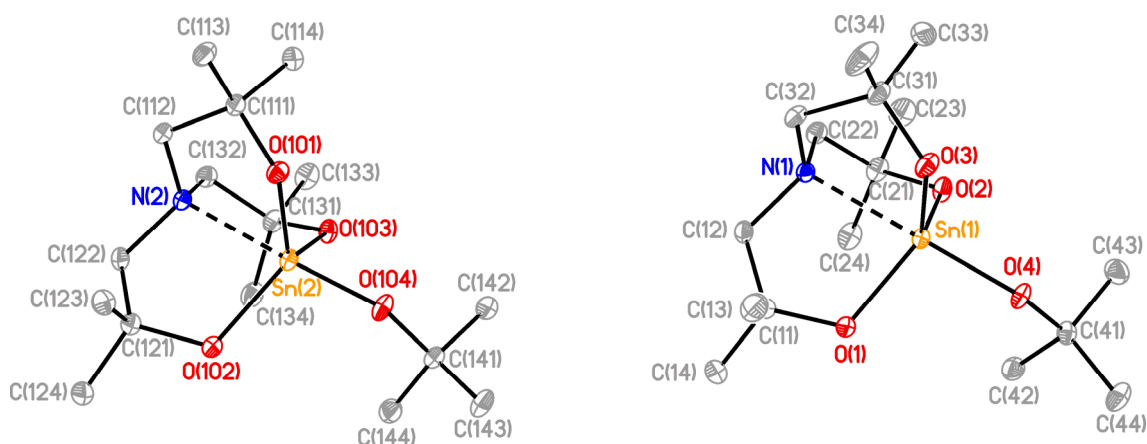


Abbildung 18: Molekülstruktur von $L^1SnOt\text{-}Bu$ (**1**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet.^[144]

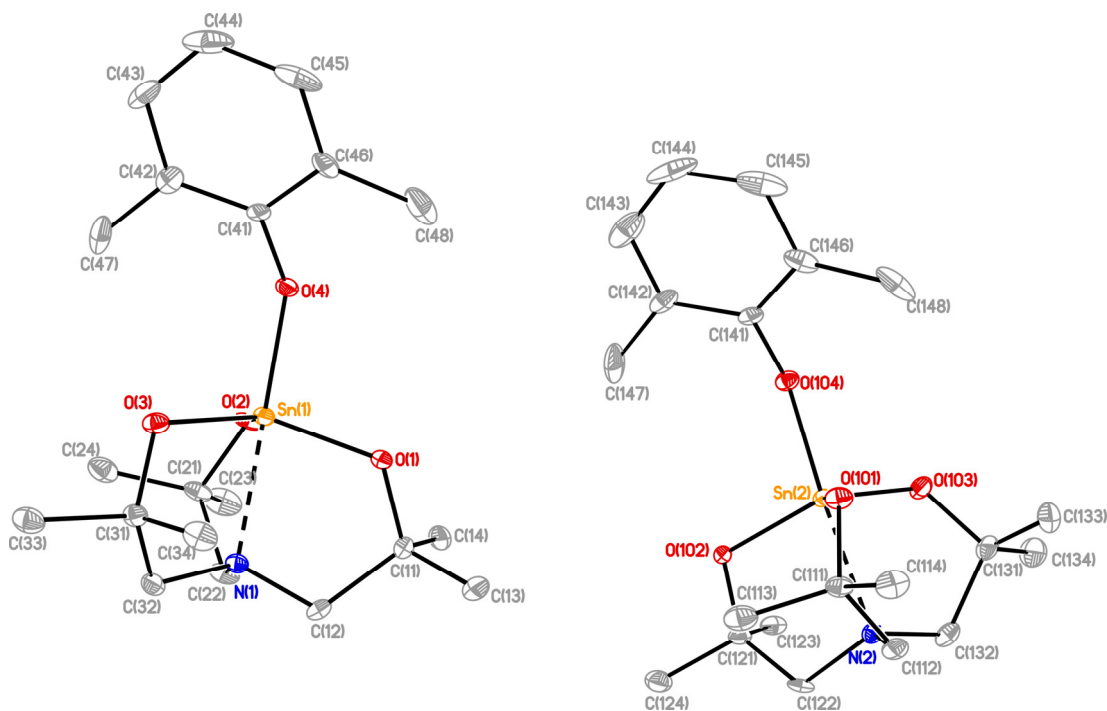


Abbildung 19: Molekülstruktur von $L^1SnOC_6H_3\text{-}2,6\text{-}Me_2$ (**3**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet.^[144]

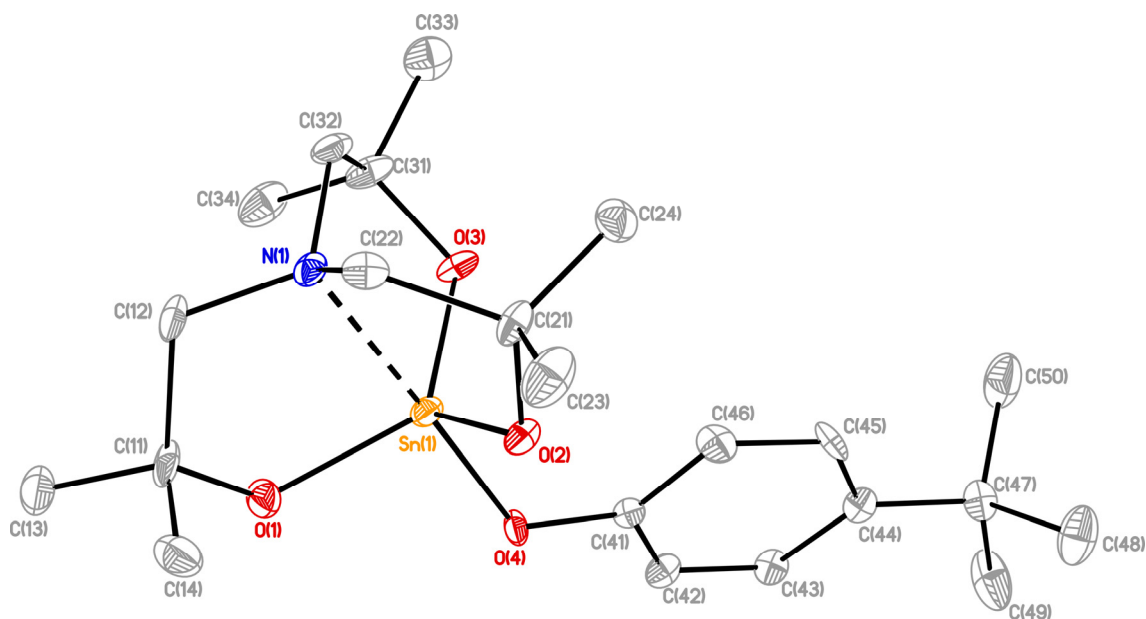


Abbildung 20: Molekülstruktur von $L^1\text{SnOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}t\text{-Bu}$ (**4**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet.^[144]

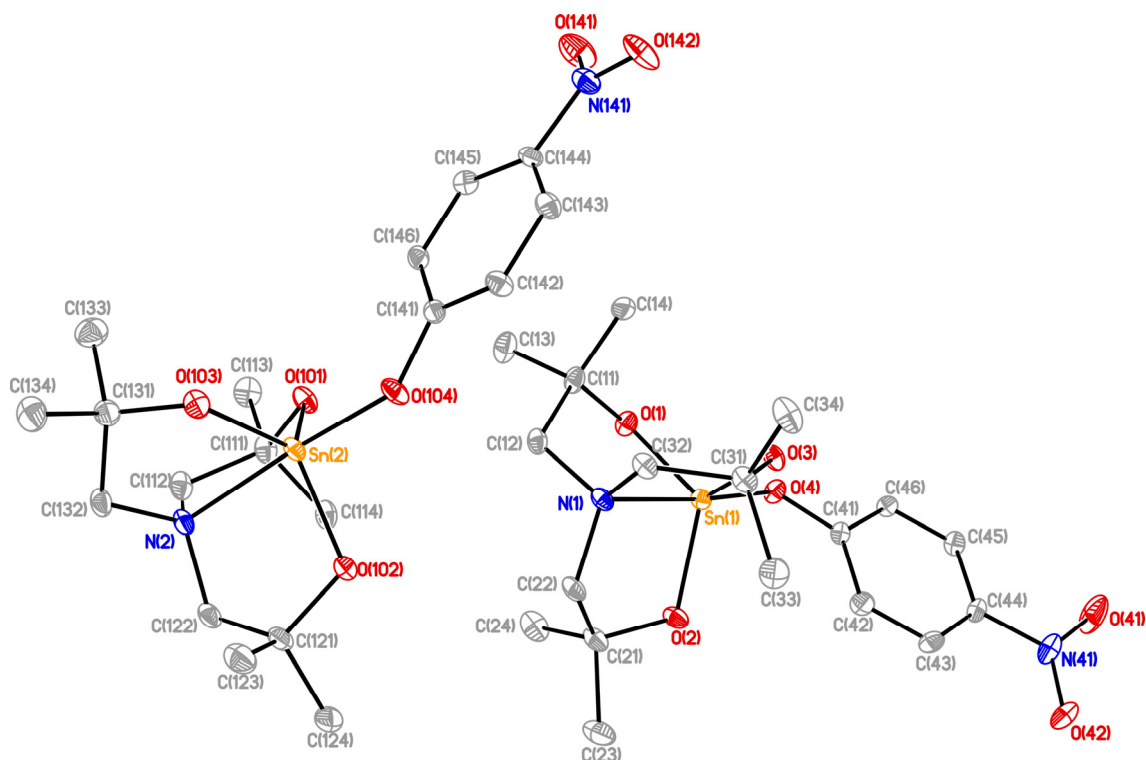


Abbildung 21: Molekülstruktur von $L^1\text{SnOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NO}_2$ (**5**·0.25C₇H₈). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet und das Solvatmolekül wurde durch die Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt.^[144]

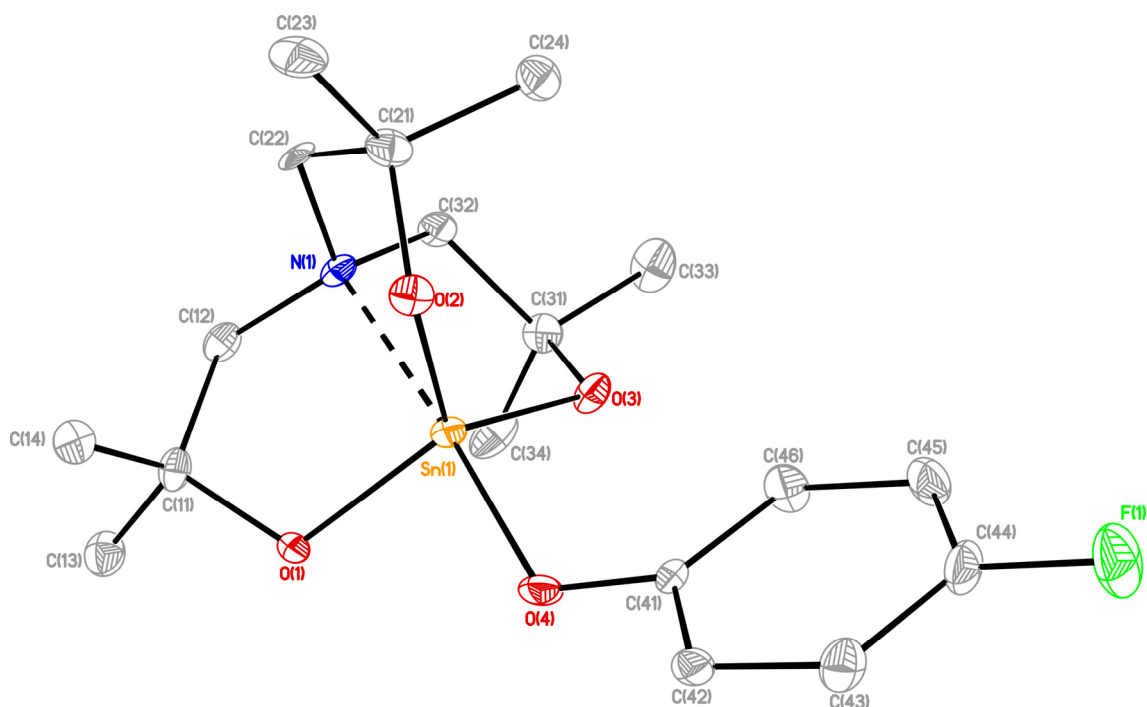


Abbildung 22: Molekülstruktur von $L^1\text{SnOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-F}$ (**6**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet.^[144]

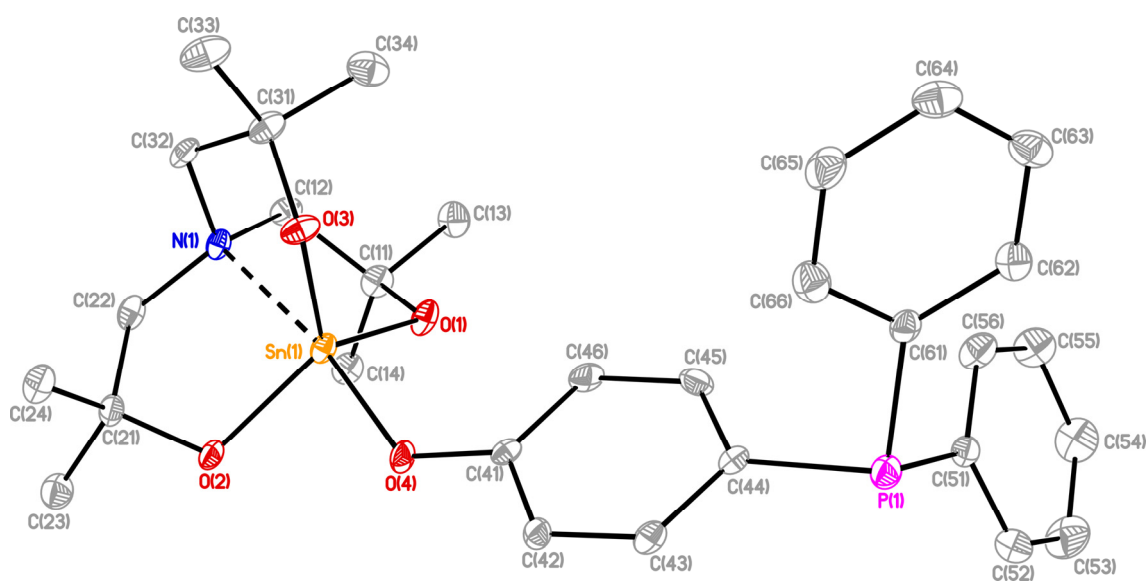


Abbildung 23: Molekülstruktur von $L^1\text{SnOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-PPh}_2$ (**7**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet.^[144]

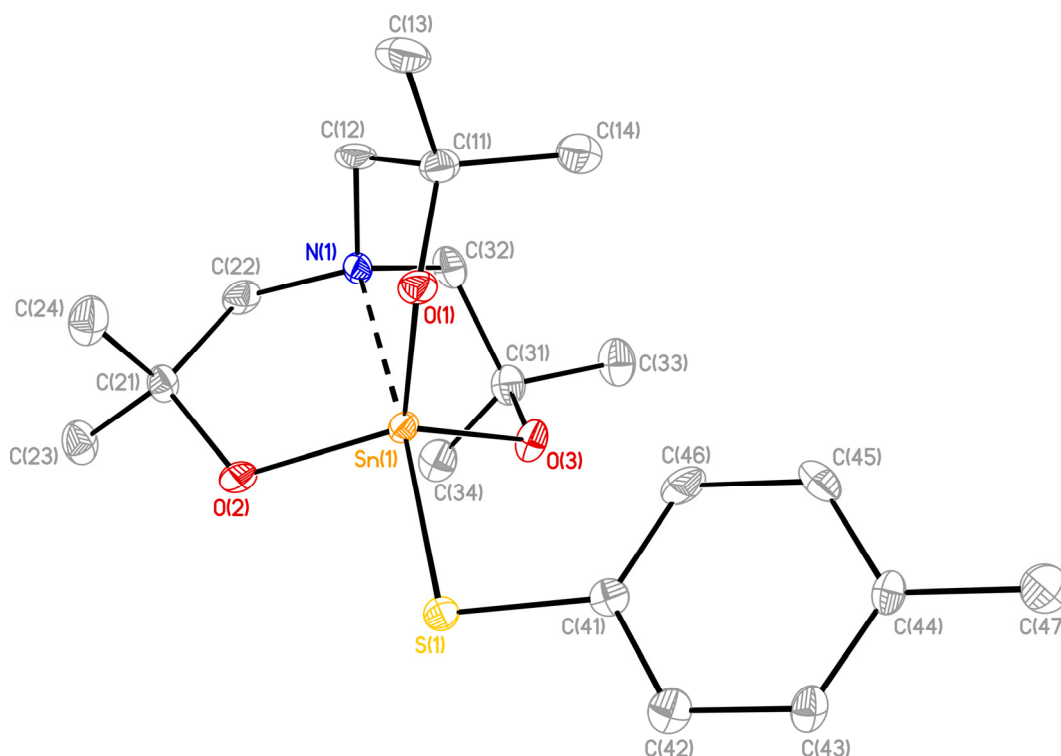


Abbildung 24: Molekülstruktur von $L^1\text{SnSC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me}$ (**8**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sn(1)–O(1) 1.987(2), Sn(1)–O(2) 1.973(2), Sn(1)–O(3) 1.984(2), Sn(1)–S(1) 2.411(1), Sn(1)–N(1); O(1)–Sn(1)–O(2) 117.6(1), O(1)–Sn(1)–O(3) 117.7(1), O(1)–Sn(1)–S(1) 99.4(1), O(1)–Sn(1)–N(1) 80.4(1), O(2)–Sn(1)–O(3) 117.4(1), O(2)–Sn(1)–S(1) 95.3(1), O(2)–Sn(1)–N(1) 81.5(1), O(3)–Sn(1)–S(1) 102.6(1), O(3)–Sn(1)–N(1) 80.9(1), N(1)–Sn(1)–S(1) 176.1(1), Sn(1)–S(1)–C(41) 105.2(1).^[144]

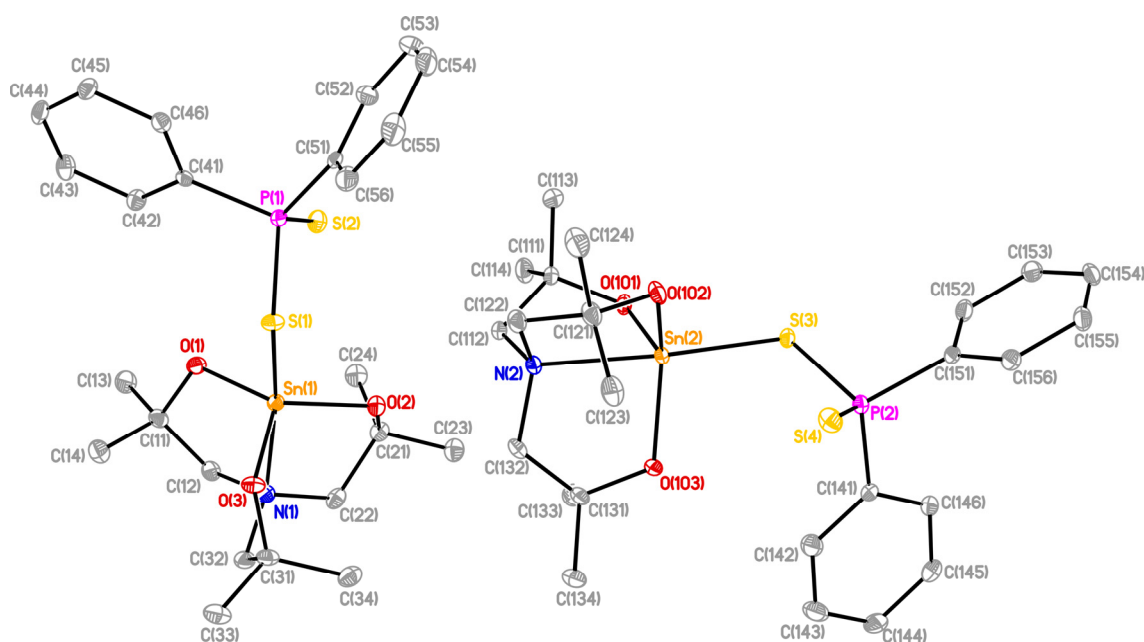


Abbildung 25: Molekülstrukturen von $L^1\text{SnSP(S)Ph}_2$ (**11**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet.^[144]

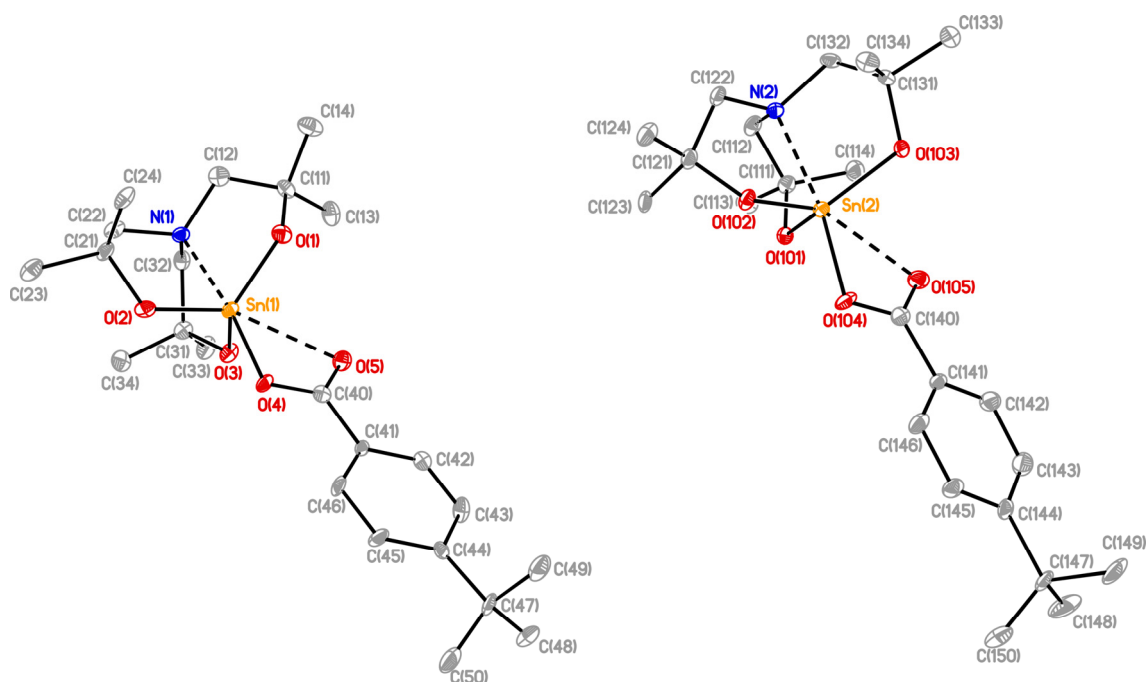


Abbildung 26: Molekülstruktur von $L^1\text{SnOC(O)C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}t\text{-Bu}$ (**12**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet.^[144]

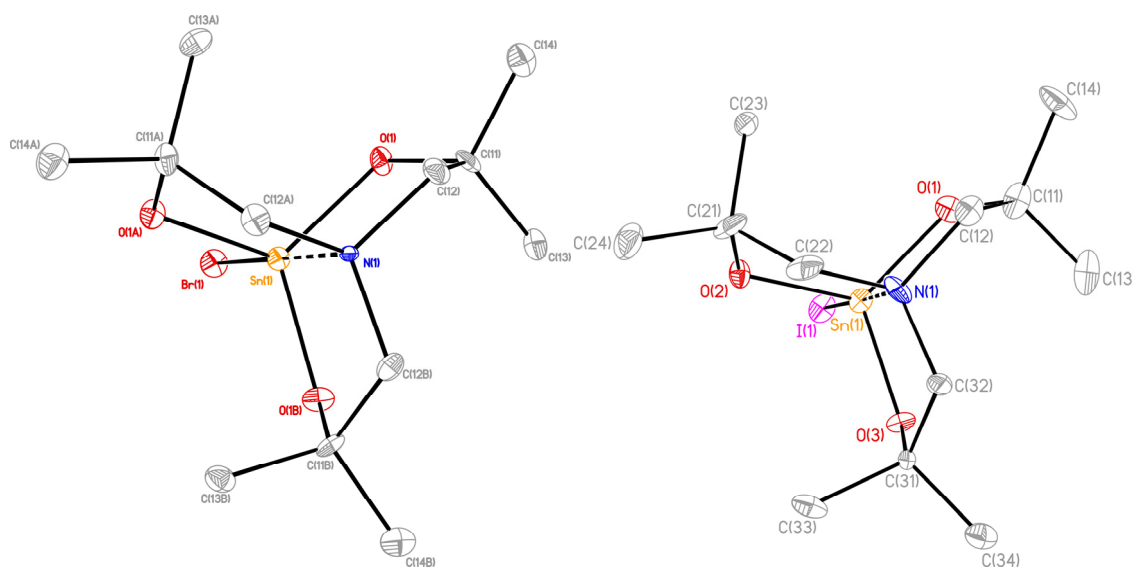


Abbildung 27: Molekülstrukturen von $L^1\text{SnBr}$ (**14**, links) und $L^1\text{SnI}$ (**15**· C_7H_8 , rechts). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet. Das Solvatmolekül in $15\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ wurde durch die Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt. Symmetriecodes für **14**: (A) $-x + y, -x + 1, z$; (B) $-y + 1, x - y + 1, z$.^[144]

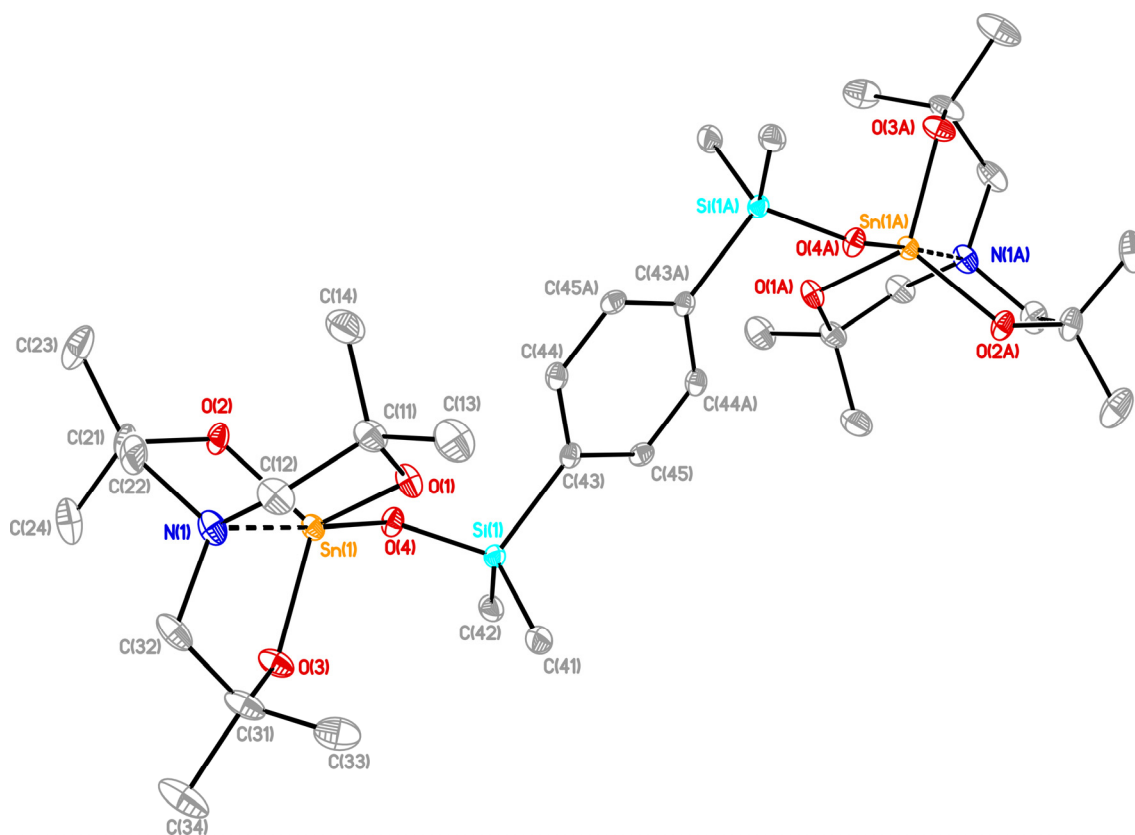


Abbildung 28: Molekülstruktur von 1,4-[(L¹SnOSi(Me₂)₂]₂-C₆H₄ (**17**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.^[144]

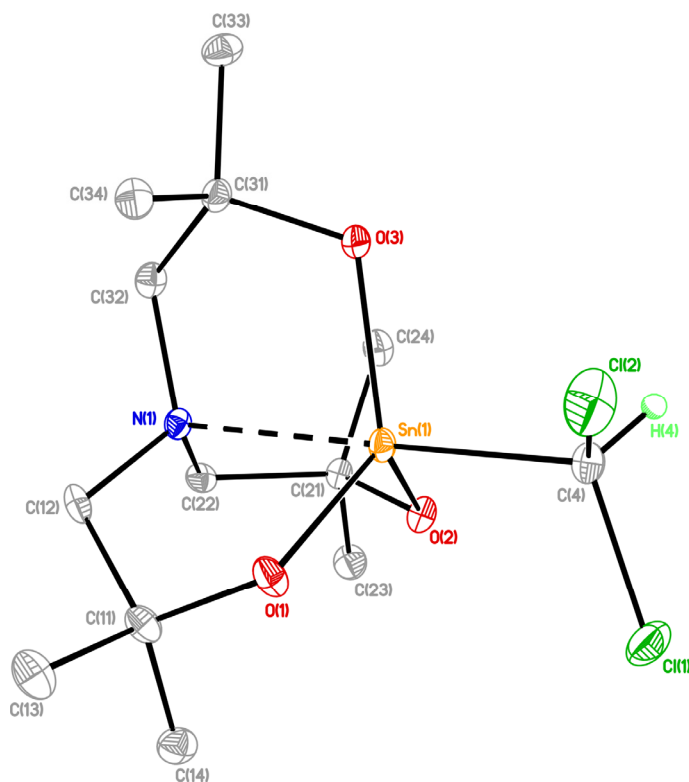


Abbildung 29: Molekülstruktur von L¹SnCHCl₂ (**23**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome (außer H(4)) sind nicht abgebildet.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für die Verbindungen **1, 3–7**.^[144]

	1	3	4	5·0.25C₇H₈	6	7
Sn(1)–O(1)	1.984(2)	1.965(2)	1.972(3)	1.963(2)	1.971(4)	1.980(2)
Sn(1)–O(2)	1.985(2)	1.982(2)	1.974(2)	1.970(2)	1.969(4)	1.965(2)
Sn(1)–O(3)	1.979(2)	1.971(2)	1.970(3)	1.975(2)	1.981(4)	1.969(2)
Sn(1)–O(4)	1.960(2)	1.960(2)	1.975(2)	1.994(2)	1.976(4)	1.989(2)
Sn(1)–N(1)	2.300(2)	2.255(2)	2.258(3)	2.248(2)	2.254(5)	2.250(3)
Sn(2)–O(101)	1.990(2)	1.975(2)		1.972(2)		
Sn(2)–O(102)	1.986(2)	1.980(2)		1.963(2)		
Sn(2)–O(103)	1.988(2)	1.975(2)		1.964(2)		
Sn(2)–O(104)	1.959(2)	1.970(2)		1.987(2)		
Sn(2)–N(2)	2.297(2)	2.253(3)		2.232(2)		
O(1)–Sn(1)–O(2)	117.5(1)	117.1(1)	115.0(1)	119.9(1)	118.2(2)	117.1(1)
O(1)–Sn(1)–O(3)	119.5(1)	115.8(1)	120.1(1)	118.1(1)	116.1(2)	116.5(1)
O(1)–Sn(1)–O(4)	99.6(1)	100.4(1)	95.7(1)	91.2(1)	94.9(2)	104.3(1)
O(1)–Sn(1)–N(1)	80.1(1)	82.3(1)	82.7(1)	82.8(1)	82.5(2)	82.7(1)
O(2)–Sn(1)–O(3)	115.0(1)	121.5(1)	120.0(1)	117.0(1)	120.4(2)	121.4(1)
O(2)–Sn(1)–O(4)	103.1(1)	91.9(7)	99.4(1)	101.1(1)	96.5(2)	90.5(1)
O(2)–Sn(1)–N(1)	80.6(1)	81.7(1)	82.3(1)	82.0(1)	82.2(2)	82.5(1)
O(3)–Sn(1)–O(4)	95.9(1)	101.6(1)	97.3(1)	100.7(1)	101.6(2)	98.0(1)
O(3)–Sn(1)–N(1)	80.7(1)	82.3(1)	82.6(1)	82.3(1)	82.3(2)	82.3(1)
N(1)–Sn(1)–O(4)	175.8(1)	173.6(1)	178.1(1)	174.0(1)	176.0(2)	171.8(1)
Sn(1)–O(4)–C(41)	124.6(2)	133.9(2)	124.8(3)	128.2(1)	124.1(3)	130.0(2)
O(101)–Sn(2)–O(102)	117.1(1)	117.2(1)		115.0(1)		
O(101)–Sn(2)–O(103)	116.4(1)	119.9(1)		118.8(1)		
O(101)–Sn(2)–O(104)	95.8(1)	102.8(1)		103.5(1)		
O(101)–Sn(2)–N(2)	80.6(1)	82.6(1)		83.3(1)		
O(102)–Sn(2)–O(103)	118.6(1)	117.7(1)		121.9(1)		
O(102)–Sn(2)–O(104)	101.2(1)	98.3(1)		92.9(1)		
O(102)–Sn(2)–N(2)	80.6(1)	82.4(1)		82.9(1)		
O(103)–Sn(2)–O(104)	101.3(1)	91.9(1)		94.7(1)		
O(103)–Sn(2)–N(2)	80.4(1)	82.1(1)		83.0(1)		
N(2)–Sn(1)–O(104)	176.4(1)	173.5(1)		173.1(1)		
Sn(2)–O(104)–C(141)	125.3(2)	133.4(2)		132.0(2)		

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für die Verbindungen **11** und **12**.^[144]

	11 (X = S, a = 1, b = 3)	12 (X = O, a = 4, b = 104)		11 (X = S, a = 1, b = 3)	12 (X = O, a = 4, b = 104)
Sn(1)–O(1)	1.979(2)	1.981(3)	Sn(2)–O(101)	1.984(2)	1.989(2)
Sn(1)–O(2)	1.977(2)	1.975(3)	Sn(2)–O(102)	1.975(2)	1.998(3)
Sn(1)–O(3)	1.983(2)	1.971(2)	Sn(2)–O(103)	1.974(2)	1.972(2)
Sn(1)–O(5)		2.574(3)	Sn(2)–O(105)		2.473(3)
Sn(1)–X(a)	2.428(1)	2.049(2)	Sn(2)–X(b)	2.429(1)	2.077(3)
Sn(1)–N(1)	2.288(2)	2.270(3)	Sn(2)–N(2)	2.276(2)	2.295(3)
O(1)–Sn(1)–O(2)	122.2(1)	108.1(1)	O(101)–Sn(2)–O(102)	118.7(1)	112.3(1)
O(1)–Sn(1)–O(3)	118.2(1)	130.0(1)	O(101)–Sn(2)–O(103)	119.7(1)	125.0(1)
O(1)–Sn(1)–O(5)		82.5(1)	O(101)–Sn(2)–O(105)		84.8(1)
O(1)–Sn(1)–X(a)	104.0(1)	102.7(1)	O(101)–Sn(2)–X(b)	87.8(1)	105.4(1)
O(1)–Sn(1)–N(1)	80.8(1)	81.2(1)	O(101)–Sn(2)–N(2)	81.0(1)	80.0(1)
O(2)–Sn(1)–O(3)	111.8(1)	115.1(1)	O(102)–Sn(2)–O(103)	114.5(1)	114.4(1)
O(2)–Sn(1)–O(5)		146.1(1)	O(102)–Sn(2)–O(105)		142.1(1)
O(2)–Sn(1)–X(a)	107.8(1)	90.5(1)	O(102)–Sn(2)–X(b)	106.0(1)	85.6(1)
O(2)–Sn(1)–N(1)	80.7(1)	81.9(1)	O(102)–Sn(2)–N(2)	81.3(1)	80.3(1)
O(3)–Sn(1)–O(5)		75.6(1)	O(103)–Sn(2)–O(105)		75.9(1)
O(3)–Sn(1)–X(a)	84.6(1)	100.8(1)	O(103)–Sn(2)–X(b)	102.8(1)	105.6(1)
O(3)–Sn(1)–N(1)	80.5(1)	81.2(1)	O(103)–Sn(2)–N(2)	80.8(1)	80.7(1)
O(4)–Sn(1)–O(5)		55.7(1)	O(104)–Sn(2)–O(105)		56.7(1)
N(1)–Sn(1)–X(a)	164.8(1)	172.2(1)	N(2)–Sn(2)–X(b)	168.4(1)	166.0(1)
N(1)–Sn(1)–O(5)		131.9(1)	N(2)–Sn(2)–O(105)		137.3(1)
Sn(1)–X(a)–P(1)	102.3(1)		Sn(2)–X(b)–P(2)	103.9(1)	
Sn(1)–X(a)–C(40)		102.6(3)	Sn(2)–X(b)–C(140)		99.7(1)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für die Verbindungen **13–15**·C₇H₈, **17**.^[144]

	13 (X = Cl(1), a = 1a)	14 (X = Br(1), a = 1a)	15 ·C ₇ H ₈ (X = I(1), a = 2)	17 (X = O(4), a = 2)	23 (X = C(4), a = 2)
Sn(1)–O(1)	1.974(3)	1.973(3)	1.973(6)	1.968(2)	1.983(2)
Sn(1)–O(2)			1.969(6)	1.970(2)	1.988(2)
Sn(1)–O(3)			1.955(7)	1.972(2)	1.986(2)
Sn(1)–X	2.338(5)	2.473(1)	2.677(1)	1.942(1)	2.154(3)
Sn(1)–N(1)	2.268(12)	2.263(7)	2.244(8)	2.258(2)	2.291(2)
O(1)–Sn(1)–O(a)	118.20(5)	118.05(4)	119.9(3)	118.4(1)	155.2(1)
O(1)–Sn(1)–O(3)			117.4(3)	119.5(1)	118.3(1)
O(1)–Sn(1)–X	97.77(10)	98.10(8)	98.6(2)	97.8(1)	99.2(1)
O(1)–Sn(1)–N(1)	82.23(10)	81.90(8)	81.4(3)	81.3(1)	80.7(1)
O(2)–Sn(1)–O(3)			116.2(2)	116.1(1)	118.6(1)
O(2)–Sn(1)–X			97.7(2)	96.6(1)	100.9(1)
O(2)–Sn(1)–N(1)			81.1(3)	82.3(1)	80.4(1)
O(3)–Sn(1)–X			99.2(2)	100.2(1)	98.2(1)
O(3)–Sn(1)–N(1)			82.0(3)	81.9(1)	80.7(1)
N(1)–Sn(1)–X	180.000(3)	180.000(2)	178.6(2)	177.8(1)	178.6(1)
Sn(1)–O(4)–Si(1)				133.2(1)	

Die 3,3,7,7,10,10-Hexamethylstannatrane **1**, **3–8**, **11–15**, **17** und **23** weisen im Festkörper monomere Strukturen auf. Damit stehen sie in Analogie zu den verwandten Titanatranen N(CH₂CMe₂O)₃TiOR (R = *i*-Pr; 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃).^[151, 154] Ein wichtiger Faktor ist die sterische Abschirmung der Atranstruktur durch die Methylgruppen,

wodurch die Aggregation über O→Sn-Wechselwirkungen verhindert wird. Bedingt durch die N→Sn-Koordination weisen die Zinnatome, außer in der Benzoato-substituierten Verbindung **12**, eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung auf. Die N(1)/N(2)- und die O(4)/O(104)- bzw. S(1)/S(2)- oder C(1)-Atome besetzen die axialen Positionen, die äquatorialen Positionen werden von den O(1)–O(3)- und O(101)–O(103)-Sauerstoffatomen belegt. Die geometrische Güte $\Delta\Sigma(\vartheta)^{[149]}$ der trigonal -bipyridalen Koordinationsumgebung der Zinnatome lässt sich aus den Winkeln zwischen den äquatorialen Sauerstoffatomen $O_{\text{äq}}$ und dem exozyklisch-gebundenen Atom A_{ex} berechnen (Gl. 5).

$$\Delta\Sigma(\vartheta) = \Sigma[\vartheta(O_{\text{äq}}, O_{\text{äq}})] - \Sigma[\vartheta(O_{\text{äq}}, A_{\text{ex}})] \quad (5)$$

Für die ideale trigonale Bipyramide ergibt sich ein Wert von $\Delta\Sigma(\vartheta) = 90^\circ$ und für einen idealen Tetraeder ein Wert von $\Delta\Sigma(\vartheta) = 0^\circ$. Die $\Delta\Sigma(\vartheta)$ -Werte für **1**, **3–8**, **11**, **13–15**, **17** und **23** liegen zwischen 53.8° (**23**) und 64.6° (**5**) und verdeutlichen die starke Verzerrung der trigonal-bipyridalen Geometrie (Tabelle 10). Die Zinnatome werden von der Ebene $E(O_{\text{äq}})$, die durch die O(1)–O(3)- oder O(101)–O(103)-Atome aufgespannt wird, in Richtung des exozyklischen Liganden ausgelenkt (Tabelle 10).

Tabelle 10: Geometrische Güte der trigonalen Bipyramide $\Delta\Sigma(\vartheta)$ und Abstände $\Delta(E(O_{\text{äq}})-\text{Sn})$ für die Verbindungen **1**, **3–8**, **11–15**·C₇H₈, **17** und **23** des Typs N(CH₂CMe₂O)₃SnX.^[144]

Verbindung	X	$\Delta\Sigma(\vartheta) / ^\circ$	$\Delta(E(O_{\text{äq}})-\text{Sn}) / \text{Å}$
1	O <i>t</i> -Bu	53.4(Sn1)/53.8(Sn2)	0.3278(2)/0.3275(2)
3	O-(2,6-Me ₂)-C ₆ H ₃	60.5(Sn1)/61.8(Sn2)	0.2720(2)/0.2636(2)
4	OC ₆ H ₄ - <i>p</i> - <i>t</i> -Bu	62.6	0.2565(3)
5 ·0.25C ₇ H ₈	OC ₆ H ₄ - <i>p</i> -NO ₂	61.8(Sn1)/64.6(Sn2)	0.2383(2)/0.2621(2)
6	OC ₆ H ₄ - <i>p</i> -F	61.8	0.2634(4)
7	OC ₆ H ₄ - <i>p</i> -PPh ₂	62.2	0.2572(2)
8	SC ₆ H ₄ - <i>p</i> -Me	55.4	0.3134(3)
11	SP(S)Ph ₂	55.8(Sn1)/56.3(Sn2)	0.3213(2)/0.3090(2)
12	OC(O)C ₆ H ₄ - <i>p</i> - <i>t</i> -Bu	–	0.2952(3)/0.3328(3)
13	Cl	61.3	0.2673(17)
14	Br	59.9	0.2779(8)
15 ·C ₇ H ₈	I	58.0	0.2902(6)
17	OSiMe ₂ C ₆ H ₄ SiMe ₂ OSnL ¹	59.4	0.2811(1)
23	CHCl ₂	53.8	0.3251(2)

Die N–Sn-Abstände variieren zwischen 2.300(2) Å (**1**) und 2.232(2) Å (**5b**). Der N–Sn-Atomabstand im Aryloxy-substituierten Hexamethylstannatran **5b** ist der zweitkürzeste N–Sn-Atomabstand in bisher publizierten Stannatran-Derivaten und belegt die starke koordinative Wechselwirkung. Die kürzeste Bindungslänge (2.231(7) Å) wurde für

$N[CH_2C(O)O]_3Sn(CH_2)_3N(O)Me_2$ ^[169] gefunden. Die N–Sn-Abstände in den 1-Halogeno-substituierten Hexamethylstannatranen **13–15**·C₇H₈ nehmen in der Reihe von X = Cl → I ab (Tabelle 11). Im Gegensatz dazu wurde für 1-Halogeno-2,8,9-tricarbastannatranen N(CH₂CH₂CH₂)₃SnX die stärkste koordinative Wechselwirkung für X = Br gefunden (Tabelle 11). Dieser Befund wurde mit den gegensätzlichen Effekten einer sinkenden Elektronegativitätsdifferenz (Sn/X) und einer ansteigenden Stärke der Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des Halogensubstituenten erklärt.^[149]

Tabelle 11: Vergleich der N–Sn-Abstände in 1-Halogeno-hexamethylstannatranen und 1-Halogeno-carbastannatranen.

Substituent X	Hexamethylstannatranen	Carbastannatranen
	N–Sn / Å	N–Sn / Å
Cl	2.268 (12) (13)	2.37(3)/2.384(4)
Br	2.263(1) (14)	2.28(2)
I	2.244(7) (15 ·C ₇ H ₈)	2.375(6)

Interessanterweise ist der axiale Sn(1)–O(4)/Sn(2)–O(104)-Abstand des 1-*tert*-Butoxyderivates **1** mit 1.960(2)/1.959(2) kürzer als jene zwischen dem Zinnatom und den äquatorial gebundenen Sauerstoffatomen (1.979(2)–1.990(2) Å) und zudem vergleichbar mit den Sn–O-Abständen im monomeren Zinntetra-*tert*-butoxid (1.946(2)/1.949(2) Å).^[40] Eine mögliche Erklärung ist der hohe ionische Charakter der axialen Zinn-Sauerstoff-Bindung, welcher die zu erwartende Bindungsaufweitung aufgrund der N→Sn-Koordination durch elektrostatische Anziehung überkompensiert. Die fünfgliedrigen Ringe der Atranstruktur nehmen im Festkörper einheitliche Briefumschlagkonformationen ein und erzeugen helikale Chiralität durch Δ/Λ-Propellertypstrukturen (Abbildung 30).

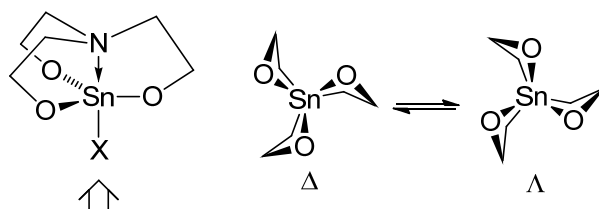


Abbildung 30: Δ- und Λ-Stereochemie für Stannatranen mit Briefumschlagkonformationen der fünfgliedrigen Ringe. Der Blickwinkel ist entlang der X–M–N-Achse (X ist rechts nicht abgebildet).

Die Kombinationen von Stereoisomeren und kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Stereoisomere der kristallographisch unabhängigen Moleküle m^x ($x = a, b$) mit rechts- (Δ) und linksdrehenden (Λ) Propellergeometrien in der Elementarzelle.

Verbindung	Stereoisomere
1, 3, 5 ·0.25C ₇ H ₈ , 11	$m^a_{\Delta}, m^a_{\Lambda}, m^b_{\Delta}, m^b_{\Lambda}$
4	m^a_{Δ}
6–8	$m^a_{\Delta}, m^a_{\Lambda}$
12	$m^a_{\Delta}, m^b_{\Lambda}$
13	Fehlgeordnetes Atrangerüst
14, 15 ·C ₇ H ₈	m^a_{Λ}
17	$m^a_{\Delta, \Lambda}$
23	$m^a_{\Delta}, m^a_{\Lambda}$

Die Verbindungen **1, 3, 5**·0.25C₇H₈–**8, 11, 13** und **23** kristallisieren in zentrosymmetrischen Raumgruppen und enthalten daher auch jeweils Δ - und Λ -Enantiomere (z. B. **6_{\Delta}/6_{\Lambda}**) in der Elementarzelle. Die Elementarzellen der Verbindungen **1, 3, 5**·0.25C₇H₈, **11** enthalten zwei kristallographisch unabhängige Moleküle *a* und *b* und somit zwei Enantiomerenpaare (z. B. **3a_{\Delta}, 3b_{\Delta}/3a_{\Lambda}, 3b_{\Lambda}**). Die Hexamethylstannatrane **4, 12, 14**, und **15**·C₇H₈ kristallisieren hingegen in chiralen Raumgruppen und die Flackparameter sind für alle Verbindungen innerhalb der dreifachen Standardabweichung Null. Die Elementarzellen von **4, 14**, und **15**·C₇H₈ enthalten jeweils ein kristallographisch unabhängiges Molekül als einzelnes Enantiomer mit Δ - (**4_{\Delta}**) oder Λ -Stereochemie (**14_{\Lambda}, 15_{\Lambda}**). Das Benzoato-substituierte Stannatran **12** enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **12a_{\Delta}** und **12b_{\Lambda}**. Die Molekülstruktur des 1,4-Bis(dimethylsilyloxy)-phenylen-verbrückten Distannatrans **17** beinhaltet ein Inversionszentrum, welches in der Mitte des Phenytringes lokalisiert ist. In Folge dessen liegen im Molekül jeweils Δ - und Λ -helikal chirale Stannatrankonformationen vor. Die Molekülstruktur des Chloro-substituierten Hexamethylstannatrans **13** stellt einen Sonderfall dar, weil der Atran-Käfig fehlgeordnet vorliegt. Die Fehlordnung kann im Sinne einer Überlagerung von vier Enantiomerenpaaren mit unterschiedlichen Konformationen interpretiert werden (Abbildung 31).

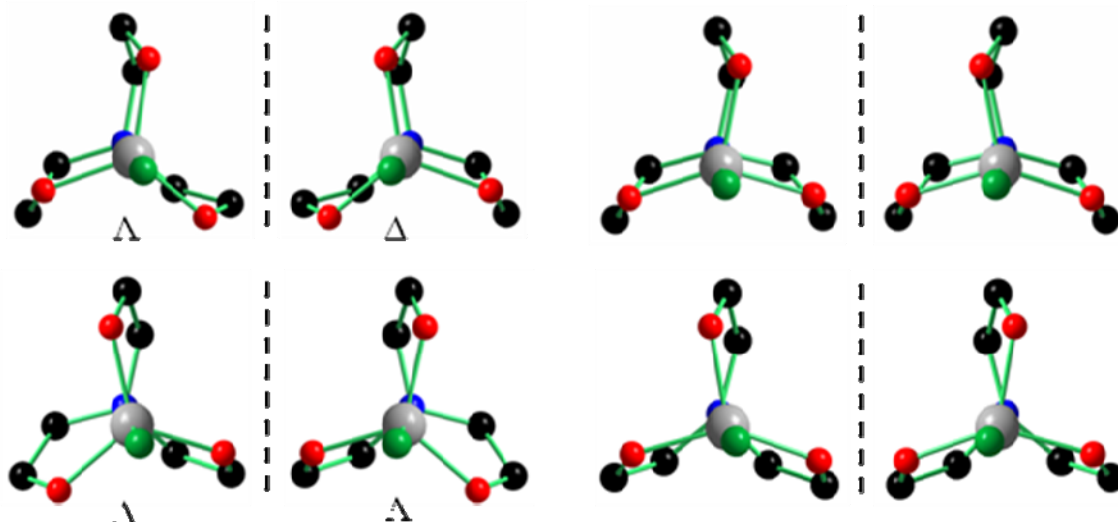


Abbildung 31: Vereinfachte Darstellung von vier Enantiomerenpaaren von **13**, die durch unterschiedliche Konformationen der Atran-Propeller gebildet werden.^[144]

Einkristallröntgenstrukturanalysen bei -123 °C und bei Raumtemperatur lieferten das gleiche Ergebnis. Das ^{119}Sn -CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt vier Resonanzen gleicher Intensität (δ_{iso} -233 , -236 , -238 , -239) und unterstützt somit diese Interpretation (Abbildung A6, Anhang). Ebenfalls vier Resonanzen gleicher Intensität zeigt das ^{119}Sn -CP-MAS-NMR-Spektrum des Bromo-hexamethylstannatrans **14** (δ_{iso} -260 , -270 , -282 , -290) (Abbildung A7, Anhang). Diese Verbindung kristallisiert jedoch in der chiralen Raumgruppe $P6_3$ und die Elementarzelle enthält lediglich ein kristallographisch unabhängiges Molekül **14_A** (Tabelle 12). Mittels Röntgenbeugung wurden identische Zellparameter von sieben verschiedenen Kristallen der Verbindung **14** bestimmt und die Homogenität der Substanz sowohl von **13** als auch von **14** mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme entsprechen den Simulationen, die aus den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalysen erstellt wurden (Abbildungen A3–A4, Anhang). Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz zwischen dem Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse und der vier Signale im ^{119}Sn -CP-MAS-NMR-Spektrum ist die unterschiedliche Temperatur, bei der die beiden Messmethoden durchgeführt wurden.

Die trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung des Zinnatoms im Benzoato-substituierten Hexamethylstannatran **12** ist deutlich stärker verzerrt als in den Verbindungen **1**, **3–8**, **11**, **13–15**, **17** und **23**. Die starke Verzerrung erfolgt durch den anisobidentaten Bindungsmodus des *p-tert*-Butylbenzoates unter Ausbildung intramolekularer O(5)→Sn(1)/O(105)→Sn(2)-Wechselwirkungen. Die O→Sn-

Bindungsabstände von 2.574(3) (**12a**) und 2.473(3) Å (**12b**) sind deutlich kürzer als die Summe der van der Waals Radien des Sauerstoff- und Zinnatoms (3.69 Å).^[195] Sie korrelieren mit den N→Sn-Bindungslängen in **12a** (2.270(3) Å) und **12b** (2.295(3) Å). So führt ein kürzerer O→Sn-Abstand zu einer Aufweitung der N→Sn-Bindungslänge. Die Verzerrung durch die intramolekulare Wechselwirkung wird zudem durch die O(1)–Sn(1)–O(3)/O(101)–Sn(2)–O(103)-Winkel von 130.0(1) (**12a**) und 125.0(1)° (**12b**) deutlich.

Die ¹¹⁹Sn-Lösungs-NMR-Spektren der 1-Alkoxy- und Aryloxy-substituierten Hexamethylstannatrane **1–7** und **17** (C₆D₆ oder CD₂Cl₂) zeigen jeweils eine Resonanz zwischen δ –308 (**2**) und δ –333 (**3**). Die ¹¹⁹Sn-NMR-Resonanz des 1,4-Bis(dimethylsilyloxy)-phenylen-verbrückten Distannatrans **17** in Dichlormethan-d₂ bei $\delta(^{119}\text{Sn})$ –313 weist zudem ²⁹Si-Satelliten für die ¹¹⁹Sn–O–²⁹Si-Kopplung auf [²J(¹¹⁹Sn–²⁹Si) = 27 Hz]. Analog dazu wird im ²⁹Si-NMR-Spektrum eine einzelne Resonanz ($\delta(^{29}\text{Si})$ 2.2) mit einer Kopplungskonstante ²J(²⁹Si–^{117/119}Sn) von 26.4 Hz beobachtet.

Neben der Art der Substituenten hat auch die Variation der Koordinationszahl am Zinnatom entscheidenden Einfluss auf die chemische Verschiebung der Resonanz im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum.^[211] Eine Erhöhung der Koordinationszahl, z. B. durch die Koordination von Donor-Lösungsmittelmolekülen, führt in der Regel zu einer signifikanten Hochfeldverschiebung. Analog dazu bewirkt die Zugabe von *t*-BuOH oder Pyridin zu tetrakoordiniertem Sn(O-*t*-Bu)₄ (δ –374^[40, 212]) eine deutliche Hochfeldverschiebung der ¹¹⁹Sn-NMR-Resonanz (δ –510 / δ –420).^[212] Überraschenderweise sind die ¹¹⁹Sn-NMR-Signale von **1–7** und **17** im Vergleich zu tetrakoordiniertem Sn(O-*t*-Bu)₄ zu tiefem Feld verschoben. Für die Interpretation der chemischen Verschiebung im Hinblick auf die Stärke der intramolekularen N→Sn-Koordination in Lösung wären Modellverbindungen des Typs HC(CH₂CMe₂O)₃SnOR (R = Alkyl, Aryl) von großem Interesse. Diese Modellverbindungen ohne intramolekulare N→Sn-Wechselwirkung sind allerdings schwierig zu synthetisieren. Bei der Ausbildung von dimeren oder oligomeren Zinnalkoxiden erfolgt die Aggregation über intermolekulare O→Sn-Wechselwirkungen. Die damit verbundene Erhöhung der Koordinationszahl kann mit Hilfe der chemischen Verschiebung im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum verfolgt werden. Falls oligomere Zinnalkoxide in Lösung stabil sind oder bestehende dynamische Prozesse zumindest langsam auf der ¹¹⁹Sn-NMR-Zeitskala

ablaufen, dann beweist das Auftreten von Sn–O–Sn-Kopplungen die Aggregation und liefert wertvolle Strukturinformationen.

Die Thiophenolato- und Diphenylphosphinodithiolato-substituierten Hexamethylstannatane **8** und **11** zeigen in Benzol-d₆ einzelne ¹¹⁹Sn-NMR-Resonanzen bei δ –227 (**8**) und δ –246 (**11**). Das ¹¹⁹Sn-CP-MAS-NMR-Spektrum der Einkristalle der Verbindung **8** weist eine einzelne Resonanz bei ähnlicher chemischer Verschiebung (δ_{iso} –209) im Vergleich zum Lösungs-NMR-Spektrum auf. Daraus lässt sich eine ähnliche Struktur mit identischer Koordinationszahl am Zinnatom im Festkörper sowie in Lösung ableiten und unter Berücksichtigung der Einkristallröntgenstrukturanalyse die monomere Molekülstruktur mit einem pentakoordinierten Zinnatom belegen. Die nur geringe Hochfeldverschiebung der Resonanz im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum für **11** in Benzol-d₆-Lösung zeigt, dass analog zur Festkörperstruktur ebenfalls die Pentakoordination des Zinnatoms ohne P=S→Sn-Wechselwirkung vorliegt. Die Tieffeldverschiebung der ¹¹⁹Sn-NMR-Resonanzen der Verbindungen **8** und **11** im Vergleich zu den Aryloxy- und Alkoxyhexamethylstannatranen wird durch die Einführung der Schwefelatome in der 1-Position bewirkt.

Die ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren der Halogenohexamethylstannatane **13–15** in Chloroform-d₁ oder Dichlormethan-d₂ zeigen einzelne Resonanzen bei δ –243 (**13**), δ –248 (**14**), und δ –396 (**15**). Für die Chloro- und Bromoderivate ist die chemische Verschiebung ähnlich derer in den ¹¹⁹Sn-CP-MAS-NMR-Spektren und verdeutlicht somit ähnliche, monomere Strukturen in Lösung. Die vergleichsweise deutliche Hochfeldverschiebung im Falle des Iodohexamethylstannatrans **15** ist mit dem größeren Abschirmungseffekt von Iod zu erklären. Der gleiche Trend wurde für die chemische Verschiebung der ¹¹⁹Sn-Resonanzen für SnCl₄ (δ –150), SnBr₄ (δ –638), und SnI₄ (δ –1701) in CS₂ gefunden.^[213] Die ¹¹⁹Sn- und ¹³C-NMR-Spektren des Chloroderivates **13** in Dichlormethan-d₂ bei –70 °C und –73 °C zeigen, dass die Konformationsänderung der Atran-Ringe in Bezug auf die entsprechenden NMR-Zeitskalen schnell ablaufen. Im Kontrast dazu zeigt das ¹H-NMR-Spektrum in Dichlormethan-d₂ bei –70 °C eine deutliche Verbreiterung der NCH₂ Resonanz ($\Delta\nu_{1/2}$ = 39.3 Hz).

Die ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren der 1-Organo-, 1-Amido- und 1-Phosphidoderivate **21–23** in Dichlormethan-d₂ zeigen jeweils einzelne Resonanzen bei δ –262 (**21**), δ –225 (**22**) und δ –267 (**23**). Die Kopplung des Dublett-Signals des Phosphido-substituierten Hexamethylstannatrans **21** beträgt $^1J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 753$ Hz und wird durch Zinnsatelliten

mit entsprechender Kopplungskonstante im ^{31}P -NMR-Spektrum [$\delta(^{31}\text{P})$ -32.8 (s, $^1J(^{31}\text{P}-^{117}\text{Sn}) = 720$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 753$ Hz)] bestätigt.

Die ^{119}Sn -Resonanzen der *o*-Aminophenolato- und Aminoethanolato-substituierten Hexamethylstannatane **9** (δ -432) und **10** (δ -462) weisen im Vergleich zu den 1-Alkoxy- und 1-Aryloxyderivaten **1–7** eine deutliche Hochfeldverschiebung auf, welche einen Beleg für die zusätzliche intramolekulare N→Sn-Koordination darstellt. Die große Halbwertsbreite des ^{119}Sn -Signals im NMR-Spektrum des Benzoatohexamethylstannatrans **12** in Benzol- d_6 [δ (^{119}Sn) = -416 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 387$ Hz)] deutet auf ein schnelles Gleichgewicht zwischen Penta- und Hexakoordination des Zinnatoms hin, welches auf der Seite der hexakoordinierten Struktur liegt.

Die Identität der Hexamethylstannatane wurde des Weiteren mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Zuordnung der Signale wurde durch ^1H - ^{13}C -gHSQC-DEPT oder ^{13}C -DEPT Experimente unterstützt. Die Bildung der Hexamethylstannatane bewirkt eine Tieffeldverschiebung der NCH_2 - und CCH_3 -Resonanzen im Vergleich zum freien Tris(2-methyl-2-hydroxypropyl)amin Liganden $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_3$. Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **1–15**, **17** und **21–23** zeigen jeweils eine einzige Resonanz für die diastereotopen NCH_2 -Protonen des Atrangerüsts mit $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungen zwischen 16.1 Hz (**10**) und 24.7 Hz (**23**) (Tabelle 13). Für die diastereotopen CCH_3 -Protonen wird ebenfalls jeweils eine Resonanz, allerdings ohne sichtbare $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplung, beobachtet. Demnach besitzen die Verbindungen Pseudo- C_{3v} -Symmetrie auf der NMR-Zeitskala. Die ^1H -NMR-Spektren der Zinnverbindungen mit hexakoordinierten Zinnatomen **9**, **10** und **12** (C_6D_6) zeigen im Vergleich zu den 1-Alkoxy- und 1-Aryloxy-hexamethylstannatranen **1–7** mit pentakoordinierten Zinnatomen niedrigere $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten für die NCH_2 -Protonen (Tabelle 13). Für die Verbindung **10** wird die N→Sn-Koordination der Dimethylaminogruppe durch die $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplung von 12.2 Hz belegt. Das Signal des SnCH -Protons der Verbindung **23** zeigt eine $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplung von 24.6 Hz.

Tabelle 13: Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen N(CH₂CMe₂O)₃SnX.^[144]

Verb.	X	$\delta^{119}\text{Sn}$	$J(^1\text{H}_2\text{C}-$ $_{117/119}\text{Sn})$	$J(^{13}\text{CH}_2-$ $_{117/119}\text{Sn})$	$J(^{13}\text{CMe}_2-$ $_{117/119}\text{Sn})$	$J(^{13}\text{CH}_3-$ $_{117/119}\text{Sn})$
			/Hz	/Hz	/Hz	/Hz
1	<i>t</i> -BuO	-319	20.9	48.4	21.6	30.4
2	BuEtCHCH ₂ O	-308	21.8	47.1	19.2	29.6
3	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ O	-333	21.3	49.4	21.1	32.1
4	<i>p-t</i> -BuC ₆ H ₄ O	-322	23.3	49.5	19.1	31.2
5	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ O	-315	23.3	50.6	18.9	31.8
6	<i>p</i> -FC ₆ H ₄ O	-313	23.5	49.4	18.7	31.1
7	<i>p</i> -PPh ₂ C ₆ H ₄ O	-311	23.4	50.0	19.1	27.5
8	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ S	-227	21.0	48.0	30.6	27.5
9	<i>o</i> -NH ₂ C ₆ H ₄ O	-432	19.3	50.3	22.8	33.0
10	Me ₂ NCH ₂ CPh ₂ O	-462	16.1	50.1	27.6	32.6
11	Ph ₂ P(S)S	-246	20.7	51.3	31.0	31.7
12	<i>p-t</i> -Bu C ₆ H ₄ C(O)O	-416	18.3	50.5	25.7	35.8
13	Cl	-243	22.6	52.8	25.5	32.4
14	Br	-248	22.2	54.0	28.7	32.1
15	I	-396	22.1	53.7	33.1	30.5
17	L ¹ SnOSiMe ₂ <i>p</i> - C ₆ H ₄ SiMe ₂ O	-313	18.3	50.2	18.2	31.5
21	<i>i</i> -Pr ₂ N	-262	21.6	45.1	24.3	26.0
22	Ph ₂ P	-225	23.2	41.5	35.6	18.0
23	Cl ₂ HC	-267	24.7	43.2	23.9	23.4

Auch die ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **1–15**, **17** und **21–23** weisen einzelne Resonanzen für chemisch äquivalente NCH₂-, C(CH₃)₂- und C(CH₃)₂-Kohlenstoffatome auf. Die $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten liegen zwischen 41.5–54.0 Hz (NCH₂), 18.2–35.6 Hz (C(CH₃)₂) und 18.0–35.8 Hz (C(CH₃)₂) (Tabelle 13). Die Beobachtung der vergleichsweise großen $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ - und $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten für die NCH₂-Methylengruppe ist ein Hinweis auf den Erhalt der intramolekularen N→Sn-Koordination in Lösung. In dem ¹³C-NMR-Spektrum des 1-Diisopropylamidohexamethylstannatrans **21** sind für die Signale der NCH(CH₃)₂-Kohlenstoffatome Zinnsatelliten mit $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 7.4/7.5$ Hz zu beobachten.

Die Elektrosprayionisierungs-Massenspektrometrie (ESI-MS)-Spektren enthalten für die Verbindungen **1–15** und **17** jeweils den Massencluster des Stannatrangerüsts ($m/z = 350.1$ [N(CH₂CMe₂O)₃Sn]⁺) und/oder Massencluster von Aggregaten, die das Stannatrangerüst enthalten. Die Dissoziation des axialen Liganden wird nachgewiesen und die hohe Reaktivität der Sn–X-Bindung sowie die beachtliche Stabilität des Stannatrangerüsts unter ESI-MS Bedingungen werden deutlich. Für keines der 1-Alkoxy- oder 1-Aryloxyhexamethylstannatrane **1–7** wird der Molekülmassencluster [M+H]⁺ beobachtet. Dagegen zeigen die ESI-MS-Spektren des *p*-Methylbenzolphthiolatderivates **8** und der 1-Alkoxy- oder 1-Aryloxyhexamethylstannatrane **9** und **10** mit zusätzlichen NR₂-Donorgruppen

(**9**, R = H; **10**, R = Me) die entsprechenden Molekülmassencluster $[\mathbf{8}+\text{H}]^+$ (90%), $[\mathbf{9}+\text{H}]^+$ (70%) und $[\mathbf{10}+\text{H}]^+$ (92%). Die ESI-MS-Spektren der Verbindungen **11**, **12**, **14–15** und **17** bestätigen ebenfalls die Identität, sowie die monomere Struktur der Verbindungen unter ESI-MS Bedingungen. So werden in den Spektren Massencluster beobachtet, die bei $m/z = 600.2, 528.3, 430.1, 477.9$ bzw. 1156.8 zentriert sind und $[\mathbf{11}+\text{H}]^+, [\mathbf{12}+\text{H}]^+, [\mathbf{14}+\text{H}]^+, [\mathbf{15}+\text{H}]^+, [\mathbf{17} + \text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}]^+$ zugeordnet werden. Für das 1-Organohexamethylstannatran **22** wird der Massencluster $m/z = 350.1$ $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{Sn}]^+$ nicht beobachtet und somit ist kein Hinweis für die Dissoziation der Sn-C-Bindung gegeben. Die Molekülmassencluster $m/z = 434.1$ $[\mathbf{23} + \text{H}]^+$ und 475.1 $[\mathbf{23} + \text{MeCN} + \text{H}]^+$ zeigen die Stabilität und monomere Struktur von **23**.

3.1.4 Strukturelle Charakterisierung der Lithium-Zinn-Oxocluster **24** und **25** im Festkörper und in Lösung

Die mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von **24** ist in der Abbildung 32 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Diederwinkel werden in der Bildunterschrift zusammengefasst.

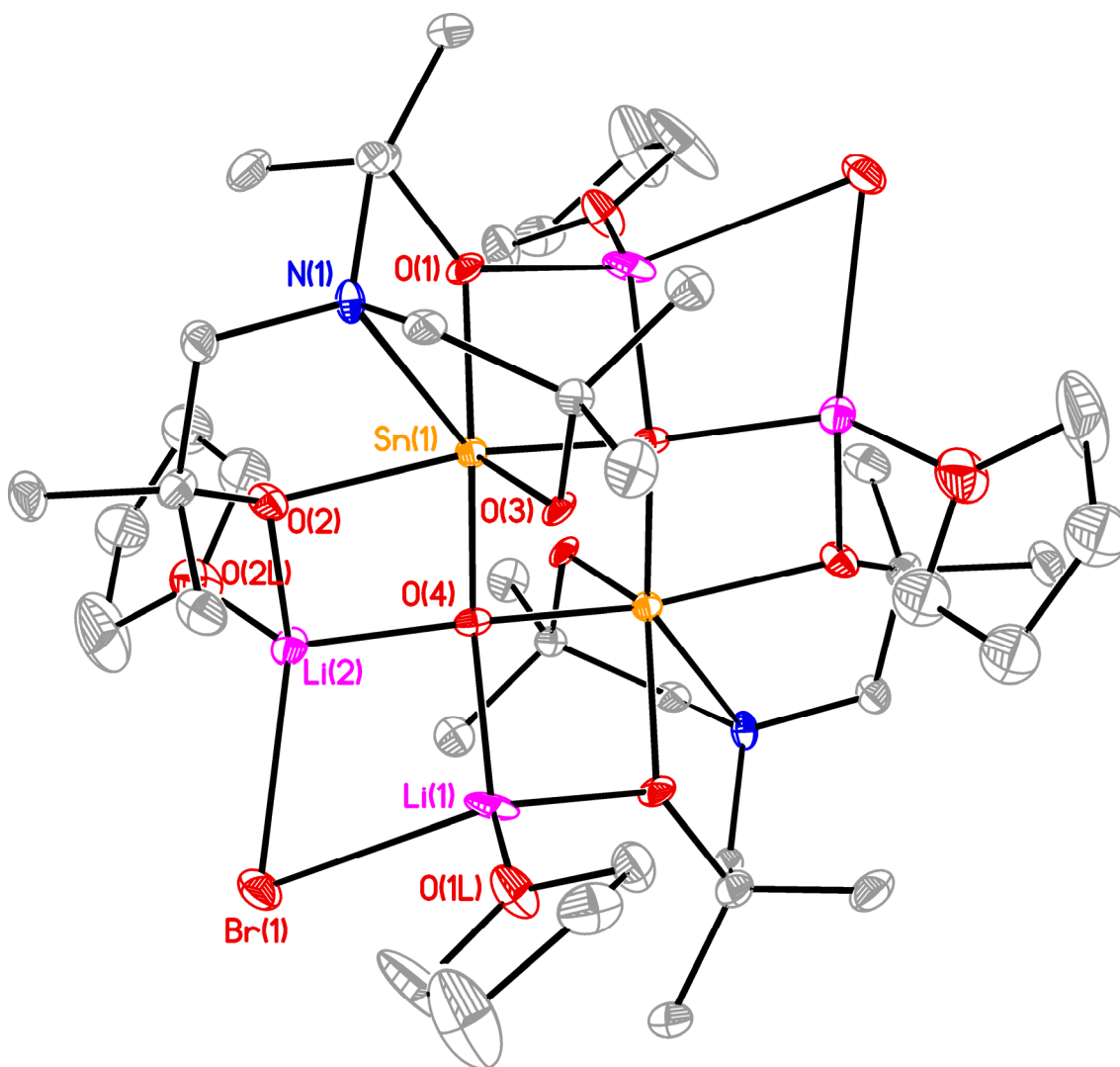


Abbildung 32: Molekülstruktur von $[(L^1SnOLi)_2(LiBr)_2(thf)_4]$ (**24**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome und Fehlordnungen zweier THF Moleküle sind nicht abgebildet. Symmetriecode (A): $-x + 1, -y + 2, -z + 1$. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sn(1)–O(1) 2.029(3), Sn(1)–O(2) 2.062(3), Sn(1)–O(3) 1.995(4), Sn(1)–O(4) 2.020(3), Sn(1)–O(4A) 2.077(3), Sn(1)–N(1) 2.480(4), O(1)–Li(1A) 1.915(10), O(2)–Li(2) 1.960(9), O(4)–Li(1) 1.950(9), O(4)–Li(2) 1.901(9), O(1L)–Li(1) 1.886(11), O(2L)–Li(2) 1.971(10), O(1)–Sn(1)–O(3) 127.2(1), O(2)–Sn(1)–O(4A) 148.2(1), O(4)–Sn(1)–N(1) 148.0(1), O(4A)–Sn(1)–O(4)–Sn(1A) 0.0, Sn(1A)–O(4)–Li(1)–O(1A) 0.5(3), O(2)–Sn(1)–O(4)–Li(2) 8.4(4).

Die Verbindung **24** kann als Komplex aus zwei Lithiumstannanolaten L^1SnOLi , zwei Lithiumbromidmolekülen sowie vier an Lithiumionen-kordinierenden THF Molekülen

interpretiert werden. Im Molekülzentrum, in der Mitte des zentralen, planaren Sn₂O₂-Vierringes ist ein Inversionszentrum lokalisiert. Um das Zentrum befinden sich vier SnLiO₂-Vierringe mit Torsionswinkeln von 0.5(3)° und 8.4(4)°. Diese werden durch μ₄-Oxido-Brücken der zwei Stannanolat-, sowie durch μ-Oxido-Brücken von vier Atran-Sauerstoffatomen gebildet. Durch diese Vierringstrukturen besteht das Molekülzentrum aus zwei sich kreuzenden Leiterstrukturen. Die Zinnatome sind hexakoordiniert und weisen eine sehr stark verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Die starke Verzerrung wird durch die N→Sn-Wechselwirkung mit einem Bindungsabstand von 2.480(4) Å bedingt und zeigt sich anhand der großen Abweichung der *trans*-Winkel (127.24(13)–147.97(13)°) von 180°. Die Stannatran-Fünfringe nehmen einheitlich orientierte Briefumschlagkonformationen ein, sodass links bzw. rechtsdrehende Propellerstrukturen des Stannatrans gebildet werden. Die Bromidionen koordinieren jeweils an zwei Lithiumionen, welche eine Koordinationszahl von vier besitzen.

Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum einer Dichlormethan-d₂ Lösung der Einkristalle von **24** zeigt ein nicht aufgelöstes Signal im Bereich von δ -467.7–(-468.8). Die Hochfeldverschiebung der Resonanz deutet auf ein *O,N*-hexakoordiniertes Zinnatom hin. Aufgrund des ⁷Li-Kernspins von 3/2 (92.6% nat. Häufigkeit) wäre für die Verbindung **24** im Falle von 2+2 nicht äquivalenten Lithiumatomen ein Septett von Septett Aufspaltungsmuster mit zusätzlichen ⁶Li- (Kernspin 1, 7.4% nat. Häufigkeit) und ¹¹⁷Sn-Satelliten zu erwarten. Im ⁷Li-NMR-Spektrum der gleichen Probe ist ebenfalls ein nicht aufgelöstes Signal im Bereich von δ 1.10–0.11 zu beobachten. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt aufgrund der magnetischen Inäquivalenz durch die teilweise μ-Oxido Verbrückung nicht aufgelöste Signalbereiche für die NCH₂- und die C(CH₃)₂-Gruppen mit entsprechenden Integralwerten. Durch das Trocknen von **24** unter vermindertem Druck wurde ein THF pro Molekül entfernt, was sowohl durch das ¹H-NMR-Spektrum, als auch durch die Elementaranalyse belegt wird. Das ESI-Massenspektrum der Einkristalle von **24** in trockenem Dichlormethan zeigt Hauptmassencluster, die bei *m/z* = 469.2 (82%), 607.3 (95%), 816.4 (100%) zentriert sind und [L¹SnOLi + THF + LiOH]⁺, [L¹SnOLi + L¹H₃ + H]⁺ und [L¹SnOSnL¹ + H₂NCH₂CH₂OLi + Li]⁺ zugeordnet werden. Von den weiteren Massenclustern geringerer Intensität ist der bei *m/z* = 1433.7 (15%) [**24** - Li + L¹H₃ + 2H]⁺ hervorzuheben, welcher den Erhalt des Oxoclusters verdeutlicht.

Die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von **25** ist in der Abbildung 33 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel werden in den Tabellen 14–15 zusammengefasst.

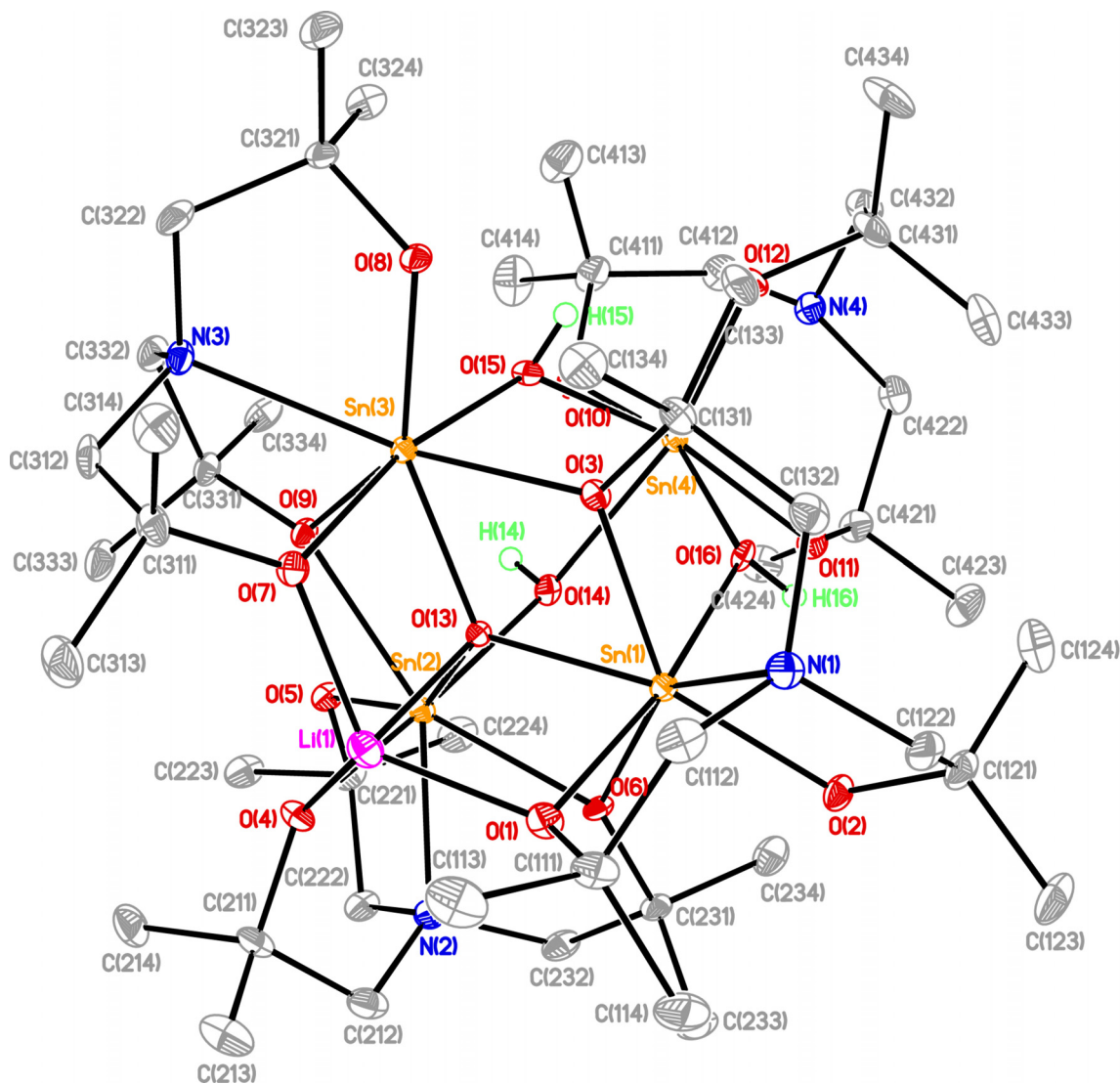


Abbildung 33: Molekülstruktur von $[(L^1\text{SnOH})_3(L^1\text{SnOLi})]$ (**25**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. C–H-Atome sind nicht abgebildet.

Der Zinn-Lithium-Oxocluster **25** besteht aus einer Lithiumhexamethylstannatranolat-Einheit $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnOLi}$ und drei Hexamethylstannatranol-Einheiten $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnOH}$, welche über sechs $(\text{CMe}_2)\text{-}\mu\text{-O}\rightarrow\text{Sn}$, drei $(\text{H})\text{-}\mu\text{-O}\rightarrow\text{Sn}$ und eine $(\text{Li})\text{-}\mu_4\text{-O}\rightarrow\text{Sn}$ -Wechselwirkungen verbrückt sind. Das Lithiumatom liegt tetra- und die Zinnatome liegen größtenteils heptakoordiniert (Sn(1)–Sn(3)) vor (Abbildungen 33–34).

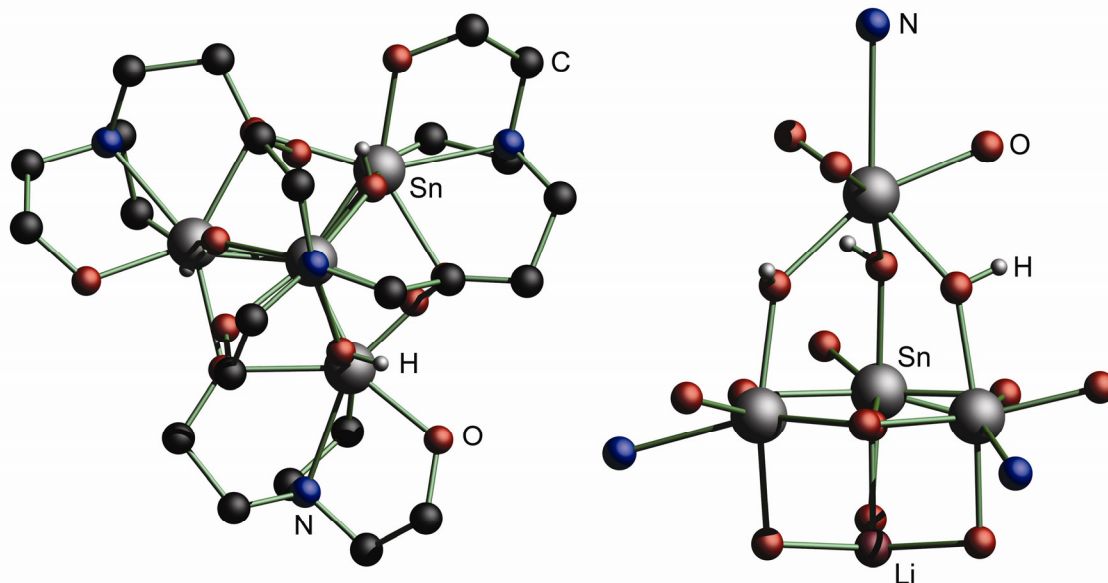


Abbildung 34: Reduzierte Darstellungen der Verbindung **25** ohne Methylgruppen und C-H-Atome (links) und ohne Kohlenstoff- und C-H-Atome (rechts).

Letztere weisen eine verzerrt pentagonal-bipyramidale Koordinationsumgebung auf, in der die axialen Positionen jeweils von den O(1)-, O(16)-; O(4)-, O(14)- und O(7)-, O(15)-Sauerstoffatomen besetzt sind. Der große interatomare N(4)–Sn(4)-Abstand von 2.728(3) Å und die entsprechenden O–Sn(4)–O-Bindungswinkel zeigen, dass sich die Koordinationsgeometrie am Sn(4)-Atom am ehesten als stark verzerrt oktaedrisch mit Hexakoordination am Zinnatom beschreiben lässt. Die *trans*-Winkel zwischen 158.1(1)–160.8(1)° verdeutlichen die starke Abweichung von der idealen Oktaeder-Geometrie. Die verbleibenden N–Sn-Abstände liegen mit 2.366(2)–2.382(2) Å im oberen Bereich im Vergleich mit denen von 1-Organostannatranen^[47, 48, 132, 169] oder monomeren Hexamethylstannatranen (siehe Kapitel 3.1.3). Die O–Sn-Abstände variieren zwischen 2.005(2)–2.265(2) Å, während die O–Li(1)-Abstände mit 1.943(5)–1.963(5) Å eine geringe Spannbreite zeigen.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) für Verbindung **25**.

Sn(1)–O(1)	2.049(2)	Sn(2)–O(13)	2.005(2)	Sn(4)–O(10)	2.018(2)
Sn(1)–O(2)	2.015(2)	Sn(2)–O(14)	2.083(2)	Sn(4)–O(11)	2.018(2)
Sn(1)–O(3)	2.189(2)	Sn(2)–N(2)	2.373(2)	Sn(4)–O(12)	2.011(2)
Sn(1)–O(6)	2.265(2)	Sn(2)–Li(1)	3.001(5)	Sn(4)–O(14)	2.135(2)
Sn(1)–O(13)	2.012(2)	Sn(3)–O(3)	2.240(2)	Sn(4)–O(15)	2.149(2)
Sn(1)–O(16)	2.068(2)	Sn(3)–O(7)	2.054(2)	Sn(4)–O(16)	2.147(2)
Sn(1)–N(1)	2.366(2)	Sn(3)–O(8)	2.024(2)	Sn(4)–N(4)	2.728(3)
Sn(1)–Li(1)	2.992(5)	Sn(3)–O(9)	2.192(2)	O(1)–Li(1)	1.943(5)
Sn(2)–O(4)	2.054(2)	Sn(3)–O(13)	2.016(2)	O(4)–Li(1)	1.958(5)
Sn(2)–O(5)	2.012(2)	Sn(3)–O(15)	2.073(2)	O(7)–Li(1)	1.955(6)
Sn(2)–O(6)	2.173(2)	Sn(3)–N(13)	2.382(2)	O(13)–Li(1)	1.963(5)
Sn(2)–O(9)	2.250(2)	Sn(3)–Li(1)	2.992(5)		

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel (°) für Verbindung **25**.

O(1)–Sn(1)–O(2)	102.8(1)	O(4)–Sn(2)–N(2)	77.7(1)	O(7)–Sn(3)–N(3)	77.6(1)
O(1)–Sn(1)–O(3)	94.6(1)	O(5)–Sn(2)–O(6)	136.9(1)	O(8)–Sn(3)–O(9)	135.9(1)
O(1)–Sn(1)–O(6)	87.0(1)	O(5)–Sn(2)–O(9)	81.9(1)	O(8)–Sn(3)–O(13)	152.1(1)
O(1)–Sn(1)–O(13)	80.6(1)	O(5)–Sn(2)–O(13)	150.4(1)	O(8)–Sn(3)–O(15)	85.3(1)
O(1)–Sn(1)–O(16)	169.4(1)	O(5)–Sn(2)–O(14)	84.6(1)	O(8)–Sn(3)–N(3)	74.9(1)
O(1)–Sn(1)–N(1)	78.3(1)	O(5)–Sn(2)–N(2)	75.2(1)	O(9)–Sn(3)–O(13)	70.0(1)
O(2)–Sn(1)–O(3)	137.6(1)	O(6)–Sn(2)–O(9)	138.5(1)	O(9)–Sn(3)–O(15)	83.2(1)
O(2)–Sn(1)–O(6)	82.6(1)	O(6)–Sn(2)–O(13)	70.5(1)	O(9)–Sn(3)–N(3)	70.3(1)
O(2)–Sn(1)–O(13)	150.7(1)	O(6)–Sn(2)–O(14)	83.6(1)	O(13)–Sn(3)–O(15)	88.7(1)
O(2)–Sn(1)–O(16)	85.3(1)	O(6)–Sn(2)–N(2)	71.0(1)	O(13)–Sn(3)–N(3)	132.2(1)
O(2)–Sn(1)–N(1)	75.4(1)	O(9)–Sn(2)–O(13)	69.0(1)	O(15)–Sn(3)–N(3)	111.6(1)
O(3)–Sn(1)–O(6)	137.3(1)	O(9)–Sn(2)–O(14)	87.2(1)	O(10)–Sn(4)–O(11)	107.4(1)
O(3)–Sn(1)–O(13)	69.8(1)	O(9)–Sn(2)–N(2)	148.4(1)	O(10)–Sn(4)–O(12)	107.5(1)
O(3)–Sn(1)–O(16)	83.6(1)	O(13)–Sn(2)–O(14)	88.8(1)	O(10)–Sn(4)–O(14)	76.6(1)
O(3)–Sn(1)–N(1)	70.7(1)	O(13)–Sn(2)–N(2)	133.6(1)	O(10)–Sn(4)–O(15)	89.7(1)
O(6)–Sn(1)–O(13)	68.4(1)	O(14)–Sn(2)–N(2)	111.5(1)	O(10)–Sn(4)–O(16)	160.8(1)
O(6)–Sn(1)–O(16)	87.3(1)	O(3)–Sn(3)–O(7)	86.7(1)	O(11)–Sn(4)–O(12)	109.1(1)
O(6)–Sn(1)–N(1)	149.9(1)	O(3)–Sn(3)–O(8)	83.8(1)	O(11)–Sn(4)–O(14)	89.3(1)
O(13)–Sn(1)– O(16)	89.1(1)	O(3)–Sn(3)–O(9)	137.8(1)	O(11)–Sn(4)–O(15)	159.4(1)
O(13)–Sn(1)–N(1)	133.0(1)	O(3)–Sn(3)–O(13)	68.7(1)	O(11)–Sn(4)–O(16)	75.6(1)
O(16)–Sn(1)–N(1)	110.8(1)	O(3)–Sn(3)–O(15)	87.7(1)	O(12)–Sn(4)–O(14)	158.1(1)
O(4)–Sn(2)–O(5)	103.7(1)	O(3)–Sn(3)–N(3)	149.5(1)	O(12)–Sn(4)–O(15)	75.0(1)
O(4)–Sn(1)–O(6)	94.5(1)	O(7)–Sn(3)–O(8)	103.9(1)	O(12)–Sn(4)–O(16)	88.7(1)
O(4)–Sn(1)–O(9)	87.2(1)	O(7)–Sn(3)–O(9)	94.4(1)	O(14)–Sn(4)–O(15)	83.6(1)
O(4)–Sn(1)–O(13)	80.5(1)	O(7)–Sn(3)–O(13)	80.0(1)	O(14)–Sn(4)–O(16)	84.5(1)
O(4)–Sn(1)–O(14)	169.2(1)	O(7)–Sn(3)–O(15)	168.6(1)	O(15)–Sn(4)–O(16)	84.5(1)

3.1.5 Elektrochemische Studien²

3.1.5.1 Cyclovoltammetrie

Das Aryloxyhexamethylstannatran **4**, das *p*-Methylbenzothiolatderivat **8** und die Halogenohexamethylstannatrane **13** und **15** wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften untersucht. In Abhängigkeit von der Löslichkeit wurden cyclovoltammetrische Messungen in Acetonitril (MeCN), Dichlormethan oder in einer binären Mischung (MeCN/CH₂Cl₂, 1:1 v/v) mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (Bu₄NPF₆, 0.1 M) als Leitsalz durchgeführt.

Die Hexamethylstannatrane **4** und **8** zeigen im Gegensatz zu einer Reihe von Silatranen [214, 215] und Benzylgermatranen, [216] nur an Platinelektroden deutliche Oxidationssignale. Die Spitzenströme i_p der Verbindungen **4** und **8** sind diffusionskontrolliert ($i_p/v^{1/2} = \text{konstant}$; $\lg(i_p)/\lg(v) = 0.45$ und 0.46 für **4** und **8**; $v =$ Vorschubgeschwindigkeit). Mit Hilfe der Chronoamperometrie an der gleichen Elektrode und den $i_p/v^{1/2}$ Verhältnissen wurde unter Verwendung der Cottrell Gleichung

² Die elektrochemischen Messungen wurden von *Jouikov et al.* durchgeführt.

(Gl. 6, i = Strom, t = Zeit, F = Faraday Konstante, A = Elektrodenfläche, c^0 = Anfangskonzentration, D_0 = Diffusionskoeffizient) die Anzahl der transferierten Elektronen (n -Wert) für diesen Schritt auf $n = 1$ nach Gl. 7^[217] bestimmt (Tabelle 16).

$$i\sqrt{t} = \frac{nFAc^0\sqrt{D_0}}{\sqrt{\pi}} \quad (6)$$

$$\frac{i_p/\sqrt{v}}{i\sqrt{t}} = 4.92\sqrt{n} \quad (7)$$

Tabelle 16: Parameter der elektrochemischen Oxidation der Hexamethylstannatrane **4**, **8**, **13**, **15** an einer Platin-Scheibenelektrode.^[144]

Verb.	Lösungsmittel	E_p , /V ^a	$E_p-E_{p/2}$, /V	$\Delta E_p/\Delta \lg(v)$, /mV	n	α ^b	$\Delta E_p/\Delta \lg(v)$ /mV ^c	IP, /eV
4	CH ₃ CN	1.47	0.171	40	0.94	0.3	23	5.569
4	CH ₃ CN/CH ₂ Cl ₂	1.46	0.115	48	0.94	0.4	19	
4	CH ₂ Cl ₂	1.33	0.127	43	0.97	0.4	17	
8	CH ₃ CN	1.41	0.119	25	1.40 ^c	0.4	22	5.959
8	CH ₃ CN/CH ₂ Cl ₂	1.41 (1.47) ^d	0.098	49	1.18	0.5	25	
8	CH ₂ Cl ₂	1.40 (1.53) ^d	0.082	58	1.03	0.6	26	
13	CH ₂ Cl ₂	>2.2						7.338
15	CH ₂ Cl ₂	>2.3						

^a) Peakpotenzial bei $v=1$ V/s. ^b) Formaler Transferkoeffizient, gefunden nach $(E_p-E_{p/2})/1.85 = RT/\alpha F$ ^[218].

^c) Zwei Peaks gemittelt. ^d) Zweite der zwei Peaks.

Durch die Temperaturabhängigkeit von $\lg(i_p^1)$ (erster Peak) der Verbindung **8** wurde die Aktivierungsenergie des Diffusionsflusses des Lösungsmittels $E_a = 2.46$ kJ/mol (2.85 kJ/mol für den zweiten Peak) bestimmt. Die Peak-Halbwertsbreiten $E_p-E_{p/2}$ von **4** und **8** sind für einfache, reversible Eielektronenprozesse zu groß. Ein Grund dafür können Adsorptionsprozesse und/oder wesentliche Strukturänderungen unter Elektronentransfer sein. Mit Hilfe des n -Wertes wurde die Steigung der $E_p-\lg(v)$ -Abhängigkeit um den formalen Transferkoeffizienten α korrigiert, welcher durch die Peak-Halbwertsbreite bestimmt wurde.^[218]

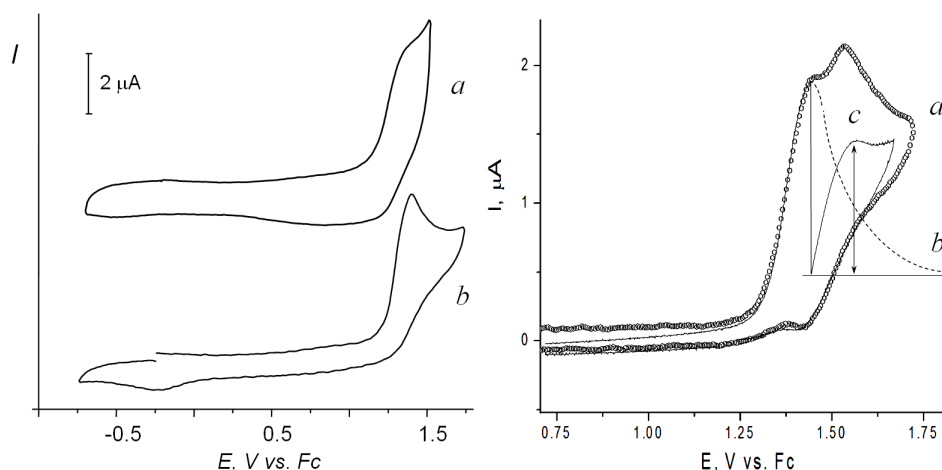


Abbildung 35: Cyclovoltammogramme für die Oxidation von Hexamethylstannatranen. Links: (a) Verbindung **4** und (b) Verbindung **8** ($10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ an einer Pt-Scheibenelektrode; $\nu = 5 \text{ V/s}$. Rechts: *I-E* Kurve von **8** ($1.1\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ an einer Pt-Scheibenelektrode. (a) Normaler Scan; (b) *I-t* Kurve nach Verweilen bei E_p^1 . (c) Diffusionskontrollierte Stromdichte des zweiten Oxidationsschrittes. $\nu = 0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.^[144]

In weniger polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 erfolgt die Oxidation von **8** zweistufig (Abbildung 35, rechts). Der zweite Oxidationsschritt ist bereits bei einer Scanrate von $\nu = 0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ elektrochemisch reversibel. Da das Scheitelpunktpotenzial E_v vor dem Beginn des zweiten Oxidationspeaks lokalisiert ist ($E_v = 1.45 \text{ V}$), zeigt auch der erste Peak die Ansätze des kathodischen Gegenparts (bei $\nu > 50 \text{ V/s}$). Folglich sind beide Oxidationssignale auf elektrochemisch reversible Prozesse zurück zu führen. Die Peakstromdichte des zweiten Oxidationspeaks i_p^2 ist auf direktem Wege schwierig zu quantifizieren, da die Basislinie nicht eindeutig bestimmt werden kann (Abbildung 35, rechts, a). Die *i-t* Kurve nach dem Halten des ersten Peakstrompotenzials E_p^1 ermöglicht die Identifizierung und Subtraktion der diffusionskontrollierten Stromdichte des ersten Peaks i_p^1 (Abbildung 35, rechts, b) um i_p^2 zu quantifizieren. Für die zweite Peakstromdichte i_p^2 wurde eine Elektronenstöchiometrie von $n = 0.4$ bestimmt, welche auch bei der Oxidation von Ar_2S oder ArSMe auftritt.^[219] Daher resultiert der erste Oxidationspeak vermutlich aus der Oxidation des *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$ -Fragmentes in **8**. Das Peakstrompotenzial ist wegen des Elektronenakzeptor-Effektes des Stannatranylsubstituenten um 150–200 mV höher als die der Diaryl- oder Alkylarylsulfide. Eine mögliche Oxidation der Stannatranyleinheit bei E_p^2 kann ausgeschlossen werden, da sowohl das HOMO als auch das energetisch tiefer liegende HOMO–1 in Verbindung **8** hauptsächlich aus Schwefel-Atomorbitalen aufgebaut ist. Berücksichtigt man die Orbitalenergien (nach Koopman's Näherung entspricht das Ionisierungspotenzial der HOMO Energie: $\text{IP} = -\epsilon_{\text{HOMO}}$; mit B3LYP/LANL2DZ

berechnet) des HOMO–1 in **8** (6.655 eV) und des SOMO in **8**^{•+} (6.094 eV), so ist es wahrscheinlicher, dass analog zu den Arylsulfiden ein zweiter Elektronenentzug am Radikalkation abläuft.

Nach der Oxidation von **8** in Acetonitril bei $E_p = 1.4$ V wird auf dem kathodischen Ast bei $\nu = 1$ V·s⁻¹ ein neuer Reduktionspeak bei $E_p = -0.22$ V beobachtet (Abbildung 35, links, *b*). Dieser Peak taucht bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel nicht auf und lässt sich demnach auf eine „Bulk“-Reaktion des primären Oxidationsproduktes mit Acetonitril oder auf eine sekundäre dimere Sulfoniumverbindung zurückführen. Letztere wird durch die Oxidation des Tolythio-Fragmentes gebildet,^[220] die $\Delta E_p/\Delta \lg(\nu)$ -Werte von 22–26 mV deuten auf einen bimolekularen Charakter des Radikalkations der Folgereaktion hin (Tabelle 16).

Diaryl- und Alkylarylthioether sind im Vergleich zu entsprechenden Ethern leichter zu oxidieren.^[219] Bei den Aryloxy- und Arylthiohexamethylstannatranen ist der Trend der E_p 's dagegen umgekehrt (Tabelle 16). Eine Erklärung dafür ist eine stärkere Bindung zwischen Schwefel- und Zinnatom und stärkere Akzeptoreffekte der Stannatranyleinheit auf das E_p von **8** im Vergleich zum E_p von **4**.

Die Halogenohexamethylstannatrane **13** und **15** zeigten keinen ausgeprägten Peak bei Potenzialen bis zur Oxidationsgrenze des Mediums. Durch die Korrelation der E_p 's mit den berechneten Ionisierungspotenzialen (IP's) der Verbindungen **4**, **8** und **13** wird das Oxidationspotenzial des Chlorohexamethylstannatrans **13** auf über 2.2 V geschätzt, was die experimentellen Befunde bestätigt. *Broka et al.* haben bereits gezeigt, dass unter den verwendeten Bedingungen (MeCN/TBAP System) das Chlorosilatran N(CH₂CH₂O)₃SiCl nicht oxidiert werden kann.^[215] Für das Chlorogermatran liegen keine Daten vor, es ist aber ein noch höheres E_p zu erwarten, da Germatrane im Vergleich mit Silatranen schwieriger zu oxidieren sind.^[216, 221]

Wird der Potenzialschann der Verbindung **13** dagegen in Richtung des kathodischen Astes gestartet, wird ein eindeutiger Reduktionspeak bei $E_p = -1.5$ V beobachtet. Dieser Wert liegt im Bereich der Reduktionspotenziale bekannter Chlorostannane^[222] und kann durch die dissoziative Reduktion der Sn–Cl-Bindung resultieren. Die Reduktion verläuft demnach unter Eliminierung von Chloridionen, deren Oxidationspeak mittels Voltammetrie bei $E_p \approx 1$ V im zweiten Zyklus beobachtet wird. Die Ergebnisse mit dem Iodohexamethylstannatran **15** sind analog. Zudem wird nach der Reduktion der Oxidationspeak des Iodidions beobachtet.

Leitfähigkeitsmessungen sowohl mit **4**, als auch mit **13** in einem CH₃CN/CH₂Cl₂ (50:50 v/v) Lösungsmittelgemisch zeigen ausschließlich die Restleitfähigkeit des Lösungsmittels. Die Ergebnisse sind konsistent, da kein Beitrag durch ionische Leitfähigkeit aufgrund einer Sn–X-Dissoziation (X = Cl (**13**), OC₆H₃-2,6-Me₂ (**4**)) vor der Reduktion beobachtet wird. Die Hexamethylstannatane **4** und **13** liegen demnach undissoziiert in dem Lösungsmittelgemisch vor.

3.1.5.2 Elektronenspinresonanz(ESR)-Elektrochemie

Da die Oxidation des 2,6-Dimethylphenolatohexamethylstannatrans **4** partielle Reversibilität zeigt (Abbildung 35, links, *a*), wurde die Verbindung mittels Echtzeit ESR-gekoppelter Elektrochemie untersucht. Durch schrittweise Erhöhung des Potentials der Arbeitselektrode von 0 auf 1.23 V zeigt eine Lösung von **4** (10⁻³ mol L⁻¹) in MeCN/0.1 M Bu₄NPF₆ zunächst ESR-Inaktivität und bei dem Potential von 1.23 V ein Signal für paramagnetische Spezies (Abbildung 36).

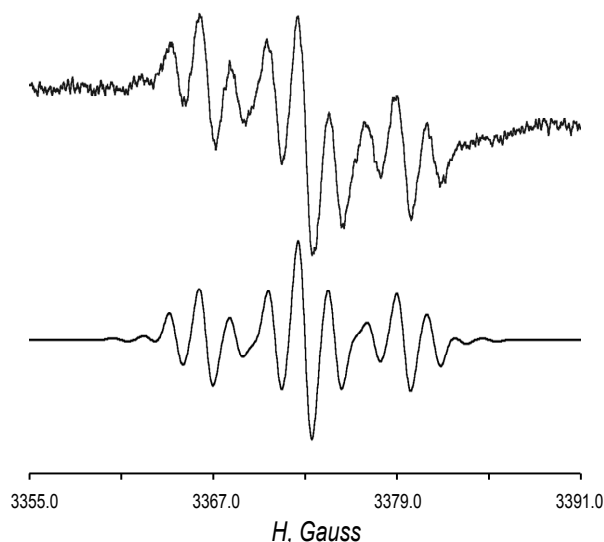


Abbildung 36: ESR-Spektrum der Oxidation des Stannatrans **4** in MeCN/0.1 M Bu₄NPF₆ an einer Pt-Mikrospiralelektrode. Oben: Experimentelles Spektrum; unten: Simuliertes Spektrum. T = 233 K, E = 1.23 V.^[144]

Die sichtbare Spanne des beobachteten Spektrums ($\Delta = 23\text{--}24$ G) entspricht der Kopplungskonstante von zwei Sätzen äquivalenter Protonen mit einem Beitrag durch ^{117/119}Sn-Kerne. Der g-Faktor ($g = 2.0036$) liegt im Bereich der Werte für Phenoxyradikale,^[223, 224] ist aber durch die Wechselwirkungen mit den Sauerstoff- und Zinnatomen im Vergleich zu rein organischen Radikalen leicht erhöht. Das Triplettsmuster mit 1:2:1 Intensität ist konsistent mit der Kopplung mit zwei Paaren

äquivalenter Protonen (*o,o'*- und *m,m'*-) in der postulierten Phenoxy Spezies. Obwohl die Enden des Spektrums nicht optimal aufgelöst sind um exakte $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten zu bestimmen, lassen sich aus der Symmetrie die zwei Werte der Hyperfein-Kopplungskonstanten $a^{119}\text{Sn} = 6.7 \text{ G}$ und $a^{117}\text{Sn} = 7.4 \text{ G}$ ableiten.

Die Kopplung der zwei *ortho*-Protonen mit der Hyperfein-Kopplungskonstante $aH_o = 6.22 \text{ G}$ kann in zwei Kopplungen ($aH_{o_1} = 6.27 \text{ G}$ und $aH_{o_2} = 6.03 \text{ G}$) aufgespalten werden, welche leicht unterschiedlichen *ortho*-Protonen des substituierten Phenylringes zugeordnet werden können. Diese Aufspaltung erlaubt ein besseres Fitten des Spektrums, aber die Energiedifferenz ist im Bereich möglicher Energiebeiträge durch die *t*-Butyl-Gruppe. Die *meta*-Protonen bedingen eine kleinere Kopplungskonstante $aH_m = 1.85 \text{ G}$ (2H). Es ist dagegen keine Kopplung mit dem Stickstoffatom des Atrangerüstes zu beobachten. Im Allgemeinen verursachen d-Metalle starke Spin-Orbital-Wechselwirkungen,^[225] wodurch eine Verbreiterung der Spektrallinien hervorgerufen wird. Diese Verbreiterung verhindert häufig eine optimale Auflösung der Hyperfeinstruktur. Demnach hat das Radikalkation von **4** die Spinverteilung eines O-substituierten *t*-Bu-phenoxy-Radikals und nicht die eines richtigen Metallatrans. Die Befunde sind ähnlich zu denen von Germatran-Radikalkationen, welche Substituenten mit im Vergleich zum Atran-Stickstoffatom niedrigeren Ionisierungspotenzialen besitzen.^[221]

3.1.6 DFT-Rechnungen³

Die Geometrieoptimierung der Hexamethylstannatane **4**, **8**, und **13**, sowie der korrespondierenden Radikalkationen wurde mit einem kombinierten Ansatz durchgeführt. Eine Näherung wurde auf HF/6-311G Level absolviert und die Struktur anschließend mit der DFT auf B3LYP/DGDZVP (B3LYP: Austausch-Korrelationsfunktional; DGDZVP: Density Gauss double-zeta valence plus polarisation) Level optimiert, wodurch Fernwechselwirkungen und Wechselwirkungen delocalisierter Elektronen besser beschrieben werden. Auf dem gleichen Level wurde die NBO (Natural Bond Orbital) Analyse durchgeführt und auf Abwesenheit imaginärer Schwingungen geprüft.

Der N–Sn-Abstand wird nur geringfügig durch eine Elektronenabgabe beeinflusst. Die Rechnungen zeigen für **4**⁺ eine marginale Verlängerung, für **8**⁺ eine Verkürzung und für **13**⁺ einen annähernd unveränderten N–Sn-Abstand (Tabelle 17).

³ Die DFT-Rechnungen wurden von *Jouikov et al.* durchgeführt.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungswinkel (°), Fermi-Kontakt-Terme (FCT, MHz) und NBO-Ladungen der Verbindungen **4**, **8**, **13** und deren Radikalkationen **4^{•+}**, **8^{•+}**, **13^{•+}** aus DFT B3LYP/DGDZVP Berechnungen.^[144]

	Sn–N	Sn–X ^a	N–Sn–X	X–Sn–O ^b	O–Sn–O ^b	N		Sn	
						FCT	q(NBO)	FCT	q(NBO)
4	2.240	2.030	171.66	102.46 (89.07)	126.77 (101.43)		–0.348		1.296
4^{•+}	2.265	2.121	177.84	96.32 (98.93)	118.73	0.0000	–0.342	–0.3056	1.307
8	2.402	2.442	175.94	101.72	116.02		–0.326		1.171
8^{•+}	2.273	2.582	173.82	99.99 (91.72)	118.46	0.0003	–0.342	–2.6584	1.196
13	2.374	2.373	179.97	100.60	116.69		–0.327		1.195
13^{•+}	2.376	2.332	164.89	105.72 (90.45)	126.34 (111.03)	0.7022	–0.327	104.5738	1.163

^a X entspricht dem ersten Atom des 1-Substituenten, analog zu Schema 5. ^b Für zwei Sn-symmetrische O_{äq}-Atome, für das verbleibende nichtsymmetrische O_{iq}-Atom gilt der Wert in Klammern.

Andere geometrische Parameter zeigen eine deutlich stärkere Veränderung der Struktur beim Übergang zum Kationradikal. Die Diederwinkel $\varphi(\text{C}_{o\text{-Ar}}\text{-C}_{i\text{-Ar}}\text{-O-Sn})$ von **4**(**8**) und **4^{•+}**(**8^{•+}**) unterscheiden sich stark und es erfolgt eine Verdrehung des Atrangerüsts um die O–Sn-Bindung um $90^\circ(55^\circ)$ ($\varphi(\text{C}_{o\text{-Ar}}\text{-C}_{i\text{-Ar}}\text{-O-Sn})_{\mathbf{4}}/\varphi(\text{C}_{o\text{-Ar}}\text{-C}_{i\text{-Ar}}\text{-O-Sn})_{\mathbf{4}^{\bullet+}}$: $93.63^\circ/3.81^\circ$, Abbildung 37). Die Triebkraft für diese beachtliche Verdrehung sind Wechselwirkungen zwischen p_z-Orbitalen des Sauerstoffs und Stickstoffs mit π -Systemen der aromatischen Fragmente. Diese führen zu einer Destabilisierung des HOMOs in neutralen Molekülen und zur Stabilisierung der korrespondierenden Kationradikale. Die Stabilisierung des Aryloxy-Systems in **4^{•+}** ist stärker als die des Arylthiolato-Fragments **8^{•+}**. Während das Paar **4/4^{•+}** zwischen den stabilsten Formen orthogonal und planar wechselt (jeweils globale Minima auf der Energiehyperfläche), bedingen die Größe des Schwefelatoms und die unterschiedlicheren Größen der überlappenden Orbitale in **8^{•+}** die halb-ekliptische Konformation. Unter Berücksichtigung der Umverteilung der Elektronendichte durch Oxidation (adiabatischer elektrochemischer Elektronentransfer) lässt sich daraus ableiten, dass das Atomgerüst von **4** bzw. **8** in den zwei fixierten Geometrien der neutralen und oxidierten Form existiert (**4** vs. **4^{•+}**, **8** vs. **8^{•+}**). Ein reines, reversibles Redoxsystem nach Nernst wird für diese Verbindungen verhindert, wodurch kleine Transferkoeffizienten α für **4** und **8** resultieren (Tabelle 16). Das Stickstoffatom liefert keinen Beitrag zur Spin-Orbital-Wechselwirkung in **4^{•+}**, da das 3-Zentren-4-Elektronen (3c-4e[–]) System eine geringere Energie als das SOMO hat (Abbildung 38) und doppelt besetzt ist. Die Verbindung **4^{•+}** ist folglich ein Aryloxy-zentriertes Radikal. Dieser Befund ist mit dem ESR-Spektrum (Abbildung 36) konsistent, welches kein charakteristisches Muster eines Stickstoff-zentrierten Radikals zeigt. Die Fermi-Kontakt Kopplungen am Stickstoff- und Zinnatom (Tabelle 17) und an den Atomen des Aryloxy-substituenten, welche

durch B3LYP/DGDZVP Berechnungen erhalten wurden, stimmen mit dieser Schlussfolgerung überein. Geratranyl-Kationradikale zeigen keine ungepaarte Spindichte am Germaniumatom und keine entsprechende Kopplung.^[226] Das ESR-Spektrum des Iodo-substituierten Hexamethylstannatrans **15** zeigt ^{117/119}Sn-Satelliten, welche ebenfalls zu dem von Null verschiedenen Fermi-Kontakt-Term am Zinnatom passen.

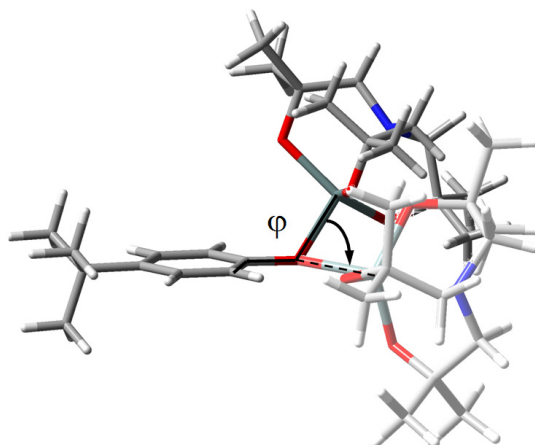


Abbildung 37: Mit B3LYP/DGDZVP optimierte Geometrie von **4** und dem Radikalkation **4^{•+}**.^[144]

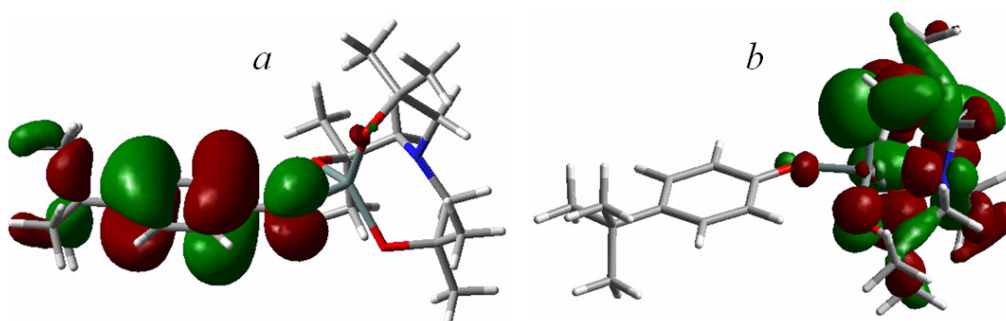


Abbildung 38: Delokalisierung der ungepaarten Elektronendichte (SOMO) im *p*-*tert*-Butylphenolato-Substituenten des Kationradikals **4^{•+}** nach B3LYP/DGDZVP (a) und zweifach besetztes (SOMO-1)-Orbital (b) der 3c-4e N-Sn-O-Bindung.^[144]

Durch die Oxidation des Chlorohexamethylstannatrans **13** findet eine signifikante Änderung der Koordinationsumgebung am Zinnatom statt. Die zuvor trigonal-bipyramidale Umgebung wechselt zu einer pyramidalen Koordinationsgeometrie mit einer rautenförmigen Basis (ein Sauerstoffatom in der axialen Position und Stickstoff- und Chloratom auf den Enden der langen Diagonalen der Raute, Abbildung 39). Die Geometrie ähnelt dem Übergangszustand der Berry-Pseudorotation.

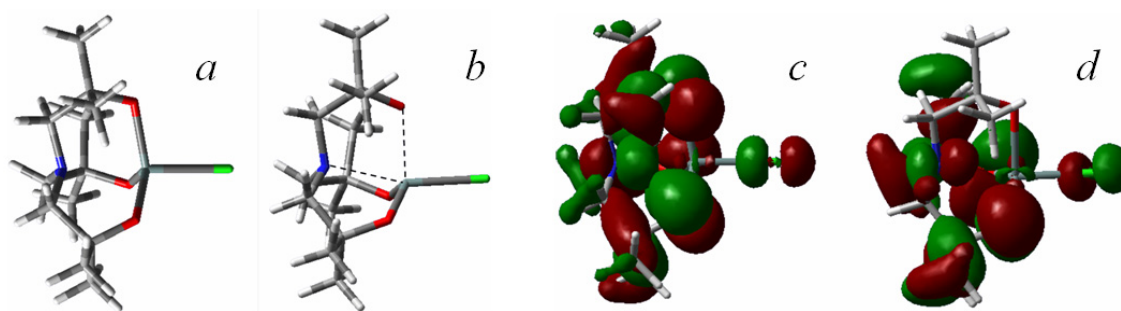


Abbildung 39: Geometrie und Molekül-Grenzorbitale für **13/13⁺** nach B3LYP/DGDZVP Optimierung: (a) **13**, (b) Kationradikal **13⁺**, (c) HOMO von **13** und (d) SOMO von **13⁺**. Der Beitrag der intramolekularen N–Sn–O-(3c-4e⁻)-Bindung ist deutlich zu sehen (moderate Orbitalkoeffizienten).^[144]

Die berechneten Sn–O_{äq}-Bindungslängen betragen im Mittel 1.994 Å, wobei der dritte Sn–O_{äq}-Abstand (Cl–Sn–O_{äq} = 90°) mit 2.244 Å deutlich länger ist. Der N–Sn–Cl-Winkel in **13** (180°) ist im Radikalkation **13⁺** (165°) um 15° kleiner und bewirkt eine größere räumliche Nähe von Stickstoff- und Chloratom (Tabelle 17).

Die Struktur des HOMO's von Verbindung **13** ist komplex (Abbildung 39, c). Die HOMO's der leichteren Gruppe-IV Metallatrane (M = Si, Ge) weisen ein 3c-4e⁻ Bindungssystem auf, welches das am leichtesten zu ionisierende Orbital beinhaltet (n-Elektronen des Stickstoffes).^[156, 216, 226] Im Gegensatz dazu ist der entsprechende Anteil des 3c-4e⁻ Bindungssystems am HOMO von **13** gering (zumindest auf B3LYP/DGDZVP Level). Anscheinend wird durch die Elektronenabgabe das komplette Orbitalsystem stark gestört und die Möglichkeit, durch Delokalisierung das Kationradikal zu stabilisieren, verhindert. Das Spin-tragende Orbital in **13⁺** ist hauptsächlich am Zinnatom lokalisiert (Tabelle 17). Es ist weder sterisch abgeschirmt, noch Teil eines konjugierten Systems wie in 1-Aryl-germatranen.^[216, 226] Daher ist **13⁺** den R₄Sn- oder R₅Sn-Radikalen (R = Me, Ph) ähnlicher als Radikalkationen von Sila- oder Germatranen mit Stickstoff-zentrierten Spin-tragenden Orbitalen^[156, 216, 226] und deutlich schwieriger in Lösung zu beobachten.^[227] Der Einfluss der umgebenden O_{äq}-Sauerstoffatome im HOMO deutet eine nach Elektronenabgabe stark verzerrte Umgebung am Zinnatom an, welche die Beobachtung des Kationradikals unter konventionellen Bedingungen erschwert. Der Wert des Ionisierungspotenzials von **13** ist hoch (Tabelle 16) und unter Verwendung der E_p-IP-Korrelation würde das Peakstrompotenzial E_p zwischen 2.4–2.6 V liegen. Demnach kann die Oxidation des Chlorohexamethylstannatrans **13** unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht

beobachtet werden. Bindungspolarisierung in Lösung kann das für die Gasphase abgeschätzte Oxidationspotenzial senken und die bei $\sim 2.2\text{--}2.3$ V für **13** und **15** in CH_2Cl_2 beobachtete breite Schulter wird unter Vorbehalt der Oxidation zugeordnet. Die hohen Oxidationspotenziale der 1-Halogeno-hexamethylstannatrane **13** und **15** verhindern den Einsatz von Spinfängern, welche in der Regel bei deutlich niedrigeren Potenzialen oxidiert werden.^[228]

3.1.7 Zusammenfassung des Kapitels 3.1

Für die Hexamethylstannatrane **1–15**, **17** und **21–23** wurde eine monomere Struktur in Lösung und im Festkörper nachgewiesen. Im kristallinen Festkörper zeigen diese Propellertyp-Moleküle helikale Chiralität, welche in Lösung durch schnelle Konformationsänderungen nicht zu beobachten ist. Die *t*-Butoxido- und Diisopropylamido-substituierten Stannatrane $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnOt-Bu}$ (**1**) und $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnNi-Pr}_2$ (**21**) besitzen ein großes Potenzial zur Synthese von einer Vielzahl neuer, anorganischer Hexamethylstannatrane des Typs $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnX}$ ($\text{X} = \text{OR}, \text{SR}, \text{OSiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{OSn}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2)_3\text{N}, \text{OC}(\text{O})\text{R}, \text{SP}(\text{S})\text{Ph}_2, \text{Halogen}, \text{PPh}_2$) durch Säure-Base-Reaktionen. Die Variation des exozyklischen Liganden kann ebenfalls durch nukleophile Substitutionsreaktionen an der Sn–X-Bindung der 1-Halogeno-hexamethylstannatrane ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) erfolgen. Die Atran-Käfigstrukturen der Verbindungen **1** und **21** mit der intramolekularen N→Sn-Wechselwirkung induzieren eine hohe, selektive Reaktivität der axialen Sn–O- bzw. Sn–N-Bindung. Daher könnten die Stannatrane **1** und **21** ideale Kandidaten zur kontrollierten Funktionalisierung von aciden Oberflächen sein.

Elektrochemische Messungen zeigen, dass die anodische Oxidation der Stannatrane **4** und **8** über elektrochemisch reversible Elektronentransfers abläuft und die Halogenoderivate **13** und **15** vergleichsweise hohe Ionisierungspotenziale besitzen. Die entstehenden Kationradikale wurden mittels Cyclovoltammetrie und Echtzeit ESR-Spektroelektrochemie nachgewiesen. Das Oxidationspotenzial des Aryloxy- und des Arylsulfido-Substituenten ist niedriger als das der Stannatranyleinheit. Infolgedessen werden Arylchalkogenido-zentrierte Kationradikale gebildet. Die experimentellen Befunde werden durch DFT-Rechnungen gestützt.

In einer Redoxreaktion des Stannatrans **1** mit dem Dihydrido-2,8-di-oxa-5-aza-1-silaoctan **18** wurde das 5-Phenyl-2,8-di-oxa-5-aza-1-stannaoctan (**19**) hergestellt. Die

Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt die erste polymere Struktur eines 2,8-Di-oxa-5-aza-1-stannaoctans über O→Sn-Wechselwirkungen.

Des Weiteren wurden die ersten Einkristallröntgenstrukturen von Lithiumstannanolat-Derivaten bestimmt. Bei diesen handelt es sich um penta- und hexanukleare Lithium-Zinn-Oxocluster.

3.2 3,3,7,7-Tetramethylstannatranen und oligomere Aminotrialkoholate des Zinns – strukturelle Vielfalt durch Variation der sterischen Abschirmung⁴

Von den wenigen publizierten Stannatranen ohne Metall-Kohlenstoff-Bindung^[161, 162, 170-174] konnte bisher keine Charakterisierung oligomerer Festkörperstrukturen, insbesondere mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, durchgeführt werden. Lediglich für die Struktur von 1-Acyloxy- bzw. 1-Acylamidostannatranen in Lösung wurden erste Hinweise auf dimere oder oligomere Aggregate mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie gefunden.^[161, 172] Selbst für die Organostannatranen ist die mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte trimere Struktur des Hexaquaokomplexes des Methylstannatrans $[\{N(CH_2CH_2O)_3SnMe\}_3 \cdot 6H_2O]$ ^[47] einzigartig (Abbildung 40, VII). Die Oligomerisierung erfolgt über intermolekulare Sn–O→Sn-Brücken, deren Ausbildung bereits durch den sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe im monomeren 1-*tert*-Butylstannatran (Abbildung 40, VIII) unterbunden wird.^[48]

Kürzlich haben *Mun et al.* gezeigt, dass durch sukzessive Reduzierung der Zahl der Methylgruppen im 1-*iso*-Propoxyhexamethyltitanatran (Abbildung 40, XXXVI) dimere Titanatran-Strukturen (Abbildung 40, XXXV) im Festkörper und in Lösung erzeugt werden können.^[154] Analog dazu soll der Einfluss von Substituenten im Ligandenarm des Aminotrialkohols auf die Struktur von Aminotrialkoxiden des Zinns untersucht werden. Des Weiteren werden der Einfluss einer Kettenverlängerung und die Variation des exozyklischen Substituenten überprüft.

⁴ Teile des Kapitels wurden publiziert:
[167] T. Zöllner, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1872.

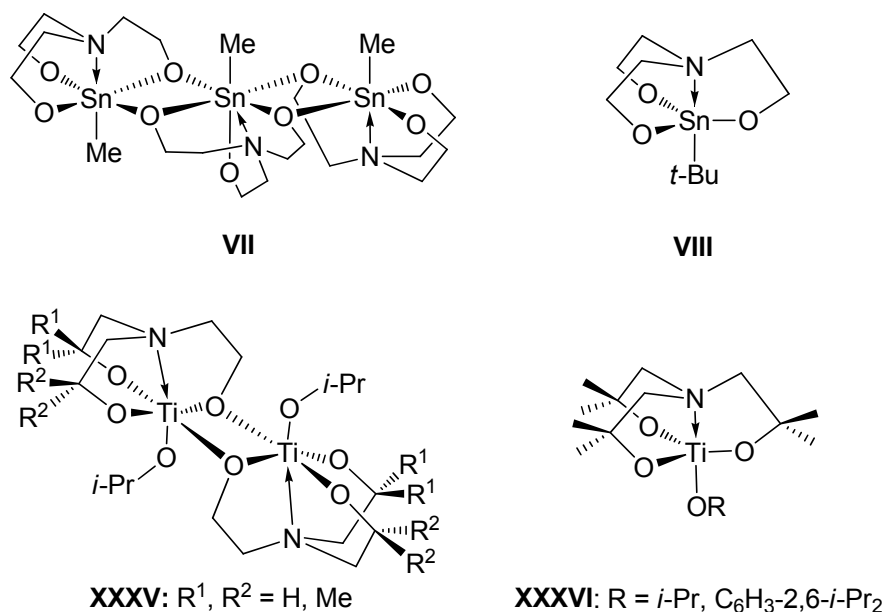
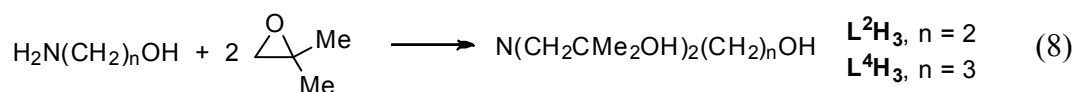


Abbildung 40: Ausgewählte Organostannatrane (VII, VIII) und Titanatrane (XXXV, XXXVI).

3.2.1 Synthese, Struktur und Graph Set Analyse der Aminotrialkohole L²H₃, L³H₄Cl und L⁴H₃

Von den verwendeten Aminoalkoholen werden Triethanolamin, N(CH₂CH₂OH)₃ (**TEAH₃**), und Tris(2-hydroxy-propyl)amin, N(CH₂CHMeOH)₃ (**L³H₃**), industriell hergestellt. Beide Chemikalien wurden von der Firma Sigma Aldrich bezogen und nach destillativer Reinigung eingesetzt. Die Reaktion von 2-Aminoethanol bzw. 3-Aminopropanol mit zwei Äquivalenten 2,2-Dimethyloxiran ergab Bis(2-methyl-2-hydroxypropyl)(2-hydroxyethyl)amin, N(CH₂CMe₂OH)₂(CH₂CH₂OH)^[151] (**L²H₃**), bzw. Bis(2-methyl-2-hydroxypropyl)(2-hydroxypropyl)amin, N(CH₂CMe₂OH)₂(CH₂CH₂CH₂OH)₃ (**L⁴H₃**), in nahezu quantitativen Ausbeuten (Gl. 8).



Beide Verbindungen sind farblose Öle, die unter Lagerung bei Raumtemperatur innerhalb einiger Wochen (**L²H₃**) bzw. Tagen (**L⁴H₃**) als farblose Feststoffe kristallisieren und eine hohe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln aufweisen (Diethylether, THF, Chloroform, Dichlormethan, Toluol). Mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden die Molekülstrukturen von **L²H₃** (Abbildung 41) und **L⁴H₃** (Abbildung 42) bestimmt.

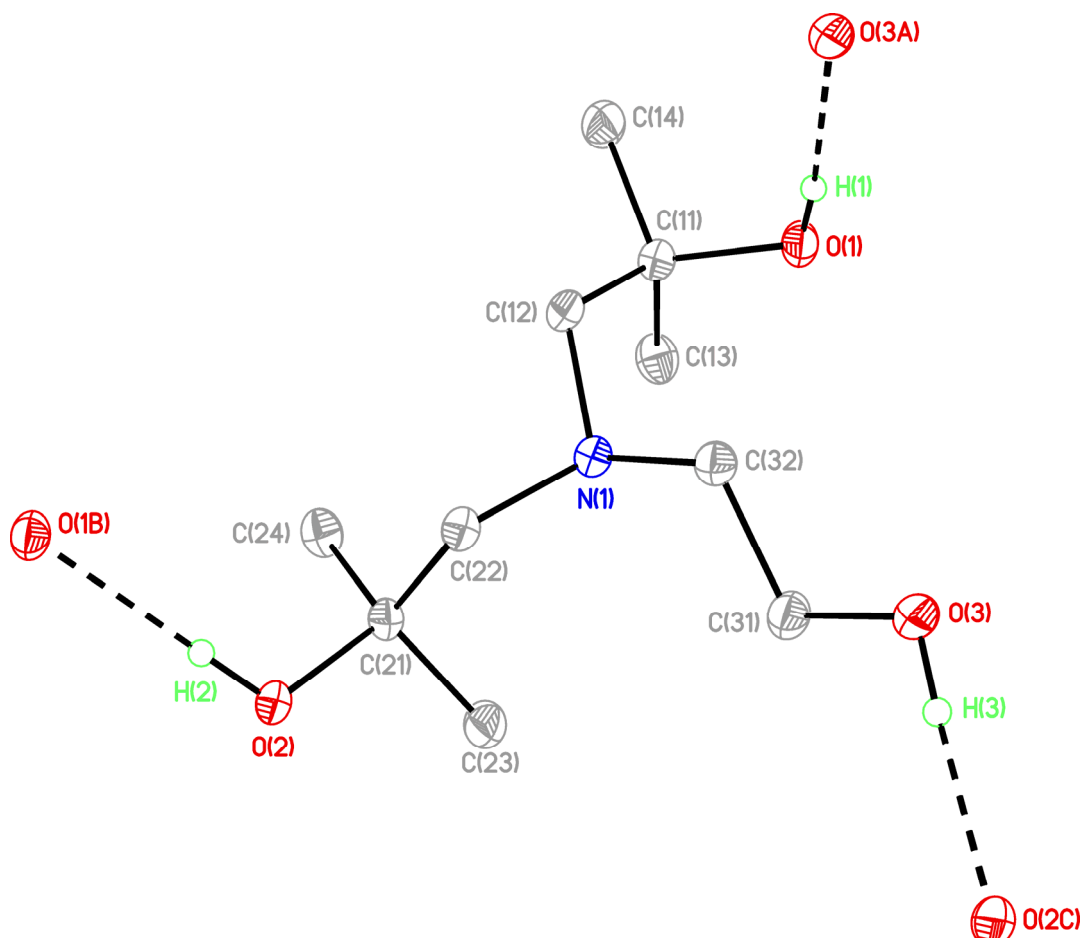


Abbildung 41: Molekülstrukturen und Wasserstoffbrückenbindungen von L^2H_3 . C–H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecodes: A: $-x, -y+1, -z+1$; B: $x, y+1, z$; C: $-x+1, -y+2, -z+1$.

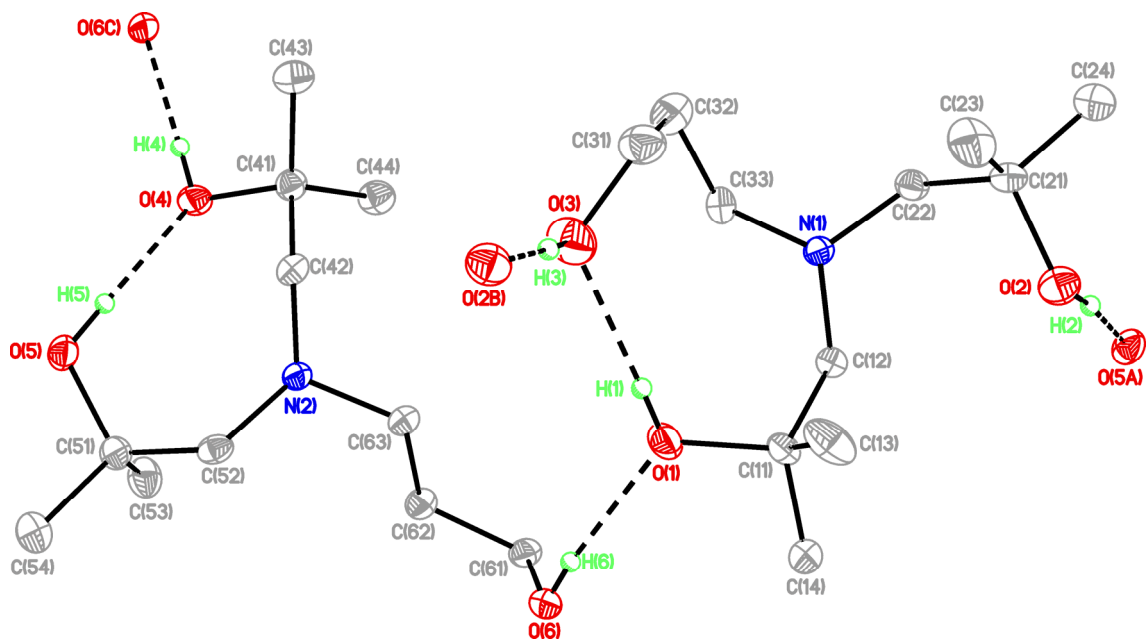


Abbildung 42: Molekülstrukturen und Wasserstoffbrückenbindungen von L^4H_3 . C–H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecodes: A: $x, y+1, z$; B: $-x, y-0.5, -z+0.5$; C: $x, -y+0.5, z-0.5$.

Angaben zu den Bindungsabständen und Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind in den Tabellen 18–19 aufgeführt.

Tabelle 18: Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (Grad °) der Wasserstoffbrückenbindungen in L^2H_3 . Symmetriecodes: A: $-x, -y+1, -z+1$; B: $x, y+1, z$; C: $-x+1, -y+2, -z+1$.

D–H⋯A	$d(D\cdots A)$	$\angle (D-H\cdots A)$	Wasserstoffbrückentyp
O(1)–H(1)⋯O(3A)	2.735(2)	173(2)	a
O(2)–H(2)⋯O(1B)	2.726(2)	179(2)	b
O(3)–H(3)⋯O(2C)	2.699(2)	173(2)	c

Tabelle 19: Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (Grad °) der Wasserstoffbrückenbindungen in L^4H_3 . Symmetriecodes: A: $x, y+1, z$; B: $-x, y-0.5, -z+0.5$; C: $x, -y+0.5, z-0.5$.

D–H⋯A	$d(D\cdots A)$	$\angle (D-H\cdots A)$	Wasserstoffbrückentyp
O(1)–H(1)⋯O(3)	2.855(3)	174(3)	a
O(2)–H(2)⋯O(5A)	2.761(3)	174(2)	b
O(3)–H(3)⋯O(2B)	2.756(3)	173(2)	c
O(4)–H(4)⋯O(6C)	2.787(3)	179(3)	d
O(5)–H(5)⋯O(4)	2.728(3)	170(3)	e
O(6)–H(6)⋯O(1)	2.786(3)	170(3)	f

Das Aminotrialkanol L^2H_3 weist drei intermolekulare O–H⋯O-Wasserstoffbrückenbindungen auf. Die Elementarzelle von L^4H_3 enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle mit leicht unterschiedlichen Wasserstoffbrücken-Mustern. Im Gegensatz zum dimeren Triethanolamin^[229] bildet L^2H_3 eine zweidimensional unendliche Polymerstruktur (Abbildung 43, oben) und L^4H_3 ein polymeres Netzwerk unter Ausbildung von zwei intra- sowie vier intermolekularen O–H⋯O-Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 43, unten).

Die Wasserstoffbrücken-Muster wurden nach der Methode von *Bernstein et al.*^[186] hinsichtlich der unitären Motive und binären Graph Sets (N_2) analysiert, welche in den Tabellen 20–21 zusammengefasst sind. Das Computerprogramm *RPLUTO*^[187, 188] wurde zur Identifizierung der unitären Motive und eines Teils der binären und höheren Graph Sets verwendet.

Tabelle 20: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binäre Graph Sets für L^2H_3 . a: O(1)–H(1)⋯O(3A), b: O(2)–H(2)⋯O(1B), c: O(3)–H(3)⋯O(2C).

Wasserstoff- Brücken-typ	a	b	c
a	$R_2^2(16)$		
b	$R_4^4(20)$	C(8)	
c	$C_2^2(10)$	$R_4^4(20)$	$R_2^2(16)$

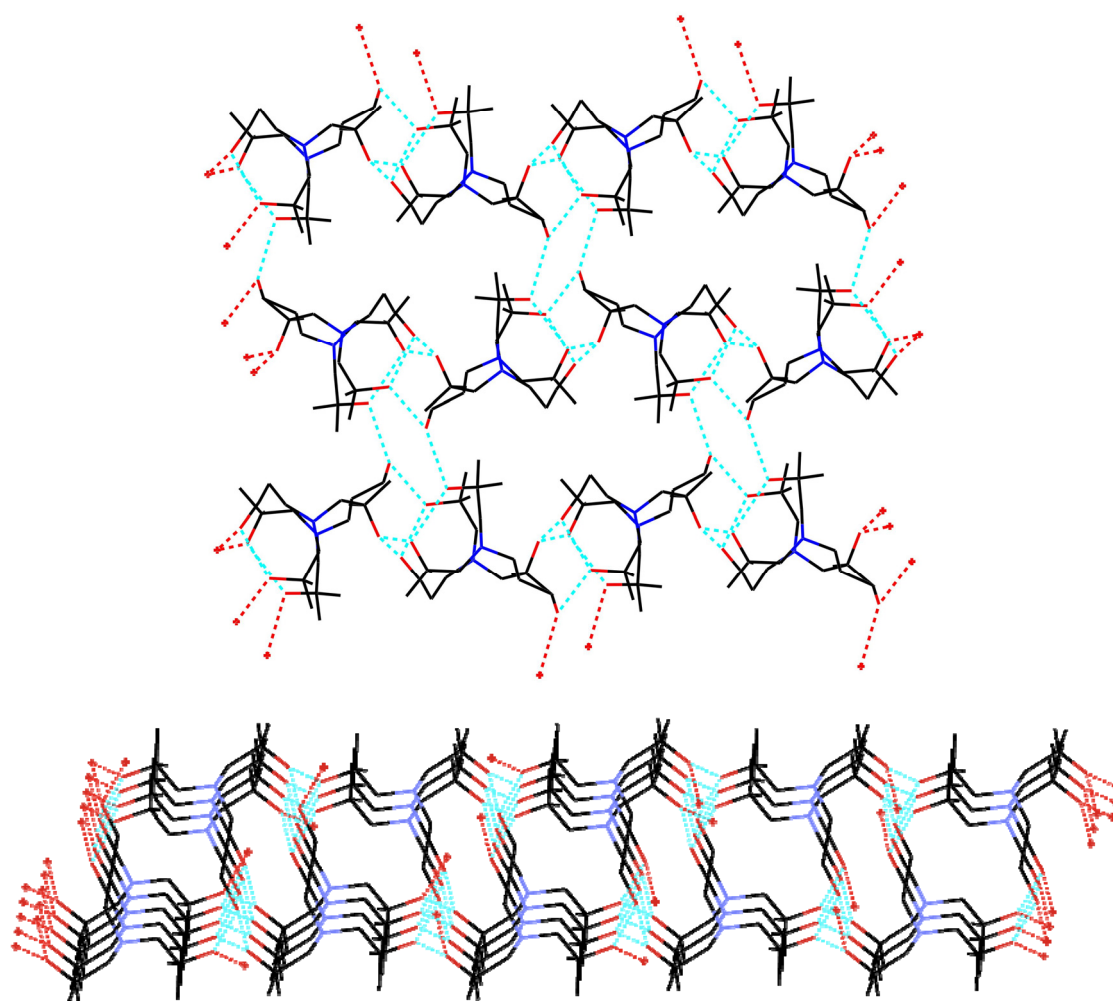


Abbildung 43: Ausschnitte aus den Wasserstoffbrückenstrukturen von L^2H_3 (oben) und L^4H_3 (unten). Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Bei den unitären Motiven des Aminotrialkohols L^2H_3 sind die Wasserstoffbrücken in Ketten- (C) und Ringmuster (D) involviert. Die Deskriptoren dieser Motive werden im unitären Graph Set $N_1 = R_2^2(16)C(8)R_2^2(16)$ aufgelistet. Auf sekundärem Level (Basis Graph Set) sind ein Ketten- und zwei Ringmuster $N_2(a,b) = R_4^4(20)$, $N_2(a,c) = C_2^2(10)$ und $N_2(b,c) = R_4^4(20)$ zu beobachten (Tabelle 20, Abbildung 44).

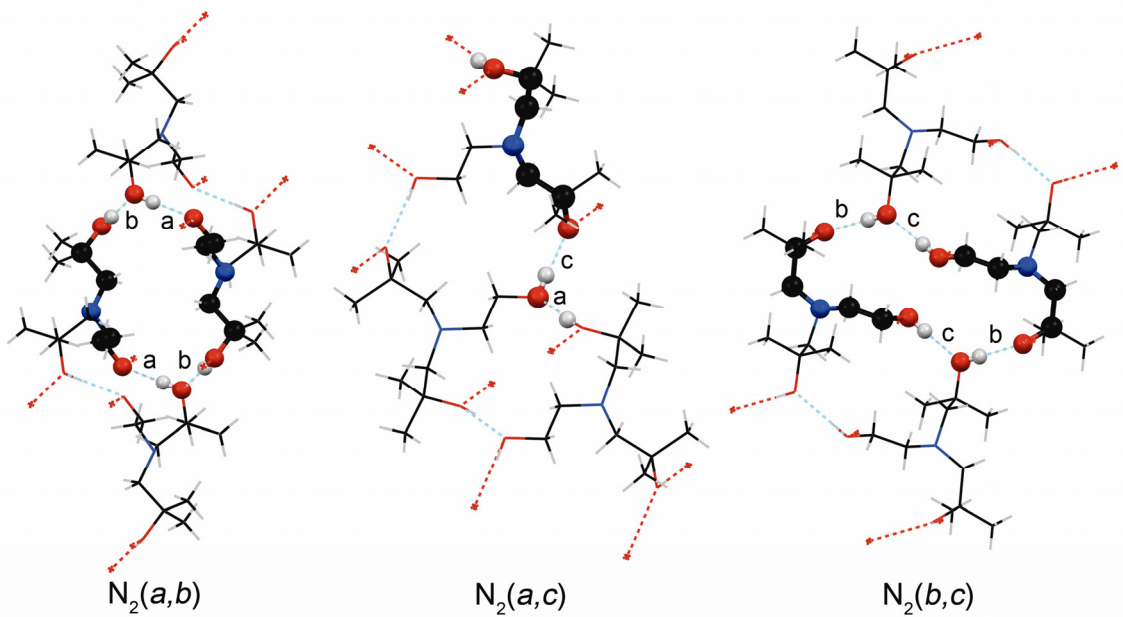


Abbildung 44: Binäre Basis Graph Sets von L^2H_3 .

Der trinäre Basis Graph Set $N_2(a,b,c) = C_3^3(6)$ entspricht einer Kettenstruktur mit geringem Grad (Abbildung 45).

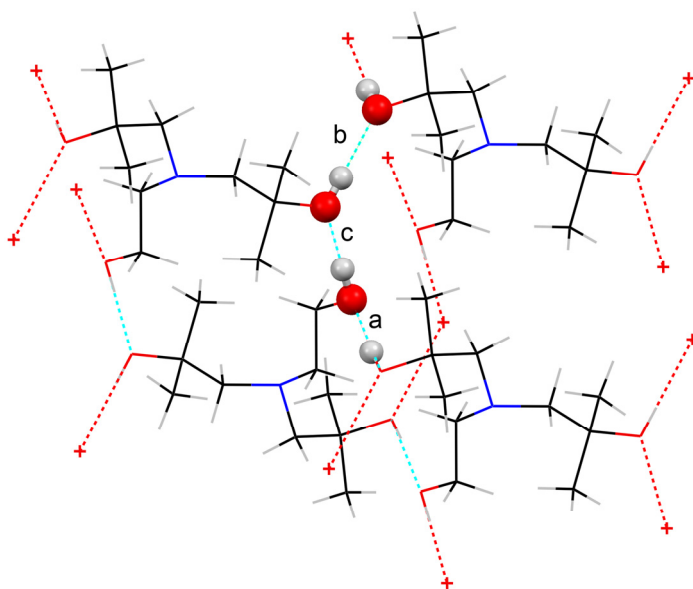


Abbildung 45: Trinärer Graph Set von L^2H_3 .

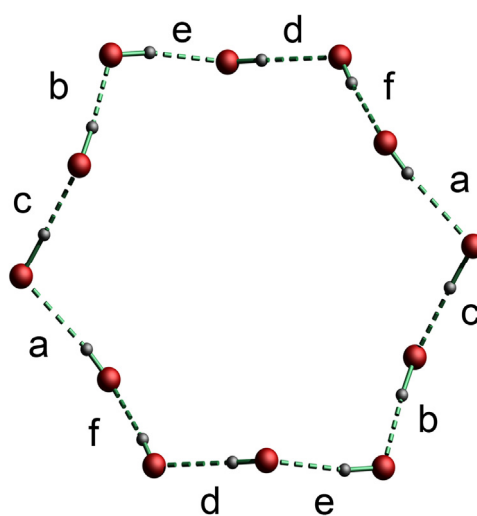
Sowohl auf binärem als auch auf trinärem Level existieren für L^2H_3 diverse weitere Ring- und Kettenstrukturen als komplexe Graph Sets, z. B. $N_2(a,b) = R_6^6(48)$, $N_2(a,c) = C_4^4(26)$ und $N_2(b,c) = R_6^6(48)$.

Tabelle 21: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binäre Graph Sets für L^4H_3 . *a*: O(1)–H(1)⋯O(3), *b*: O(2)–H(2)⋯O(12A), *c*: O(3)–H(3)⋯O(2A), *d*: O(101)–H(101)⋯O(13A), *e*: O(102)–H(102)⋯O(101), *f*: O(103)–H(103)⋯O(1).

Wasserstoffbrücken-Typ	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
<i>a</i>	S(9)					
<i>b</i>	$D_2^2(12)$	D				
<i>c</i>	$C_2^2(10)$	$D_3^3(14)$	C(9)			
<i>d</i>	[a]	$D_2^2(11)$	[a]	C(9)		
<i>e</i>	[a]	$D_2^2(10)$	[a]	$C_2^2(11)$	S(8)	
<i>f</i>	$D_2^2(11)$	$C_2^2(17)$	$D_3^3(20)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(12)$	D

[a] Keine Verbindung auf binärem Level.

Bei den unitären Motiven von L^4H_3 sind die Wasserstoffbrücken der kristallographisch unabhängigen Moleküle in intramolekularen Wasserstoffbrücken-Mustern (S), Ketten- (C) und Endmustern (D) involviert. Der unitäre Graph Set entspricht $N_1 = DDS(8)S(9)C(9)C(9)$. Auf sekundärem Level werden vorrangig Endmuster gebildet, außerdem sind drei Kettenmuster $N_2(a,c) = C_2^2(10)$, $N_2(b,f) = C_2^2(11)$ und $N_2(b,f) = C_2^2(17)$ zu beobachten (Tabelle 21). Es gibt eine Vielzahl von Basis Graph Sets und komplexen Graph Sets höherer Level ($N_3 - N_6$) für L^4H_3 einschließlich vieler Ringstrukturen (R). Die interessanteste Ringstruktur ist der ungewöhnliche Basis Graph Set $N_6(a-f) = R_{12}^{12}(24)$, welcher alle vorhandenen Wasserstoffbrücken zweifach kombiniert ohne Kohlenstoffatome zu involvieren (Abbildung 46).

Abbildung 46: Vereinfachte Darstellung des senären Graph Sets von L^4H_3 .

Die Molekülstruktur des großtechnisch verfügbaren Tris(2-hydroxy-propyl)amins (L^3H_3) ist bisher nicht bekannt. Durch Reaktion mit verdünnter Salzsäure und Kristallisation aus einem Dichlormethan/Wasser Gemisch wurden Einkristalle des Ammoniumsalzes L^3H_4Cl erhalten und die Molekülstruktur mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 47).

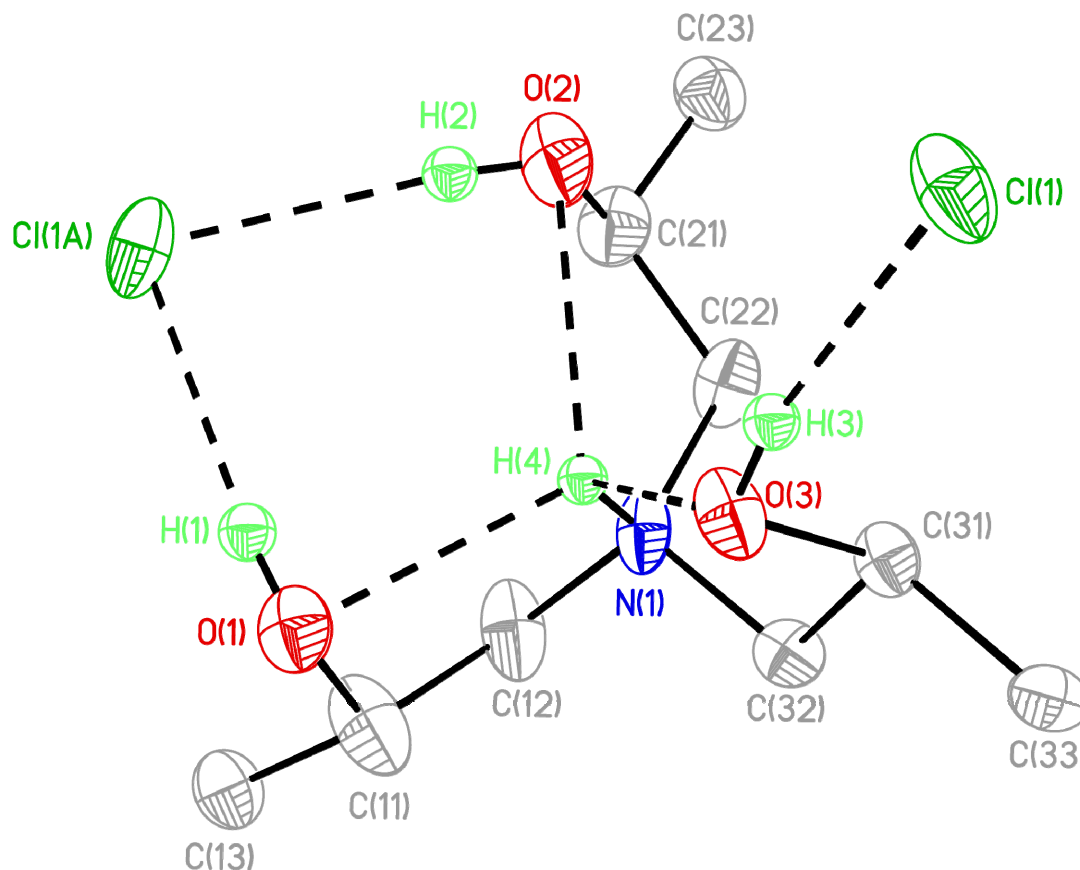
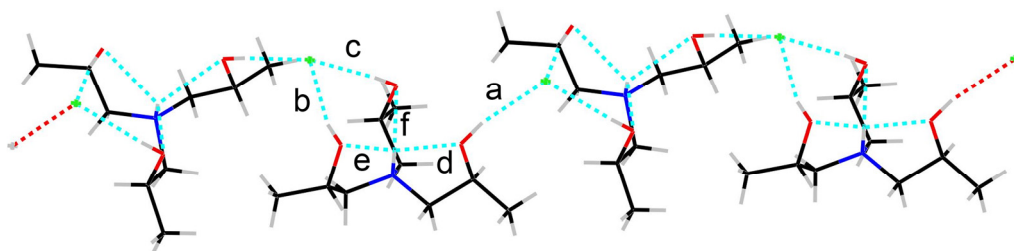


Abbildung 47: Molekülstruktur und Wasserstoffbrücken von L^3H_4Cl . Die C–H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $x, -y+0.5, z-0.5$.

Es werden sechs Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet (Tabelle 22), durch welche eine eindimensional unendliche Polymerstruktur erzeugt wird (Abbildung 48).

Tabelle 22: Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (Grad °) der Wasserstoffbrückenbindungen in L^3H_3 . Symmetriecode A: $x, -y+0.5, z-0.5$.

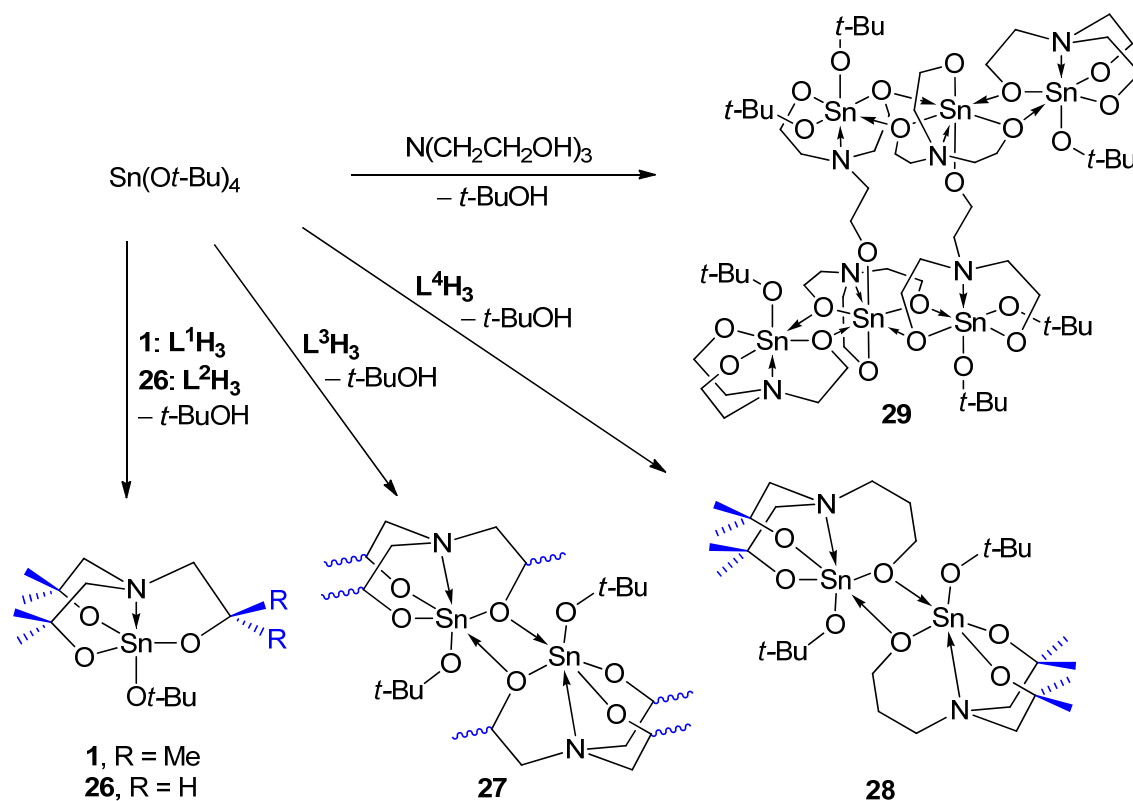
D–H...A	$d(D\cdots A)$	$\angle (D-H\cdots A)$	Wasserstoffbrückentyp
O(3)–H(3)···Cl(1)	3.087(3)	169(3)	a
O(1)–H(1)···Cl(1A)	3.067(3)	163(3)	b
O(2)–H(2)···Cl(1A)	3.086(3)	174(3)	c
N(1)–H(1)···O(1)	2.763(4)	113(2)	d
N(1)–H(1)···O(2)	2.789(5)	113(3)	e
N(1)–H(1)···O(3)	2.790(4)	113(2)	f


 Abbildung 48: Ausschnitt aus der Wasserstoffbrückenstruktur von L^3H_4Cl .

Der unitäre Basis Graph Set entspricht $N_1 = DDDS(5)S(5)S(5)$ und auf binärem Basis-Level werden neben vielen Endmustern zwei Ketten- und eine Ringstruktur $N_2(a,b) = C_2^1(10)$, $N_2(a,c) = C_2^1(10)$ und $N_2(b,c) = R_2^1(10)$ gebildet.

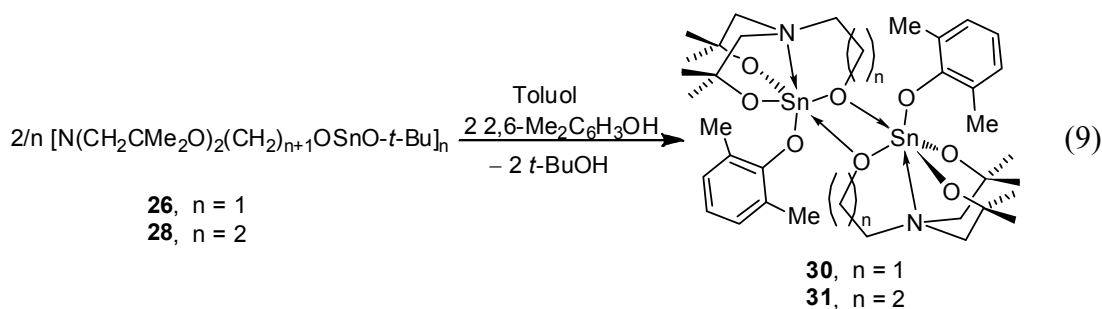
3.2.2 Synthese und Reaktivität von 3,3,7,7-Tetramethylstannatranen und oligomeren Aminotrialkoholaten des Zinns

Durch die Reaktionen von Zinntetra-*tert*-butoxid mit Triethanolamin oder den Aminoalkoholen L^2H_3 , L^3H_3 und L^4H_3 wurden die *t*-Butoxy-substituierten Aminotrialkoxystannane **26–29** in hohen Ausbeuten erhalten (Schema 8).



Schema 8: Synthese von monomeren und oligomeren Stannatrandervativen. $L^1H_3 = N(CH_2CMe_2OH)_3$, $L^2H_3 = N(CH_2CMe_2OH)_2(CH_2CH_2OH)$, $L^3H_3 = N(CH_2CHMeOH)_3$, $L^4H_3 = N(CH_2CMe_2OH)_2(CH_2CH_2CH_2OH)$.

Die Säure-Base-Reaktion der 1-*tert*-Butoxyderivate **26** und **28** mit 2,6-Dimethylphenol ergab die 2,6-Dimethylphenolato-substituierten Zinnverbindungen **30** und **31** (Gl. 9^[230]).



Die Reaktivität des 1-*tert*-Butoxyhexamethylstannatrans **1** und die der Stannatinderivate mit reduzierter Anzahl an Methylsubstituenten im Atrangerüst unterscheiden sich hinsichtlich der Selektivität in Säure-Base- und Substitutionsreaktionen. So konnten bisher weder 1-Halogeno-, noch 1-Arylthiolato-substituierte Stannatinderivate des Typs $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CHRO})_3\text{SnX}]_n$ ($\text{R} = \text{H, Me; X} = \text{Cl, Br, SC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me}$) in analytisch reiner Form isoliert werden. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wie bei den Hexamethylstannatranen (Kapitel 3.1.1) wurden bei Syntheseversuchen der 1-Halogeno-stannatinderivate trotz 1:1 Stöchiometrie (Reaktion von **27** oder **29** mit AcCl , Me_3SiCl oder Me_3SiBr) die Nebenprodukte $\text{N}(\text{CH}_2\text{CHMeOH})(\text{CH}_2\text{CHMeO})_2\text{SnCl}_2$ (**32**) und $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)_3]_2[\text{SnBr}_6]$ (**33**) reproduzierbar isoliert. Durch die geringere Anzahl der Methylsubstituenten sinken der sterische Anspruch und die Abschirmung des Atrangerüsts. Daher scheint die Reaktion an den endozyklischen Sn–O-Bindungen des Atrangerüsts kinetisch weniger gehemmt zu sein und schneller mit durch Hydrolyse gebildeter Säure HX ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) zu reagieren. Das Tris{(2-trimethylsilyloxy)ethyl}ammonium-hexabromidostannat **33** wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse (geringe Qualität, nicht vollständig zu verfeinern) und Elementaranalyse charakterisiert.

Die 1-*tert*-Butoxyderivate **26–29** sind kristalline, farblose Feststoffe mit unterschiedlicher Löslichkeit. Alle Derivate weisen eine hohe Löslichkeit in heißem Toluol auf, die Verbindungen **26** und **28** sind bei Raumtemperatur ebenfalls in gängigen organischen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, CHCl_3 , CH_2Cl_2) löslich. Bei der hexanuklearen Zinnverbindung **29** sinkt die Löslichkeit bei Raumtemperatur beträchtlich, es besteht aber eine mäßige Löslichkeit in Dichlormethan. Überraschenderweise wird eine sehr geringe Löslichkeit des dimeren Stannatrans **27**,

selbst in chlorierten oder polaren Lösungsmitteln (Chloroform, Dichlormethan, Acetonitril) beobachtet. Alle *t*-Butoxy-substituierten Stannatderivate sind feuchtigkeitsempfindlich. Die 1-(2,6-Dimethylphenolato)-derivate **30** und **31** sind im Vergleich stabiler gegenüber Hydrolyse. Sie sind des Weiteren gut in chlorierten Lösungsmitteln, heißem Toluol, Aceton oder Benzol löslich. Das Dichlorostannan **32** weist eine noch größere Hydrolysestabilität auf und kann mit wasserhaltigen Lösungsmitteln behandelt werden. Die Löslichkeit ist selbst in chlorierten und polaren Lösungsmitteln (Chloroform, Dichlormethan, Aceton etc.) gering.

3.2.3 Strukturelle Charakterisierung der Aminotrialkoxystannane 26–31 im Festkörper und in Lösung

Die Molekülstrukturen der Verbindungen 26–30 wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalysen bestimmt und sind in den Abbildungen 49–53 dargestellt. Die Verbindungen 28 und 29 kristallisieren als Toluolsolvate $28 \cdot C_7H_8$ und $29 \cdot C_7H_8$. Ausgewählte Bindungsabstände sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Die Elementarzelle von 26 enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle *a* und *b*, deren intermolekulare Abstände und Winkel sich nur geringfügig unterscheiden.

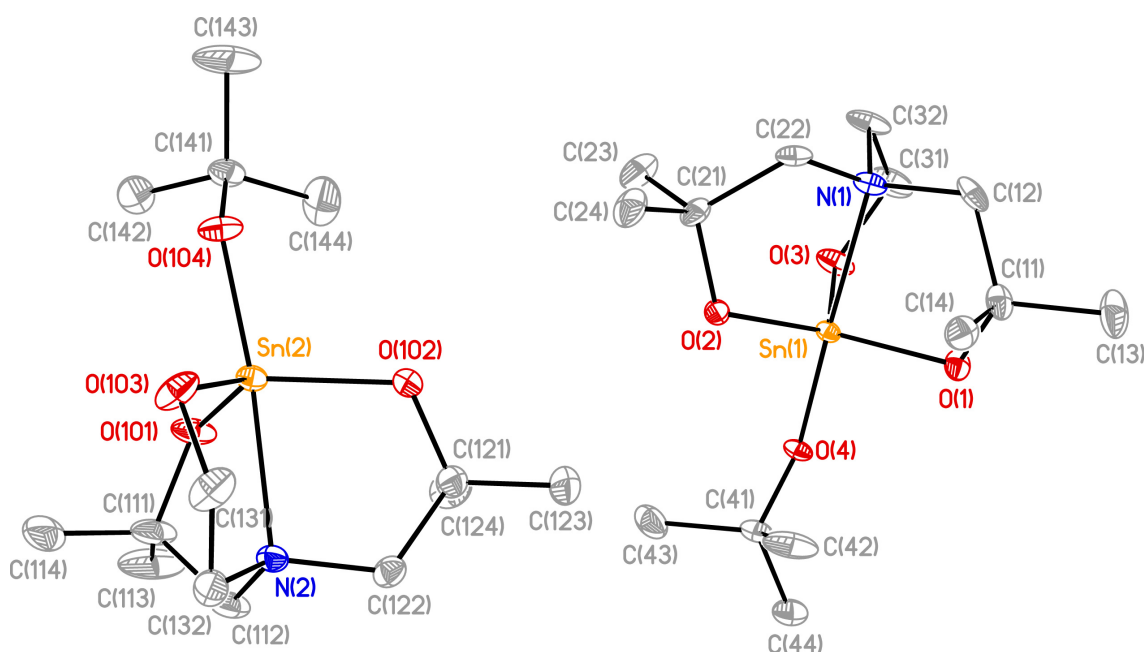


Abbildung 49: Molekülstruktur von L^2SnOr -Bu (26). Die Schwingungsellipsoiden repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) für Molekül *b*: Sn(2)–O(101) 1.990(2), Sn(2)–O(102) 1.986(2), Sn(2)–O(103) 1.988(2), Sn(2)–O(104) 1.959(2), Sn(2)–N(2) 2.297(2); O(101)–Sn(2)–O(102) 117.1(1), O(101)–Sn(2)–O(103) 116.4(1), O(101)–Sn(2)–O(104) 95.8(1), O(101)–Sn(2)–N(2) 80.6(1), O(102)–Sn(2)–O(103) 118.6(1), O(102)–Sn(2)–O(104) 101.2(1), O(102)–Sn(2)–N(2) 80.6(1), O(103)–Sn(2)–O(104) 101.3(1), O(103)–Sn(2)–N(2) 80.4(1), O(104)–Sn(2)–N(2) 176.4(1).^[230]

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für die Verbindungen **26–30**.

	26	27 X = 3A	28 ·C ₇ H ₈ X = 3A	29 ·C ₇ H ₈ X = 5	30 X = 3A
Sn(1)–O(1)	1.965(2)	1.997(2)	1.979(2)	2.149(3)	1.978(2)
Sn(1)–O(2)	1.976(2)	2.014(2)	2.002(2)	1.998(3)	1.993(2)
Sn(1)–O(3)	1.985(2)	2.097(2)	2.046(2)	2.016(3)	2.059(2)
Sn(1)–O(X)		2.218(2)	2.232(2)	2.071(3)	2.204(1)
Sn(1)–O(4)	1.949(2)	1.966(2)	1.971(2)	1.962(3)	2.024(1)
Sn(1)–N(1)	2.275(2)	2.301(2)	2.390(2)	2.306(4)	2.401(2)
O(1)–Sn(1)–O(2)	119.18(7)	105.28(8)	109.51(7)	140.24(11)	119.65(6)
O(1)–Sn(1)–O(3)	112.78(8)	140.31(7)	138.78(7)	95.10(12)	126.67(6)
O(1)–Sn(1)–O(X)		85.46(7)	86.40(7)	69.72(10)	88.25(6)
O(1)–Sn(1)–O(4)	98.79(7)	106.58(8)	101.70(8)	108.37(11)	101.49(6)
O(1)–Sn(1)–N(1)	81.08(8)	77.89(8)	78.20(8)	76.46(11)	77.33(6)
O(2)–Sn(1)–O(3)	120.85(8)	98.89(7)	100.95(7)	108.63(13)	97.33(6)
O(2)–Sn(1)–O(X)		169.09(7)	163.81(7)	88.49(12)	151.19(6)
O(2)–Sn(1)–O(4)	102.86(7)	91.41(8)	91.57(7)	101.42(13)	86.86(6)
O(2)–Sn(1)–N(1)	80.67(8)	77.68(7)	76.61(8)	77.81(14)	75.61(6)
O(3)–Sn(1)–O(X)		70.99(8)	66.79(8)	162.82(12)	67.69(7)
O(3)–Sn(1)–O(4)	94.95(7)	102.83(8)	104.60(8)	94.07(13)	118.73(6)
O(3)–Sn(1)–N(1)	81.37(8)	77.11(8)	82.71(8)	78.13(14)	76.50(6)
O(4)–Sn(1)–O(X)		85.17(7)	81.92(7)	83.66(11)	80.04(6)
N(1)–Sn(1)–O(4)	175.90(8)	170.91(8)	167.23(7)	171.32(12)	158.50(6)
N(1)–Sn(1)–O(X)		103.24(7)	110.75(7)	104.92(12)	121.14(6)
Sn(1)–O(3)–Sn(1A)		109.01(8)	113.21(8)		112.31(7)
Sn(1)–O(3)–Sn(2)				108.88(12)	
Sn(1)–O(4)–C(41)	124.56(15)	130.89(17)	131.65(17)		122.26(13)

Die Molekülstruktur des *t*-Butoxytetramethylstannatrans **26** ähnelt denen der unter Kapitel 3.1.3 diskutierten, verwandten Hexamethylstannatrane N(CH₂CMe₂O)₃SnX (X = Cl, Br, I, *Ot*-Bu, OAr; Ar = *p-t*-BuC₆H₄, *p*-FC₆H₄, *p*-Me₂NC₆H₄, *p*-Ph₂PC₆H₄, 2,6-Me₂C₆H₃).^[165] Die Reduzierung des sterischen Anspruches durch einen unsubstituierten Atran-Arm ermöglicht noch keine Dimerisierung durch intermolekulare O→Sn-Wechselwirkungen (kürzester intermolekularer Sn⋯O-Abstand von 5.670(2) Å (Sn(1)⋯O(103))). Das Sn(1)-Atom ist durch ein Stickstoffatom und vier Sauerstoffatome fünffach koordiniert und weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung auf ($\Delta\Sigma(\vartheta)^{[149]} = 56.2^\circ$). Die N(1)- und O(4)-Atome besetzen die axialen und die O(1)-, O(2)- und O(3)-Atome die äquatorialen Positionen. Die Sn(1)–N(1)/Sn(2)–N(2)-Abstände von 2.275(2)/2.306(2) Å sind mit denen der diskutierten Hexamethylstannatrane vergleichbar (siehe Kapitel 3.1.3). Analog zum 1-*tert*-Butoxyhexamethylstannatran **1** ist der axiale Sn(1)–O(4)/Sn(2)–O(104)-Abstand mit 1.949(2)/1.949(2) kürzer als jene Abstände zwischen Zinnatom und äquatorial gebundenen Sauerstoffatomen (1.965(2)–1.985(2) Å). Zudem ist dieser identisch mit den Sn–O-Abständen im Zinntetra-*tert*-butoxid [1.946(2)/1.949(2)]^[40] (elektrostatische Anziehung vs. Bindungsaufweitung durch N→Sn-Koordination).

Im Gegensatz zu den monomeren Stannatinderivaten bilden die Verbindungen **27**, **28**·C₇H₈ und **30** dimere Aggregate durch intermolekulare O→Sn-Koordination (Abbildungen 50–52).

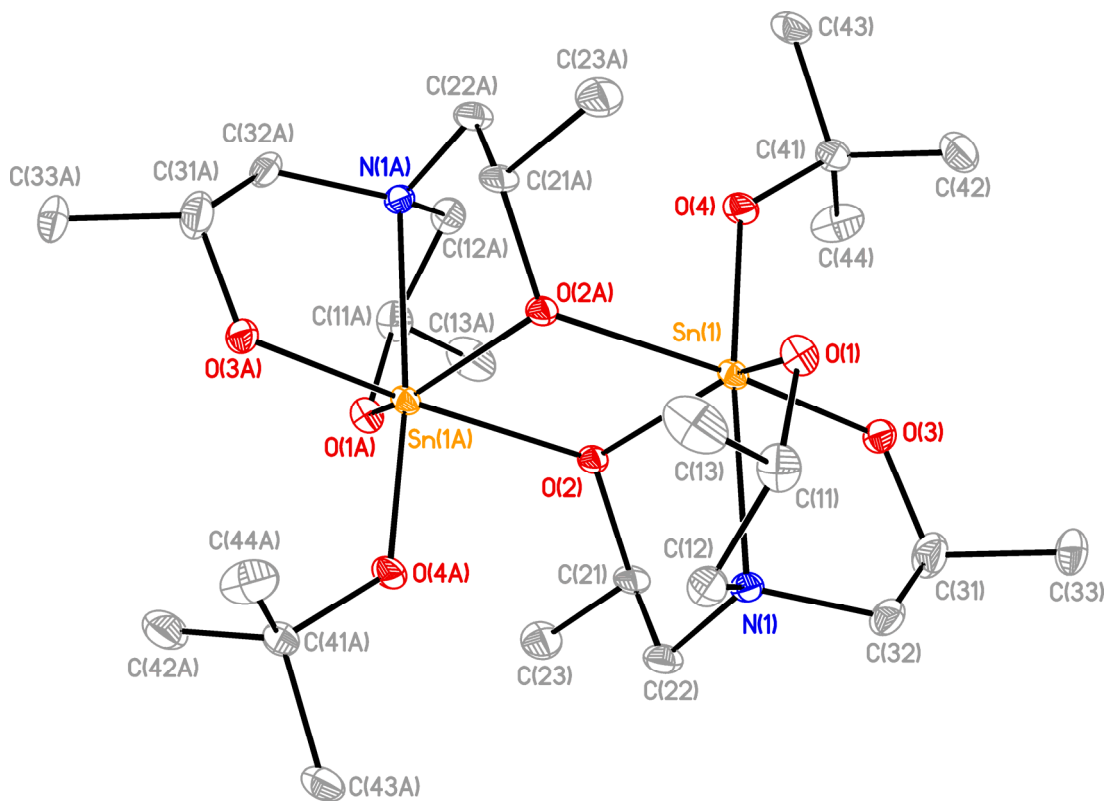


Abbildung 50: Molekülstrukturen von [L³SnOt-Bu]₂ (**27**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x + 1, -y + 1, -z$.

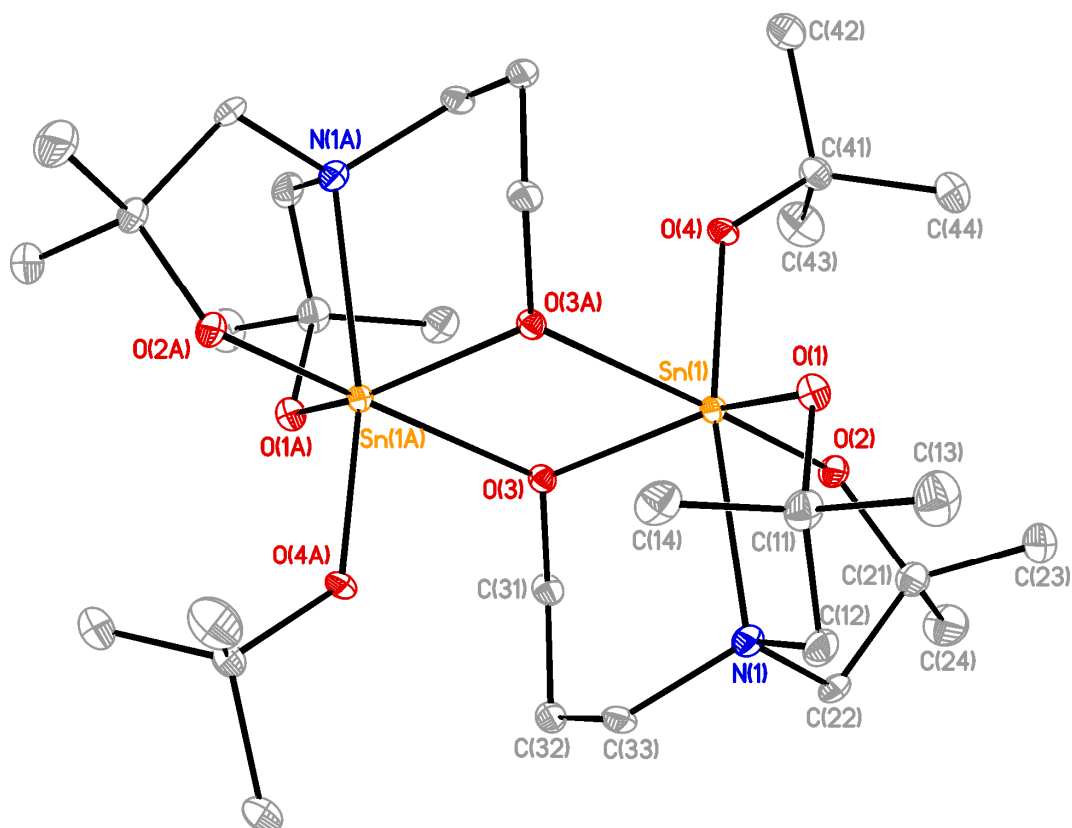


Abbildung 51: Molekülstrukturen von $[L^4SnOt-Bu]_2 \cdot C_7H_8$ (**28**· C_7H_8). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Toluolmolekül. Das Solvatmolekül und die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x + 2, -y, -z$.^[230]

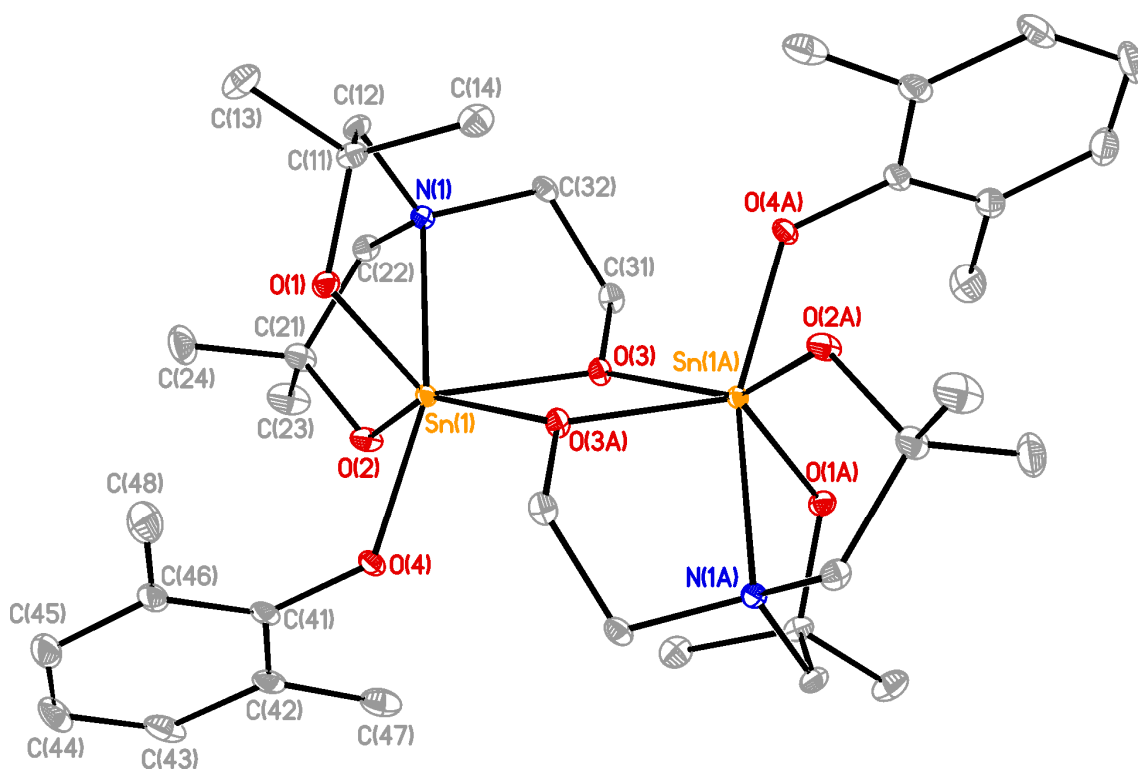


Abbildung 52: Molekülstruktur von $[L^2SnOC_6H_3-2,6-Me_2]_2$ (**30**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x, -y, -z + 2$.^[230]

Durch die Dimerisierung werden viergliedrige, planare Sn₂O₂-Ringe mit intrazyklischen Sn(1)–O(3)/Sn(1)–O(3A)-Abständen von 2.097(2)/2.218(2) Å (**27**), 2.046(2)/2.232(2) Å (**28**·C₇H₈) und 2.059(2)/2.204(1) Å (**30**) erzeugt. Diese μ₂-O–Sn-Abstände sind vergleichbar mit denen von dimeren Zinn(II)aminoalkoxiden und oligomeren Zinn(IV)alkoxiden (Tabelle 24). Bei den Verbindungen **27**, **28**·C₇H₈ und **30** handelt es sich um die ersten kristallographisch charakterisierten dimeren Stannatrandersivate.

Tabelle 24: μ₂-O–Sn-Bindungsabstände ausgewählter Zinnalkoxide.

Verbindung	μ ₂ -O–Sn / Å
27	2.097(2)/2.218(2)
28 ·C ₇ H ₈	2.046(2)/2.232(2)
30	2.059(2)/2.204(1)
[MeN(CH ₂ CMe ₂ O) ₂ Sn] ₂ ^[51]	2.140(2)/2.259(2)/2.134(2)/2.244(2)
[MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Sn] ₂ ^[50]	2.176(9)/2.200(9)
[Sn(O <i>i</i> -Pr) ₄ (HO <i>i</i> -Pr)] ₂ ^[40]	2.080(4)/2.091(4)
Sn ₃ O(O <i>i</i> -Bu) ₁₀ (HO <i>i</i> -Bu) ₂ ^[231]	2.096(3)/2.129(4)
Sn ₁₂ O ₈ (OH) ₄ (OEt) ₂₈ (HOEt) ₄ ^[232]	1.93(1)/2.13(1)

Durch die intramolekularen N→Sn- und die intermolekularen μ₂-O→Sn-Wechselwirkungen besitzen die Zinnatome eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie. Die starke Verzerrung der idealen Geometrie wird durch die Abweichung der *trans*-Winkel O(1)–Sn(1)–O(3) [112.78(8)/138.78(7)/126.67(6)°], O(2)–Sn(1)–O(3A) [169.09(7)/163.81(7)/151.19(6)°] und N(1)–Sn(1)–O(4) [170.91(8)/167.23(7)/158.50(6)°] (**27**/**28**·C₇H₈/**30**) von 180° deutlich. Die Zinnatome werden aus der Ebene *E*(O_{Atran}), welche durch die Atran-Sauerstoffatome O(1)–O(3) aufgespannt wird, ausgelenkt. Die Auslenkung erfolgt um 0.4396(2) Å (**27**), 0.3663(2) Å (**28**·C₇H₈) und 0.4663(1) Å (**30**) in Richtung des exozyklischen Liganden.

Die N–Sn-Abstände betragen 2.301(2) Å (**27**), 2.390(2) Å (**28**·C₇H₈) und 2.401(2) Å (**30**). Insbesondere letzterer gehört zu den längsten N–Sn-Abständen von Stannatranen. Die schwächere intramolekulare Wechselwirkung kann durch die intermolekulare μ₂-O→Sn-Koordination und der resultierenden geringeren Lewis-Acidität des Zinnatoms erklärt werden. Die N–Sn-Abstände der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Hexamethylstannatranen N(CH₂CMe₂O)₃SnX (X = OR, SR, Halogen) [2.232(2)–2.295(3) Å]^[165], sowie die der Monoorganostannatranen des Typs [N(CH₂CH₂O)₃SnR]_n [R = Me, n = 3, *d*(N–Sn) = 2.28(1) Å^[47]; R = *t*-Bu, n = 1, *d*(N–Sn) = 2.324 Å^[48]; R = C₆H₄-*o*-OMe, n = 1, *d*(N–Sn) = 2.323(7) Å^[132]] sind wesentlich kürzer. Der einzige längere N–Sn-Bindungsabstand wurde mit 2.422(4) Å für die bimetallische Verbindung N(CH₂CH₂O)₃SnOs(η²-S₂CNMe₂)(CO)(PPh₃)₂^[170] gefunden.

Die fünfgliedrigen Atranringe nehmen in **26**, **28**·C₇H₈ und **30** einheitlich ausgerichtete Briefumschlagkonformationen ein und erzeugen Δ- oder Λ-Stereoisomerie.^[165] Der sechsgliedrige Atranring in **28**·C₇H₈ weist eine Twist-Boot-Konformation auf. Durch Dimerisierung ist die Bildung von zwei Paaren von Enantiomeren möglich (Δ,Δ; Λ,Λ / Δ,Λ; Λ,Δ). In den Elementarzellen der vermessenen Einkristalle werden die Stereoisomere Δ,Λ-**28**·C₇H₈ und Δ,Λ-**30** beobachtet. Für das Trimethylstannatran **27** zeigt sich eine andere Situation, denn es liegen keine einheitlich orientierten Briefumschlagkonformationen vor. Zum einen kann sich der geringere Grad an Methylsubstituenten auf die Konformationen der Ringstrukturen im Kristallgitter auswirken, zum anderen sind nun auch die verbrückenden Atran-Arme mit einer Methylgruppe substituiert und können die Konformation im Dimer durch sterische Wechselwirkungen mit den benachbarten *t*-Butoxygruppen beeinflussen. Ein weiterer Unterschied zu den dimeren Molekülstrukturen von **28**·C₇H₈ und **30** sind Wechselwirkungen zwischen Atran-Methylengruppen und Sauerstoffatomen benachbarter Dimere [C(32)H···O(1B) 2.555 Å]. Aufgrund der drei Chiralitätszentren des racemisch eingesetzten Tri(propan-2-ol)amins (statistisch: *R,R,R,S,S,S*:*R,R,S,S,S,R* = 1:1:3:3) sind theoretisch alle entsprechenden Dimer-Kombinationen möglich. Die vermessenen Einkristalle enthalten das statistisch wahrscheinlichste *S,S,R/R,R,S*-Stereoisomer (statistische Wahrscheinlichkeit: 28.125%).

Bei der Reaktion von Zinntetra-*tert*-butoxid mit Triethanolamin in Toluol kristallisiert die ungewöhnliche hexanukleare Zinnverbindung **29** reproduzierbar und in hoher Ausbeute als Toluolsolvat **29**·C₇H₈ aus. Die Molekülstruktur von **29**·C₇H₈ ist in Abbildung 53 aufgeführt.

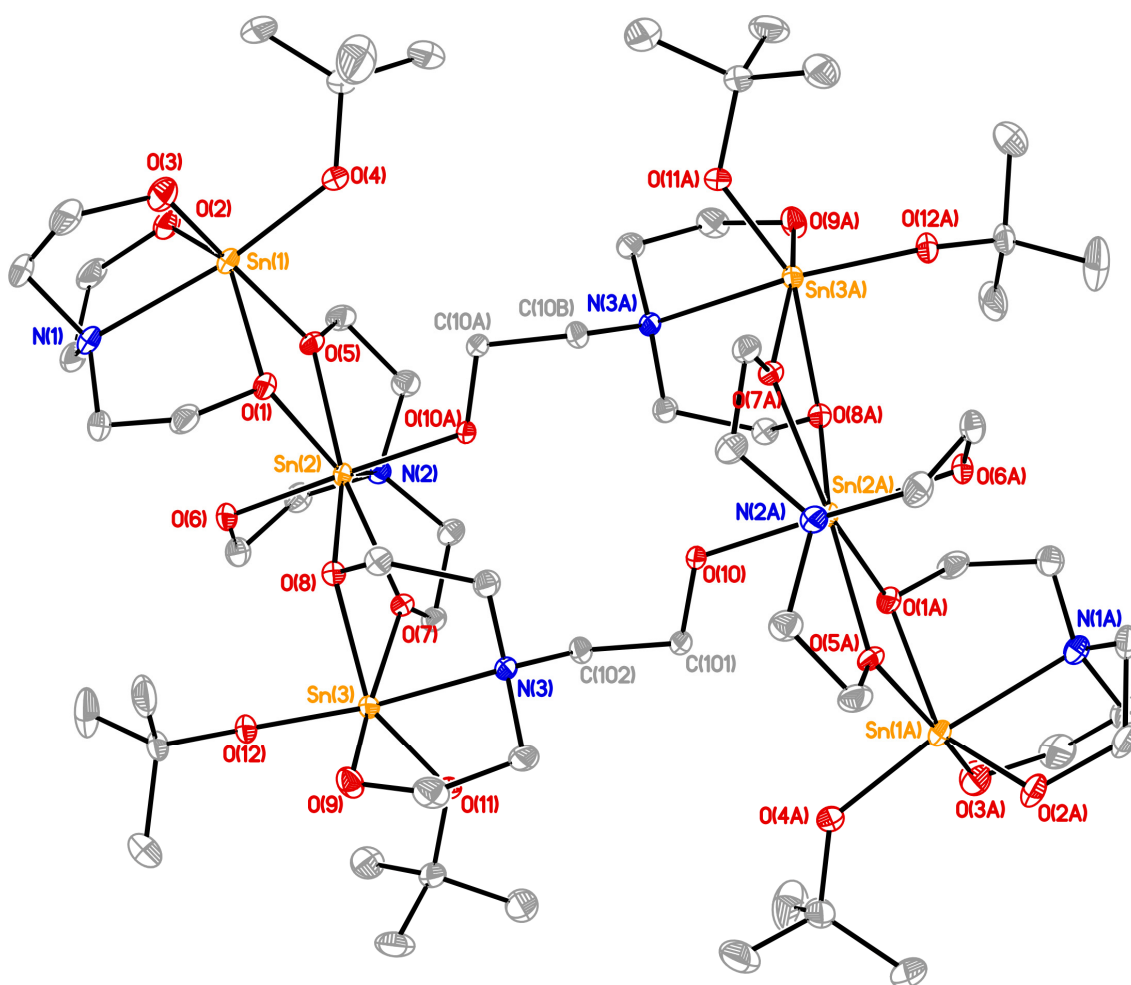


Abbildung 53: Molekülstruktur von $[\{N(CH_2CH_2O)_3SnOt-Bu\}_2\{(t-BuO)_2Sn(OCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2OSn(OCH_2CH_2)_3N\}_2] \cdot C_7H_8$ (**29**· C_7H_8). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit von **29**· C_7H_8 enthält ein halbes Toluolmolekül. Das Solvatmolekül und die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

Das 1-*tert*-Butoxy-stannatran gehört zu den wenigen anorganischen Stannatranen, deren Synthese bereits von *Mehrotra et al.* publiziert wurde.^[123] Leider wurde weder die Struktur der Verbindung im Festkörper oder in Lösung untersucht noch sind hinreichende analytische Daten veröffentlicht worden. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse des Toluolsolvates **29**· C_7H_8 zeigt, dass es sich um eine hexanukleare Zinnverbindung handelt, bei der die Anzahl der *tert*-Butoxyliganden je Zinnatom von Null bis zwei variiert.

Die Struktur kann als Komplex aus zwei terminalen *t*-Butoxystannatranen $N(CH_2CH_2O)_3SnOt-Bu$ und zwei zentralen, verbrückten dinuklearen Einheiten $(t-BuO)_2Sn(OCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2OSn(OCH_2CH_2)_3N$ interpretiert werden. Die hexanukleare Zinnverbindung $[\{N(CH_2CH_2O)_3SnOt-Bu\}_2\{(t-BuO)_2Sn(OCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2OSn(OCH_2CH_2)_3N\}_2] \cdot C_7H_8$ (**29**· C_7H_8) wird durch acht

μ_2 -O→Sn-Brücken der heterozyklischen Sauerstoffatome gebildet. Die zwei zentralen Zinnatome Sn(2)/Sn(2A) zeigen eine verzerrt pentagonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie mit den O(6)- und O(10)-Sauerstoffatomen in den axialen Positionen. Die O(1)-, O(5)-, O(7)-, O(8)- und N(1)-Atome in den äquatorialen Positionen und das zentrale Zinnatom Sn(2) liegen annähernd ideal in einer Ebene ($\Delta(E(O/N_{\text{äq}})\text{-Sn}) = 0.0731(3) \text{ \AA}$). Die vier verbleibenden Zinnatome Sn(1), Sn(1A), Sn(3) und Sn(3A) sind hexakoordiniert und weisen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Ähnlich zum dimeren 1-*tert*-Butoxy-trimethylstannatran **27** sind die fünfgliedrigen Ringe der insgesamt vier Atraneinheiten nicht einheitlich orientiert. Die einheitliche Orientierung der Briefumschlagkonformationen wird nur bei den Molekülstrukturen der Hexamethyl-substituierten Derivate beobachtet. Die N–Sn-Abstände liegen zwischen 2.306(4)–2.320(3) Å und die μ_2 -O–Sn-Abstände sind im Vergleich zu denen von nicht verbrückenden Sauerstoffatomen um ca. 0.1–0.25 Å größer.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **26** in Benzol- d_6 zeigt eine scharfe Resonanz bei δ –326 (**26**). Bereits bei geringen Spuren von Feuchtigkeit oder bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit wird ein weiteres Signal bei –621 [$^2J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{117}\text{Sn}) = 217 \text{ Hz}$] beobachtet, welches dem trinuklearen Hydrolyseprodukt $[(\text{L}^2\text{Sn}\text{-}\mu_3\text{-OSnL}^2)(\text{L}^2\text{Sn}\text{-}\mu_3\text{-O-}t\text{-Bu})]$ (**38**) zugeordnet wird (siehe Kapitel 3.3.1). Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Verbindung **30** in CD_2Cl_2 zeigt analog eine einzelne Resonanz bei ähnlicher chemischer Verschiebung (δ –335) ohne $^2J(^{119}\text{Sn}\text{-O-}^{117}\text{Sn})$ Satelliten. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen bei δ –326/–335 sind vergleichbar mit Lösungs-NMR-Daten des monomeren *t*-Butoxyhexamethylstannatrans **1** und belegen die monomere Struktur der beiden Verbindungen. Die Abwesenheit von $^2J(^{119}\text{Sn}\text{-O-}^{117}\text{Sn})$ -Satelliten in den jeweiligen Spektren ist damit konsistent. Die ^{119}Sn -NMR-Spektren der Zinnverbindungen **28**· C_7H_8 und **31** in CD_2Cl_2 zeigen Resonanzen bei δ –400 (δ –395, $T = 223 \text{ K}$) (**28**) bzw. bei δ –417 (**22**). Im Falle von **31** wird ein weiteres Signal geringer Intensität (8%) bei δ –431 ($[\text{L}^4\text{SnOH}]_2$, siehe Kapitel 3.3.1) beobachtet. Die signifikante Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den ^{119}Sn -Resonanzen von **1**, **26** und **30** deutet auf eine größere Koordinationszahl am Zinnatom durch Dimerisierung über intermolekulare $(\text{CH}_2)\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ -Wechselwirkungen hin. Ein weiterer Beleg für diese Wechselwirkungen erfolgt anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, in denen eine starke Tieffeldverschiebung der CH_2O - und CH_2O -Resonanzen für Verbindung **28** ($\delta^1\text{H}$ 4.28,

$\delta^{13}\text{C}$ 68.5) und **31** ($\delta^1\text{H}$ 4.31, $\delta^{13}\text{C}$ 68.8) im Vergleich zu **26** ($\delta^1\text{H}$ 3.85, $\delta^{13}\text{C}$ 58.4) und **30** ($\delta^1\text{H}$ 3.89, $\delta^{13}\text{C}$ 58.7) beobachtet wird. Die exakte Zuordnung der Signale wurde durch ^1H - ^{13}C -gHSQC-NMR-Experimente unterstützt. Aufgrund der leicht verbreiterten Signale und der Abwesenheit von $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn})$ -Satelliten in den ^{119}Sn -NMR-Spektren kann ein auf der ^{119}Sn -NMR-Zeitskala schnelles Monomer-Dimer-Gleichgewicht nicht ausgeschlossen werden. Eine Tieftemperatur ^{119}Sn -NMR-Messung mit **28** (δ -395, CD_2Cl_2 , $T = -70$ °C) ergab weder eine signifikante Änderung der chemischen Verschiebung noch eine Aufspaltung in Monomer- und Dimer-Signale im NMR-Spektrum. Das ^{119}Sn -CP-MAS-NMR-Spektrum von Einkristallen der Verbindung **28**· C_7H_8 zeigt drei Signale bei δ_{iso} -541.5, -542.3, -543.4 mit einem Integralverhältnis von 1:2:1. Der Unterschied von über 140 ppm zwischen chemischer Verschiebung im Festkörper- (dimere Struktur) und im Lösungs- (CD_2Cl_2 oder C_6D_6) NMR-Spektrum belegt, dass nicht ausschließlich dimere Strukturen, sondern ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht mit einer beträchtlichen Population an Monomeren in den untersuchten Lösungen vorliegt. Die verschiedenen Signale ähnlicher chemischer Verschiebung bei **28**· C_7H_8 lassen sich, wie bereits im Kapitel 3.1.3 diskutiert, mit unterschiedlichen Kombinationen der Atranring-Konformationen erklären. Die chemische Verschiebung im ^{119}Sn -Festkörper-NMR-Spektrum ist ähnlich der des verwandten Dimers **27** (δ_{iso} -514).

Aufgrund der geringen Löslichkeit von **27** selbst in Donor-Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Aceton konnten keine aussagekräftigen ^{119}Sn -NMR-Spektren aufgenommen werden (geringes Signal/Rauschen-Verhältnis). Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von wenig gelöstem **27** (Einkristalle) in CD_2Cl_2 zeigt eine einzelne Resonanz bei δ -330, die dem monomeren *t*-Butoxytrimethylstannatran zugeordnet wird. In dem ^{119}Sn -VACP-MAS-NMR-Spektrum der Einkristalle von **27** ist dagegen eine Resonanz bei δ_{iso} -514 zu beobachten. Der Unterschied der chemischen Verschiebung der Signale von pentakoodinierter monomerer Struktur und hexakoodinierter Dimerstruktur beträgt 186 ppm. Die Zuordnung der Signale der ^1H - und ^{13}C -Lösungs-NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe von ^1H - ^1H -gCOSY und ^1H - ^{13}C -gHSQC-NMR-Experimenten. Im ^1H -NMR-Spektrum wird für die Methin-Protonen ein Multiplett und ein nicht aufgelöstes Signal, für die diastereotopen Methylen-Protonen vier aufgelöste AB-Typ Signale [dd, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.3/13.1$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 3.1/6.7$ Hz, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 33.3-51.0$ Hz] und ein nicht aufgelöstes Signal beobachtet. Des Weiteren zeigt das Spektrum drei Dubletts für die Methylgruppen und für die *t*-Butylgruppe ein einzelnes Singulett-Signal. Analog

dazu weist das ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal für das tertiäre Kohlenstoffatom sowie ein Signal für die primären Kohlenstoffatome der *t*-Butylgruppe und jeweils drei Signale für die Methin-, Methylen- und Methylkohlenstoffatome auf.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Lösung von Einkristallen der hexanuklearen Zinnverbindung **29**·C₇H₈ in trockenem CD₂Cl₂ ist sehr komplex und es werden über 20 Resonanzen im Bereich zwischen δ –480 bis –714 beobachtet. Die Vielzahl und die teilweise großen Halbwertsbreiten der Signale verdeutlichen die Dynamik der Aggregation in Lösung. Die chemische Verschiebung der Resonanzen lassen auf hexa- und heptakoordinierte Zinnatome schließen, die durch (CH₂)O→Sn-Wechselwirkungen erzeugt werden. Diese Wechselwirkungen werden ebenfalls durch $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn})$ -Satelliten belegt, welche bei einem Teil der scharfen Signale bei δ –481, –509, –533, –534, –579, –682 mit typischen Kopplungskonstanten von 153–506 Hz beobachtet werden. Das ^{119}Sn -CP-MAS-NMR-Spektrum von Einkristallen der Verbindung **29** weist in Konsistenz mit der Einkristallröntgenstrukturanalyse und der hexanuklearen Molekülstruktur drei Hauptresonanzen ähnlicher Intensität bei δ_{iso} –510, –528, –572 auf. Zusätzlich zeigt das Spektrum zwei weitere Signale geringer Intensität bei δ_{iso} –697, –702, welche nicht zugeordnet werden.

Die ESI-MS-Spektren zeigen für die Verbindungen **26–29** und **30** jeweils Massencluster von Aggregaten, welche das Stannatrangerüst [LⁿSn]⁺ und/oder das Distannatranoxan LⁿSnOSnLⁿ enthalten. Für die Verbindung **28** werden Molekülmassencluster des Dimers [**28** + H]⁺, sowie von Aggregaten des Dimers [**28** + L⁴H₃–OH]⁺ und [**28** + L⁴H₃ + K]⁺ mit geringer Intensität beobachtet. Das ESI-MS-Spektrum der Verbindung **29** weist einen bei $m/z = 1279.3$ zentrierten Massencluster auf, der dem Fragment [$\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SnOt-Bu}\}_3 + \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Sn}$]⁺ entspricht.

3.2.4 Strukturelle Charakterisierung des 1,1-Dichloro-2,8-dioxa-5-aza-1-stannabicyclooctans (**32**) im Festkörper und in Lösung

Die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur der Verbindung **32** ist in Abbildung 54 aufgeführt. Dabei handelt es sich um die erste Kristallstruktur eines 1,1-Dichloro-2,8-dioxa-5-aza-1-stannabicyclooctans. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

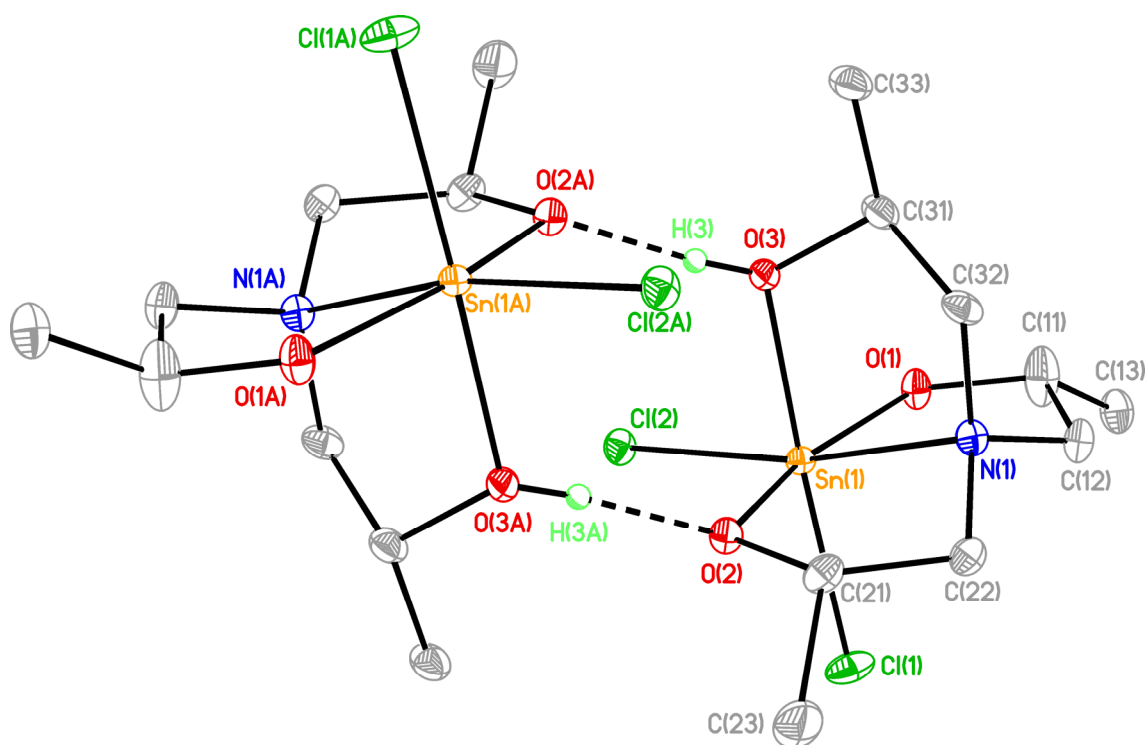


Abbildung 54: Molekülstruktur der Verbindung $[\text{L}^3\text{HSnCl}_2]_2$ (**32**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C–H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x, -y, -z+1$. Ausgewählte Bindungswinkel ($^\circ$) und Bindungslängen (\AA): Sn(1)–O(1) 1.986(2), Sn(1)–O(2) 2.054(2), Sn(1)–O(3) 2.133(2), Sn(1)–N(1) 2.214(2), Sn(1)–Cl(1) 2.412(1), Sn(1)–Cl(2) 2.335(1); O(1)–Sn(1)–O(2) 160.03(8), O(1)–Sn(1)–O(3) 89.41(8), O(1)–Sn(1)–N(1) 81.52(8), O(1)–Sn(1)–Cl(1) 92.62(7), O(1)–Sn(1)–Cl(2) 101.10(6), O(2)–Sn(1)–O(3) 87.15(8), O(2)–Sn(1)–N(1) 78.52(8), O(2)–Sn(1)–Cl(1) 89.18(6), O(2)–Sn(1)–Cl(2) 98.49(6), O(3)–Sn(1)–N(1) 79.22(8), O(3)–Sn(1)–Cl(1) 174.41(6), O(3)–Sn(1)–Cl(2) 88.89(6), N(1)–Sn(1)–Cl(1) 95.92(7), N(1)–Sn(1)–Cl(2) 167.84(7), Cl(1)–Sn(1)–Cl(2) 95.82(3); O(3)⋯O(2A) 2.476(3), O(3)–H(3)⋯O(2A) 173(4).

Die dimere Struktur wird über die intermolekulare Wasserstoffbrücke O(3)–H(3)⋯O(2A) und das entsprechende Symmetrieäquivalent ausgebildet. Durch die Wasserstoffbrücke wird ein achtgliedriger Ring mit dem Motiv $R_2^2(8)$ erzeugt, in dessen Mitte sich ein Inversionszentrum befindet. Das Zinnatom Sn(1) ist hexakoordiniert und weist eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Die Verzerrung wird insbesondere durch die Abweichung der *cis*-Winkel O(1)–Sn(1)–Cl(2), O(2)–Sn(1)–N(1), O(3)–Sn(1)–N(1) um 12–13% vom Ideal 90° und die Abweichung des *trans*-Winkels O(1)–Sn(1)–O(2) um 11% von 180° deutlich. Der N(1)–Sn(1)-Abstand von 2.214(2) \AA verdeutlicht eine starke koordinative Wechselwirkung. Die Sn–Cl-Bindungslängen unterscheiden sich, wobei der Sn(1)–Cl(2)-Abstand *trans* zur N–Sn-Wechselwirkung ca. 0.08 \AA kürzer ist.

Die Auswertung von ^{119}Sn -NMR-Spektren der Reaktionsmischung des Aminoalkohols L^3H_3 mit $\text{Sn}(\text{O}t\text{-Bu})_4$ erweist sich als schwierig, da neben unterschiedlichen Produkten

auch potenzielle Oligomerisierung und Assoziations-Dissoziationsgleichgewichte von Aggregaten zu einer Fülle an Signalen führen können. So zeigt das ^{119}Sn -NMR-Spektrum einer Toluol/Benzol- d_6 Mischung eine Vielzahl an Signalen im Bereich von $\delta(^{119}\text{Sn})$ -550 – (-610) mit vier Hauptsignalen bei $\delta(^{119}\text{Sn})$ -559 , -560 , -590 , -591 . Die sehr geringe Löslichkeit der kristallinen Verbindung **32** selbst in polaren Lösungsmitteln (Aceton, Acetonitril) verhindert die Aufnahme von auswertbaren NMR-Spektren. Das ESI-MS-Spektrum in MeCN zeigt neben dem protonierten Liganden ausschließlich Massencuster sehr geringer Intensität. Der Massencuster bei $m/z = 499.2$ kann der protonierten Spiroverbindung $[(\text{HL}^3)_2\text{Sn} + \text{H}]^+$ oder $[\text{L}^3\text{Sn} + \text{L}^3\text{H}_3]^+$ zugeordnet werden, die Massencuster bei $m/z = 535.1$, 762.3 , 936.1 werden $[\text{HL}^3\text{SnCl} + \text{L}^3\text{H}_3]^+$, $[\mathbf{32} + 2\text{L}^3\text{H}_3 + \text{H}]^+$ und $[\text{L}^3\text{Sn} + \text{L}^3\text{OL}^3]^+$ zugeordnet.

3.2.5 Zusammenfassung des Kapitels 3.2

Es wurde gezeigt, dass der Grad der Aggregation von Stannatrandderivaten durch die Variation der sterischen Hinderung sowie durch die Kettenlänge im Atrangerüst kontrollierbar ist. Auf diese Weise war es möglich die ersten Einkristallröntgenstrukturen von dimeren und hexanuklearen Stannatrandderivaten zu bestimmen. Die Reduzierung der Methylgruppen-Anzahl von sechs im monomeren Stannatran $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnOC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2$ (**3**) auf vier in Verbindung **30** führt für letztere Verbindung zu einer dimeren Festkörperstruktur. Der Effekt der Kettenverlängerung wird beim Übergang von einer monomeren Festkörperstruktur in $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{SnO}t\text{-Bu}$ (**26**) zur dimeren Struktur von $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{SnO}t\text{-Bu}]_2$ (**28**) deutlich. Für die im Festkörper dimeren Verbindungen wird in nicht koordinierenden Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , Toluol, Benzol) ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht beobachtet. Die Verwendung des Aminotriethanolato-Liganden ohne Methylsubstituenten bewirkt die Bildung der außergewöhnlichen hexanuklearen Zinnverbindung $[\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SnO}t\text{-Bu}\}_2\{(t\text{-BuO})_2\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}\}_2]$ (**29**). In diesem Stannatrandderivat werden die Zinnatome von keinem, einem oder zwei *t*-Butoxyliganden koordiniert. Die eingesetzten Aminotrialkohole zeigen vielfältige Wasserstoffbrückenmuster, welche mit Hilfe der Graph Set Analyse analysiert wurden.

3.3 N-Donorstabilisierte Zinn(IV)-Oxocluster – Intermediate auf dem Weg zu Zinndioxid SnO₂⁵

Zinnalkoxide finden breite Anwendung in der Sol-Gel-Chemie und in der Produktion von dünnen Zinnoxidbeschichtungen. Diese Materialien werden beispielsweise als transparente Leiter in Solarzellen, Bildschirmen oder Gasdetektoren eingesetzt (siehe Kapitel 1.1).^[16-18, 20-22, 233]

Die exakte Einstellung von Precursoren und Beschichtungs- oder Sol-Gel-Verfahrensparametern ist für die Applikation und die Eigenschaften der Materialien von großer Bedeutung. In diesem Kapitel wird die Hydrolyse von Aminoalkoholaten des Zinns untersucht, welche potenzielle Precursoren für die genannten Verfahren darstellen. Durch die Isolierung von Intermediaten soll Aufschluss über den Ablauf der Hydrolyse gewonnen werden.

Die Sn–OR-Bindung ist im Vergleich zur Sn–C-Bindung kinetisch labiler und die Hydrolyse verläuft wesentlich schneller. Gepaart mit der thermodynamisch begünstigten Bildung von Zinnstein, SnO₂, führt dies dazu, dass oligomere Intermediate schwierig zu isolieren sind.^[231] Chelatliganden mit koordinierenden Donorgruppen wie Aminoalkoholate sollten in der Lage sein, oligomere Intermediate zu stabilisieren. In diesem Kontext konnten *Sundararajan et al.* und *Kemmitt et al.* anhand von zwei Beispielen zeigen, dass mit Hilfe von Aminotrialkoholaten die Bildung und Isolierung von Titanatran-Oxoclustern möglich ist.^[158, 234] Im Gegensatz zu der Bandbreite an publizierten Organozinn(IV)-Oxoclustern^[235-239] sind nur wenige Zinn(IV)-Oxocluster ohne Sn–C-Bindungen bekannt. Laut der CSD-, Scifinder- und Reaxys-Datenbanken sind nur fünf kristallographisch charakterisierte Beispiele Sn₃O(O*i*-Bu)₁₀(HO*i*-Bu)₂,^[231] [SnO(acac)₂]₃,^[240] Sn₄O₂(OEt)₁₀(acac)₂,^[16] [SnO(O*t*-Bu)(OAc)]₆,^[241] und Sn₁₂O₈(OH)₄(OEt)₂₈(HOEt)₄^[232] veröffentlicht worden.

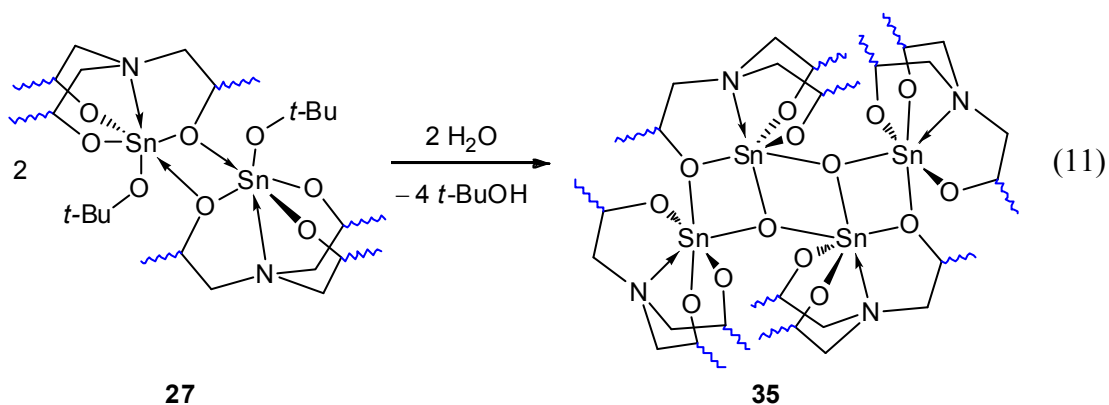
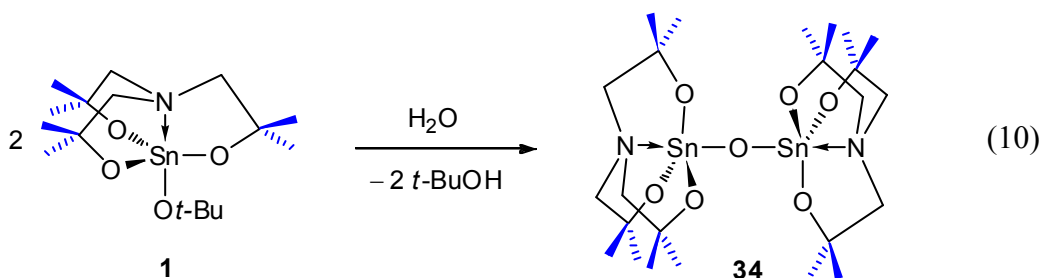
3.3.1 Hydrolyse von 1-Alkoxy- und 1-Aryloxy-stannatrandervaten

Die 1-Alkoxy- und in geringerem Maße auch die 1-Aryloxy-stannatrandervate sind hydrolyseempfindlich und reagieren bereits mit Luftfeuchtigkeit im Sinne von Säure-Base-Reaktionen. Diese Reaktivität kann in Kombination mit der kinetischen Stabilisierung durch die Aminotrialkoholatliganden ausgenutzt werden, um durch partielle Hydrolyse Zinn-Oxocluster unterschiedlicher Nuklearität zu erzeugen und zu

⁵ Teile des Kapitels wurden publiziert.
[167] T. Zöllner, K. Jurkschat *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1872.

isolieren. Dabei beeinflussen die Substituenten im Aminotrialkohol die Löslichkeit, Stabilität und Aggregation der Ausgangssubstanzen und Produkte.

Die partielle Hydrolyse des monomeren 1-*tert*-Butoxyhexamethylstannatrans **1** und des dimeren 1-*tert*-Butoxytrimethylstannatrans **26** ergab unter Abspaltung von *tert*-Butanol das Distannoxan **34** und den Zinn-Oxocluster **35** als farblose Feststoffe (Gl. 10, Gl. 11).



Im Gegensatz zum Zinn-Oxocluster **35** zeigt die Verbindung **34** gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln. Bei der Synthese von **35** ist die spärliche Löslichkeit des Reaktanden **27** hinderlich und es konnten bisher nur geringe Mengen des einkristallinen Feststoffes **35** als Dichlormethansolvat $\mathbf{35} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ isoliert werden. Die Hydrolyse der Verbindung **1** wurde unter Verwendung von zeitabhängigen ^{119}Sn -NMR-spektroskopischen Messungen in Dichlormethan- d_2 untersucht (Abbildung 55).

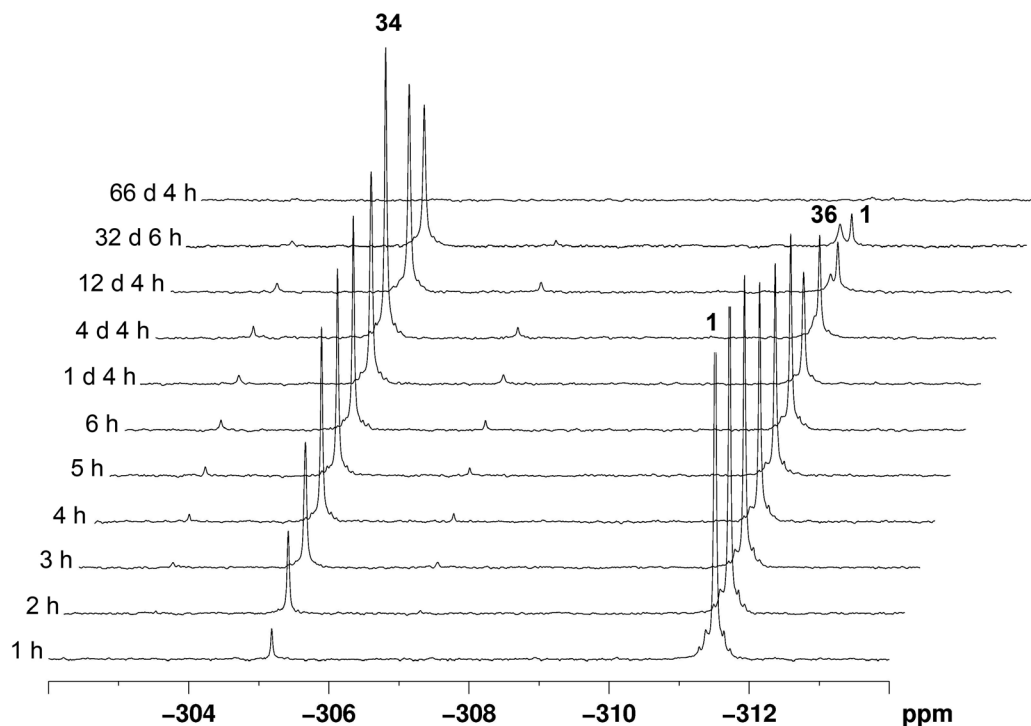
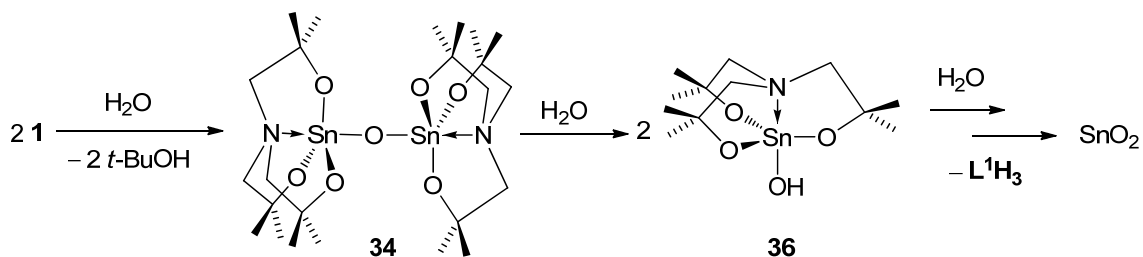


Abbildung 55: Gestaffelte Darstellung der ^{119}Sn -NMR-Spektren einer Lösung von **1** in CD_2Cl_2 , zu der ein Tropfen VE-Wasser gegeben wurde, nach unterschiedlicher Reaktionszeit.

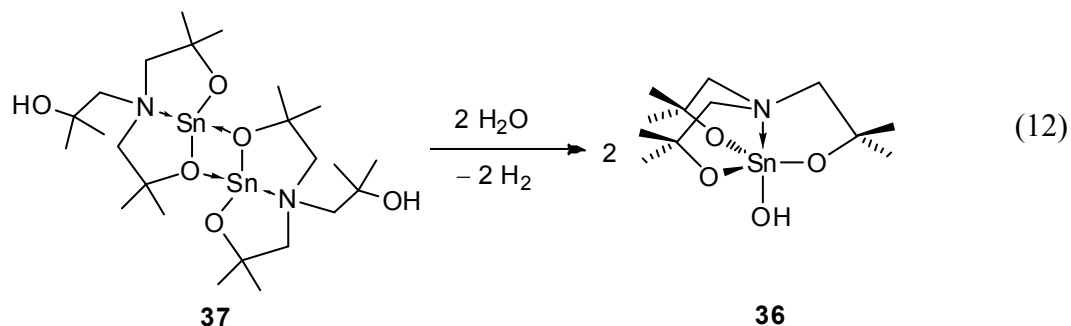
Bei der Hydrolyse werden neben dem Signal des Startmaterials **1** ($\delta -311.5$) zwei weitere Resonanzen bei $\delta -305$ [$^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn}) = 423$ Hz, **34**] und $\delta -311$ (**36**) im ^{119}Sn -NMR-Spektrum beobachtet. Zunächst wird das Distannoxan **34** unter Abspaltung von *t*-BuOH gebildet. Durch Reaktion mit einem weiteren Wassermolekül wird das Distannoxan in zwei Hexamethylstannatranol-Einheiten **36** gespalten. Durch weitere Hydrolyse wird der Aminoalkohol abgespalten und das thermodynamisch begünstigte Produkt Zinndioxid gebildet, welches als feiner, weißer Feststoff ausfällt (Schema 9).



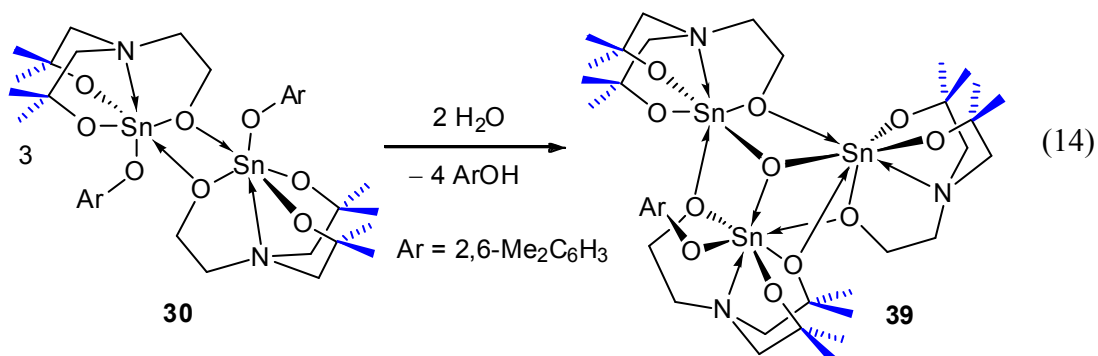
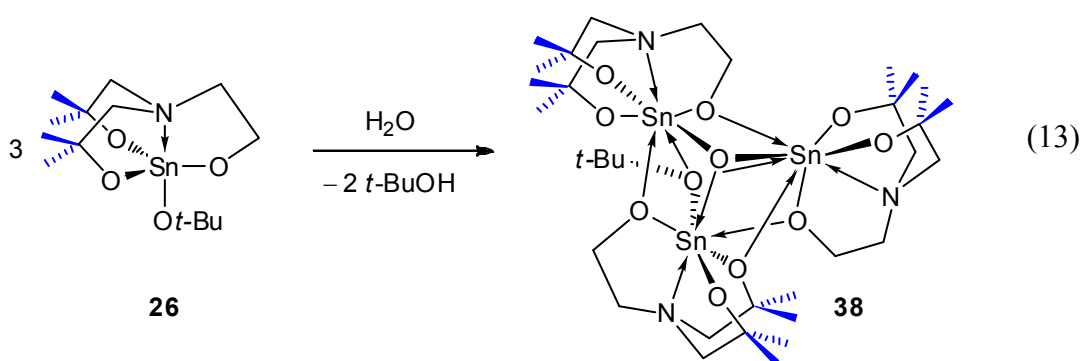
Schema 9: Hydrolyse des 1-*tert*-Butoxyhexamethylstannatrans **1**.

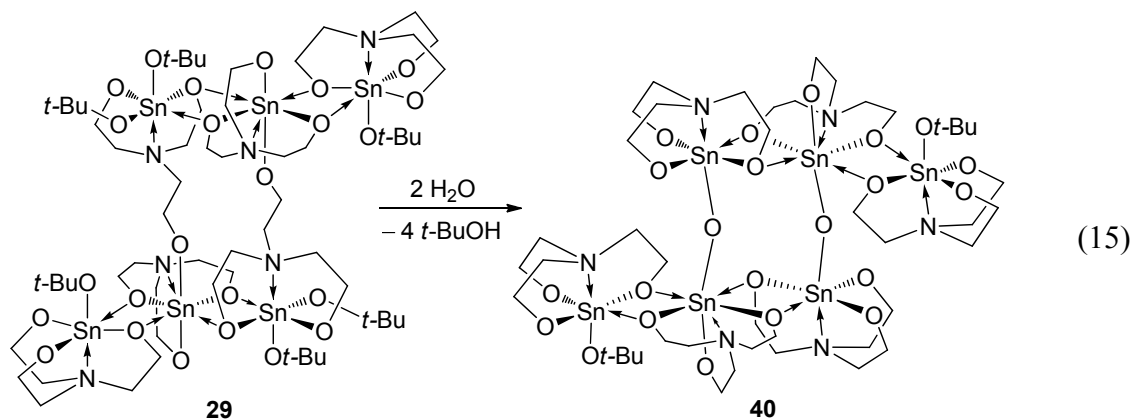
Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt zum Ende der Messreihe kein Signal mehr ($\delta +250$ bis -1200) und die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen ausschließlich die Signale von L^1H_3 und *t*-BuOH. Die Resonanz bei $\delta -311$ wird aufgrund der Reihenfolge des Auftretens

der Signale, der chemischen Verschiebung und der Abwesenheit von Zinnsatelliten dem Stannatranol **36** zugeordnet. Ein ^{119}Sn -NMR-Signal vergleichbarer chemischer Verschiebung bei $\delta -314$ (Toluol/ C_6D_6) wird bei der Reaktion der analogen Zinn(II)-verbindung $[\text{HO}(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn})_2]^{[193]}$ (**37**, $\delta -205$) mit Wasser erhalten (Gl. 12).



Bei den Reaktionen der Verbindungen **26**, **29** und **30** mit VE-Wasser wurden Zinn-Oxocluster mit verbleibenden Alkoxido- oder Aryloxidosubstituenten erhalten. Dabei führt der erhöhte sterische Anspruch des Liganden L^2 durch vier Methylsubstituenten zu trinuklearen Zinnoxoclustern (Gl. 13–14^[230]), während mit dem Aminotriethanolato-Liganden TEA ein hexanuklearer Zinnkomplex gebildet wird (Gl. 15). Es zeigt sich, dass durch die Variation der Anzahl der Methylsubstituenten die Größe des Zinn-Oxoclusters gesteuert werden kann.





Die Hydrolyse des 1-*t*-Butoxy-tetramethylstannatrans **26** in Dichlormethan- d_2 Lösung unter Zugabe eines Tropfens VE-Wassers wurde mittels zeitabhängiger ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildungen 56–57).

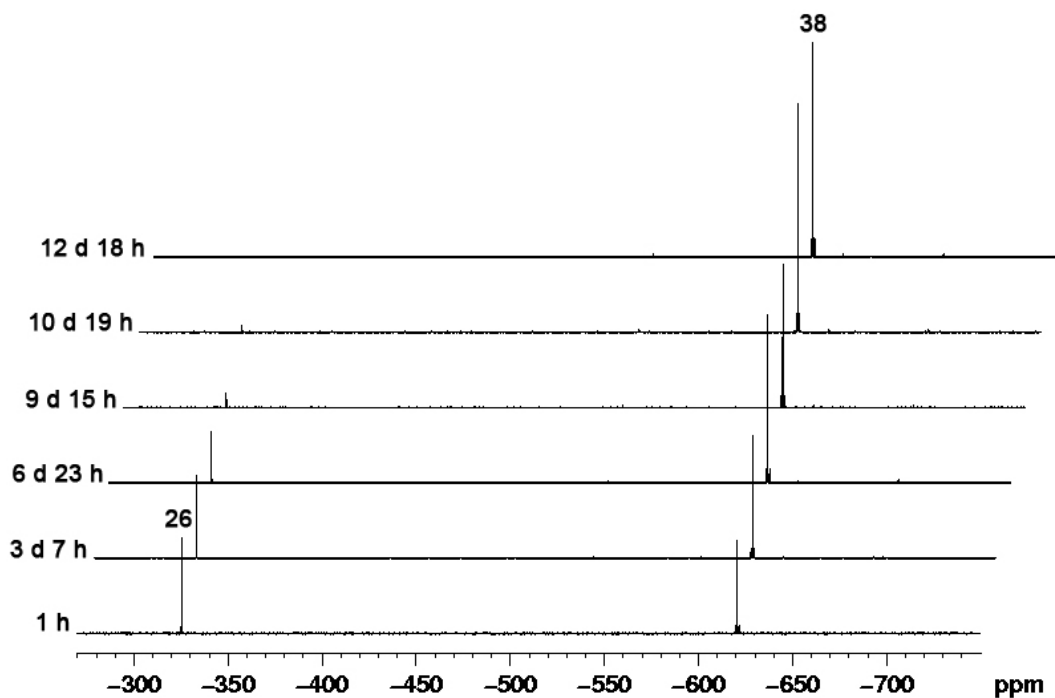


Abbildung 56: Gestaffelte Darstellung der ^{119}Sn -NMR-Spektren einer Lösung von **26** in C_6D_6 , zu der ein Tropfen VE-Wasser gegeben wurde, nach unterschiedlicher Reaktionszeit.

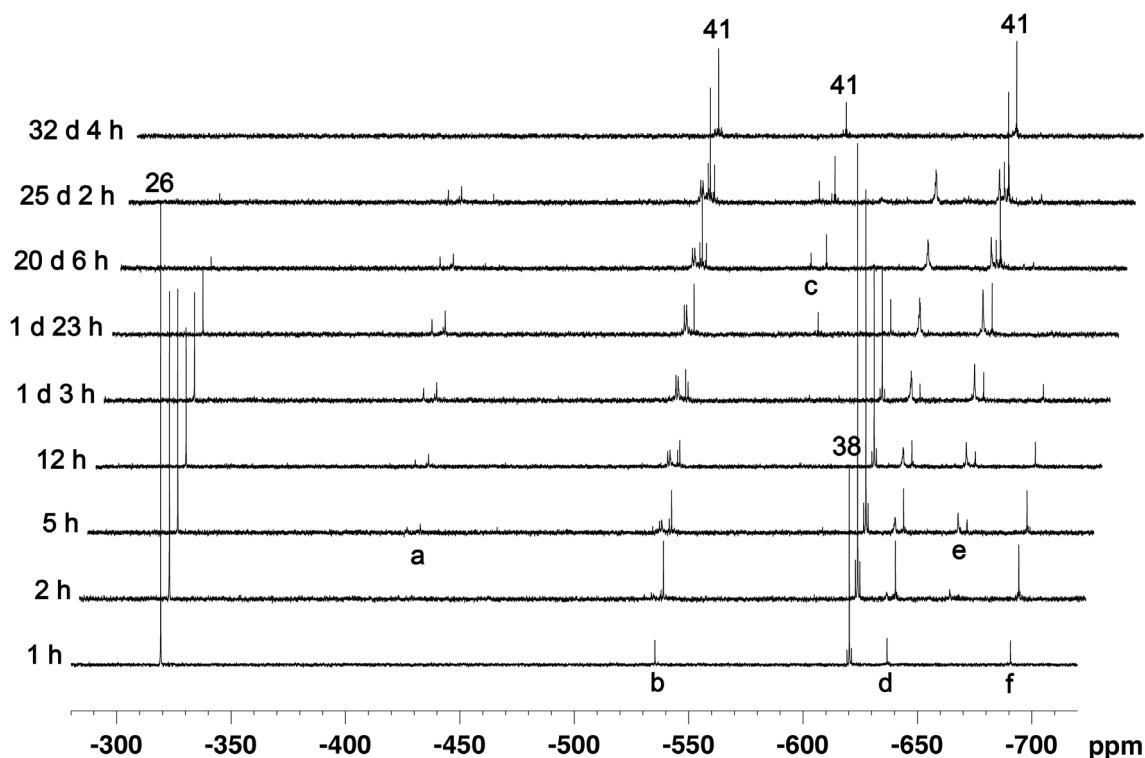


Abbildung 57: Gestaffelte Darstellung der ^{119}Sn -NMR-Spektren einer Lösung von **26** in CD_2Cl_2 , zu der ein Tropfen VE-Wasser gegeben wurde, nach unterschiedlicher Reaktionszeit.^[230]

Im Gegensatz zur Hydrolyse in Benzol- d_6 , bei welcher ausschließlich der trinukleare Zinn-Oxocluster **38** gebildet wird (Abbildung 56), verläuft die Produktbildung in Dichlormethan- d_2 komplexer (Abbildung 57). Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt nach einer Stunde neben dem Signal des Startmaterials **26** drei Resonanzen bei δ -535 [$J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 248$ Hz, 300 Hz; Signal **b**], -637 [$J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 125$ Hz, 245 Hz; Signal **d**] und -691 [$J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 126$ Hz, 298 Hz, Signal **f**] gleicher Intensität. In Analogie zur Molekülstruktur und zu den NMR-Daten des trinuklearen Zinn-Oxoclusters **39** (siehe Kapitel 3.3.2, Abbildung 64) werden diese Resonanzen dem Isomer von **38**, in dem der *t*-Butoxido-Substituent *cis* zur μ_3 -Oxido-Brücke steht, zugeordnet. Die Signale **b**, **d** und **f** erreichen nach fünf Stunden das Intensitäts-Maximum und sind nach einem Tag und 23 Stunden annähernd verschwunden. Stattdessen sind neue Signale im Bereich **a**, **c** und **e** zu beobachten, die nicht zugeordnet werden. Interessanterweise vereinfacht sich das Spektrum nach 32 Tagen und zeigt drei verbleibende Resonanzen (Abbildungen 57–58) bei δ -535 [Integral 2; $J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{119}\text{Sn}) = 384$ Hz, 318 Hz, $J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn}) = 369$ Hz, 308 Hz, $J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 131$ Hz], -589 [Integral 1; $J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{119}\text{Sn}) = 317$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn}) = 306$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 65$ Hz], und -665 [Integral 2; $J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{119}\text{Sn}) = 384$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn}) = 368$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 133$ Hz].

Die Satellit:Signal:Satellit-Integralverhältnisse, die Kopplungsmuster, sowie die chemischen Verschiebungen der Signale sind mit der Struktur von **41** konsistent. Aus dem NMR-Rohr konnten wenige Einkristalle des Hexaqua-Solvates **41**·6H₂O isoliert und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden.

Die Hydrolyse der dimeren Verbindung [L⁴SnO*t*-Bu]₂ (**28**) wurde ebenfalls mittels zeitabhängiger ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 59).

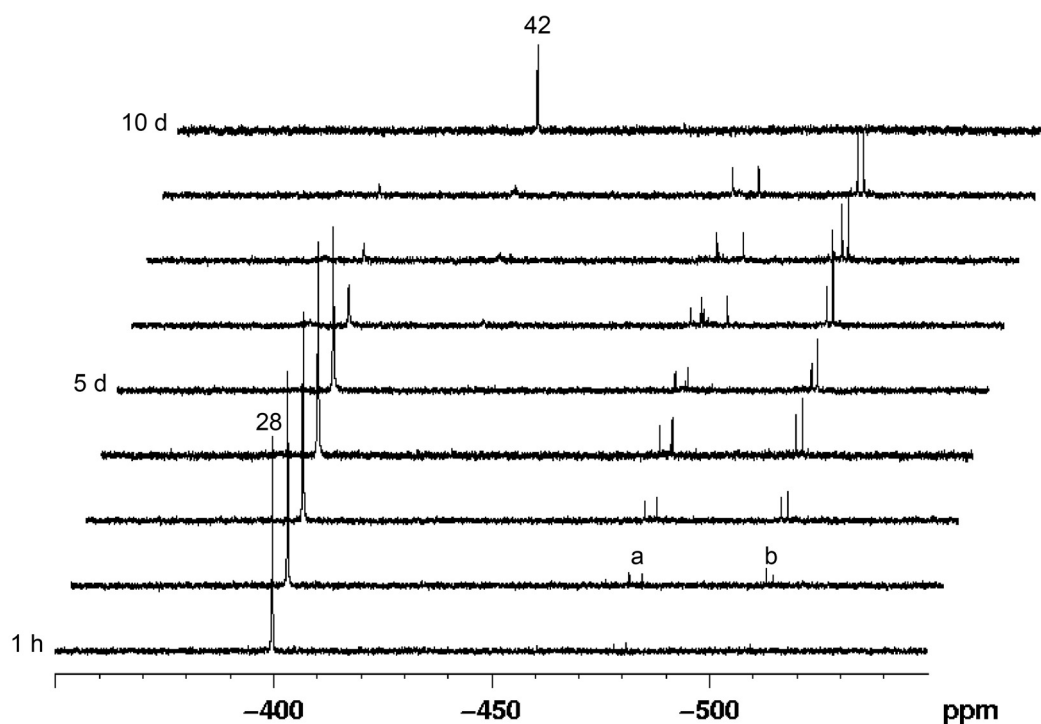


Abbildung 59: Gestaffelte Darstellung der ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren einer Lösung von **28** in CH₂Cl₂/C₆D₆, zu der ein Tropfen VE-Wasser gegeben wurde, nach unterschiedlicher Reaktionszeit.^[230]

Nach zehn Tagen ist die Reaktion beendet und es ist nur eine Resonanz bei δ -432 ($\Delta\nu_{1/2} = 13$ Hz) ohne $J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplung zu beobachten. Unter Vorbehalt und unter Berücksichtigung der chemischen Verschiebung nahe derer von **28** (δ -400) wird das Signal dem dimeren Tetramethylstannatranol [L⁴SnOH]₂ **42** zugeordnet.

3.3.2 Strukturelle Charakterisierung der Hydrolyseprodukte im Festkörper und in Lösung

Die monomere Struktur des Distannoxans **34** in Lösung wird anhand von NMR-Spektroskopie- (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn) und ESI-MS-Daten belegt. So zeigt das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von **34** in Dichlormethan-d₂ ein einzelnes Signal bei δ -306 im Bereich für

pentakoordinierte 1-Alkoxy-stannatinderivate. Die ausschließliche Beobachtung von ^{119}Sn - ^{117}Sn Satelliten mit einer Kopplung $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn}) = 423 \text{ Hz}$ und dem entsprechenden Integralverhältnis Satellit:Signal:Satellit von 4:92:4 beweist die monomere Struktur. Analog dazu zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren jeweils ein einziges Signal für chemisch äquivalente Methylen- oder Methyl-Protonen bzw. Kohlenstoffatome, während eine Dimerisierung zur Aufspaltung der Signale führen würde. Das ESI-MS-Spektrum zeigt unter anderem einen Massencluster, der bei $m/z = 715.2$ zentriert ist und $[\mathbf{34} + \text{H}]^+$ entspricht. Im Festkörper wurde die Reinheit des „Bulkmaterials“ mittels Elementaranalyse bestätigt.

Die mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von $\mathbf{35} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ist in Abbildung 60 aufgeführt.

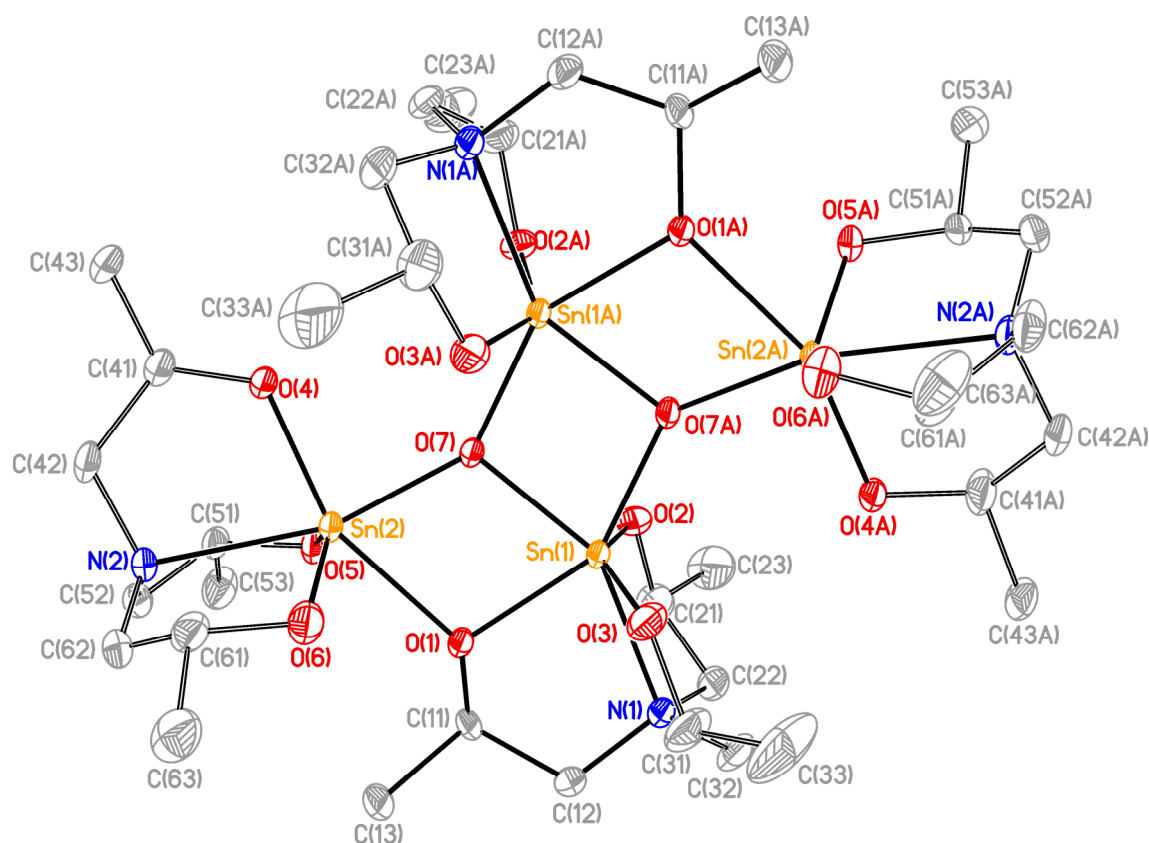


Abbildung 60: Molekülstruktur der Verbindung $[\text{L}^3\text{Sn}-\mu_3\text{-OSnL}^3]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\mathbf{35} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. C(11) ist mit einem Besetzungsverhältnis von 60/40 fehlgeordnet. Die H-Atome, Solvatmoleküle und die Fehlordnung von C(11) sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x, y, -z + 0.5$.

Die Struktur der Verbindung $\mathbf{35} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kann als Distannoxan-Dimer $[\text{L}^3\text{Sn}-\mu_3\text{-OSnL}^3]_2$, oder als Komplex $[(\text{L}^3\text{Sn})_4(\mu_3\text{-O})_2]$ interpretiert werden. Letzterer besteht aus vier L^3Sn^+ Kationen, die über zwei μ_3 -Oxido-Brücken (O^{2-}) verbunden sind. Ein

ähnliches Strukturmotiv $[\text{LTi-}\mu_3\text{-OTiL}]_2$ ($\text{L} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CHPhO})_3$) konnte von *Sundararajan et al.* durch die Hydrolyse des 1-Chloro-3,7,10-triphenyltitanatrans realisiert werden.^[158]

Durch die zwei μ_3 -Oxido-Brücken und die zwei Atran- μ_2 -Sauerstoffatome in $35 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ wird im Oxoclusterzentrum eine annähernd planare Leiterstruktur mit drei Sn_2O_2 -Vierringen erzeugt. Die Mitte des zentralen Vierrings entspricht dem Schnittpunkt mit einer zweifachen Drehachse. Analog zur Verbindung **27** weist keines der vier Atrangerüste eine einheitliche Drehrichtung der Briefumschlagkonformationen auf.

Die Zinnatome sind hexakoordiniert und besitzen jeweils eine stark verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung. Die O–Sn-Abstände variieren zwischen 1.987(4)–2.234(4) Å. Die N(1)–Sn(1)/N(2)–Sn(2)-Abstände von 2.297(4)/2.371(4) Å verdeutlichen unterschiedlich starke koordinative Wechselwirkungen.

Die Molekülstrukturen der Verbindung **38**, des Toluolsolvates $39 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ und der hexanuklearen Zinnverbindung **40** wurden ebenfalls durch Einkristallröntgenstrukturanalysen bestimmt und sind in den Abbildungen 61–63 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 25–27 zusammengefasst.

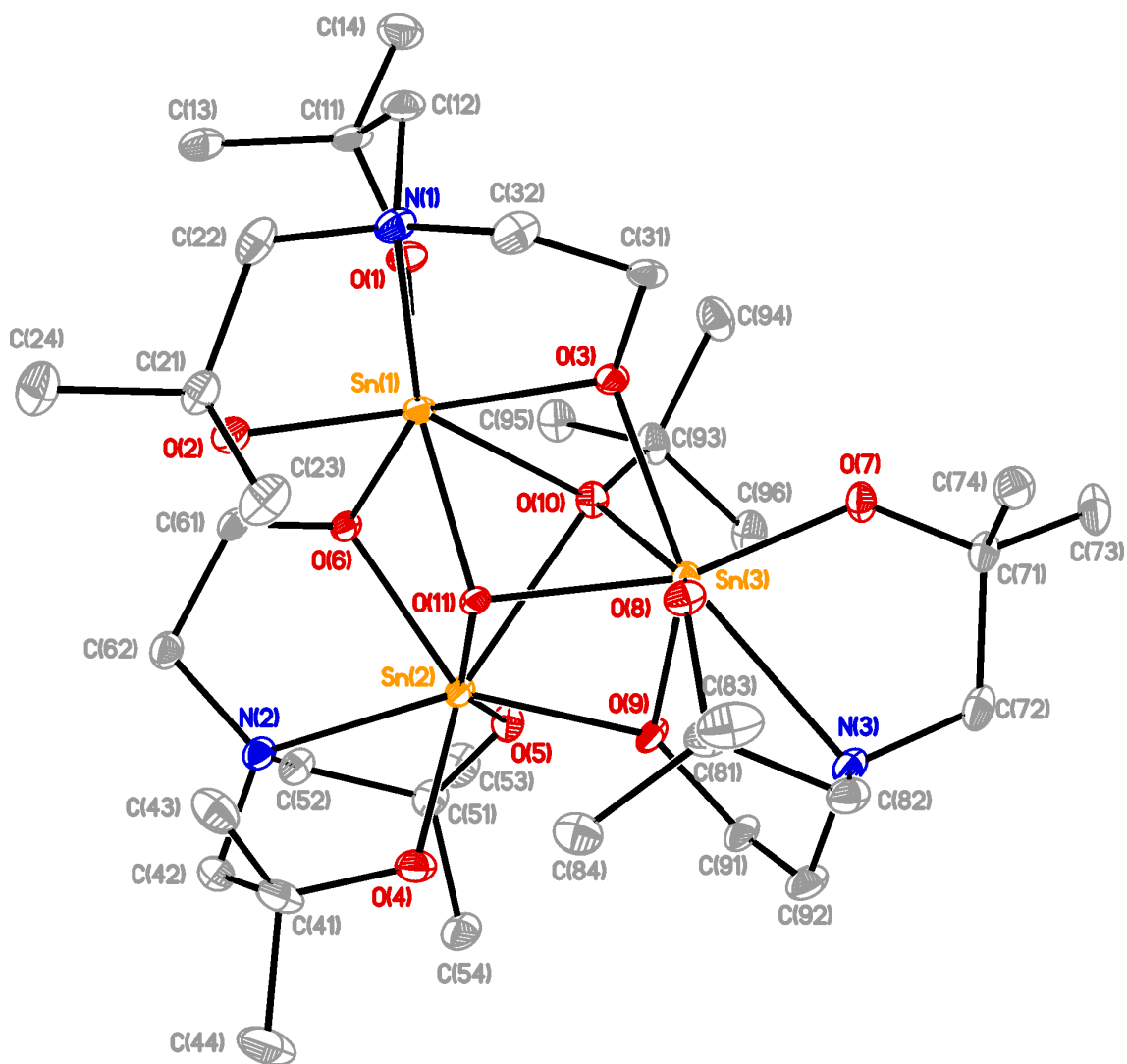


Abbildung 61: Molekülstruktur der Verbindung $[(L^2SnOSnL^2)(L^2SnOt-Bu)]$ (38). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet.^[230]

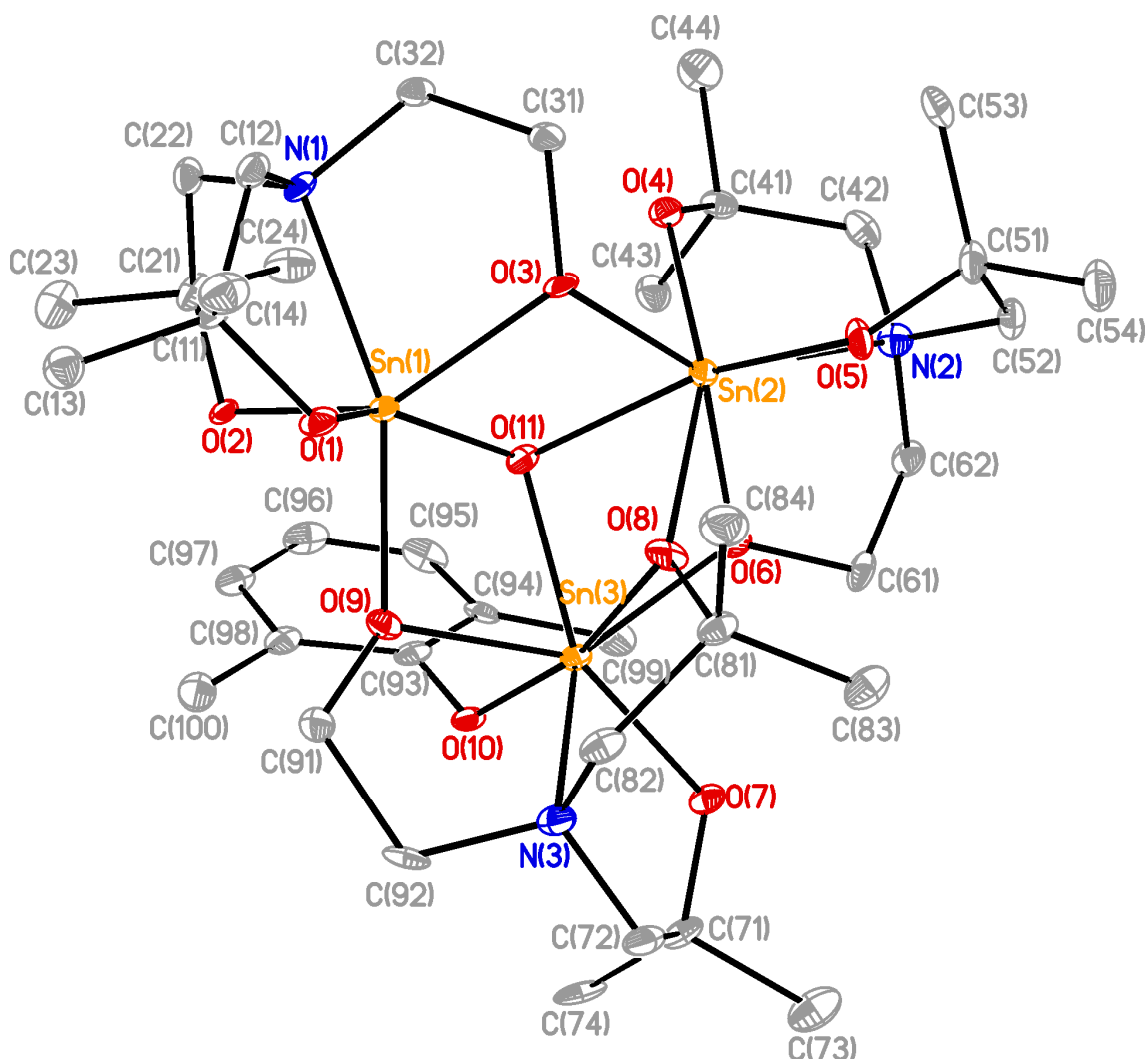


Abbildung 62: Molekülstruktur der Verbindung $[(L^2SnOSnL^2)(L^2SnOC_6H_3-2,6-Me_2)] \cdot 0.5C_7H_8$ ($39 \cdot 0.5C_7H_8$). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet und das Solvatmolekül wurde mit Hilfe der Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt.^[230]

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für die Verbindungen **38** und **39·0.5C₇H₈**.^[230]

	38	39·0.5C₇H₈		38	39·0.5C₇H₈
Sn(1)–O(1)	1.981(2)	1.993(3)	Sn(2)–O(10)	2.430(2)	
Sn(1)–O(2)	2.015(2)	1.977(3)	Sn(2)–O(11)	2.054(2)	2.087(2)
Sn(1)–O(3)	2.119(2)	2.142(3)	Sn(2)–N(2)	2.431(2)	2.485(3)
Sn(1)–O(6)	2.122(2)		Sn(3)–O(3)	2.109(2)	
Sn(1)–O(9)		2.109(3)	Sn(3)–O(6)		2.209(3)
Sn(1)–O(10)	2.411(2)	2.033(3)	Sn(3)–O(7)	1.981(2)	2.013(3)
Sn(1)–O(11)	2.047(2)	2.306(3)	Sn(3)–O(8)	2.012(2)	2.081(3)
Sn(1)–N(1)	2.418(2)	2.124(3)	Sn(3)–O(9)	2.090(2)	2.193(3)
Sn(2)–O(3)		2.004(3)	Sn(3)–O(10)	2.297(2)	2.010(3)
Sn(2)–O(4)	2.003(2)	1.978(3)	Sn(3)–O(11)	2.089(2)	2.100(3)
Sn(2)–O(5)	1.976(2)	2.103(3)	Sn(3)–N(3)	2.487(2)	2.389(3)
Sn(2)–O(6)	2.110(2)	2.277(3)	Sn(1)···Sn(2)	3.198(3)	
Sn(2)–O(8)		2.078(3)	Sn(1)···Sn(3)	3.1835(3)	
Sn(2)–O(9)	2.108(2)		Sn(2)···Sn(3)	3.187(3)	3.1403(5)
O(1)–Sn(1)–O(2)	105.9(1)	108.2(1)	O(5)–Sn(2)–O(11)	155.0(1)	150.8(1)
O(1)–Sn(1)–O(3)	101.6(1)	92.6(1)	O(5)–Sn(2)–N(2)	78.3(1)	75.0(1)
O(1)–Sn(1)–O(6)	89.7(1)		O(6)–Sn(3)–O(7)		79.1(1)
O(1)–Sn(1)–O(9)		87.4(1)	O(6)–Sn(2)–O(8)		73.4(1)
O(1)–Sn(1)–O(10)	91.7(1)		O(6)–Sn(2)–O(9)	136.5(1)	
O(1)–Sn(1)–O(11)	156.5(1)	146.9(1)	O(6)–Sn(2)–O(10)	69.1(1)	
O(1)–Sn(1)–N(1)	79.1(1)	81.1(1)	O(6)–Sn(2)–O(11)	76.7(1)	70.7(1)
O(2)–Sn(1)–O(3)	131.2(1)	142.3(1)	O(6)–Sn(2)–N(2)	71.9(1)	71.2(1)
O(2)–Sn(1)–O(6)	83.8(1)		O(8)–Sn(2)–O(11)		70.9(1)
O(2)–Sn(1)–O(9)		89.0(1)	O(8)–Sn(2)–N(2)		126.1(1)
O(2)–Sn(1)–O(10)	147.8(1)		O(9)–Sn(2)–O(10)	69.1(1)	
O(2)–Sn(1)–O(11)	91.6(1)	99.5(1)	O(9)–Sn(2)–O(11)	84.0(1)	
O(2)–Sn(1)–N(1)	75.0(1)	78.1(1)	O(9)–Sn(2)–N(2)	151.4(1)	
O(3)–Sn(1)–O(6)	136.2(1)		O(10)–Sn(2)–O(11)	65.2(1)	
O(3)–Sn(1)–O(9)		123.9(1)	O(10)–Sn(2)–N(2)	136.2(1)	
O(3)–Sn(1)–O(10)	68.2(1)		O(10)–Sn(2)–N(2)		
O(3)–Sn(1)–O(11)	77.0(1)	75.3(1)	O(11)–Sn(2)–N(2)	123.1(1)	129.5(1)
O(3)–Sn(1)–N(1)	71.6(1)	74.5(1)	O(3)–Sn(3)–O(7)	89.4(1)	
O(6)–Sn(1)–O(10)	69.3(1)		O(3)–Sn(3)–O(8)	85.4(1)	
O(6)–Sn(1)–O(11)	76.6(1)		O(3)–Sn(3)–O(9)	139.6(1)	
O(6)–Sn(1)–N(1)	152.0(1)		O(3)–Sn(3)–O(10)	70.6(1)	
O(9)–Sn(1)–O(11)		75.0(1)	O(3)–Sn(3)–O(11)	76.3(1)	
O(9)–Sn(1)–N(1)		159.0(1)	O(3)–Sn(3)–N(3)	149.8(1)	
O(10)–Sn(1)–O(11)	65.7(1)		O(6)–Sn(3)–O(8)		75.2(1)
O(10)–Sn(1)–N(1)	135.9(1)		O(6)–Sn(3)–O(9)		138.8(1)
O(11)–Sn(1)–N(1)	121.4(1)	123.1(1)	O(6)–Sn(3)–O(10)		106.3(1)
O(3)–Sn(2)–O(4)		84.1(1)	O(6)–Sn(3)–O(11)		68.3(1)
O(3)–Sn(2)–O(5)		90.7(1)	O(6)–Sn(3)–N(3)		135.6(1)
O(3)–Sn(2)–O(6)		141.1(1)	O(7)–Sn(3)–O(8)	107.0(1)	103.2(1)
O(3)–Sn(2)–O(8)		78.7(1)	O(7)–Sn(3)–O(9)	106.6(1)	141.2(1)
O(3)–Sn(2)–O(11)		74.8(1)	O(7)–Sn(3)–O(10)	91.3(1)	88.7(1)
O(3)–Sn(2)–N(2)	74.9(1)	147.6(1)	O(7)–Sn(3)–O(11)	157.2(1)	146.9(1)
O(4)–Sn(2)–O(5)	107.5(1)	110.3(1)	O(7)–Sn(3)–N(3)	76.6(1)	75.4(1)
O(4)–Sn(2)–O(6)	129.9(1)	115.3(1)	O(8)–Sn(3)–O(9)	122.6(1)	84.4(1)
O(4)–Sn(2)–O(8)		159.2(1)	O(8)–Sn(3)–O(10)	149.7(1)	168.0(1)
O(4)–Sn(2)–O(9)	84.0(1)		O(8)–Sn(3)–O(11)	89.7(1)	74.4(1)
O(4)–Sn(2)–O(10)	147.8(1)		O(8)–Sn(3)–N(3)	73.8(1)	76.0(1)
O(4)–Sn(2)–O(11)	91.9(1)	93.6(1)	O(9)–Sn(3)–O(10)	72.1(1)	87.1(1)
O(4)–Sn(2)–N(2)	74.9(1)	74.3(1)	O(9)–Sn(3)–O(11)	75.5(1)	71.2(1)
O(5)–Sn(2)–O(6)	101.2(1)	111.1(1)	O(9)–Sn(3)–N(3)	70.6(1)	69.6(1)
O(5)–Sn(2)–O(8)		81.6(1)	O(10)–Sn(3)–O(11)	67.4(1)	94.9(1)
O(5)–Sn(2)–O(9)	90.3(1)		O(10)–Sn(3)–N(3)	135.2(1)	108.9(1)
O(5)–Sn(2)–O(10)	90.5(1)		O(11)–Sn(3)–N(3)	124.1(1)	133.1(1)

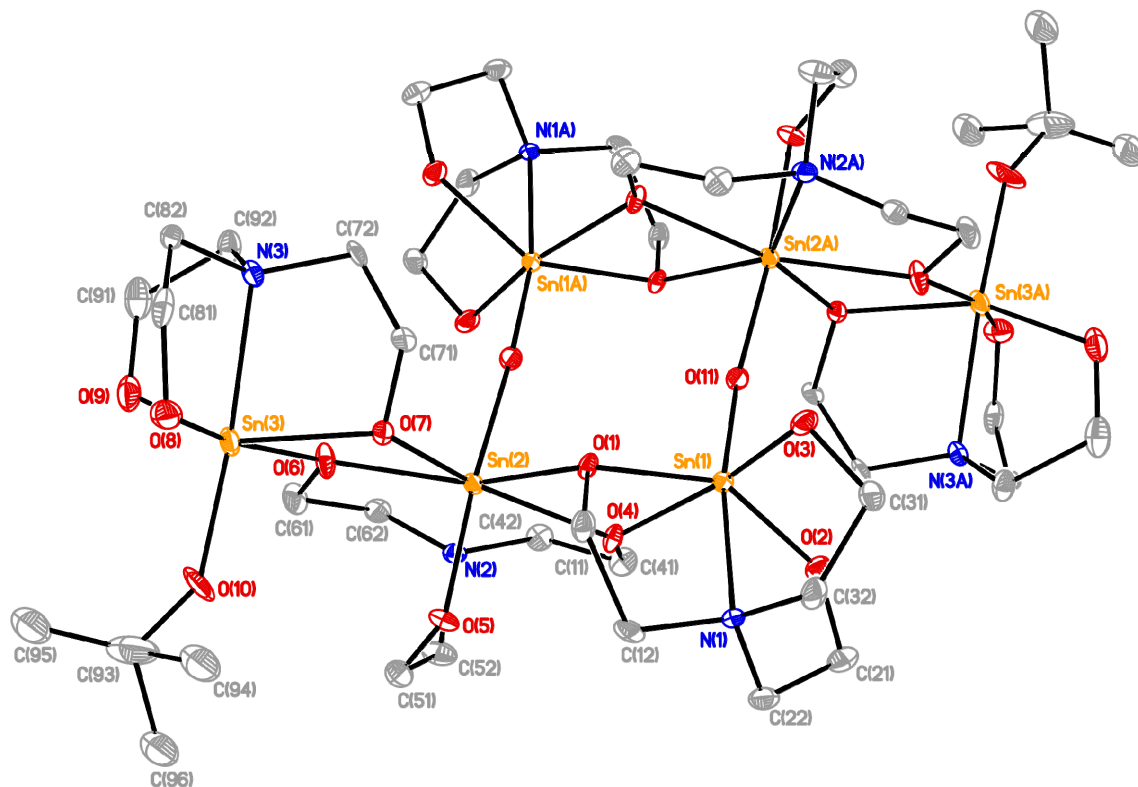


Abbildung 63: Molekülstruktur der Verbindung **40**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH₂-Gruppe von C(51) und die CH₃-Gruppen von C(94)–C(96) sind mit einem Besetzungsverhältnis von 60/40 bzw. 50/50 fehlgeordnet. Die H-Atome und die Fehlorderungen sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x + 1, -y + 1, z + 1$.

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen (Å) von **40**.

Sn(1)–O(1)	2.133(3)	Sn(2)–O(4)	2.217(3)	Sn(3)–O(7)	2.135(3)
Sn(1)–O(2)	1.999(3)	Sn(2)–O(5)	1.998(3)	Sn(3)–O(8)	2.023(3)
Sn(1)–O(3)	2.004(4)	Sn(2)–O(6)	2.179(4)	Sn(3)–O(9)	2.011(4)
Sn(1)–O(4)	2.071(3)	Sn(2)–O(7)	2.183(3)	Sn(3)–O(10)	1.948(4)
Sn(1)–O(11)	1.946(3)	Sn(2)–O(11A)	1.925(3)	Sn(3)–N(3)	2.271(4)
Sn(1)–N(1)	2.343(4)	Sn(2)–N(2)	2.315(4)		
Sn(2)–O(1)	2.187(3)	Sn(3)–O(6)	2.121(3)		

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel (°) von **40**.

O(1)–Sn(1)–O(2)	148.4(1)	O(1)–Sn(2)–O(6)	147.1(1)	O(7)–Sn(2)–N(2)	139.8(1)
O(1)–Sn(1)–O(3)	90.9(1)	O(1)–Sn(2)–O(7)	78.4(1)	O(11A)–Sn(2)–N(2)	99.8(1)
O(1)–Sn(1)–O(4)	71.9(1)	O(1)–Sn(2)–O(11A)	85.6(1)	O(6)–Sn(3)–O(7)	71.0(1)
O(1)–Sn(1)–O(11)	111.2(1)	O(1)–Sn(2)–N(2)	139.4(1)	O(6)–Sn(3)–O(8)	164.5(2)
O(1)–Sn(1)–N(1)	77.5(1)	O(4)–Sn(2)–O(5)	86.9(1)	O(6)–Sn(3)–O(9)	88.4(1)
O(2)–Sn(1)–O(3)	102.2(1)	O(4)–Sn(2)–O(6)	144.7(1)	O(6)–Sn(3)–O(10)	89.0(2)
O(2)–Sn(1)–O(4)	91.5(1)	O(4)–Sn(2)–O(7)	145.8(1)	O(6)–Sn(3)–N(3)	95.6(1)
O(2)–Sn(1)–O(11)	95.5(1)	O(4)–Sn(2)–O(11A)	89.4(1)	O(7)–Sn(3)–O(8)	93.5(1)
O(2)–Sn(1)–N(1)	77.4(1)	O(4)–Sn(2)–N(2)	71.6(1)	O(7)–Sn(3)–O(9)	147.5(2)
O(3)–Sn(1)–O(4)	162.6(1)	O(5)–Sn(2)–O(6)	91.8(2)	O(7)–Sn(3)–O(10)	104.8(2)
O(3)–Sn(1)–O(11)	98.2(1)	O(5)–Sn(2)–O(7)	86.4(1)	O(7)–Sn(3)–N(3)	78.5(1)
O(3)–Sn(1)–N(1)	77.7(1)	O(5)–Sn(2)–O(11A)	175.7(2)	O(8)–Sn(3)–O(9)	105.0(2)
O(4)–Sn(1)–O(11)	91.1(1)	O(5)–Sn(2)–N(2)	81.1(2)	O(8)–Sn(3)–O(10)	96.3(2)
O(4)–Sn(1)–N(1)	95.2(1)	O(6)–Sn(2)–O(7)	69.1(1)	O(8)–Sn(3)–N(3)	79.7(1)
O(11)–Sn(1)–N(1)	170.6(1)	O(6)–Sn(2)–O(11A)	92.5(1)	O(9)–Sn(3)–O(10)	99.5(2)
O(1)–Sn(2)–O(4)	68.2(1)	O(6)–Sn(2)–N(2)	73.4(1)	O(9)–Sn(3)–N(3)	78.9(2)
O(1)–Sn(2)–O(5)	91.0(1)	O(7)–Sn(2)–O(11A)	95.5(1)	O(10)–Sn(3)–N(3)	175.1(2)

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **38** und **39**·0.5C₇H₈ können formal als Komplex [(L²SnOSnL²)(L²SnOR)] einer Distannoxan-Einheit L²SnOSnL² und eines Alkoxy-/Aryloxystannatrans L²SnOR (L² = N(CH₂CMe₂O)₂(CH₂CH₂O); R = *t*-Bu (**38**), 2,6-Me₂C₆H₃ (**39**·0.5C₇H₈)) interpretiert werden. Analog entspricht die Molekülstruktur von **40** dem Dimer [(LSnOSnL)(LSnOR)]₂ mit L = TEA und R = *t*-Bu. Ein vergleichbares Strukturmotiv wurde für den entsprechenden Titan-Oxocluster [(TEATiTiO*i*-Pr)(TEATiOTiTEA)]₂, oder genauer [{N(CH₂CH₂O)₂(CH₂CH₂-μ₂-O)TiO*i*-Pr} {N(CH₂CH₂O)₂(CH₂CH₂-μ₂-O)Sn} (μ₂-O)Sn(μ₂-OCH₂CH₂)₂(OCH₂CH₂N)}]₂^[234], gefunden. Verbindung **38** kann alternativ als Komplex [(*t*-Bu-μ₃-O)(L²Sn)₃(μ₃-O)] betrachtet werden, in welchem drei L²Sn⁺ Kationen über einen μ₃-Oxido-, O²⁻ (O11) und einen μ₃-*t*-Butoxido-Liganden, *t*-BuO⁻, verbrückt werden.

Verbindung **38** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁/c mit vier Formeleinheiten (Sn₃-Oxocluster) pro Elementarzelle. Zwei der Cluster enthalten Atrangerüste mit Δ,Δ,Δ- und zwei mit Λ,Λ,Λ-Stereochemie. Für **39**·0.5C₇H₈ (triklines Kristallsystem, zentrosymmetrische Raumgruppe P-1) ist die Konstellation analog mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung **40** kristallisiert ebenfalls triklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P-1 und weist ein Inversionszentrum im Clusterzentrum auf. Die Atran-Fünfringe nehmen, wie bereits für **27** und **29**·C₇H₈ beobachtet, keine einheitliche Orientierung ein.

Die Sn(1)-, Sn(2)- und Sn(3)-Atome sind in Verbindung **38** heptakoordiniert und weisen eine verzerrt pentagonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf. In dieser belegen die O(1)/O(11)-, O(5)/O(11)- und O(7)/O(11)-Sauerstoffatome jeweils die axialen Positionen. Die Zinnatome werden durch eine μ₃-Oxido-Brücke (O(11)), eine μ₃-*tert*-Butoxido-Brücke und durch die drei Atran-μ₂-Sauerstoffatome O(3), O(6) und O(9) verbunden. Das Koordinationsmuster in **39**·0.5C₇H₈ unterscheidet sich leicht. Der Zinn(IV)-Oxocluster **39**·0.5C₇H₈ enthält ein hexa- (Sn1) und zwei hepta-koordinierte (Sn(2), Sn(3)) Zinnatome mit verzerrt oktaedrischer (Sn(1)) oder pentagonal-bipyramidaler (Sn(2), Sn(3)) Koordinationsumgebung. Die Verbrückung erfolgt über eine zentrale μ₃-Oxido-Brücke (O(11)) und vier Atran-μ₂-Sauerstoffatome (O(3), O(6), O(8), O(9)). Das Sauerstoffatom des Aryloxido-Liganden ist in keine Verbrückung involviert, da sich der Aryloxido-Substituent, im Gegensatz zum *t*-Butoxido-Analogon in **38**, in *cis*-Stellung zur μ₃-Oxido(O(11))-Brücke befindet (Abbildung 64).

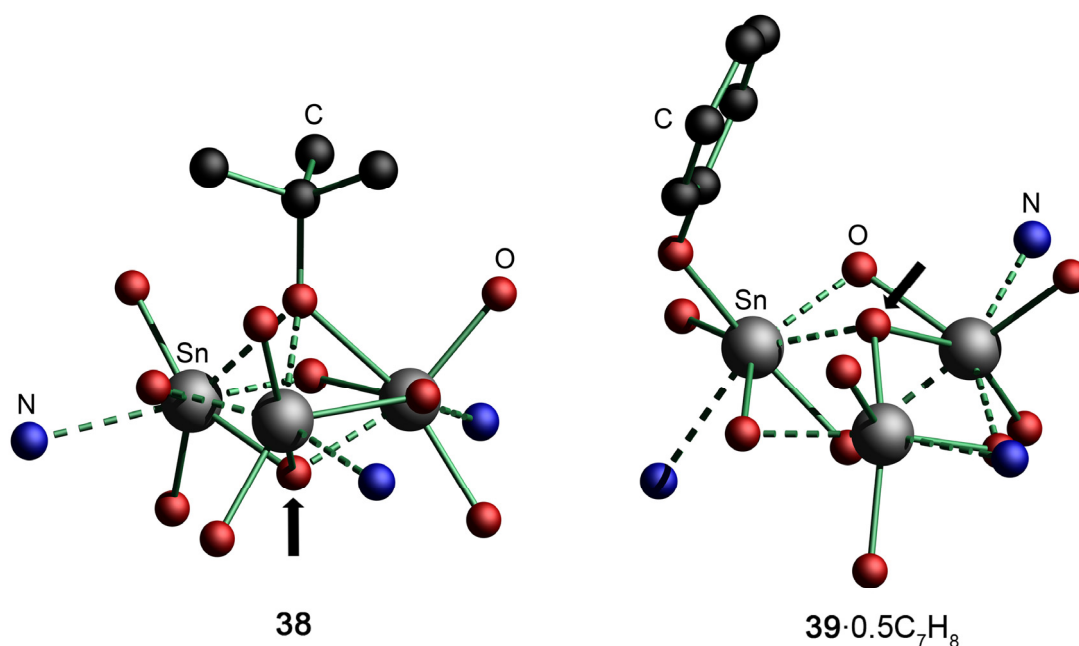


Abbildung 64: Vereinfachte Darstellung der Clusterzentren von **38** und **39·0.5C₇H₈**. Die Pfeile zeigen die Position der μ_3 -Oxido-Brücke (O(11)). Alle H-Atome, die C-Atome des **L**² Liganden und die Methylgruppen des Arylsubstituenten sind nicht abgebildet.^[230]

Die Molekülstruktur der hexanuklearen Zinnverbindung **40** zeigt lediglich acht Atrans- μ_2 -Oxido-Brücken und weder *t*-Butoxido-, noch μ_2 -Oxido-Liganden koordinieren an zusätzliche Zinnatome. Die Sn(1)-, Sn(1A)-, Sn(3)- und Sn(3A)-Atome liegen hexakoordiniert mit einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie vor. Die Sn(2)- und Sn(2A)-Atome weisen dagegen eine Koordinationszahl von sieben und eine verzerrt pentagonal-bipyramidale Koordinationsumgebung auf, in der die O(5)/O(11)- bzw. O(5A)/O(11A)-Atome die axialen Positionen besetzen.

Die O–Sn-Abstände der Verbindungen **38/39·0.5C₇H₈/40** liegen zwischen 1.976(2)/1.978(3)/1.925(3) Å und 2.430(2)/2.277(3)/2.217(3) Å, wobei die verbrückenden O–Sn-Abstände länger als nicht-verbrückende sind. Die N–Sn-Abstände variieren zwischen 2.271(4)–2.342(4) Å (**40**), 2.306(3)–2.485(4) Å (**39·0.5C₇H₈**) und 2.418(2)–2.487(2) Å (**38**). Letztere sind die längsten N–Sn-Abstände in bisher publizierten Stannatranen.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Einkristalle von **38** in Benzol- d_6 zeigt eine einzelne Resonanz bei $\delta -621$ [$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 217$ Hz]. Das Satellit:Signal:Satellit Integralverhältnis von 7.7:84.6:7.7 ist konsistent mit dem Erhalt der trimeren Struktur von **38** in Lösung. Die Reinheit des kristallinen Bulkmaterials von **38** wurde mittels Pulver-Röntgen-Diffraktometrie (siehe Anhang, Abbildung A5) und Elementaranalyse bestätigt.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **39**·0.5C₇H₈ in Chloroform- d_1 zeigt drei Resonanzen gleicher Intensität bei $\delta -533$ [$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 309$ Hz, 225 Hz], -634 [$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 222$ Hz, 90 Hz] und -703 [$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 306$ Hz, 89 Hz]. Die Anzahl und die chemischen Verschiebungen der Signale sowie die Kopplungsmuster und Integralverhältnisse der Satelliten belegen die kinetische Inertheit des Oxoclusters auf der korrespondierenden NMR-Zeitskala. Auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Resonanzen für magnetisch nicht-äquivalente CH₂-, C(Me)₂- und CMe-Protonen bzw. Kohlenstoffatome.

Die ESI-MS-Spektren von **38** und **39** zeigen Massencluster, die bei $m/z = 527.2$, 846.3 und 978.2 zentriert sind und $[\text{L}^2\text{H}_3 + \text{L}^2\text{Sn}]^+$, $[\text{L}^2\text{SnL}^2\text{HSnL}^2 + \text{H}]^+$ und $[(\text{L}^2\text{Sn})_2\text{O} + \text{LSn}]^+$ [$\text{L}^2 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})^3$] zuzuordnen sind. Der $[(\text{L}^2\text{Sn})_2\text{O} + \text{LSn}]^+$ Massencluster ist unter den gegebenen Messbedingungen ebenfalls im ESI-MS-Spektrum des *t*-Butoxy-tetramethylstannatrans **26** zu beobachten.

Die Molekülstruktur des pentanuklearen Zinn-Oxoclusters **41**·6H₂O ist in Abbildung 65 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 28–29 zusammengefasst.

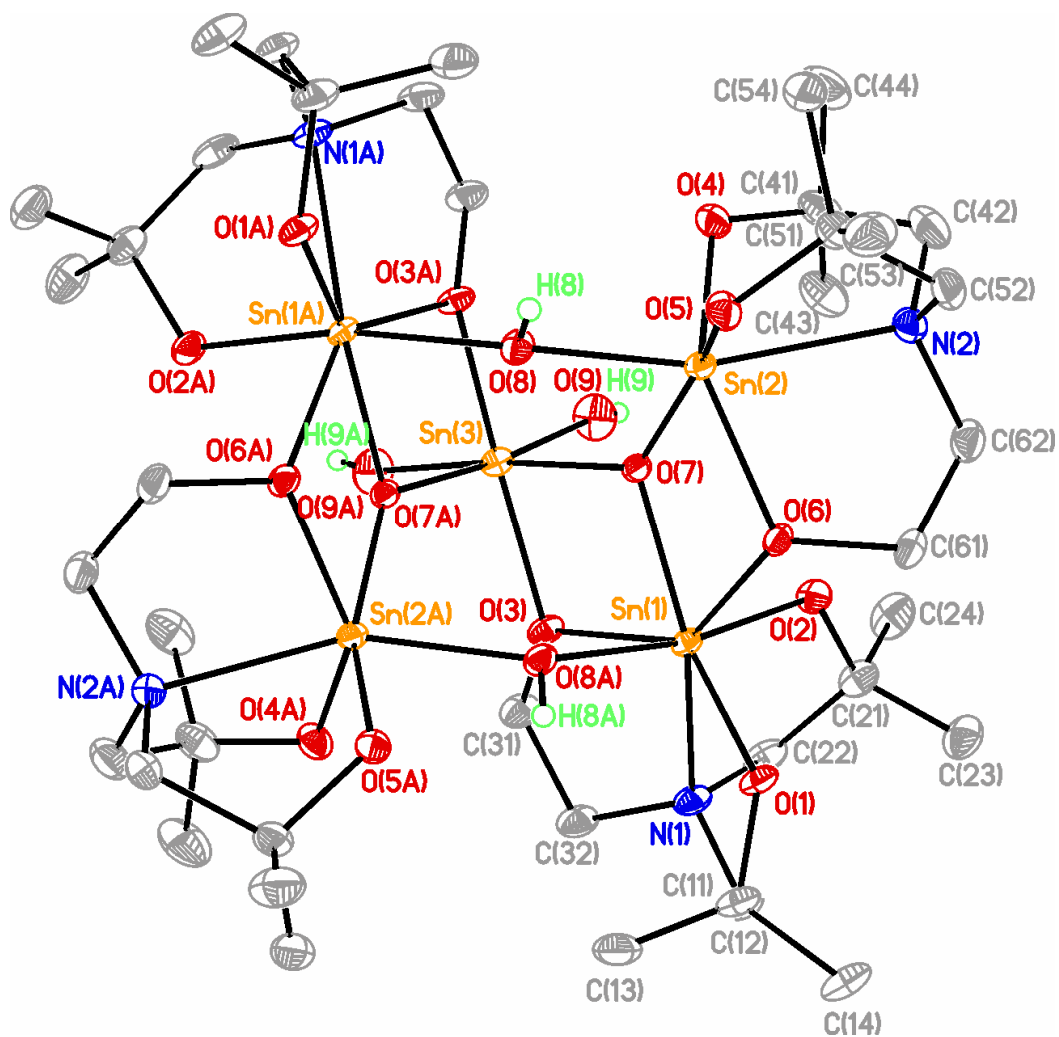


Abbildung 65: Molekülstruktur der Verbindung $[(L^2SnOSn(OH)_2OSnL^2)(L^2SnOH)_2] \cdot 6H_2O$ ($41 \cdot 6H_2O$). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C–H-Atome sind nicht abgebildet und die Wassermoleküle wurden mit Hilfe der Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt. Symmetriecode A: $-x + 1, y, -z + 0.5$.

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $41 \cdot 6H_2O$.

Sn(1)–O(1)	2.039(3)	Sn(1)–N(1)	2.377(4)	Sn(2)–O(8)	2.075(3)
Sn(1)–O(2)	1.997(3)	Sn(2)–O(4)	1.989(3)	Sn(2)–N(2)	2.316(4)
Sn(1)–O(3)	2.160(3)	Sn(2)–O(5)	2.026(3)	Sn(3)–O(3)	2.075(3)
Sn(1)–O(6)	2.189(3)	Sn(2)–O(6)	2.101(3)	Sn(3)–O(7)	2.048(3)
Sn(1)–O(7)	2.077(3)	Sn(2)–O(7)	2.019(3)	Sn(3)–O(9)	2.013(3)
Sn(1)–O(8A)	2.119(3)				

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungswinkel (°) von **41**·6H₂O.

O(1)–Sn(1)–O(2)	104.4(1)	O(6)–Sn(1)–N(1)	147.5(1)	O(7)–Sn(2)–N(2)	119.4(1)
O(1)–Sn(1)–O(3)	133.9(1)	O(7)–Sn(1)–O(8A)	84.9(1)	O(8)–Sn(2)–N(2)	153.8(1)
O(1)–Sn(1)–O(6)	78.4(1)	O(7)–Sn(1)–N(1)	136.7(1)	Sn(1)–O(6)–Sn(2)	103.8(1)
O(1)–Sn(1)–O(7)	147.5(1)	O(8A)–Sn(1)–N(1)	110.6(1)	Sn(1)–O(7)–Sn(2)	111.05(1)
O(1)–Sn(1)–O(8A)	82.3(1)	O(4)–Sn(2)–O(5)	107.9(1)	Sn(1A)–O(8)–Sn(2)	141.1(2)
O(1)–Sn(1)–N(1)	75.8(1)	O(4)–Sn(2)–O(6)	142.1(1)	Sn(1)–O(3)–Sn(3)	104.3(1)
O(2)–Sn(1)–O(3)	99.4(1)	O(4)–Sn(2)–O(7)	94.7(1)	Sn(1)–O(7)–Sn(3)	108.4(1)
O(2)–Sn(1)–O(6)	88.8(1)	O(4)–Sn(2)–O(8)	99.4(1)	Sn(2)–O(7)–Sn(3)	135.1(1)
O(2)–Sn(1)–O(7)	85.4(1)	O(4)–Sn(2)–N(2)	78.4(1)	O(3)–Sn(3)–O(3A)	156.9(1)
O(2)–Sn(1)–O(8A)	169.7(1)	O(5)–Sn(2)–O(6)	77.9(1)	O(3)–Sn(3)–O(7)	74.7(1)
O(2)–Sn(1)–N(1)	78.9(1)	O(5)–Sn(2)–O(7)	154.5(1)	O(3)–Sn(3)–O(7A)	88.8(1)
O(3)–Sn(1)–O(6)	141.4(1)	O(5)–Sn(2)–O(8)	78.0(1)	O(3)–Sn(3)–O(9)	96.8(1)
O(3)–Sn(1)–O(7)	72.3(1)	O(5)–Sn(2)–N(2)	77.9(1)	O(3)–Sn(3)–O(9A)	99.8(1)
O(3)–Sn(1)–O(8A)	80.7(1)	O(6)–Sn(2)–O(7)	73.7(1)	O(7)–Sn(3)–O(7A)	89.6(2)
O(3)–Sn(1)–N(1)	70.9(1)	O(6)–Sn(2)–O(8)	115.3(1)	O(7)–Sn(3)–O(9)	91.5(1)
O(6)–Sn(1)–O(7)	70.8(1)	O(6)–Sn(2)–N(2)	76.8(1)	O(7)–Sn(3)–O(9A)	174.4(1)
O(6)–Sn(1)–O(8A)	84.9(1)	O(7)–Sn(2)–O(8)	86.7(1)	O(9)–Sn(3)–O(9A)	88.0(2)

Verbindung **41**·6H₂O ist ein zentrosymmetrischer, pentanuklearer Zinn-Oxocluster, welcher aus der Tristannoxan-Einheit L²SnOSn(OH)₂OSnL² (mit Sn(2), Sn(3), Sn(2A)) und zwei assoziierten Tetramethylstannatranolen L²SnOH (mit Sn(1), Sn(1A)) besteht. Die Aggregation erfolgt über (CH₂)O→Sn und (H)O→Sn Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen.

Das Sn(1)-Atom ist heptakoordiniert und weist eine verzerrt pentagonal-bipyramidale Koordinationsumgebung auf, in der die O(2)- und O(8A)-Atome die axialen Positionen und die N(1)-, O(1)-, O(3)-, O(6)- und O(7)-Atome die äquatorialen Positionen besetzen. Die Verzerrung von der idealen Geometrie wird durch den axialen O(2)–Sn(1)–O(8A)-Winkel von 169.7(1)° und den äquatorialen Winkeln zwischen 70.8(1)° (O(6)–Sn(1)–O(7)) und 78.4(1)° (O(1)–Sn(1)–O(6)) deutlich. Das Sn(2)-Atom wird durch die N(2)-, O(4)-, O(5)-, O(6)-, O(7)- und O(8)-Atome hexakoordiniert, welche eine stark verzerrte Oktaeder-Geometrie bilden. Die *trans*-Winkel liegen zwischen 142.1(1)° (O(4)–Sn(2)–O(6)) und 163.8(1)° (N(2)–Sn(2)–O(8)). Die Koordinationsgeometrie am hexakoordinierten Sn(3)-Atom ist ebenfalls verzerrt oktaedrisch mit den O(3)-, O(3A)-, O(7)-, O(7A)-, O(9)- und O(9A)-Atomen auf den Oktaederecken. Die *trans*-Winkel liegen zwischen 156.9(1)° (O(3)–Sn(3)–O(3A)) und 174.4(1)° (O(7)–Sn(3)–O(9A)).

Die Sn(1)–N(1)/Sn(2)–N(2)-Abstände variieren mit 2.377(4)/2.316(4) Å deutlich und sind mit denen des Sn₄-Oxoclusters **35** vergleichbar. Beide Sn–N-Abstände sind kürzer als jene in den trinuklearen Zinn-Oxoclustern **38** und **39**·0.5C₇H₈, aber länger als im monomeren *t*-Butoxytetramethylstannatran **26**. Die Sn–O-Abstände variieren zwischen 1.989(3) Å (Sn(2)–O(4)) und 2.189(3) Å (Sn(1)–O(6)).

Wie im Kapitel 3.3.1 beschrieben, belegen die ^{119}Sn -NMR-Daten den Erhalt der Zinn-Oxoclusterstruktur in Dichlormethan- d_2 -Lösung. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen ebenfalls die zu erwartenden Signale. In dem ESI-MS-Spektrum sind unter anderem Massencuster zu beobachten, welche bei 1485.5 [$\mathbf{41} - \text{OH}$] $^+$ und 1591.8 [$\mathbf{41} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}$] $^+$ zentriert sind.

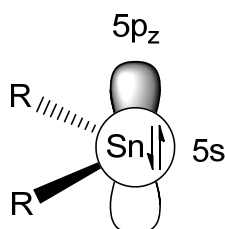
3.3.3 Zusammenfassung des Kapitels 3.3

Es wurden durch die partielle Hydrolyse von 1-*tert*-Butoxy- und 1-(2,6-Dimethylphenolato)-substituierten Stannatranen Zinn(IV)-Oxocluster unterschiedlicher Nuklearität synthetisiert. Für die tri- und pentanuklearen Zinn(IV)-Oxocluster **38**, **39** und **41** wurde der Erhalt der Oxoclusterstruktur in Lösung (CH_2Cl_2 , Benzol, Toluol) nachgewiesen. Durch die Isolierung von Intermediaten und mittels zeitabhängiger ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie wurden neue Erkenntnisse über den Ablauf der Hydrolyse gewonnen. Aminoalkoholate sind demnach geeignete Liganden für die Stabilisierung von Intermediaten auf dem Weg der Hydrolyse von Zinntetraalkoxiden zu Zinndioxid. Diese Herangehensweise hat das Potenzial, in zukünftigen Studien einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Zinnalkoxid-Hydrolyse zu ermöglichen.

4 Niedervalente Zinnalkoxide als schwere Carbenhomologe

Zinn(II)verbindungen sind Sechswalenzelektronen-Verbindungen und können als schwere Homologe von Carbenen betrachtet werden. Insbesondere die *N*-heterozyklischen Carbene (NHCs) und deren Homologe haben als Liganden, z. B. zur Entwicklung neuer, effektiver Katalysatoren, enorme Bedeutung erlangt.^[242, 243] Die Tendenz zur Bildung zweiwertiger Oxidationszustände steigt innerhalb der Tetrylengruppe mit steigender Ordnungszahl.^[244, 245] Im Vergleich zu den Carbenen zeigen die schwereren Homologe eine geringe Befähigung zur Ausbildung von Hybridorbitalen und in den divalenten Verbindungen liegt bevorzugt die $(ns)^2(np)^2$ -Valenzelektronenkonfiguration vor. Die Gründe für diesen Unterschied sind eine zunehmende energetische Separierung und Unterschiede in der Radialverteilung der *ns*- und *np*-Orbitale.^[246]

Die Energiedifferenz zwischen dem Singulett- und Triplettzustand ist bei gleichen Substituenten für die schweren Homologen deutlich größer.^[247, 248] Zweiwertige Zinnverbindungen liegen in der Regel im Singulett-Grundzustand vor, in dem zwei Elektronen unterschiedlicher Spins im 5*s*-Orbital lokalisiert sind, während das 5*p_z*-Orbital leer bleibt (Abbildung 66).



Singulett-Zustand

Abbildung 66: Vereinfachte Darstellung des Singulett-Grundzustandes eines Stannylens.

Die Synthese und Reaktivität von Zinn(II)verbindungen wurde in einigen Übersichtsartikeln thematisiert.^[243, 245, 249-255] Zinn(II)alkoxide weisen eine ambivalente Reaktivität auf und zeigen Lewis-basische und Lewis-saure Eigenschaften. Aufgrund dieser Eigenschaften werden die Verbindungen als vielseitige Liganden in der Übergangsmetallchemie eingesetzt.^[50, 192, 196, 206, 249, 256-263] Die sehr hohe Reaktivität der niedervalenten Verbindungen wird insbesondere auf das freie *p*-Orbital und die nicht erfüllte „Oktettregel“ zurückgeführt.^[245] Bei den Zinn(II)aminoalkoholaten erfolgt neben der kinetischen Stabilisierung durch sterische Abschirmung eine

thermodynamische Stabilisierung durch die Heteroatome (Abbildung 67). Die Verschiebung von Elektronendichte in das leere $5p_z$ -Orbital kann durch Mesomerieeffekte, intra- und intermolekulare Koordination (z. B. in dimeren Strukturen) erfolgen.

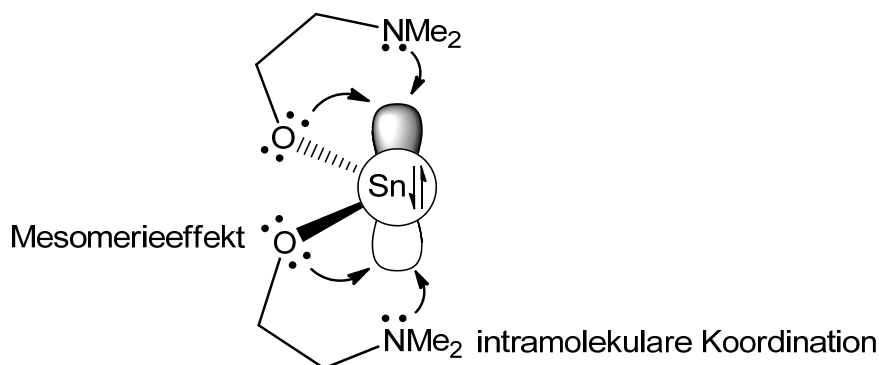


Abbildung 67: Thermodynamische Stabilisierung von Zinn(II)aminoalkoholaten.

4.1 Neu, selektiv und ökonomisch – Die Direktsynthese von Zinnalkoxiden⁶

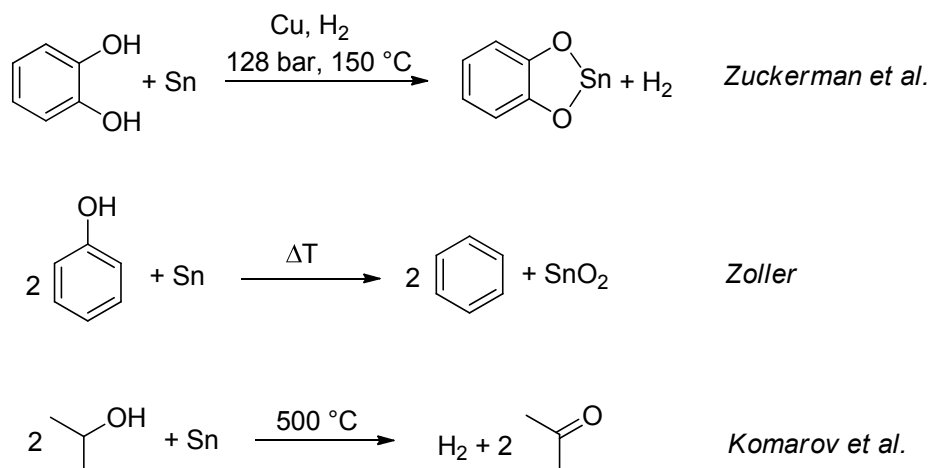
Schnelle und kostengünstige Synthesen von Zinnalkoxiden und Zinnaminoalkoholaten sind wegen des großen Anwendungs- und Wertschöpfungspotenzials dieser Verbindungsklassen von hohem Interesse. Gängige Darstellungsmethoden beinhalten mehrstufige Synthesen, drastische Reaktionsbedingungen und/oder aufwendige Reinigungsschritte.^[265]

Zuckerman beschrieb eine Direktsynthese aus einer Kontaktmasse von Zinn mit Kupferpulver (ω 10%) und Catechol unter kostenintensiven und drastischen Bedingungen. Dabei wurde Wasserstoffgas bei einem Druck von 128 bar und 150 °C eingesetzt (Schema 10).^[266] *Zoller* berichtete über die Reaktion von wasserfreiem Phenol mit Zinnfolie bei über 100 °C und postulierte Benzol und Zinndioxid als Reaktionsprodukte (Schema 10).^[267] *Komarov et al.* untersuchten die Reaktion von *Isopropanol* mit Zinn bei 475–500 °C, bei der Wasserstoff und Aceton entsteht (Schema 10).^[268] Standard-Lehrbücher der anorganischen Chemie berichten in diesem Kontext, dass elementares Zinn gegen schwache Säuren recht beständig ist und lediglich mit starken Säuren wie HCl zu den korrespondierenden Zinn(II)verbindungen reagiert.^[244]

⁶ Teile des Kapitels wurden publiziert:

[193] T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 2361

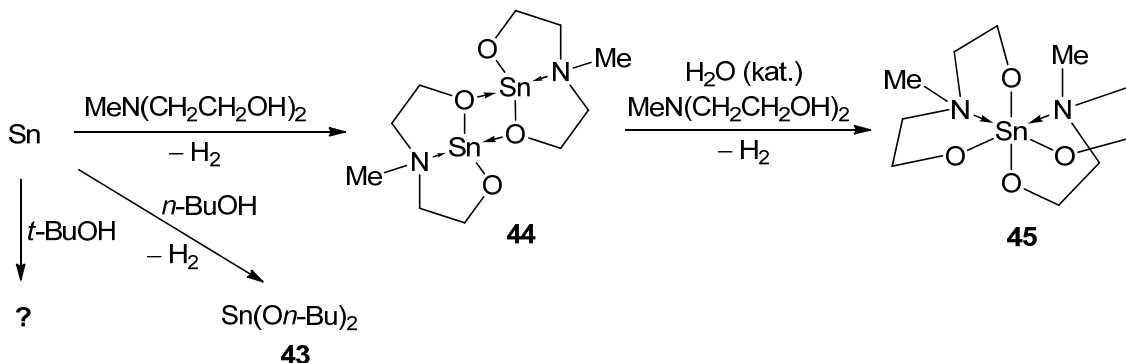
[264] K. Jurkschat, L. Iovkova-Berends, T. Zöllner, M. Schürmann, WO 2011113926, **2011**.



Schema 10: Reaktionen von Zinn mit Alkoholen.

4.1.1 Reaktionen von elementarem Zinn mit Alkoholen und Aminoalkoholen

Obwohl Alkohole schwache Brønsted Säuren darstellen, wurde in der Masterarbeit^[177] gezeigt, dass durch Reaktionen von Alkoholen mit Zinnpulver die entsprechenden Zinnalkoxide gebildet werden (Schema 11).

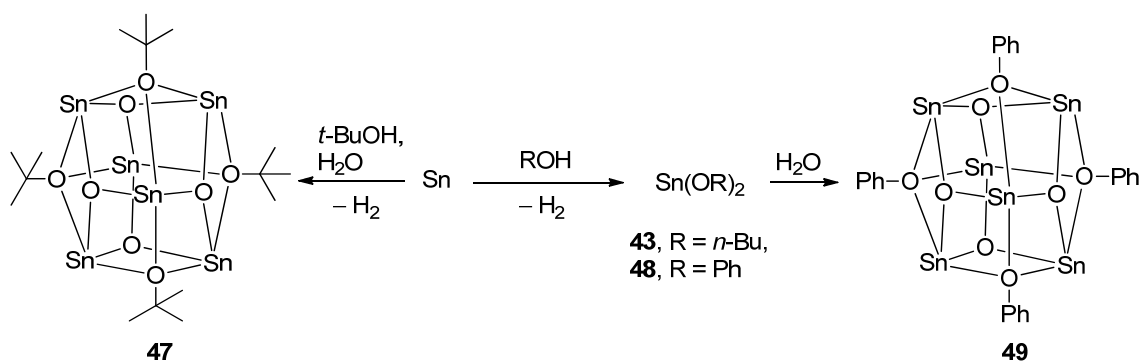


Schema 11: Direktsynthese von Zinnalkoxiden und Zinnaminoalkoholaten.

Unter inerten Bedingungen reagiert kommerziell erhältlichliches Zinnpulver mit einem Überschuss an Alkohol bzw. Aminoalkohol hochselektiv zum Zinn(II)alkoxid. Dabei werden Reaktionszeiten von mehreren Tagen und erhöhte Temperaturen benötigt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass bei Zugabe von katalytischen Mengen Wasser zum Reaktionsgemisch von $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}(\text{II})$ (**44**)^[50, 269] in *N*-Methyldiethanolamin selektiv und quantitativ die spirozyklische Zinn(IV)verbindung $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]_2\text{Sn}(\text{IV})$ (**45**)^[123, 270] gebildet wird. Im Gegensatz dazu wird mit nach Standardverfahren getrocknetem *t*-BuOH nicht das literaturbekannte Zinn(II)*tert*-

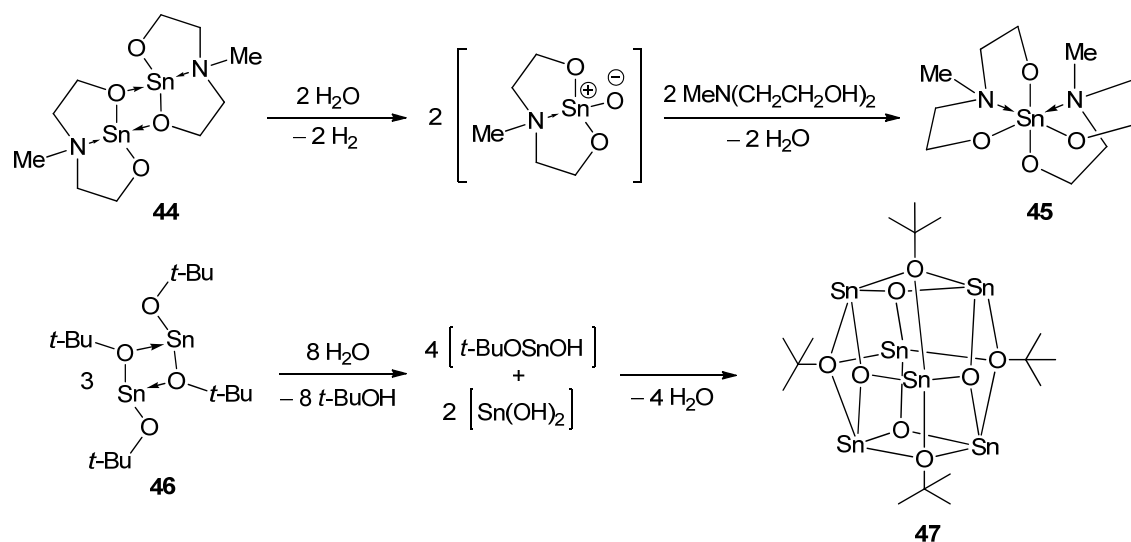
butoxid^[31-33] (**46**) erhalten, sondern ein bis dahin nicht identifiziertes Reaktionsprodukt (**47**).^[177]

Die Identität und Struktur dieser Verbindung konnte aufgeklärt werden. Es handelt sich um den hexanuklearen Zinn-Oxocluster $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Ot-Bu})_4$ (**47**). Die Bildung von **47** lässt sich am ehesten mit der Reaktion von *in situ* gebildetem Zinn(II)*t*-butoxid mit Wasserspuren erklären, die auch nach Standardtrocknungsverfahren des Alkohols vorhanden sind (Schema 12). Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von $\text{Sn}(\text{O-}t\text{Bu})(\text{OH})$ und $\text{Sn}(\text{OH})_2$ unter Abspaltung von *Isobutyl*en bei erhöhter Temperatur und anschließender Kondensation. *Sita et al.* berichteten von der Synthese des verwandten Oxoclusters $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OSiMe}_3)_4$ durch Erhitzen von $[(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Sn}]_2$ und unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan, $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$.^[271] Weder *Isobutyl*en noch Di-*tert*-butylether konnten bei der Synthese von **47** mittels GC-MS nachgewiesen werden. Folglich ist die Bildung von **47** durch Reaktion von Zinn und *t*-Butanol mit Wasser anzunehmen.



Schema 12: Direktsynthese von Zinn(II)alkoxiden und Zinn(II)-Oxoclustern.

Auch die Reaktion von Zinn(II)phenoxid (**48**) mit Wasser führt zur Bildung des analogen hexanuklearen Zinn(II)-Oxoclusters **49** (Schema 12). Es zeigt sich folglich eine deutlich unterschiedliche Reaktivität beim Vergleich der Zinn(II)verbindung mit chelatisierenden Aminoalkoholat- und mit monodentaten Alkoholat-Liganden. Während bei den Zinn(II)alkoxiden zunächst eine Säure-Base Reaktion eintritt, erfolgt bei Verbindung **44** eine Redoxreaktion zur analogen Zinn(IV)verbindung **45** (Schema 13).

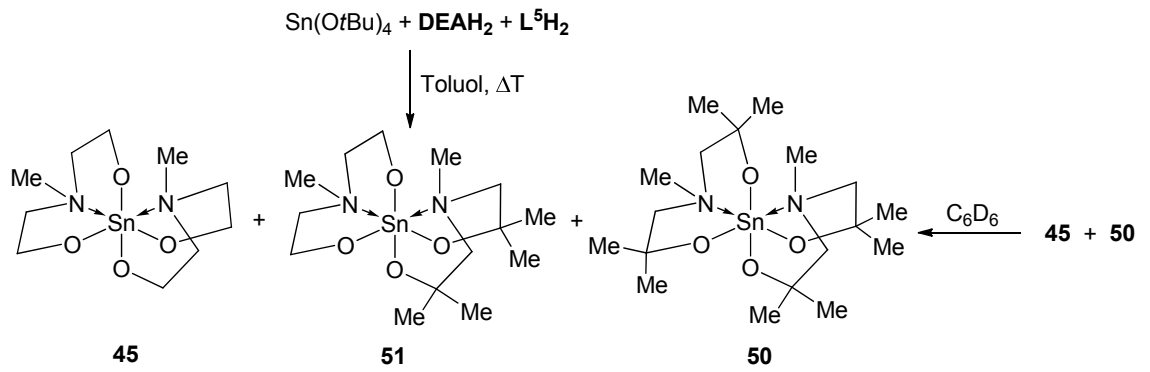


Schema 13: Vorschlag zur Bildung der Reaktionsprodukte **45** und **47**.

Die bisherigen langen Reaktionszeiten bei der Direktsynthese können durch Zusatz von Dimethylsulfoxid auf wenige Stunden gesenkt werden. Bei der Synthese der Zinn(IV)verbindung **45** bewirkt eine Sauerstoffatmosphäre die selektive Bildung des Produktes mit bis zu quantitativer Ausbeute innerhalb von drei Stunden.

Die Zinn(II)butoxide und das Zinn(II)phenoxid wurden über die Direktsynthese sowie durch die Reaktion der jeweiligen Alkohole mit Zinn(II)methoxid synthetisiert. Von Zinn(II)*n*-butoxid (**43**) wurde erstmals die Einkristallröntgenstruktur bestimmt. Die Reaktion von Zinn(II)methoxid mit *t*-BuOH ergab ein Gemisch aus drei Zinnverbindungen. So zeigte das ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches nach zwei Stunden Erhitzen zum Rückfluss und Destillation auf ein Drittel des Volumens drei Resonanzen bei $\delta -93$ (Integral 1.00, **46**^[31-33]), -150 (Integral 0.28, **47**) und -240 (Integral 0.05, nicht zugeordnet). Wird das NMR-Rohr über Nacht erwärmt, so zeigt das ^{119}Sn -NMR-Spektrum am nächsten Tag zwei Signale im Integralverhältnis von ca. 1:1 bei $\delta -150$ (**47**) und -373 [$\text{Sn}(\text{O}t\text{-Bu})_4$].

Die Spiroverbindungen $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CR}_2\text{O})_2]_2\text{Sn}(\text{IV})$ ($\text{R} = \text{H}$ (**45**), $\text{R} = \text{Me}$ (**50**)) wurden ebenfalls über die Alternativsynthese durch Reaktion von Zinn(IV)*tert*-butoxid mit zwei Äquivalenten DEAH_2 oder $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ (L^5H_2) hergestellt. Eine 1:1 Mischung der Reinsubstanzen führt zu einem gewissen Grad zur Bildung der heteroleptischen Spiroverbindung $(\text{DEA})(\text{L}^5)\text{Sn}$ (**51**) durch Ligandenaustausch. So zeigt das ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches drei Signale bei $\delta -439$ (**50**), -441 (**51**) und -451 (**45**). Das gleiche Resultat wird bei der Reaktion von Zinn(IV)*tert*-butoxid mit je einem Äquivalent von DEAH_2 und L^5H_2 beobachtet (Schema 14).



Schema 14: Darstellung von *Spiro*-Zinn(IV)verbindungen.

4.1.2 Strukturelle Charakterisierung von Zinn(II)*n*-butoxid (43) und der hexanuklearen Zinn-Oxocluster 47 und 49 im Festkörper und in Lösung

Zinn(II)*n*-butoxid wurde als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten, der in Dichlormethan löslich ist und eine moderate Löslichkeit in Toluol aufweist. Die Molekülstruktur wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt und ist in Abbildung 68 aufgeführt. Trotz der großen Bedeutung und vielseitigen Anwendung von anorganischen Zinn(II)alkoxiden, sind bisher nur wenige Vertreter kristallographisch charakterisiert worden^[30, 31, 272] und ¹¹⁹Sn-NMR-Daten sind rar (Tabelle 30).

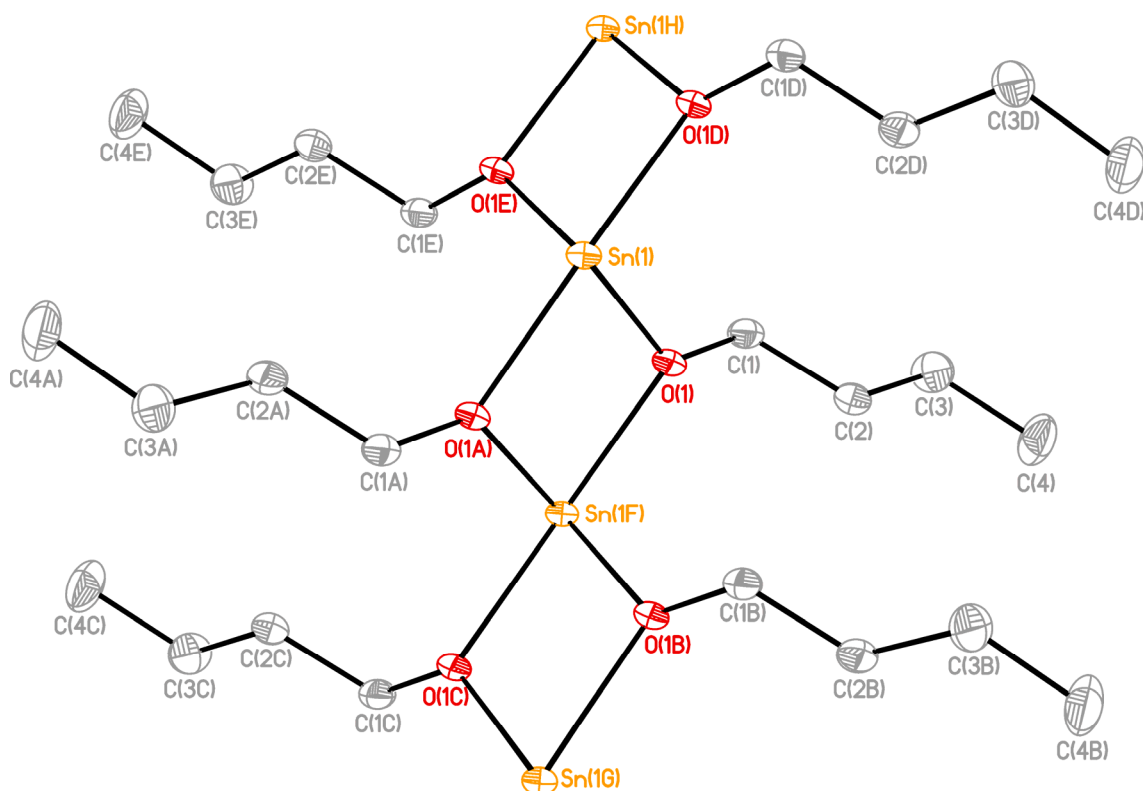


Abbildung 68: Molekülstruktur von Zinn(II)*n*-butoxid (43). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome und Fehlordnungen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sn(1)–O(1) 2.105(4), Sn(1)–O(1A) 2.272(4); O(1)–Sn(1)–O(1A) 70.7(2), O(1)–Sn(1)–O(1D) 93.4(2), O(1)–Sn(1)–O(1E) 89.3(1), O(1A)–Sn(1)–O(1E) 151.0(2), Sn(1)–O(1)–Sn(1A) 109.3(2). Symmetriecodes: A: $-x + 1, -y, -z$; B: $x, -y, z + 0.5$; C: $x - 1, y, -z + 0.5$; D: $x, -y, z - 0.5$; E: $-x + 1, y, -z - 0.5$; F: $-x + 1, -y, z + 0.5$; G: $x, y, z + 1$; H: $-x + 1, -y, z - 0.5$.^[273]

Ähnlich zum Neopentyl-substituierten Analogon $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{O})_2\text{Sn}]_\infty$ ^[30] ist 43 ein Koordinationspolymer, welches über zweifache μ -Alkoxido-Brücken entsteht. Von Zeldin *et al.* wurde dagegen für 43 im Festkörper eine polymere Struktur mit nur einer μ -Alkoxido-Brücke und der Koordinationszahl drei am Zinnatom postuliert.^[45] Die verwandten Zinn(II)alkoxide und -silanolate $[\text{Sn}(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_2]$ [R = *t*-Bu (46)]^[31, 32],

SiMe_3 ,^[274] tris(2-thienyl)methyl] zeigen dagegen eine cyclodimere Struktur. *Lappert et al.* stabilisierten mit Hilfe von sterisch anspruchsvollen Aryloxido-Liganden das erste monomere Zinn(II)aryloxid $\text{Sn}[\text{OC}_6\text{H}_2\text{-4-Me-2,6-}t\text{-Bu}_2]_2$ ^[34], dem drei analoge monomere Derivate $\text{Sn}(\text{OAr})_2$ [$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}t\text{-Bu}_2$,^[37] $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{-Pr}_2)_2$,^[36] $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$ ^[35]] von *Clark/Watkin et al.*, *Power et al.* und *Clyburne et al.* folgten. *Power et al.* berichteten kürzlich unter Berücksichtigung der Verbindung $\text{Sn}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}t\text{-Bu}_2)_2$ anhand von DFT-Studien über Einflüsse von Substituenten und Art des Chalkogens auf geometrische Parameter wie den O–Sn–O-Winkel.^[38]

Das Zinnatom in der Verbindung **43** wird von vier Butanolat-Liganden koordiniert und weist eine verzerrte, pseudo-quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung mit dem freien Elektronenpaar in äquatorialer Position auf. Die starke Verzerrung der Koordinationsgeometrie wird anhand des *trans*-Winkels O(1A)–Sn(1)–O(1E) von $151.0(2)^\circ$ deutlich. Die Zinnatome bilden eine gewinkelte Kettenstruktur und auf beiden Seiten dieser Kettenstruktur sind benachbarte Butanolatliganden in unterschiedliche Richtungen abgewinkelt (Abbildung 69).

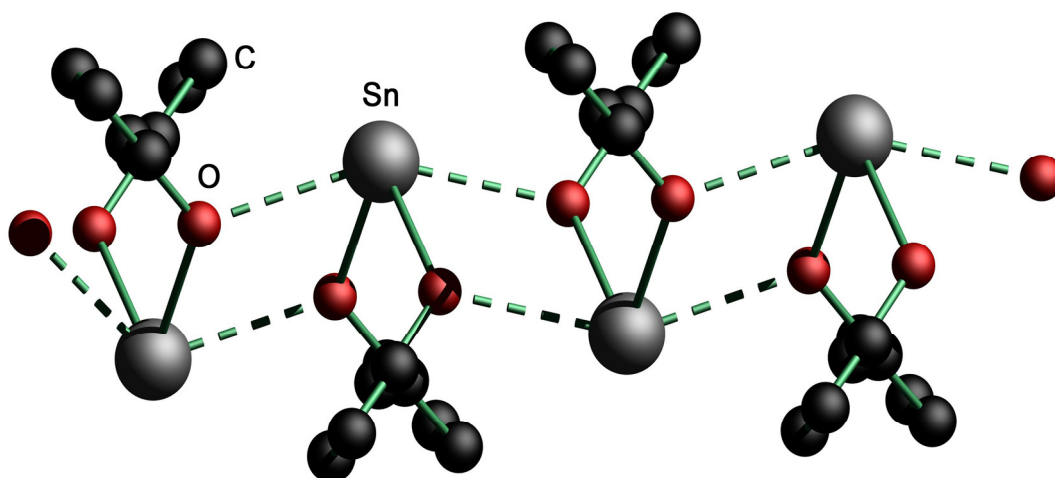


Abbildung 69: Abbildung der Kettenstruktur von **43**.

Die O–Sn-Abstände liegen mit $2.105(4)/2.272(4)$ Å im üblichen Bereich für μ -Sauerstoffatome.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **43** zeigt eine einzelne Resonanz bei $\delta -148$ ohne erkennbare Zinnsatelliten und die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren enthalten die zu erwartenden Signale.

Die ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen für zwei bis vierfach koordinierte Zinn(II)alkoxide und -aryloxide liegen zwischen -93 und -344 ppm (Tabelle 30). Die in der Literatur

postulierten Koordinationszahlen in Lösung und die chemischen Verschiebungen im ^{119}Sn -NMR verfolgen keinen einheitlichen Trend (siehe Tabelle 30 und enthaltene Zitierungen). Ein Grund dafür können Gleichgewichte in Lösung mit gemittelten NMR-Signalen sein, aber auch der unterschiedliche Anteil eines tief liegenden paramagnetischen, angeregten Zustandes wird als Begründung angeführt.^[36, 275] Um Gewissheit über die Struktur in Lösung zu bekommen, wurde daher ein ^{119}Sn -CP-MAS-NMR-Spektrum der Einkristalle von **43** aufgenommen. Das Spektrum zeigt zwei isotrope Resonanzen, ein Hauptsignal bei $\delta_{iso} -334$ und ein Signal geringer Intensität bei $\delta_{iso} -201$. Da nach der Einkristallröntgenstrukturanalyse nur ein Signal zu erwarten ist, wird das Signal geringer Intensität einem nicht identifizierten Nebenprodukt zugeordnet. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen Lösungs- und Festkörper-NMR-Daten verdeutlicht eine geringere Koordinationszahl (KZ) am Zinnatom für die Struktur in Lösung und lässt auf eine cyclodimere Struktur (KZ = 3) schließen. Eine dimere Struktur wurde auch von *Zeldin et al.* auf der Grundlage einer osmometrischen Molmassenbestimmung in Dichlormethan vorgeschlagen.^[45]

Tabelle 30: ^{119}Sn -NMR-Daten für Zinn(II)alkoxide und Zinn-Oxocluster $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OR})_4$.
a NMR-Daten nicht bekannt, *b* Verbindung nicht bekannt.

R	$\delta(^{119}\text{Sn})$ [$\text{Sn}(\text{OR})_2$] _n ,	$\delta(^{119}\text{Sn})$ $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OR})_4$
Me	Geringe Löslichkeit	<i>a</i>
Et	<i>a</i>	<i>a</i>
C(<i>t</i> -Bu) ₃	-163 (Benzol-d ₆) ^[31]	<i>b</i>
CH ₂ <i>t</i> -Bu	-197, -361, -394 (THF-d ₈) ^[30] -214 CP MAS ^[30]	-128 (THF-d ₈) ^[30]
CH ₂ CH ₂ NMe ₂	-319 ^[14]	-162 ^[14]
SiMe ₃	-220 (Toluol-d ₈) ^[274]	-138 (Toluol-d ₈) ^[271, 276]
<i>n</i> -Bu	-148 (Benzol-d ₆) (-201), -334 CP MAS	<i>b</i>
<i>t</i> -Bu	-93 ^[31-33]	-150 (Benzol-d ₆)
Ph	-189 (Benzol-d ₆)	-193 (Benzol-d ₆)
C ₆ H ₃ -2,6(C ₆ H ₃ -2,6- <i>i</i> -Pr ₂) ₂	-290 (Benzol-d ₆) ^[36]	<i>b</i>
C ₆ H ₃ -2,6-Mes ₂	-344 (Dichlormethan-d ₂) ^[35]	<i>b</i>

Die Molekülstrukturen der hexanuklearen Zinn-Oxocluster **47** und **49**·CH₂Cl₂ (Abbildung 70) wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalysen ermittelt. Der Phenoxy-substituierte Cluster **49** kristallisiert als Dichlormethansolvat **49**·CH₂Cl₂.

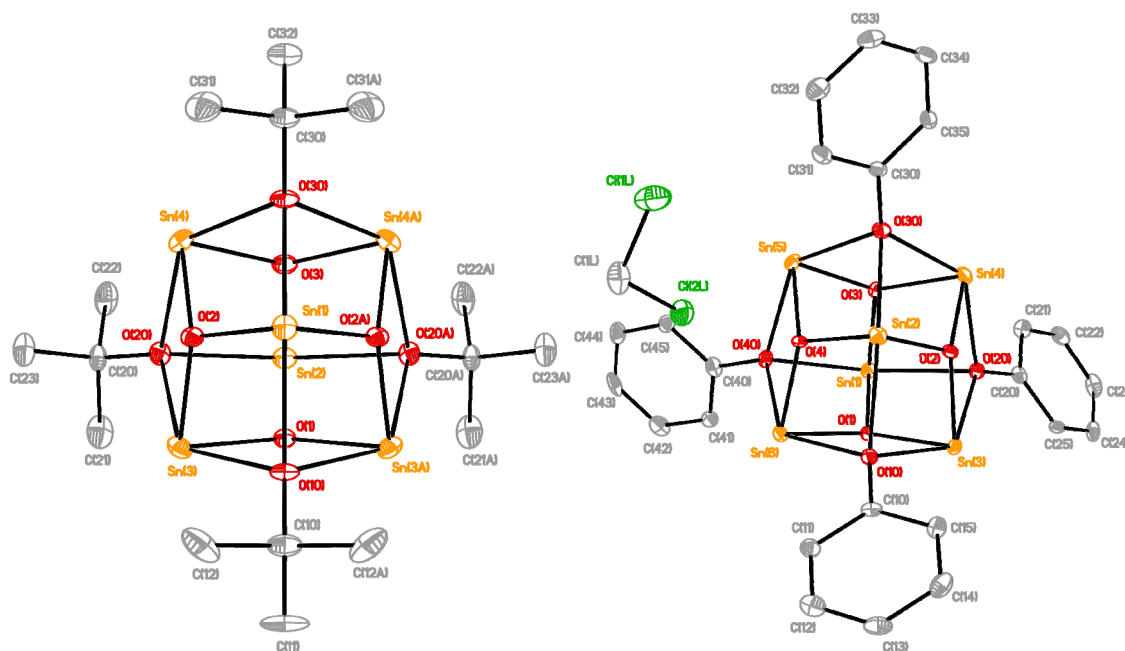


Abbildung 70: Molekülstrukturen der Zinn-Oxocluster **47** (links)^[273] und **49**·CH₂Cl₂ (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A für **47**: $x, -y + 0.5, z$.

Die Oxocluster sind isostrukturell zu den verwandten Sn₆(μ₃-O)₄(μ₃-OR)₄-Derivaten (R = H,^[277] Me,^[278] Et,^[14] *i*-Pr,^[279] neo-pentyl,^[30] CH₂CH₂NMe₂,^[14] SiMe₃^[271, 276]). Bekannt sind des Weiteren analoge Übergangsmetallkomplexe des Typs [{Fe(CO)₄]_nSn₆(μ₃-O)₄(μ₃-OSiMe₃)₄] (n = 1, 2) und [(M)₆Sn₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄] (M = W(CO)₅,^[277] M = Cr(CO)₅,^[280] M = Mn(CO)₂Cp^[281]). Die Oxocluster werden durch vier μ₃-O- und vier μ₃-OR-Brücken gebildet. Die Grundstruktur von **47** und **49**·CH₂Cl₂ entspricht einem Rhombendodekaeder, dessen Ecken von den Zinn- und Sauerstoffatomen besetzt sind. Die Zinnatome und die μ₃-Oxido-Brücken spannen ein Adamantangerüst auf, in welchem drei benachbarte Zinnatome oberhalb der Sechsringe durch μ₃-Alkoxido-Brücken verbunden werden. Betrachtet man die Zinnatome für sich, so besetzen diese die Ecken eines Oktaeders. Im Gegensatz zu **49**·CH₂Cl₂ zeigt die Molekülstruktur von **47** eine Spiegelebene, die durch die Sn(1)-, Sn(2)-, O(1)-, O(10)-, O(3)- und O(30)-Atome verläuft. Die Koordinationsumgebung an den Zinnatomen kann unter Berücksichtigung der freien Elektronenpaare als stark verzerrt, pseudo-trigonal-bipyramidal beschrieben werden. Die starke Verzerrung wird durch die Abweichung der R(μ₃-O)–Sn–(μ₃-O)R-Winkel von 134.9(1)–135.6(1)° (**49**·CH₂Cl₂) und 134.4(1)–135.6(1)° (**47**) vom Ideal 180° deutlich. Die O–Sn-Abstände liegen für μ₃-Oxido-Sauerstoffatome zwischen 2.061(2)–2.097(3) Å (**49**·CH₂Cl₂) bzw. 2.071(2)–2.087(3) Å (**47**) und für μ₃-Alkoxido-Sauerstoffatome zwischen 2.370(3)–2.467(3) Å (**49**·CH₂Cl₂) bzw. 2.371(4)–2.418(2) Å (**47**).

Die Lösungs-NMR-Daten der Verbindungen **47** und **49** weisen auf hochsymmetrische Strukturen in Lösung unter Erhalt der Oxoclusterstruktur hin. So zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren jeweils einen Signalsatz für die organischen Substituenten. Die ^{119}Sn -NMR-Spektren zeigen einzelne Resonanzen bei $\delta -150$ (**47**) und $\delta -195$ (**49**). Für das Signal bei $\delta -150$ (**47**) werden ^{117}Sn -Satelliten beobachtet, die eine kleine Kopplungskonstante von $J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn}) = 37$ Hz aufweisen. Das Integralverhältnis von Satellit:Signal:Satellit von 15:70:15 entspricht der Kopplung mit den vier benachbarten Zinnatomen über μ_3 -O-Brücken.

4.2 3,3,5,7,7-Pentamethyl-2,8-dioxa-5-aza-1-stanna[3.3.0]octan als Modellverbindung

Das Zinn(II)aminoalkoholat $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}]_2$ (**52**) wurde als Modellverbindung für die Verbindungsklasse der 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna[3.3.0]octane ausgewählt. Gründe dafür sind a) einfache Synthesen des Liganden und der Zinnverbindung mit hohen Ausbeuten, b) gute Kristallisationseigenschaften des Liganden und c) leicht zugängliche Ausgangssubstanzen.

4.2.1 Reaktivität mit Platinkomplexen

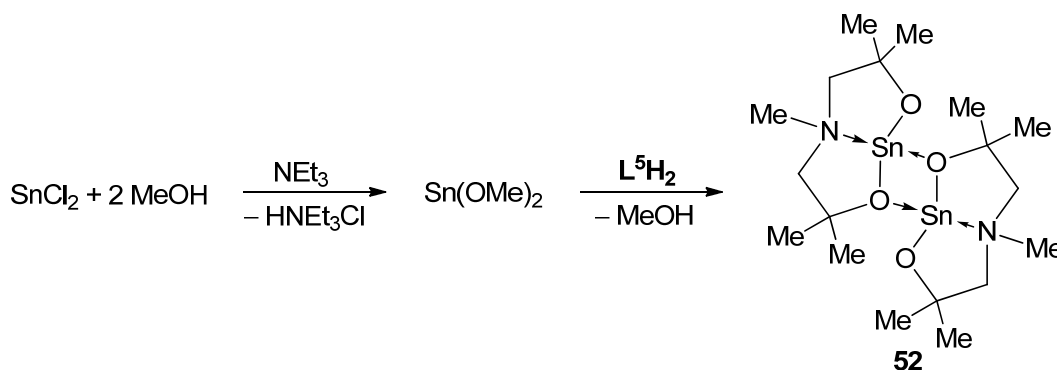
Zinn(II)aminoalkoholate des Typs $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CR}'_2\text{O})_2\text{Sn}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Ph}, \text{H}, \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2, \text{MeOCH}_2\text{CH}_2, \text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) zeigen Stannylen-artige Reaktivität. Sie können als neutrale Donorliganden in Übergangsmetallcarbonylkomplexen eingesetzt werden und bilden die korrespondierenden Komplexe $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CR}'_2\text{O})_2\text{Sn} \rightarrow \text{M}(\text{CO})_n$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}, \text{Fe}; n = 4, 5$).^[50, 51, 191, 196] Kürzlich berichteten *Jurkschat et al.* sowohl über die dimere Struktur der Modellverbindung Bis(3,3,5,7,7-Pentamethyl-2,8-dioxa-5-aza-1-stanna[3.3.0]octan), $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}]_2$ (**52**), im Festkörper sowie in Lösung als auch von den Übergangsmetallkomplexen $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn} \rightarrow \text{M}(\text{CO})_n]_2$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}, \text{Fe}; n = 4, 5$).^[51, 52, 196] In diesem Kontext war es von Interesse, die Chemie des Zinn(II)aminoalkoholates **52** im Hinblick auf Reaktionen mit Platin(II)chlorid und dem besser löslichen *cis,trans*-Dichloridobis(dimethylsulfid)platin(II) Komplex $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ zu untersuchen. Es stellt sich die Frage, ob **52** als Donorligand agiert oder in Pt–Cl-Bindungen insertiert. Die Insertion zweiwertiger Zinnverbindungen in Pt–Cl-Bindungen ist literaturbekannt, aber bisherige Forschungsergebnisse sind auf Zinn(II)chlorid^[282-287], Stannylene des Typs SnR_2 ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2, \text{N}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2, \text{N}(\text{SiMe}_3)$)^[259, 288-290], $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Sn}$ ^[291] und RSnCl ($\text{R} = 4\text{-}t\text{-Bu-2,6-$

$[P(O)(Oi-Pr)_2]_2C_6H_2$ ^[292] beschränkt. So reagiert *cis,trans*-Dichloridobis(dimethylsulfid)platin(II) mit zwei Äquivalenten Zinn(II)chloriddihydrat zum Insertionsprodukt Tris[chloridotris(dimethylsulfid)-platin(II)]-pentakis(trichloridostannyl)-platinat(II), $[PtCl(SMe_2)_3]_3[Pt(SnCl_3)_5]$.^[284]

Es ist bekannt, dass die Zugabe von Zinn(II)chlorid in der Platin-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen deutlich zur Aktivitätssteigerung des Katalysatorsystems beiträgt.^[293-295] Dabei wird die oxidative Addition von Zinn(II)chlorid an die Pt–Cl-Bindung als Initialschritt postuliert, aber es gibt wenig Kenntnis über den Einfluss alternativer Zinn(II)verbindungen als Co-Katalysatoren.^[291] Katalysetests mit den hergestellten Zinn-Platin-Komplexen sollen neue Informationen liefern.

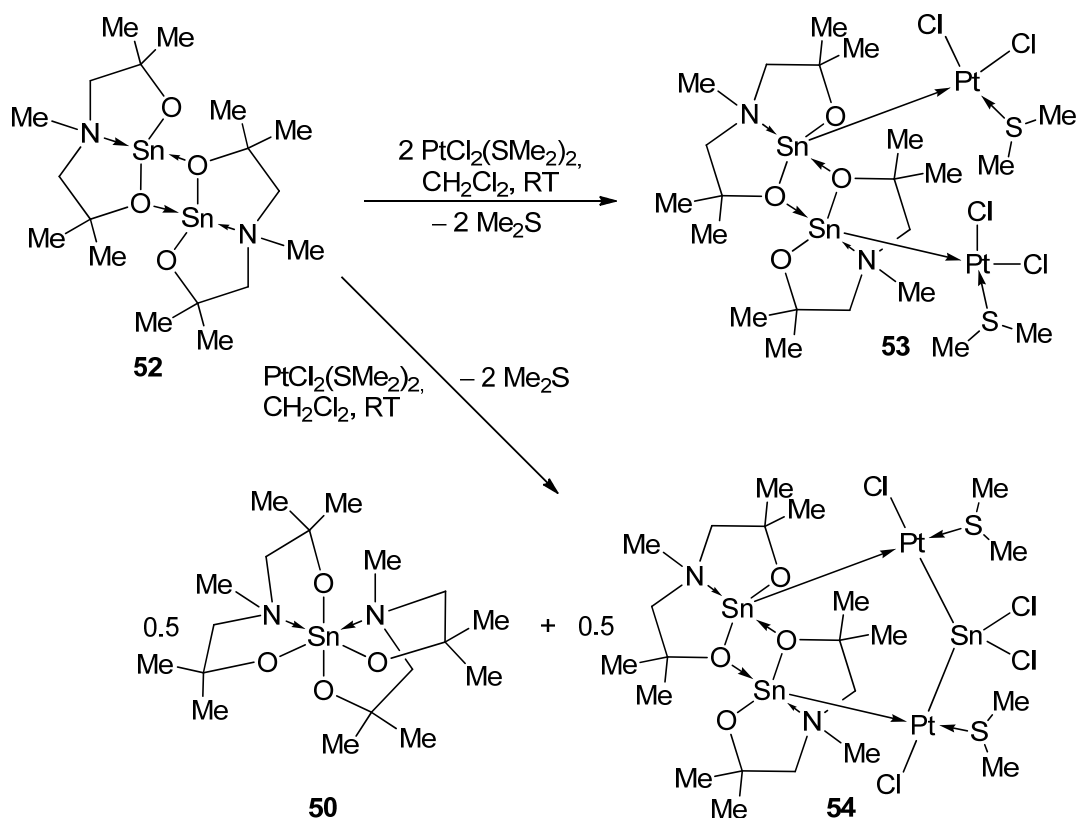
4.2.1.1 Synthese

Die Darstellung der Modellverbindung **52** erfolgt durch Transalkoxylierung von *N*-Methyldi(2-methyl-propan-2-ol)amin, $MeN(CH_2CMe_2OH)_2$ (L^5H_2), mit Zinn(II)methoxid (Schema 15). L^5H_2 wird durch eine Reaktion von Methylamin mit zwei Äquivalenten Dimethyloxiran bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck hergestellt.^[51, 52, 196]



Schema 15: Synthese des Zinn(II)aminoalkoholates **52**.

Die Reaktion von **52** mit zwei Äquivalenten $PtCl_2(SMe_2)_2$ gab selektiv den Zinn-Platin-Komplex **53** in quantitativer Ausbeute. Im Kontrast dazu führte die Reaktion der Verbindung **52** mit nur einem Äquivalent $PtCl_2(SMe_2)_2$ reproduzierbar zur Bildung des pentanuklearen Zinn-Platin-Clusters **54** (Schema 16).



Schema 16: Reaktionen von **52** mit $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$.

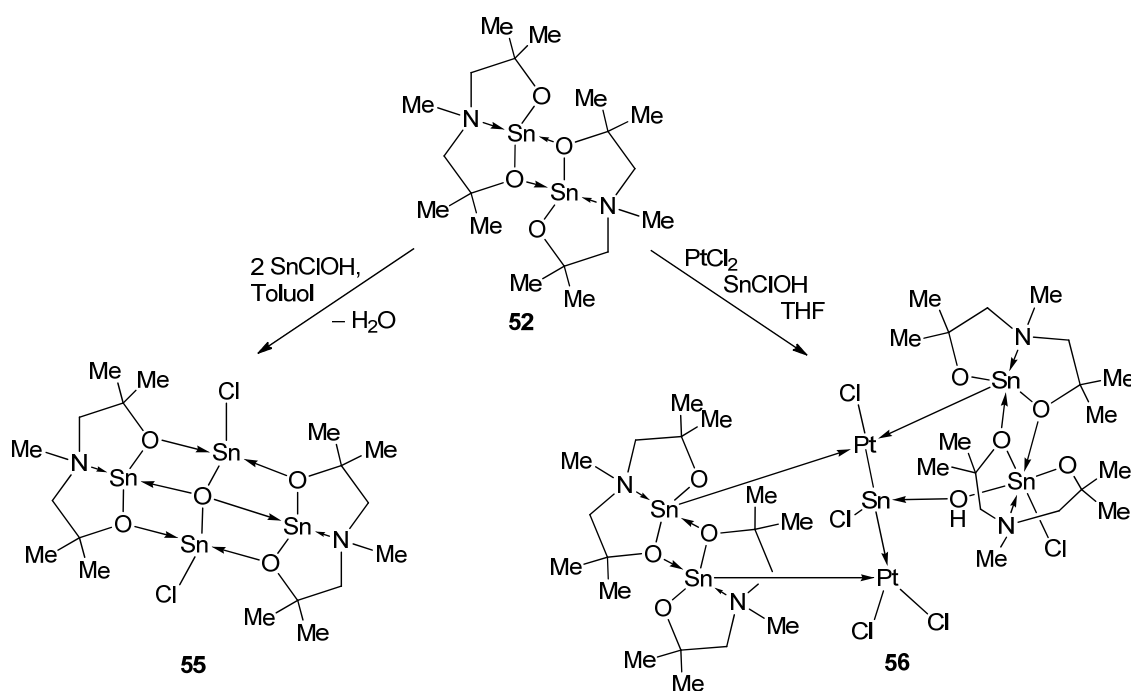
Der Komplex **53** wird als gelber Feststoff erhalten, der in Dichlormethan, THF und heißem Toluol gut löslich ist. Der Zinn-Platin-Cluster **54** ist ein gelber, kristalliner Feststoff, welcher eine sehr geringe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln zeigt.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus dem Reaktionsansatz mit einem Äquivalent $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ zeigt eine Hauptresonanz bei $\delta -482$ [s, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{195}\text{Pt}) = 25899$ Hz, **53**] und Resonanzen geringer Intensität bei $\delta -365.1$ (s, **54**), -415 (s, **54**) und -439 (s, **50**). Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum der gleichen Lösung weist eine Resonanz bei $\delta(^{195}\text{Pt}) -4393$ [s, $^1J(^{195}\text{Pt}-^{119}\text{Sn}) = 25831$ Hz, $^1J(^{195}\text{Pt}-^{117}\text{Sn}) = 24685$ Hz, **53**] und ein Signal bei -4704 [s, $^1J(^{195}\text{Pt}-^{117/119}\text{Sn}) = 27862$ Hz, 26625 Hz, 24546 Hz, 23467 Hz; **54**] auf. Lösungs-NMR-Daten des kristallinen Produktes konnten aufgrund der geringen Löslichkeit nicht erhalten werden. Bei der Reaktion scheint der erste Schritt die Bildung von Verbindung **53** durch die Reaktion von **52** mit zwei Äquivalenten *cis,trans*- $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ unter Abspaltung von Dimethylsulfid zu sein. Die Redoxreaktion des Komplexes **53** mit einem zweiten Äquivalent des Zinn(II)aminoalkoholates **52** findet unter intermolekularer Umlagerung statt. Dabei werden die $[\{\text{PtCl}(\text{SMe}_2)\}_2\text{SnCl}_2]$ -Einheit und die Spiroverbindung $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2]_2\text{Sn}^{[51, 52]}$ (**50**) gebildet. Letztere

wurde anhand der Resonanz bei $\delta = -439$ im ^{119}Sn -NMR-Spektrum identifiziert. Die eindeutige Zuordnung des Signals erfolgte durch Zugabe einer authentischen Probe von Verbindung **50**.^[51]

Geringe Mengen der Verbindung **54**·2THF in kristalliner Form wurden ebenfalls aus einer Lösung von **53** in trockenem THF nach Lagerung über mehrere Wochen bei 4 °C erhalten. Das deutet auf eine kinetische Labilität des Komplexes **53** in THF Lösung hin und bekräftigt die Bildung von **54** durch Reaktion von **53** mit dem freien Zinn(II)aminoalkoholat **52**.

Die Modellverbindung **52** wird ausgehend von Zinn(II)chlorid in einer zweistufigen Synthese über Zinn(II)methoxid hergestellt (Schema 15). Die Aufreinigung von Zinn(II)methoxid erfolgt durch Filtration und mehrfaches Waschen mit trockenem Methanol und trockenem Diethylether. Durch Hydrolyse und unvollständige Reaktion können Verunreinigungen aus Oxy- und Hydroxychloriden, sowie Zinnoxiden entstehen. Der Einsatz eines Gemisches aus Zinn(II)methoxid und Zinn(II)hydroxychlorid (SnClOH) bei der Reaktion mit L^5H_2 , ergab eine Mischung aus **52** und dem Komplex $[(\text{L}^5\text{Sn})_2(\text{ClSnOSnCl})]$ (**55**) (Schema 17). Beide Verbindungen wurden als kristalline Feststoffe erhalten. Die Bildung des Komplexes **55** kann durch Reaktion von **52** mit dem Kondensationsprodukt von SnClOH , dem Dichlorodistannoxan ClSnOSnCl , zustande kommen (Schema 17).



Schema 17: Bildung des Zinnkomplexes **55** und des Zinn-Platin-Clusters **56**.

Die Reaktion eines Gemisches aus **52** und Zinn(II)oxychlorid mit Platin(II)chlorid in trockenem THF ergab den unerwarteten heptanuklearen Zinn-Platin-Cluster **56**. Die Darstellung von Verbindung **56** erfolgt durch eine Redoxreaktion der Verbindung **52** mit SnClOH und PtCl₂. Eine mögliche Interpretation der Bildung von **56** wird im Folgenden beschrieben. Der erste Schritt kann die Insertion eines 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna(II)bicyclooctan-Moleküls in die Pt–Cl-Bindung sein. Es folgt eine Umlagerung der entstandenen Verbindung MeN(CH₂CMe₂O)₂SnCl(PtCl) mit SnClOH zur Bildung der ClSnPtCl- und der MeN(CH₂CMe₂O)₂SnClOH-Fragmente. Letztere werden durch die Koordination von Platin(II)chlorid und drei 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna(II)bicyclooctanen zum Komplex [(L⁵Sn)₃(L⁵SnClOH)(PtCl₂){PtCl(SnCl)}] (**56**) stabilisiert.

4.2.1.2 Strukturelle Charakterisierung der Verbindungen **53–56** im Festkörper und in Lösung

Die Kristallisation des Zinn-Platin-Komplexes **53** aus einem Dichlormethan/Hexan-Gemisch und die Umkristallisation des Zinn-Platin-Clusters **54** aus THF ergaben Einkristalle der Solvate $\mathbf{53} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ bzw. $\mathbf{54} \cdot 2\text{THF}$. Die Molekülstrukturen von $\mathbf{53} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $\mathbf{54} \cdot 2\text{THF}$ wurden mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildungen 71–72), ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind der Tabelle 31 zu entnehmen.

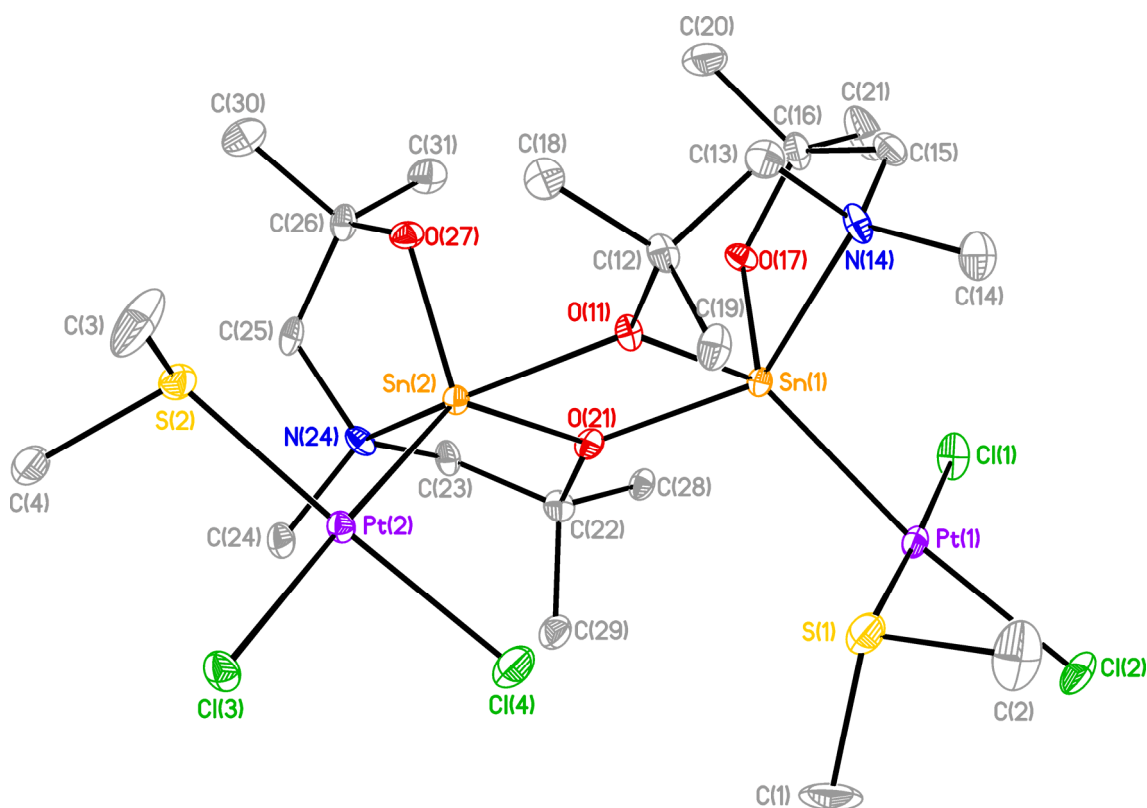


Abbildung 71: Molekülstruktur der Verbindung $[(\text{L}^5\text{Sn})(\text{PtCl}_2\text{SMe}_2)]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\mathbf{53} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome und das Dichlormethansolvat sind nicht abgebildet.

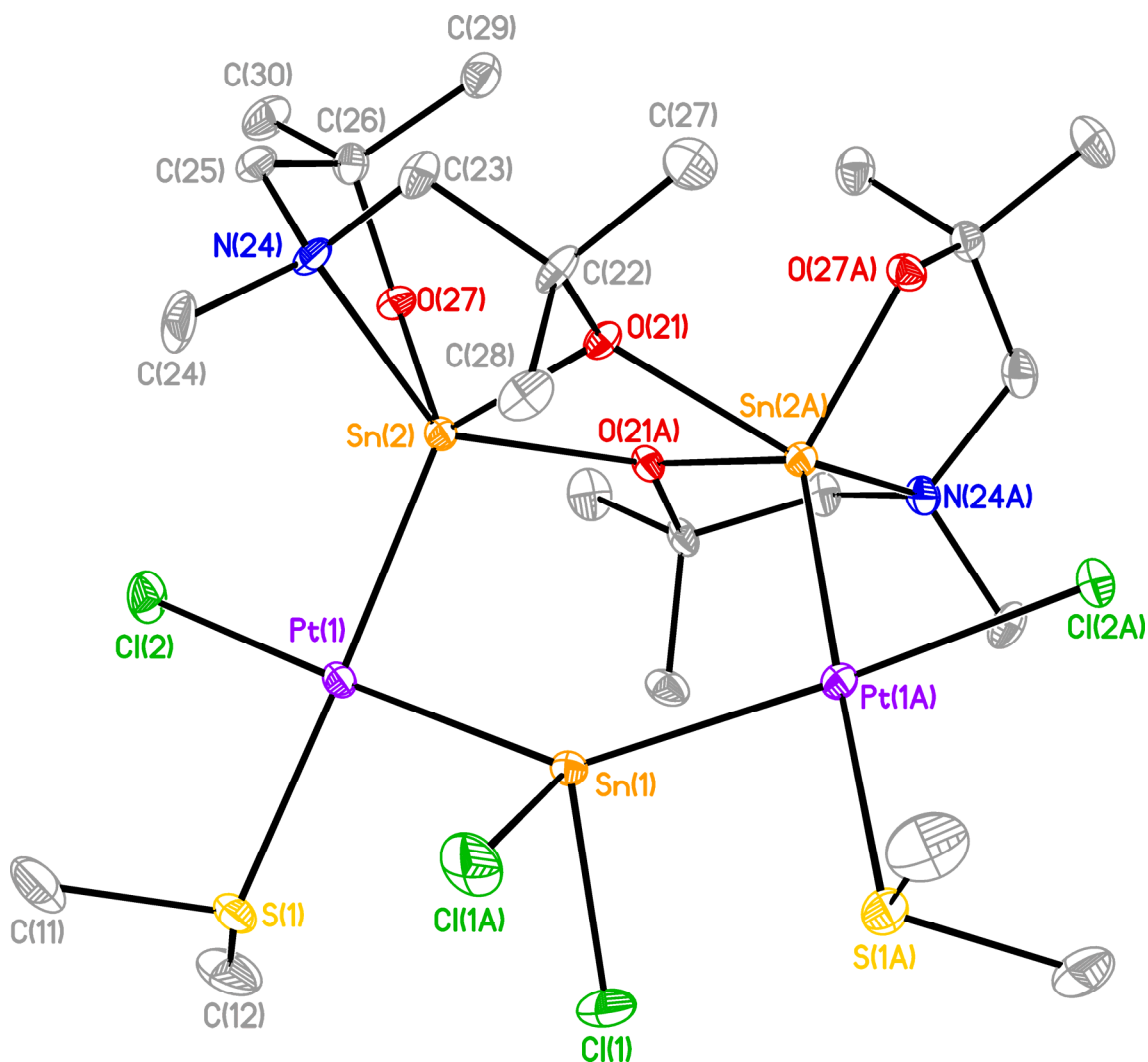


Abbildung 72: Molekülstruktur der Verbindungen $[(L^5Sn)_2\{PtCl(SMe_2)\}_2(SnCl_2)] \cdot 2THF$ (**54**·2THF). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet und die THF Solvate wurden mit Hilfe der Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt. Symmetriecode A: $y - 2/3, x + 2/3, -z + 1/6$.

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindungen **53**·CH₂Cl₂ und **54**·2THF

	53 ·CH ₂ Cl ₂	54 ·2THF		53 ·CH ₂ Cl ₂ a = 11, b = 2	54 ·2THF a = 21A, b = 1
Sn(1)–O(11)	2.089(3)		O(a)–Sn(2)–O(21)	70.7(1)	
Sn(1)–O(17)	1.958(3)		O(a)–Sn(2)–O(27)	90.7(1)	89.0(2)
Sn(1)–O(21)	2.147(4)		O(a)–Sn(2)–N(24)	143.2(1)	139.1(2)
Sn(1)–N(14)	2.324(4)		O(a)–Sn(2)–Pt(b)	109.5(1)	107.1(1)
Sn(1)–Cl(1)		2.429(2)	O(21)–Sn(2)–O(27)	106.6(1)	108.9(2)
Sn(1)–Pt(1)	2.502(1)	2.542(1)	O(21)–Sn(2)–N(24)	77.0(2)	75.3(2)
Sn(2)–O(11)	2.134(3)		O(21)–Sn(2)–Pt(b)	131.5(1)	121.1(1)
Sn(2)–O(21)	2.065(3)	2.095(5)	O(27)–Sn(2)–N(24)	82.0 (2)	80.9(2)
Sn(2)–O(21A)		2.200(5)	O(27)–Sn(2)–Pt(b)	121.7(1)	130.0(1)
Sn(2)–O(27)	2.054(6)	1.980(5)	Pt(b)–Sn(2)–N(24)	104.9(1)	109.7(2)
Sn(2)–N(24)	2.286(4)	2.333(6)	Pt(1)–Sn(1)–Pt(1A)		140.6(1)
Sn(2)–Pt(1)		2.505(1)	Pt(1)–Sn(1)–Cl(1)		102.6(1)
Sn(2)–Pt(2)	2.4941(4)		Pt(1)–Sn(1)–Cl(1A)		103.2(1)
Pt(1)–Cl(1)	2.308(1)		Cl(1)–Sn(1)–Cl(1A)		97.2(1)
Pt(1)–Cl(2)	2.390(2)	2.392(2)	O(11)–Sn(1)–O(17)	101.8(1)	
Pt(1)–S(1)	2.258(2)	2.344(2)	O(11)–Sn(1)–O(21)	70.0(1)	
Pt(2)–Cl(3)	2.365(1)		O(11)–Sn(1)–N(14)	76.3(2)	
Pt(2)–Cl(4)	2.306(2)		O(11)–Sn(1)–Pt(1)	131.1(1)	
Pt(2)–S(2)	2.260(2)		O(17)–Sn(1)–O(21)	88.6(1)	
			O(17)–Sn(1)–N(14)	80.9(2)	
			O(17)–Sn(1)–Pt(1)	126.7(1)	
			O(21)–Sn(1)–N(14)	141.8(2)	
			O(21)–Sn(1)–Pt(1)	112.8(1)	
			N(14)–Sn(1)–Pt(1)	102.8(1)	
			Sn(1)–O(11)–Sn(2)	109.4(2)	
			Sn(1)–O(21)–Sn(2)	109.9(2)	
			Sn(2)–O(21)–Sn(2A)		104.0(2)
			Sn(1)–Pt(1)–Sn(2)		92.49(2)

In beiden Verbindungen bilden zwei 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna(II)bicyclooctan-Moleküle ein *cis*-konfiguriertes Dimer via intermolekularer O→Sn-Wechselwirkungen. Die dimeren Zinnverbindungen komplexieren die Pt(1)/Pt(2)-Atome in **53**·CH₂Cl₂ bzw. die Pt(1)/Pt(1A)-Atome in **54**·2THF. Die Zinnatome sind pentakoordiniert und weisen eine stark verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung auf, in der die N(14)/O(21)-, N(24)/O(11)-, N(24)/O(21)- und N(24A)/O(21A)-Atome jeweils die axialen Positionen besetzen.

Die quadratisch-planar koordinierten Platinatome sind in **53**·CH₂Cl₂ *cis*-konfiguriert. Die Pt–Cl-Bindungsabstände *trans* zum Zinn(II)aminoalkoholat sind im Vergleich zu denen *trans* zum Dimethylsulfidliganden etwas länger und verdeutlichen einen stärkeren *trans*-Einfluss des Zinn(II)aminoalkoholates.

In **54**·2THF sind die Platinatome über eine zentrale SnCl₂-Einheit verbrückt. Letztere weist eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie am Zinnatom auf. Die starke Abweichung vom idealen Tetraeder wird durch die Pt(1)–Sn(1)–Pt(1A)/Cl(1)–Sn(1)–Cl(1A)-Bindungswinkel von 140.6(1)°/97.2(2)° deutlich. Anders als in

53·CH₂Cl₂ befinden sich die 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna(II)bicyclooctan-Moleküle in der quadratisch-planaren Koordinationsumgebung der Platinatome in *trans*-Position zu den Dimethylsulfidliganden. Das seltene Pt–SnCl₂–Pt-Bindungsmuster wurde zuvor durch a) die oxidative Addition von Zinn(II)chlorid in Pt–Pt-Bindungen, b) die Koordination von Zinn(II)chlorid auf Platinnetzwerke oder c) die oxidative Addition von Platin-Komplexen in Sn–Cl-Bindungen von Trichloridostannylplatin-Komplexen realisiert.^[296-300] Die Sn–N-, Sn–O- und Sn–Pt-Bindungsabstände sind in den Verbindungen **53**·CH₂Cl₂ und **54**·2THF ähnlich (Tabelle 31).

Heteronukleare magnetische Resonanz-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn, ¹⁹⁵Pt) und ESI-MS Daten belegen die Dissoziation von Verbindung **53** und die Identität des monomeren (L⁵Sn)PtCl₂(SMe₂) [0.5 (**53**)] in Lösung. Die ¹⁹⁵Pt- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren von **53** in Dichlormethan-d₂ zeigen einzelne Resonanzen bei $\delta(^{195}\text{Pt}) -4393$ [s, $^1J(^{195}\text{Pt}-^{119}\text{Sn}) = 25831$ Hz, $^1J(^{195}\text{Pt}-^{117}\text{Sn}) = 24685$ Hz] und $\delta(^{119}\text{Sn}) -482$ [s, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{195}\text{Pt}) = 25899$ Hz] (Abbildungen 73–74).

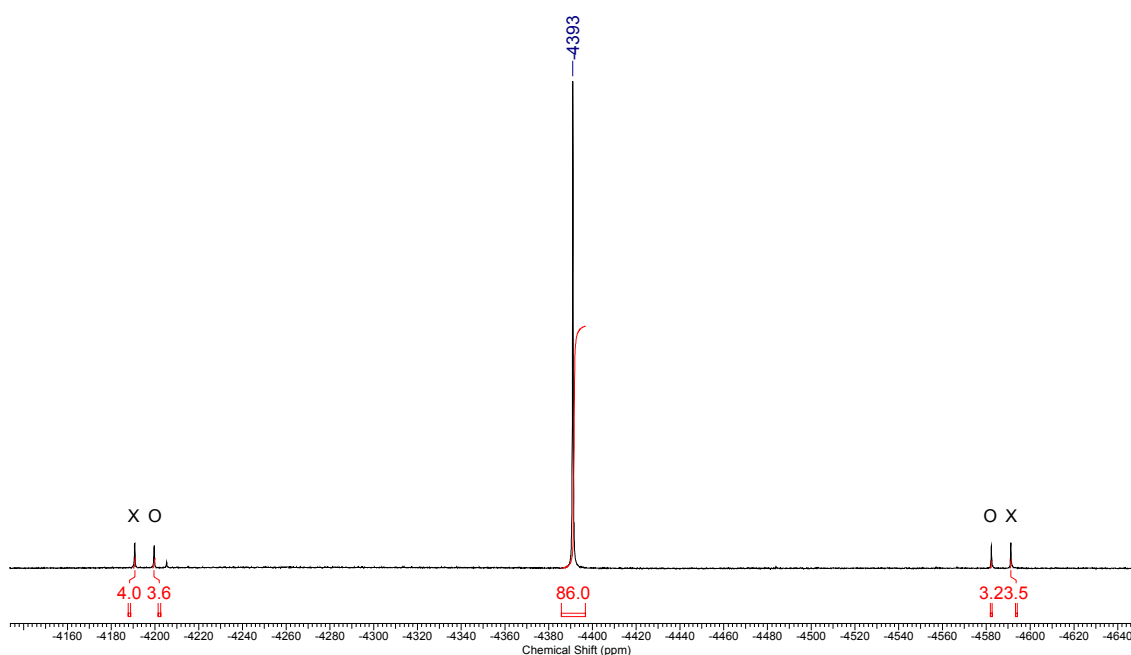


Abbildung 73: ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von **53** in CD₂Cl₂. Die Zeichen X, O markieren $^1J(^{195}\text{Pt}-^{117/119}\text{Sn})$ -Satelliten.

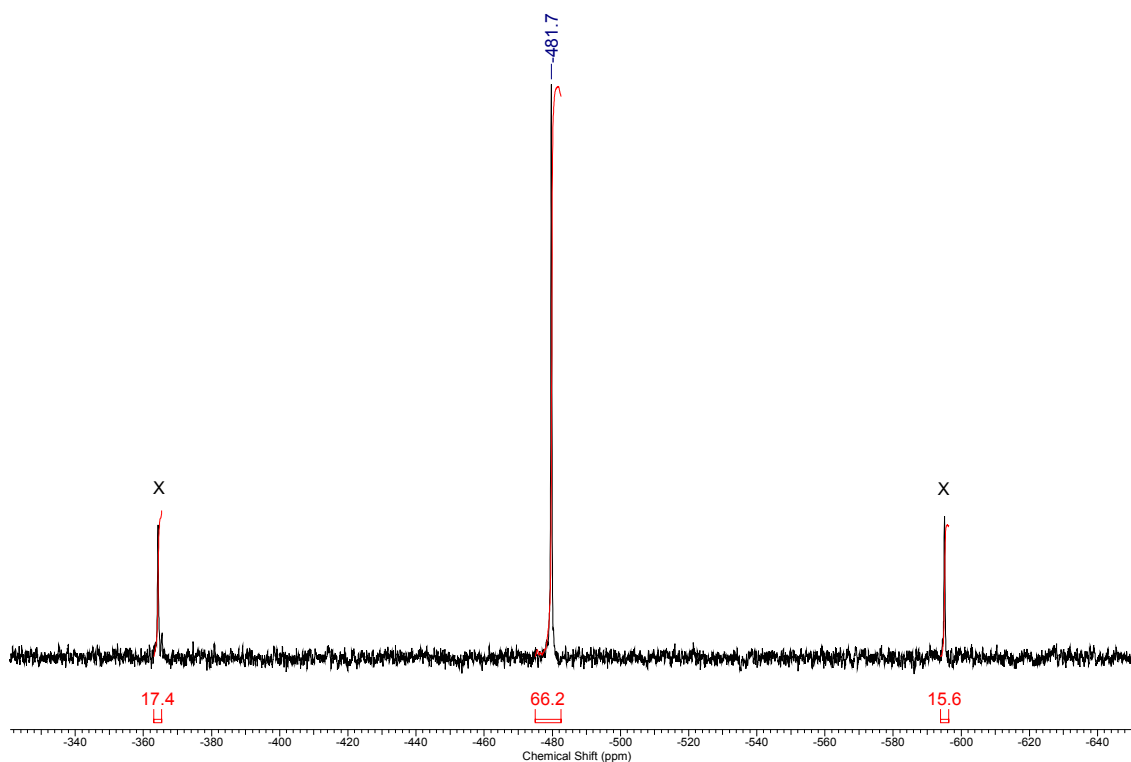


Abbildung 74: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **53** in CD_2Cl_2 . Die Zeichen X markieren $^1J(^{119}\text{Sn}-^{195}\text{Pt})$ -Satelliten.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale. Die Abwesenheit von ^{119}Sn - ^{117}Sn -Satelliten im ^{119}Sn -NMR-Spektrum und ein einzelnes Signal für die CMe_2 -Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum verdeutlichen die Abwesenheit von dimeren Strukturen via $\text{CMe}_2\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ -Brücken. Für das Signal der NCH_3 -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum werden Zinnsatelliten mit einer Kopplungskonstante $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 15.9$ Hz beobachtet, welche eine starke koordinative $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ -Wechselwirkung in Lösung belegen. Das ESI-MS-Spektrum (positiver Modus) zeigt bei $m/z = 857.3$, 682.1 und 646.0 zentrierte Massencluster, die $[0.5(\mathbf{53}) + \text{SMe}_2 + \text{L}^5\text{H}_2 + \text{H}]^+$, $[0.5(\mathbf{53}) + \text{SMe}_2 + \text{H}]^+$ und $[0.5(\mathbf{53}) + \text{SMe}_2 - \text{Cl}]^+$ zugeordnet werden. Im negativen Modus wird ein Massencluster bei $m/z = 656.0$ beobachtet, der $[0.5(\mathbf{53}) + \text{Cl}]^-$ entspricht.

Aufgrund der geringen Löslichkeit des kristallinen Zinn-Platin-Clusters **54**·2THF in gängigen organischen Lösungsmitteln, konnten keine Messungen in Lösung durchgeführt werden. ^{119}Sn - und ^{195}Pt -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches zeigen Signale mit geringer Intensität, die dem pentanuklearen Cluster zugeordnet werden [$\delta(^{119}\text{Sn})$ -365.1 (s, **54**), -415 (s, **54**); $\delta(^{195}\text{Pt})$ -4704 (s, $^1J(^{195}\text{Pt}-^{117/119}\text{Sn}) = 27862$ Hz, 26625 Hz, 24546 Hz, 23467 Hz; **54**]. Insbesondere die Zinnsatelliten der ^{195}Pt -NMR-Resonanz mit zwei Sätzen an $^1J(^{195}\text{Pt}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungen verdeutlichen den Erhalt der Clusterstruktur.

Der Zinnkomplex **55** kristallisierte in Form von farblosen Blöcken, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 75 zu sehen, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind Tabelle 32 zu entnehmen.

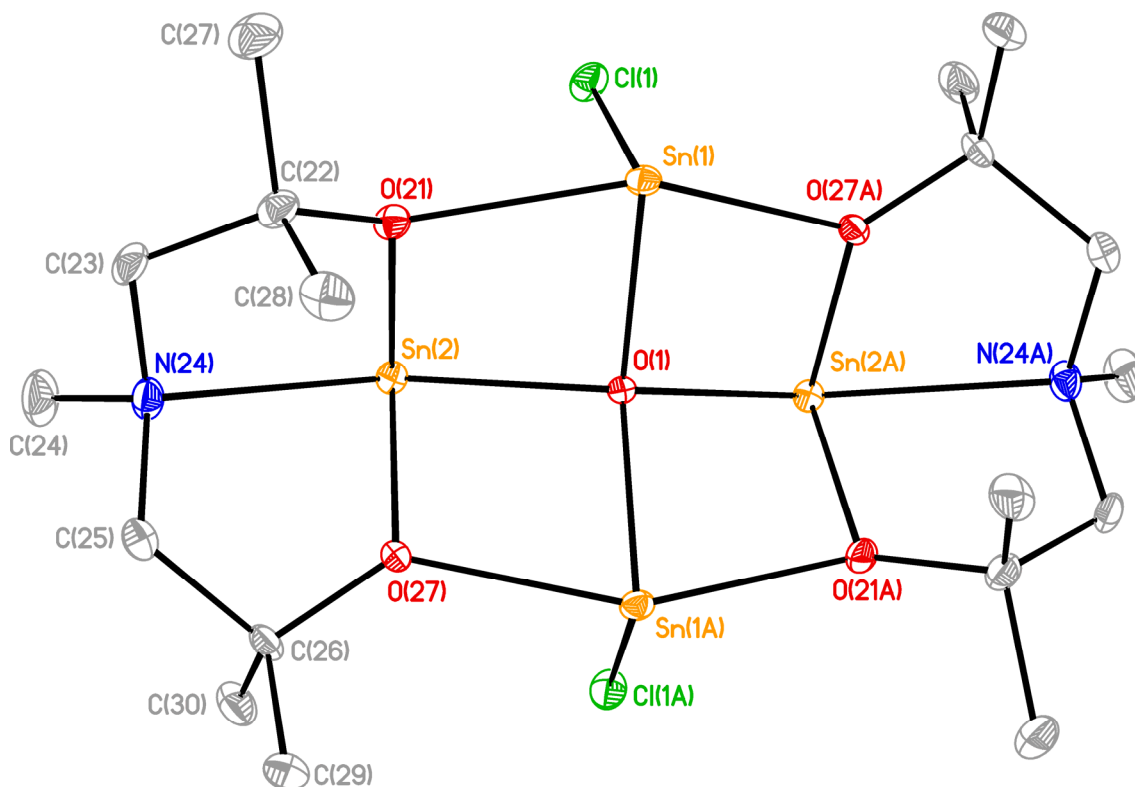


Abbildung 75: Molekülstruktur der Verbindung $[(L^5Sn)_2(ClSnOSnCl)]$ (**55**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x + 1, y, -z + 0.5$.

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung **55**.

Sn(1)–O(1)	2.150(1)	Sn(1)–Cl(1)	2.475(1)	Sn(2)–O(27)	2.101(2)
Sn(1)–O(21)	2.324(2)	Sn(2)–O(1)	2.320(1)	Sn(2)–N(24)	2.514(3)
Sn(1)–O(27A)	2.272(2)	Sn(2)–O(21)	2.094(2)		
O(1)–Sn(2)–O(27)	73.7(1)	O(27)–Sn(2)–N(24)	71.1(1)	O(1)–Sn(1)–Cl(1)	89.4(1)
O(1)–Sn(2)–N(24)	131.7(1)	O(1)–Sn(1)–O(21)	76.5(1)	Sn(2)–O(1)–Sn(2A)	126.1(1)
O(21)–Sn(2)–O(27)	94.0(1)	O(1)–Sn(1)–O(27A)	73.8(1)	Sn(1)–O(1)–Sn(1A)	128.1(1)
O(21)–Sn(2)–N(24)	74.0(1)				

Zwei 2,8-Dioxa-5-aza-1-stannabicyclo[3.3.0]octan-Moleküle koordinieren die zentrale Dichlorodistannoxan-Einheit $ClSnOSnCl$ unter Ausbildung von vier viergliedrigen Sn_2O_2 -Zyklen via intermolekularer $O \rightarrow Sn$ -Wechselwirkungen. Offensichtlich ist das Zinn(II)aminoalkoholat **52** in der Lage, molekulare Zinn(II)verbindungen wie $ClSn(II)OSn(II)Cl$ zu stabilisieren. Ein Organozinn-Analogon $ArSnOSnAr$

(Ar = C₆H₃-2,6-(C₆H₃-2,6-*i*Pr₂)₂) wurde kürzlich als Cokristallisat mit [ArSnOH]₂ von Power *et al.* publiziert.^[301] Im Gegensatz zur *trans*-gewinkelten Geometrie der Arylsubstituenten im Diorganodistannoxan ArSnOSnAr sind die Chloridoliganden in **2** in *cis*-Stellung zueinander. Der Sn(2)–O(1)–Sn(2A)-Winkel von 128.1(1)° ist kleiner als der analoge Winkel im Organozinn-Analogon [154.7(3)°]. Ein weiteres Beispiel stellt das Derivat Ar¹SnOSnAr¹ (Ar¹ = 4-*t*-Bu-2,6-[P(O)(*Oi*-Pr)₂]-C₆H₃) mit P=O→Sn Zangen-Liganden aus dem Arbeitskreis Jurkschat dar.^[302]

Alle Zinnatome in Verbindung **55** sind pseudo-pentakoordiniert und zeigen eine verzerrte pseudo-quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung. In dieser besetzen die freien Elektronenpaare die axialen Positionen. Die Sn–O-Abstände zwischen 2.094(2)–2.324(2) Å sind durch die Bildung von vier μ₂-Oxido- (O(11), O(11A), O(17), O(17A))-Brücken und einer μ₄-Oxido(O(1))-Brücke aufgeweitet. Der N–Sn-Abstand von 2.514(3) Å ist vergleichbar mit denen in verwandten Zinn(II)aminoalkoholaten [MeN(CH₂CMe₂O)₂Sn]₂ (**52**) (2.494(2), 2.524(2) Å),^[51] [MeN(CH₂CH₂O)₂Sn]₂ (**44**) (2.447(10), 2.413(10) Å),^[50] [HOCMe₂CH₂N(CH₂CMe₂O)₂Sn]₂ (2.561(3), 2.552(3) Å),^[193] [MeN(CH₂CMe₂O){(*S*)-CHMe-(*R*)-CHPhO}Sn]₂ (2.523(2) Å) und [CH₂NMe-(*S*)-CHMe-(*R*)-CHPhO]₂Sn (2.540(2), 2.416(2) Å).^[303]

Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum einer CD₂Cl₂-Lösung der Einkristalle von **55** zeigt drei breite Resonanzen bei δ –250 (s, Δν_{1/2} = 558 Hz), –263 (s, Δν_{1/2} = 560 Hz) und –278 (s, Δν_{1/2} = 523 Hz). Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der gleichen Probe zeigen einen Signalsatz für Verbindung **55** mit verbreiterten Resonanzen im ¹³C-NMR-Spektrum und einem AB-Typ-Muster für die NCH₂-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum. Ebenfalls vorhanden sind scharfe Signale geringer Intensität für L⁵H₂. Die NMR-Daten deuten auf einen dynamischen Prozess in Lösung hin, dessen Gleichgewicht schnell auf der NMR-Zeitskala im Vergleich mit den Frequenzunterschieden der Resonanzen ist. Eine ¹¹⁹Sn-Tieftemperaturmessung bei –80 °C zeigt, dass der dynamische Prozess deutlich verlangsamt wird. So zeigt das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum lediglich zwei leicht verbreiterte Signale bei δ –246 (s, Δν_{1/2} = 102 Hz), –276 (s, Δν_{1/2} = 118 Hz) für Verbindung **55**. Das ESI-MS-Spektrum (positiver Modus) zeigt einen Massencluster, der bei *m/z* = 873.0 zentriert ist und [**55** – Cl]⁺ zugeordnet wird. Außerdem sind Massencluster bei *m/z* = 585.2 und 294.2 zu beobachten, die den Massenclustern der protonierten monomeren und dimeren 3,3,5,7,7-Pentamethyl-(2,8-dioxa-5-aza-1-stannabicyclo[3.3.0]octane) [L⁵Sn + H]⁺ und [**52** + H]⁺, entsprechen.

Durch die Kristallisation des heptanuklearen Zinn-Platin-Clusters **56** aus Dichlormethan/Hexan wurden Einkristalle des Dichlormethansolvates $\mathbf{56} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhalten. Die Molekülstruktur wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildungen 76–77) und ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 33 zusammengefasst.

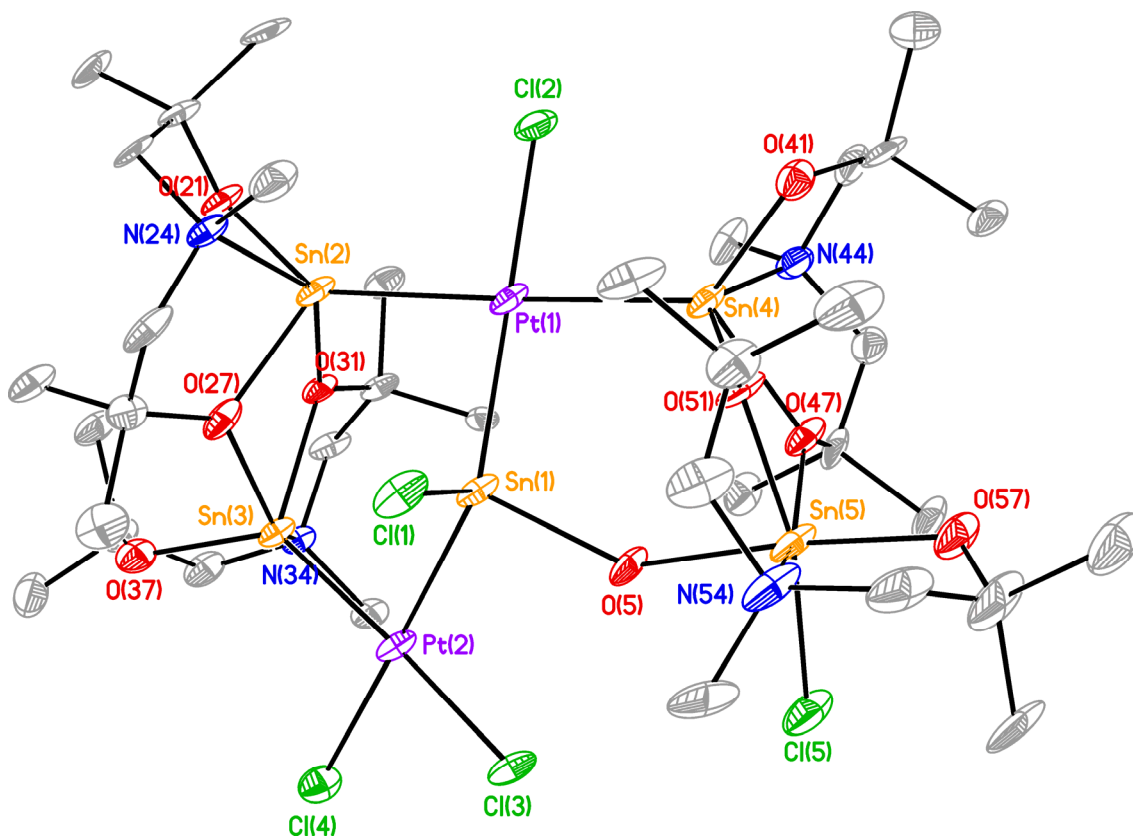


Abbildung 76: Molekülstruktur der Verbindungen $[(\text{L}^5\text{Sn})_3(\text{L}^5\text{SnClOH})(\text{PtCl}_2)\{\text{PtCl}(\text{SnCl})\}] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\mathbf{56} \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet und die Dichlormethansolvate wurden mit Hilfe der Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt.

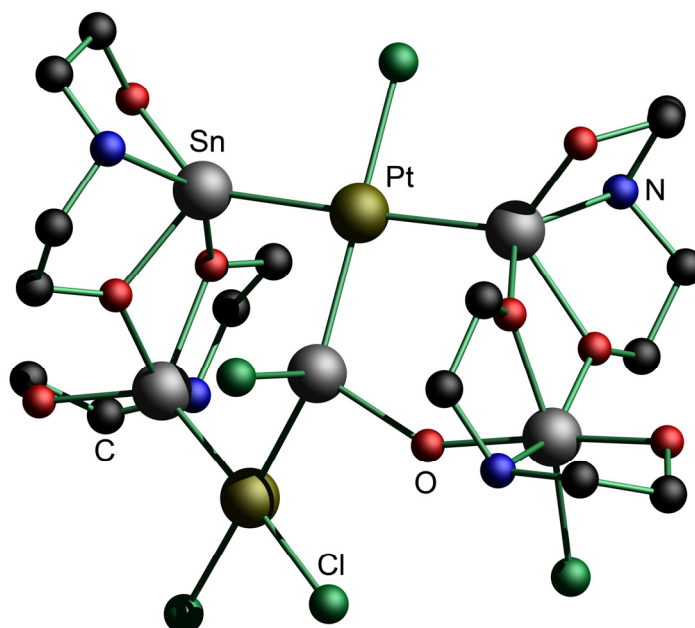


Abbildung 77: Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von $56 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Methylgruppen und H-Atome sind nicht abgebildet.

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung $56 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Sn(1)–O(1)	2.164(5)	Sn(3)–N(3)	2.325(7)	Sn(5)–Cl(5)	2.376(2)
Sn(1)–Cl(1)	2.438(3)	Sn(4)–O(40)	1.966(6)	Sn(5)–N(5)	2.255(8)
Sn(2)–O(20)	1.980(5)	Sn(4)–O(41)	2.162(5)	Pt(1)–Sn(1)	2.5284(8)
Sn(2)–O(21)	2.054(6)	Sn(4)–O(50)	2.178(6)	Pt(1)–Sn(2)	2.5440(8)
Sn(2)–O(30)	2.185(5)	Sn(4)–N(4)	2.301(8)	Pt(1)–Sn(4)	2.5220(8)
Sn(2)–N(2)	2.322(7)	Sn(5)–O(1)	2.059(5)	Pt(2)–Sn(1)	2.5276(8)
Sn(3)–O(21)	2.201(5)	Sn(5)–O(41)	2.068(6)	Pt(2)–Sn(3)	2.4775(7)
Sn(3)–O(30)	2.089(6)	Sn(5)–O(50)	2.057(5)		
Sn(3)–O(31)	1.986(6)	Sn(5)–O(51)	2.005(6)		
O(1)–Sn(1)–Cl(1)	92.2(2)	O(41)–Sn(5)–O(5)	152.3(3)	Sn(1)–Pt(1)–Sn(3)	90.77(2)
Pt(1)–Sn(1)–Pt(2)	137.45(3)	O(51)–Sn(5)–O(1)	171.9(3)	Sn(2)–O(21)–Sn(3)	106.0(3)
O(30)–Sn(2)–N(2)	144.2(3)	O(50)–Sn(5)–Cl(5)	165.8(2)	Sn(3)–O(30)–Sn(2)	105.4(3)
O(21)–Sn(3)–N(3)	139.1(2)	Sn(1)–O(1)–Sn(5)	146.2(3)	Sn(5)–O(41)–Sn(4)	106.1(3)
O(50)–Sn(4)–N(4)	136.5(2)	Sn(2)–Pt(1)–Sn(4)	178.27(3)	Sn(5)–O(50)–Sn(4)	105.8(3)

Die Molekülstruktur der Verbindung $56 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kann als Komplex $[(L^5\text{Sn})_3(L^5\text{SnClOH})(\text{PtCl}_2)\{\text{PtCl}(\text{SnCl})\}]$ interpretiert werden, in dem drei 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna(II)bicyclooctan-Moleküle $L^5\text{Sn}$ an jeweils eines der Platinatome Pt(1) oder Pt(2) koordinieren. Die Zinnatome Sn(2–4) sind pentakoordiniert und zeigen eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie mit den N(2)/O(30)-, N(3)/O(21)- bzw. N(4)/O(50)-Atomen in den axialen Positionen. Ähnlich zu den Strukturen von $53 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $54 \cdot 2\text{THF}$ bilden zwei 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna(II)bicyclooctane (Sn(2), Sn(3)) über intermolekulare O→Sn-Wechselwirkungen ein *cis*-konfiguriertes Dimer. Das dritte 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna(II)bicyclooctan-

Molekül wechselwirkt über O→Sn-Koordination mit der L⁵Sn(IV)Cl(OH)-Einheit. Bei letzterer liegt das Sn(5)-Atom hexakoordiniert in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung vor. Das zentrale tetrakoordinierte Sn(1)-Atom des ClSnPtCl-Fragmentes verbrückt die Platinatome und zeigt eine stark verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie. Die starke Abweichung vom idealen Tetraeder zeigt sich anhand der Abweichung der Pt(1)–Sn(1)–Pt(2)/O(5)–Sn(1)–Cl(1)-Winkel (137.5(1)°/92.2(2)°) von 109.5°.

Die PtCl₂-Einheit ist *cis*-konfiguriert während die L⁵Sn-Liganden am Pt(2)-Atom in *trans*-Position zueinander stehen. Die N–Sn-, O–Sn- und Sn–Pt-Abstände sind vergleichbar mit denen von **53**·CH₂Cl₂ und **54**·2THF. Die Sn–N-Abstände variieren zwischen 2.255(8) Å und 2.325(7) Å, wobei der Sn(5)–N(54)-Abstand aufgrund der höheren Lewis-Acidität des Zinn(IV)atoms der Kürzeste ist. Die O–Sn/Sn–Pt-Abstände liegen zwischen 1.966(6)–2.201(5)/2.478(1)–2.544(1) Å. Da der Unterschied der Sn(1)–O(5)/Sn(5)–O(5)-Abstände (2.164(5)/2.059(5) Å) 0.11 Å beträgt und der O(5)⋯Cl(3)-Abstand von 2.956 Å innerhalb der Bandbreite von Wasserstoffbrückenbindungen ist, liegt die Gegenwart einer Hydroxylgruppe O(5)H nahe. Das entsprechende Proton konnte wegen der benachbarten Schweratome nicht eindeutig lokalisiert werden, aber die Existenz wurde durch FT-IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3487, 3218$) und ¹H-NMR-Spektroskopie anhand einer Resonanz bei δ 7.78 [s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 20.2$ Hz, 1H, SnOH] verifiziert. Ähnliche chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden für SnOH-Protonen in [(2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂Sn)₈(μ₄-O)₂(μ₃-O)₈(μ₂-O)₄(μ₂-OH)₈{Sn(OH)}₄]^[304] { δ 8.83 [s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 17$ Hz], 4.93 [s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 58$ Hz]} und Sn₁₂O₈(OH)₄(OEt)₂₈(HOEt)₄^[232] { δ 8.05 [s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 3.9$ Hz, 17.3 Hz, Sn(μ₂-OH)], 7.89 [s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 16.6$ Hz, 11.0 Hz, Sn(μ₂-OH)]} gefunden.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt neben der Resonanz des Hydroxylprotons 14 Singulettsignale und ein nicht aufgelöstes Signal (zwei überlagerte Signale) für die CCH₃-Protonen. Außerdem sind vier Singulett für die NCH₃-Protonen und nicht aufgelöste Signale für die NCH₂-Protonen zu beobachten. Analog zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum jeweils acht Signale für C(CH₃)₂O- und NCH₂-, vier für NCH₃- und acht aufgelöste, sowie vier nicht aufgelöste (jeweils zwei Signale überlagert) Resonanzen für CCH₃- Kohlenstoffatome. Im ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum sind zwei Resonanzen bei δ –4133 (Pt(2)), –4657 (Pt(1)) zu beobachten. Das ESI-MS-Spektrum zeigt Hauptmassencluster, die bei $m/z = 1838.4, 1798.4$ und 1490.1 zentriert sind und jeweils [**56** – Cl]⁺, [**56** – HCl – Cl]⁺, und [**56** – ClPtSnCl + H]⁺ zugeordnet werden. Die analytischen Daten zeigen

eindeutig den Erhalt des heptanuklearen Zinn-Platin-Clusters in Lösung (Dichlormethan).

4.2.1.3 Mößbauerspektroskopie

Um einen besseren Einblick in die elektronischen Zustände der Zinnatome zu bekommen, wurden von den Komplexen **52**, **53**·CH₂Cl₂, **54**·2THF und **56**·3CH₂Cl₂, Mößbauerspektren aufgenommen. Die Mößbauerspektren und zugehörige Transmissions-Integral-Fits der Zinnverbindungen **52** und **53**·CH₂Cl₂ sind in Abbildung 78 zu sehen.

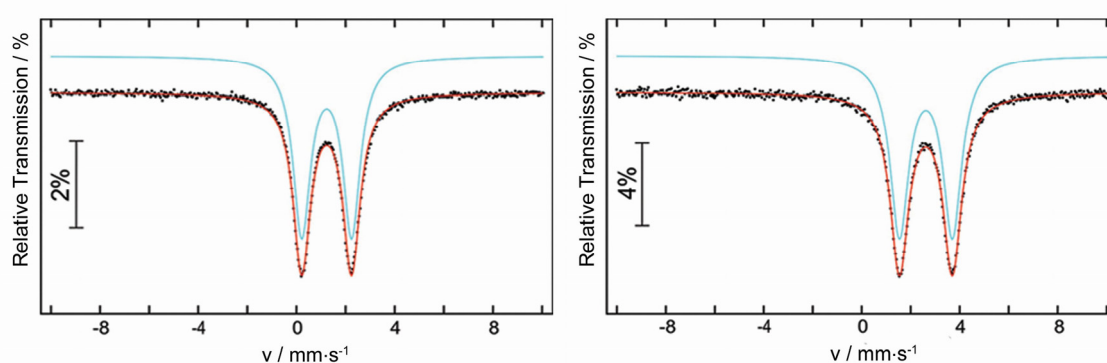


Abbildung 78: Experimentelle und simulierte (blau) ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektren von **52** (rechts) und **53**·CH₂Cl₂ (links) bei 78 K (v = Dopplergeschwindigkeit).

Das ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrum von **52** (Abbildung 78, rechts) zeigt erwartungsgemäß nur ein Signal bei einer Isomerieverschiebung von $\delta_{IS} = 2.62(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.16(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Die ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Isomerieverschiebung ist geringfügig niedriger als die in den ähnlichen, dimeren 2,8-Dioxa-5-aza-1-stanna(II)bicyclooctanen [RN(CH₂CH₂O)₂Sn]₂ (R = Me (**44**)^[305]: $\delta_{IS} = 2.75 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, R = *t*-Bu^[305]: $\delta_{IS} = 2.87 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, R = Et^[269]: $\delta_{IS} = 2.64 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Der Wert liegt im Bereich für Zinn(II)verbindungen mit hohem kovalentem Bindungsanteil [$\delta_{IS}(\text{SnO}) = 2.7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$].^[306] Die große Quadrupolaufspaltung lässt sich mit der hohen Asymmetrie der Koordinationssphäre der Zinnatome erklären.

Auch das ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrum von **53**·CH₂Cl₂ ist in Einklang mit der Einkristallröntgenstrukturanalyse. So zeigt das Spektrum ein einzelnes Signal bei $\delta_{IS} = 1.23(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.03(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Abbildung 78, links). Die verfeinerte experimentelle Linienbreite beträgt $\Gamma = 0.85(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Die 2,8-Dioxa-5-aza-1-stannabicyclooctan-Moleküle können als starke L⁵Sn- σ -

Donorliganden interpretiert werden, deren Isomerieverschiebung zwischen den Werten für kovalent-gebundene Sn(IV)- und Sn(II)-Verbindungen liegt [$\delta_{IS}(\text{SnO}) = 2.7$, $\delta_{IS}(\text{SnO}_2) = 0$].^[306] Die Isomerieverschiebung ist deutlich niedriger im Vergleich zu Verbindung **52** und verdeutlicht somit eine geringere Elektronendichte an den Zinnatomen. Zudem sind die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung kleiner als in den Übergangsmetallkomplexen verwandter Zinn(II)aminoalkoholate $[\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SnM}(\text{CO})_5]_2$ (R = Me, *t*-Bu, M = Cr, Mo, W) mit $\delta_{IS} = 1.85\text{--}1.94$ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 2.19\text{--}2.50$ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.^[305] Die kleinere Quadrupolaufspaltung kann durch eine symmetrischere Ladungsverteilung am Zinnatom und durch eine schwächere π -Rückbindung zustande kommen.^[305]

Die Mößbauerspektren und zugehörige Transmissions-Integral-Fits von **54**·2THF und **56**·3CH₂Cl₂ sind in Abbildung 79 zu sehen.

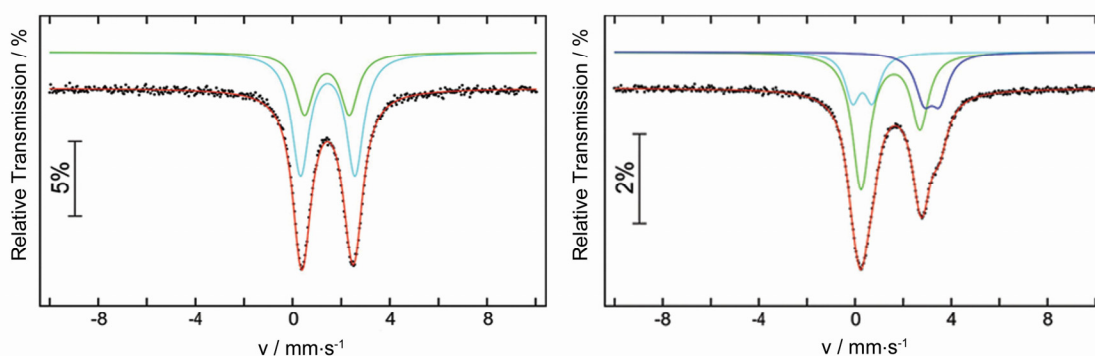


Abbildung 79: Experimentelle und simulierte (violett, grün, blau) ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektren von **54**·2THF (links) und **56**·3CH₂Cl₂ (rechts) bei 78 K (v = Dopplergeschwindigkeit). Rechts: Die Subspektren der Zinnatome Sn(1), Sn(2)–(4), und Sn(5) sind in violett, grün, und blau gezeichnet.

Das Spektrum von **54**·2THF (Abbildung 79, links) wird gut durch eine Überlagerung von zwei Subspektren mit fixierten Flächenintegralverhältnissen von 1:2 reproduziert. Die Isomerieverschiebung von $1.41(1) / 1.45(1)$ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ist fast identisch und deutet ähnliche Elektronendichten an den Zinnatomen an. Die Werte sind lediglich um ca. 0.2 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ höher als im Komplex **52**·CH₂Cl₂. Die reproduzierten Signale von **54**·2THF zeigen leicht unterschiedliche Quadrupolaufspaltungen von $1.85(2) / 2.24(1)$ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Das komplexe Spektrum von **56**·3CH₂Cl₂ (Abbildung 79, rechts) wird gut durch eine Überlagerung von drei Subspektren reproduziert. Die Fittingparameter der Messung sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34: Fitting Parameter der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie Messung für **56**·3CH₂Cl₂ bei 78 K. δ_{IS} Isomerieverschiebung; ΔE_Q , elektrische Quadrupolaufspaltung; Γ , experimentelle Linienbreite. Das Sn(2–4)-Signal zeigt einen Anisotropie-Parameter von $\eta = 0.55(4)$.

Zinnatom	$\delta_{IS} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Fläche / %
Sn(1)	3.19(2)	0.65(2)	0.87(2)	23(1)
Sn(2–4)	1.47(1)	2.45(1)	0.87(2)	56(1)
Sn(5)	0.30(1)	0.82(1)	0.76(3)	21(1)

Die Hauptkomponente des Spektrums ist den drei Zinnatomen Sn(2–4) der L^5Sn Liganden zuzuordnen. Dieses Signal weist eine Isomerieverschiebung von $\delta_{IS} = 1.47(1) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ mit einer großen Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.45(1) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ auf. Die Quadrupolaufspaltung des Subspektrums zeigt eine kleine Anisotropie ($\eta = 0.55(4)$), die mit dem Gol'danskii-Karyagin Effekt erklärt werden kann und auch in $[\text{H}_3\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5] \cdot 3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)^{[307]}$ und der kürzlich publizierten Verbindung $[\text{ClSi}(\mu\text{-mt})_4\text{SnCl}] 3(\text{Dioxan})^{[308]}$ (mt = 2-mercapto-1-methylimidazolid) zu beobachten ist. Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung sind ähnlich zu denen der Zinnatome der Verbindungen **53**·CH₂Cl₂ und **54**·2THF und deuten eine ähnliche elektronische Situation an. Der starke Abfall der Isomerieverschiebung im Vergleich zur Verbindung **52** ist mit der σ -Donorbindung an Platinatome zu erklären. Das Hauptsignal im Spektrum von Verbindung **56**·3CH₂Cl₂ wird von zwei schwächeren Resonanzen mit deutlich geringerer Quadrupolaufspaltung überlagert. Das Sn(5)-Atom mit SnO₄NCl-Koordination tritt bei $\delta_{IS} = 0.30(1) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ mit $\Delta E_Q = 0.82(1) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ auf. Diese Isomerieverschiebung ist typisch für Zinn(IV)verbindungen. Das dritte Signal bei $\delta_{IS} = 3.19(2) \text{ mms}^{-1}$ mit $\Delta E_Q = 0.65(2) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ist dem Sn(1)-Atom zuzuordnen, welches die Platinatome verbrückt. Die Isomerieverschiebung liegt in der Bandbreite der für Zinn(II)- und Zinn(0)verbindungen gefundenen Werte [$\text{Sn}(0)$: $\delta_{IS}(\alpha\text{Sn}) = 2.1$, $\delta_{IS}(\beta\text{Sn}) = 2.6$; $\text{Sn}(\text{II})$: $\delta_{IS}(\text{SnO}) = 2.7$, $\delta_{IS}(\text{SnCl}_2) = 4.1$]^[306]. Die drei Subspektren wurden mit freien Parametern verfeinert und ergaben passend zur Kristallstruktur ein Flächenintegralverhältnis von ca. 1:3:1 (Tabelle 34). Das ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum spiegelt eindeutig die drei elektronisch unterschiedlichen Zinnatome in Verbindung **56**·3CH₂Cl₂ wieder.

4.2.1.4 DFT-Rechnungen⁷

Es wurden quantenchemische Rechnungen an den Zinn-Platin-Komplexen **53**·CH₂Cl₂ und **54**·2THF durchgeführt, um einen genaueren Einblick in die elektronischen

⁷ Die DFT-Rechnungen wurden von *Herres-Pawlis et al.* durchgeführt.

Zustände und die Bindungssituation der Sn–Pt-Bindungen zu erhalten. Die Rechnungen wurden unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie mit dem Funktional BP86 und dem Basissatz def2-TZVP (def2 triple zeta valence polarisation) durchgeführt. Es erfolgten Geometrieoptimierungen und die Berechnung der NBO-Ladungen. Ausgewählte Geometrieparameter der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindungen **53**·CH₂Cl₂ und **54**·2THF sowie die mit Hilfe der DFT berechneten Werte sind in Tabelle 35 zusammengefasst.

Tabelle 35: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **53**·CH₂Cl₂ und **54**·2THF im Kristall (Einkristallröntgenstrukturanalyse) und quantenchemisch berechnete Geometrieparameter (Gaussian09, BP86, def2-TZVP).

	53		54	
	Experimentell	DFT	Experimentell	DFT
Sn–N	2.286(4) / 2.324(4)	2.414 / 2.435	2.333(6)	2.420
Sn–Pt	2.4941(4) / 2.5018(5)	2.554 / 2.573	2.505(1)	2.558
Sn–O	1.958(3) / 1.968(3)	2.014 / 2.035	1.980(5)	2.014
Sn– μ O	2.089(3) / 2.065(3)	2.133 / 2.158	2.095(5)	2.146
	2.134(3) / 2.147(4)	2.227 / 2.244	2.200(5)	2.261
Pt–Cl	2.306(2) / 2.308 (1)	2.338 / 2.369	2.392(2)	2.445
	2.360(1) / 2.365(1)	2.357 / 2.359		
Pt–S	2.258(2) / 2.260(2)	2.281 / 2.285	2.344(2)	2.363
Pt– μ Sn			2.542(1)	2.598
Sn–Cl			2.429(2)	2.462
μ O–Sn–O	88.6(1) / 90.7(1)	87.4 / 91.6	89.0(2)	88.8
	101.8(1) / 106.6(1)	99.9 / 107.2	108.9(2)	106.4
μ O–Sn– μ O	70.0(1) / 70.7(1)	70.3 / 71.5		70.7
O–Sn–N	80.9(2) / 82.0(2)	78.8 / 79.1	80.9(2)	79.9
μ O–Sn–Pt	112.8(1) / 109.5(1)	111.5 / 113.4	107.1(1)	109.2
	131.1(1) / 131.5(1)	125.0 / 132.5	121.(1)	120.9
O–Sn–Pt	126.7(1) / 121.7(1)	119.5 / 134.7	130.0(1)	132.6
μ O–Sn–N	76.3(2) / 77.0(2)	76.1 / 74.6	75.3(2)	75.1
	141.8(2) / 143.2(1)	139.8 / 140.7	139.1(2)	139.1
Pt–Sn–N	102.8(1) / 104.9(1)	104.2 / 105.1	109.7(2)	107.2
Cl–Sn–Cl			97.2(1)	101.7
Pt–Sn–Pt			140.6(1)	138.9
Pt–Sn–Cl			102.6(1)	102.2
			103.2(1)	103.4

Die Werte der mittels DFT-Rechnungen durchgeführten Geometrieoptimierung stimmen annähernd mit den experimentellen Werten überein und beschreiben die Molekülstruktur somit gut. Über eine NBO-Analyse wurden die natürlichen Ladungen für die Verbindungen **53** und **54** berechnet und Charge-Transfer-Energien sowie Wiberg-Indizes wurden bestimmt (Tabellen 36–37).

Tabelle 36: NBO-Ladungen (e^- Einheiten) und Charge-Transfer-Energien ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) in **53** und **54**.

	53	54		53	54
<i>NBO-Ladungen</i>			<i>CT-Energien</i>		
Sn	2.09	2.11	Pt→Sn	21.8	24.4
Pt	-0.48	-0.83	Cl→Sn		19.3
μSn		1.12	Cl→Pt	6.27–14.46	4.8
N	-0.49	-0.49	$\mu\text{O}\rightarrow\text{Sn}$	30.8	27.3
O	-0.95	-0.94	O→Sn		44.3
μO	-1.03	-1.04	N→Sn	12.7	13.9
Cl (Sn)		-0.55			
Cl (Pt)	-0.40/-0.37	-0.47			
S	-0.56/-0.53	-0.52			

Tabelle 37: Wiberg-Indizes (Gaussian09, BP86, def2-TZVP).

	53	54
Sn–N	0.148	0.146
Sn–Pt	0.726	0.712
Sn–O	0.336	0.334
Sn– μO	0.145 / 0.176	0.170 / 0.133
Pt–Cl	0.644 / 0.678	0.543
Pt–S	0.680	0.544
Pt– μSn		0.675
Sn–Cl		0.590

Über die NBO-Analyse sind natürliche Ladungen von +2.09 (**53**) und +2.11 (**54**) für die $L^5\text{Sn}$ -Zinnatome und von +1.12 für das $\mu\text{-Sn}$ -Zinnatom (**54**) berechnet worden. Diese Ergebnisse deuten auf Oxidationsstufen von +IV für erstere Zinnatome und von +II für das $\mu\text{-Sn}$ -Zinnatom hin. Die Interpretation der Oxidationsstufen von +IV passt zu der Beobachtung von niedrigen Isomerieverschiebungen von $1.23(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (**53**) und $1.41(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (**54**) in den Mößbauerspektren. Für klassische, kovalente Zinn(IV)verbindungen werden allerdings Isomerieverschiebungen um $0 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ beobachtet [$\delta_{IS}(\text{SnO}_2) = 0$].^[306] Überraschenderweise zeigt das reproduzierte Mößbauerspektrum der Verbindung **54** für die beiden Signale fast identische Isomerieverschiebungen von $1.41(1)/1.45(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, was für ähnliche elektronische Zustände spricht.

Die Platinatome weisen aufgrund ihrer großen Elektronegativität stark negative natürliche Ladungen auf. Die $L^5\text{Sn}$ –Pt-Bindungssituation kann auf der Grundlage der NBO-Analyse und der Wiberg-Indizes mit der Teilung des freien Elektronenpaares von $L^5\text{Sn}$ (II) durch beide Atome interpretiert werden. Die Platin-Zinn-Bindungen besitzen dabei starken kovalenten Charakter. Wegen der hohen Elektronegativität von Platin können die Bindungselektronen diesem formal zugeordnet werden. Demnach kann die Bindungssituation auch durch einen Pt→Sn(IV)-Formalismus beschrieben werden.

Die Charge-Transfer-Energien (Pt→Sn: $21.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**53**), $24.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**54**)) verdeutlichen eine Verschiebung von Ladungsdichte von den Platinatomen zu den

Zinnatomen. Zudem erfolgt die Stabilisierung der Zinnatome durch Donorwechselwirkungen mit Sauerstoffatomen ($\mu\text{O}\rightarrow\text{Sn}/\text{O}\rightarrow\text{Sn}$: 30.8 kcal·mol⁻¹ (**53**), 27.3/44.3 kcal·mol⁻¹ (**54**)), Stickstoffatomen ($\text{N}\rightarrow\text{Sn}$: 12.7 kcal·mol⁻¹ (**53**), 13.9 kcal·mol⁻¹ (**54**)) und Chloratomen ($\text{Cl}\rightarrow\mu\text{Sn}$: 19.3 kcal·mol⁻¹).

Ähnliche Beobachtungen für Platin-Zinn-Bindungen wurden kürzlich von *Jurkschat und Herres-Pawlis et al.* für den Komplex [LPt(Cl)SnPt(Cl)L] (L = C₆H₂-2,6-[P(O)(OiPr)₂]₂-4-*t*-Bu)^[309] und von *Jurkschat, Herres-Pawlis und Jambor et al.* für den Komplex [(LSnCl)₂PtCl₂] (L = C₆H₂-2,6-[P(O)(OiPr)₂]₂-4-*t*-Bu)^[292] gezeigt. *Jambor und Herres-Pawlis et al.* berichteten für das Stannylidenium-Platinat [LSn]⁺[Pt(py₂)₂Cl]⁻ (L = C₆H₃-2,6-(Me₂NCH₂)₂) ebenfalls vergleichbare NBO-Ladungen für die Zinn- und Platinatome.^[310]

4.2.1.5 Hydroformylierung

Die Zinnplatinkomplexe **53** und **56** wurden in Kooperation mit *Behr et al.* als potenzielle Katalysatoren für die Hydroformylierung von 1-Octen getestet. Die Ergebnisse zeigen, dass unter den verwendeten Messbedingungen keine C₉-Aldehyde gebildet werden (Tabelle 38). Es findet keine Bildung von Nebenprodukten durch Hydrierung zu *n*-Octan oder durch Doppelbindungsisomerisierung zu 2, 3 oder 4-Octen statt. Die Erhöhung des Synthesegasdrucks auf 50 bar zeigt ebenfalls keinen Effekt. Nach der Reaktion wurden ein gräulich gefärbtes Reaktionsgemisch und ein gräulicher Niederschlag auf der Reaktorwand beobachtet. Unter den gegebenen Bedingungen sind die Zinn-Platin-Komplexe nicht stabil und werden zersetzt.

Tabelle 38: Ergebnisse der Testreaktionen zur Hydroformylierung von 1-Octen mit **53** und **56**.

Verb.	Olefin	Lösungsmittel	c(Kat.) /mol%	t /h	T /°C	p /bar	X /%	Y /%]
53	1-Octen	Toluol	0.2	24	100	30	0	0
53	1-Octen	Toluol	0.2	24	100	50	0	0
56	1-Octen	MIBK	0.2	24	100	30	0	0
56	1-Octen	MIBK	0.2	24	100	50	0	0

Reaktionsbed.: 60 mL/300 mL *Parr*-Druckautoklav, 2.5 g Olefin (22 mmol), 7.5 g Lösungsmittel, n = 700 U/min, p = Synthesegasdruck, X = Umsatz 1-Octen, Y = Ausbeute an C₉-Aldehyden

4.3 Reaktivität von **52** gegenüber elementaren Chalkogenen

Zinn(II)verbindungen weisen eine stannyleneartige Reaktivität auf und reagieren mit Oxidationsmitteln wie Peroxiden, Halogenen oder Chalkogenen in oxidativen Additionsreaktionen. Kürzlich berichteten wir über die oxidative Addition von Brom an das Zinn(II)aminoalkoholat **52** und die dimere Struktur der entsprechenden Dibromverbindung $[L^5SnBr_2]_2$.^[51] Eine Vielzahl an cyclodimeren Organozinn-sulfiden $R_2Sn(\mu-S)_2SnR_2$ sind literaturbekannt und wurden u. a. durch die Reaktion von Stannylene mit elementarem Schwefel hergestellt.^[311-321] Dagegen gibt es wenige Beispiele für Vertreter ohne Metall-Kohlenstoffbindung. Insbesondere ist bisher kein Cyclodimer des Typs $L_2Sn(\mu-S)_2SnL_2$ mit *O,O,S,S*- oder *N,O,O,S,S*-Koordination am Zinnatom bekannt (Abbildung 80).

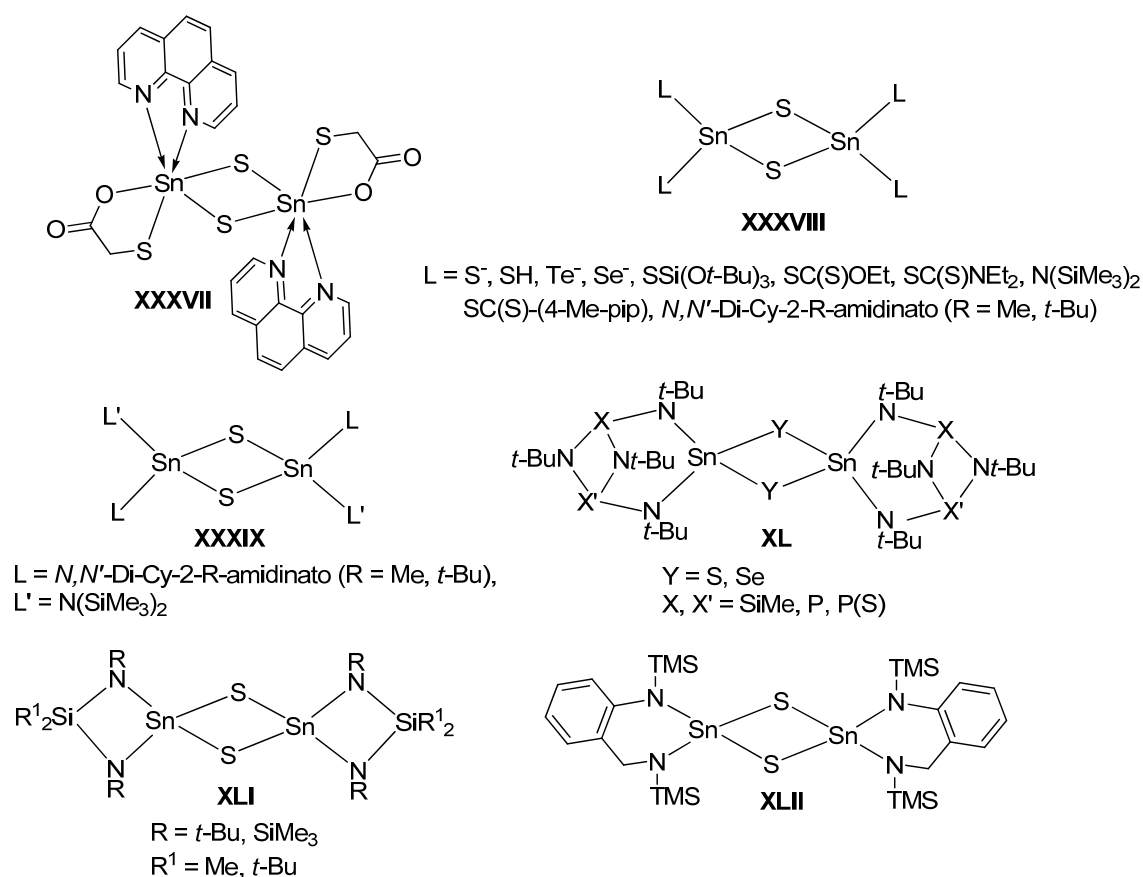
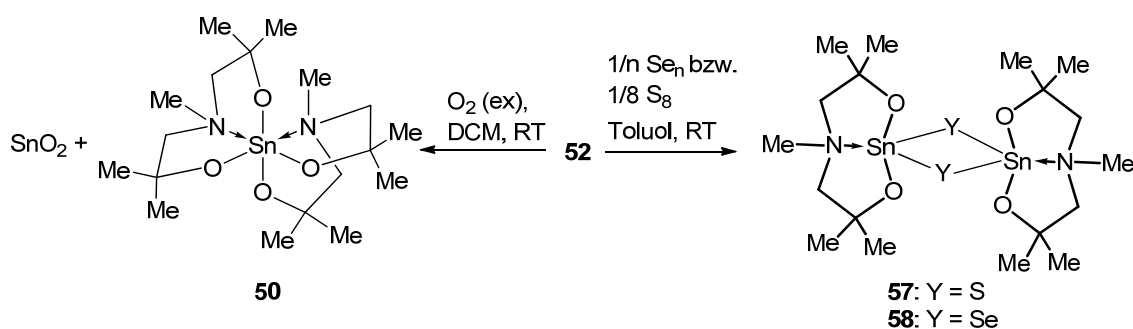


Abbildung 80: Bekannte $Sn(\mu-S)_2Sn$ -cyclodimere Verbindungen ohne Sn-C-Bindung der Typen **XXXVII**,^[322] **XXXVIII**,^[323-332] **XXXIX**,^[333] **XL**,^[334] **XLI**^[335, 336] und **XLII**^[337].

Gemäß Schema 18 reagiert **52** mit elementarem Schwefel oder Selen zu den cyclodimeren Zinnverbindungen **57** und **58**. Während das Stannadithiethan **57** in hoher Ausbeute und analysenrein erhalten werden konnte, wurde Verbindung **58** lediglich

über ^{119}Sn -NMR-Messungen des Reaktionsgemisches charakterisiert. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Selenderivates zeigt ein Signal bei $\delta -481$ [s, $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}/^{77}\text{Se}) = 774$ Hz, 871 Hz), $^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}) = 1483$ Hz, **58**]. Leitet man innerhalb eines Tages einen Überschuss an reinen Sauerstoff über eine Phosphorpentoxid-Trockensäule durch eine Lösung von **52**, so wird nur das Signal der Spiroverbindung **50** im ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches beobachtet ($\delta -439$). Das Nebenprodukt Zinndioxid fällt als farbloser Feststoff aus (Schema 18).



Schema 18: Reaktivität von **52** gegenüber Chalkogeniden.

Durch die Kristallisation aus einem trockenen Dichlormethan/Hexan-Gemisch bei -20 °C wurden Einkristalle von **57** als Dichlormethansolvat $\mathbf{57} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in Form von farblosen Blöcken erhalten. Die Molekülstruktur (Abbildung 81) wurde mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

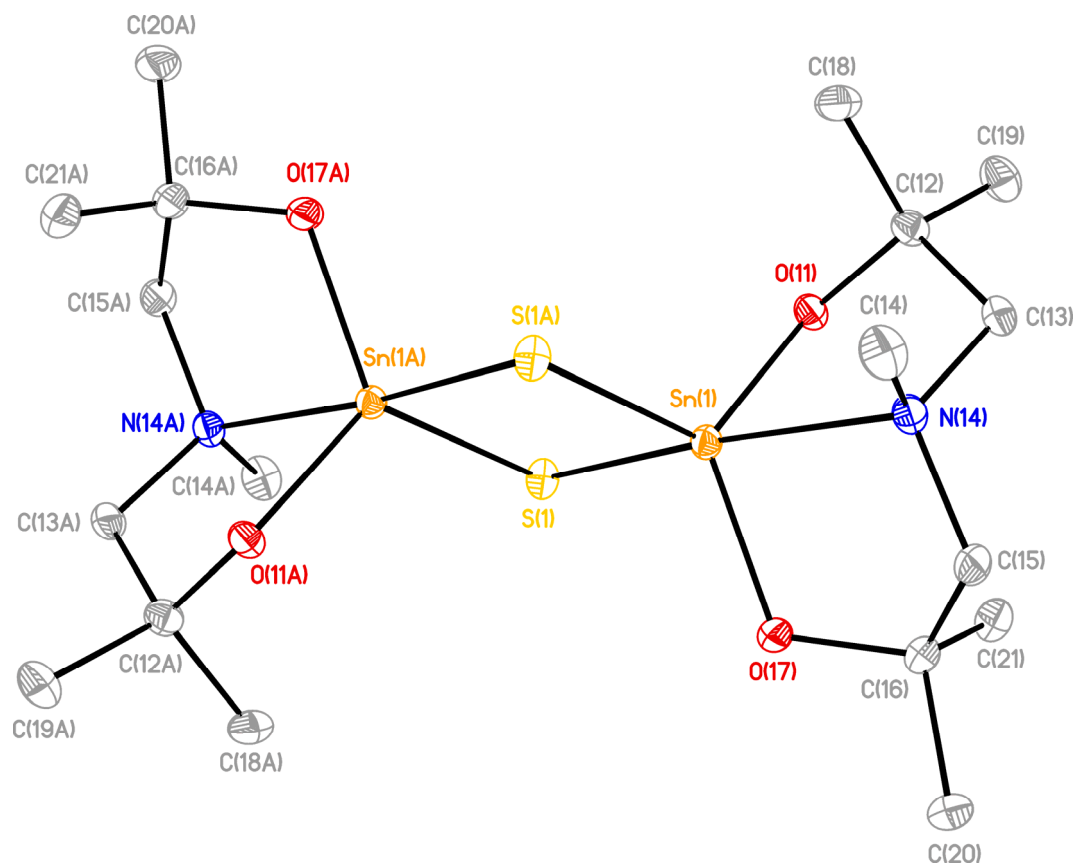


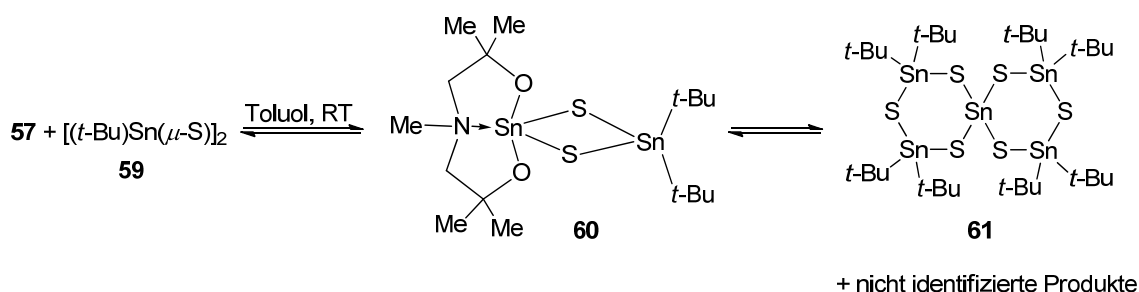
Abbildung 81: Molekülstruktur der Verbindung $[L^5\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**57**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome und die Dichlormethanmoleküle sind nicht abgebildet. Symmetriecode für A: $-x + 2, -y, -z$. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sn(1)–O(11) 1.990(2), Sn(1)–O(17) 1.986(2), Sn(1)–N(14) 2.336(2), Sn(1)–S(1) 2.4486(8), Sn(1)–S(1A) 2.3961(7), O(11)–Sn(1)–N(14) 79.56(8), O(11)–Sn(1)–S(1) 95.58(6); O(11)–Sn(1)–S(1A) 119.77(6), O(17)–Sn(1)–O(11) 117.22(9), O(17)–Sn(1)–N(14) 79.84(8), O(17)–Sn(1)–S(1) 95.75(6), O(17)–Sn(1)–S(1A) 120.75(6), N(14)–Sn(1)–S(1) 170.85(6), N(14)–Sn(1)–S(1A) 95.40(6), S(1A)–Sn(1)–S(1) 93.74(2), Sn(1A)–S(1)–Sn(1) 86.26(2).

Die Verbindung **57**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kann als zentrosymmetrisches Dimer von $L^5\text{Sn}(\text{S})$ interpretiert werden. Im Zentrum des planaren $\text{Sn}(\mu\text{-S})_2\text{Sn}$ -Vierringes ist ein Inversionszentrum lokalisiert, sodass die Hälfte des Moleküls durch die Symmetrieoperation erzeugt wird. Die Zinnatome zeigen eine leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung, in der die N(14)- und S(1)-Atome die axialen Positionen besetzen. Die Güte $\Delta\Sigma(\vartheta) = 72.7^\circ$ ^[149] der trigonal-bipyridalen Koordinationsgeometrie der Zinnatome und der N–Sn-Bindungsabstand von 2.336(2) Å verdeutlichen eine starke koordinative Wechselwirkung zwischen Stickstoff- und Zinnatom. Die S–Sn-Bindungsabstände betragen 2.4486(8) Å [S(1)–Sn(1)] und 2.3961(7) Å [S(1A)–Sn(1)] und unterscheiden sich geringfügig. Die Bindungslängen sind dabei konsistent mit einer Bindungsaufweitung für das in axialer Position gelegene S(1)-Atom.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ist eine einzelne Resonanz bei $\delta -213$ mit einer $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 634 Hz zu beobachten, welche die Symmetrie der Verbindung **57** widerspiegelt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Resonanzen, die mit Ausnahme des Signals der CCH_3 Protonen $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})/J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten zwischen 19.8–22.0 Hz/8.6–47.4 Hz vorweisen. Von besonderem Interesse sind die Kopplungen der NCH_3 -Protonen und NCH_3 -Kohlenstoffatome mit $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 22.0$ Hz und $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 8.6$ Hz, 16.5 Hz Kopplungskonstanten, durch welche die koordinative $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ -Wechselwirkung in Lösung verdeutlicht wird. Die Identität des Cyclodimers **57** wurde ebenfalls durch einen bei $m/z = 649.1$ zentrierten Massencluster belegt, der $[\mathbf{57} + \text{H}]^+$ zuzuordnen ist.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Selenderivates zeigt ein Signal bei $\delta -481$ [s, $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}/^{77}\text{Se} = 774$ Hz, 871 Hz), $^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}) = 1483$ Hz, **58**] mit drei Satellitenpaaren im Integralverhältnis 3%:3%:3%. Das Kopplungsmuster lässt auf eine cyclodimere Struktur mit $\text{Sn}=\text{Se} \cdots \text{Sn}$ -Bindungsmustern schließen, sodass zwei unterschiedliche $^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}$ -Kopplungen zu beobachten sind, die nicht gemittelt werden. $^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstanten für cyclodimere Verbindungen liegen um 800 Hz, während für Stannanselone $\text{L}_2\text{Sn}(\text{Se})$ deutlich größere $^1J(^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstanten beschrieben werden.^[338-341]

Da die Struktur von Verbindung **57** als Dimer von $\text{L}^5\text{Sn}(\text{S})$ interpretiert werden kann, stellt sich die Frage, ob die Dissoziation des Dimers und ein Austausch mit verwandten Cyclodimeren möglich sind. $[\text{t-Bu}_2\text{Sn}\mu\text{-S}]_2$ (**59**) wurde mit Verbindung **57** in einer 1:1 Stöchiometrie umgesetzt mit dem Ziel, ein heteroleptisches Cyclodimer $\text{L}^5\text{Sn}(\mu\text{-S})_2\text{Sn}t\text{-Bu}_2$ (**60**) herzustellen (Schema 19).



Schema 19: Reaktion von **57** mit **59**.

^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Messungen zeigten, dass das Verhältnis von Ausgangssubstanzen zu gemischtem Cyclodimer innerhalb von drei Tagen auf ein Maximum von ca. 1:1:4 ansteigt und danach zunächst gleich bleibt. Für Verbindung **60**

sind im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei δ 88 [s, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 232$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 222$ Hz $t\text{-Bu}_2\text{Sn}$, **60**] und δ -218 [s, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 231$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 222$ Hz, L^5Sn , **60**] mit den entsprechenden $J(\text{Sn}-\text{Sn})$ Kopplungskonstanten zu beobachten. Nach längerer Reaktionszeit bilden sich in Lösung weitere Produkte. So sind im ^{119}Sn -NMR-Spektrum weitere Resonanzen geringer Intensität bei δ 115, 111, 109, 108 (Sn_{Ring} , **61**), 84 (Sn_{Spiro} , **61**) 67 und -184 zu beobachten. Die Bildung des Octa-*t*-butyl-spiro-bis(cyclotristannathian)s [$\text{S}(\text{Sn}t\text{-Bu}_2\text{S})_2$] $_2\text{Sn}$ (**61**) konnte neben den NMR-Daten auch durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Die Molekülstruktur und die NMR-Daten von **61** wurden von *Puff et al.* publiziert, die analytischen Daten stimmen überein.^[342]

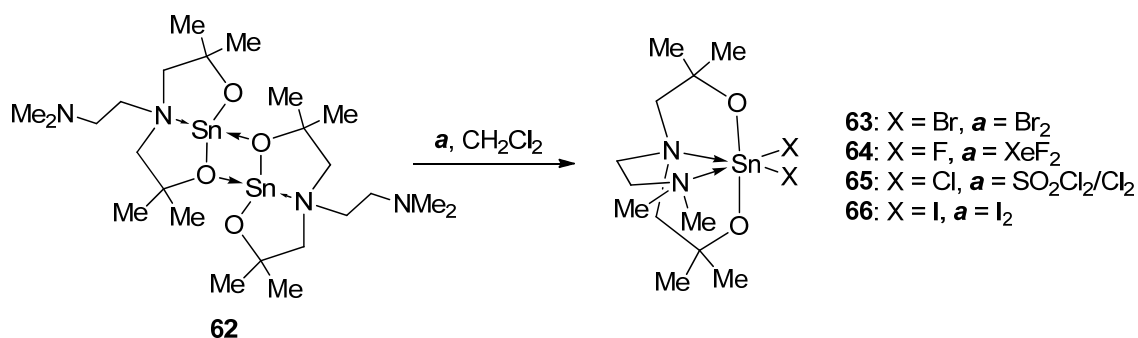
4.4 Zinnverbindungen eines skorpionförmigen *N,N,O,O*-Liganden: Oxidative Additionsreaktionen mit *N*-Dimethylaminoethyl-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-5-aza-1-stanna[3.3.0]octan

Kürzlich haben *Jurkschat et al.* über die Synthese und die Molekülstrukturen der Zinnverbindungen $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}]_2$ (**62**) und $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SnBr}_2$ (**63**) mit skorpionförmigen Liganden berichtet.^[52, 191] Dabei zeigte sich, dass der Einbau einer zweiten intramolekularen *N*-Donorgruppe a) eine monomere Struktur des Dibromoderivates und b) eine erhöhte Löslichkeit der Zinnverbindungen im Vergleich zu analogen 2,8-Dioxa-5-aza-1-stannabicyclooctanen^[51] mit nur einer $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ -Wechselwirkung bewirkt. Eine Erhöhung der Löslichkeit dieser Zinnverbindungen ist für die Anwendung in der homogenen Katalyse von großer Bedeutung. Homogene Gemische sind zum einen für die Aktivität der Katalysatoren bedeutsam und zum anderen essentiell im Hinblick auf die Anwendung der Endprodukte, z. B. bei handelsüblichen Zweikomponenten-Polyurethansystemen (2K PUR).

Aus diesem Grund wurde die Synthese der Dihalogenverbindungen um L^6SnF_2 (**64**), L^6SnCl_2 (**65**) und L^6SnI_2 (**66**) [$\text{L}^6 = \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2^{2-}$] erweitert. Ausgewählte Vertreter (**63**, **65**) sollten für die thermolatente Katalyse der NCO-OH-Reaktion getestet werden. Das Difluoroderivat **64** ist unter anderem aufgrund des NMR-aktiven ^{19}F -Kerns und der potenziellen Anwendung als Precursor für Fluor-dotierte Zinnoxid-Materialien^[343] von Interesse.

4.4.1 Synthese der Dihalogenoderivate **63–66** und der Spiroverbindung **67**

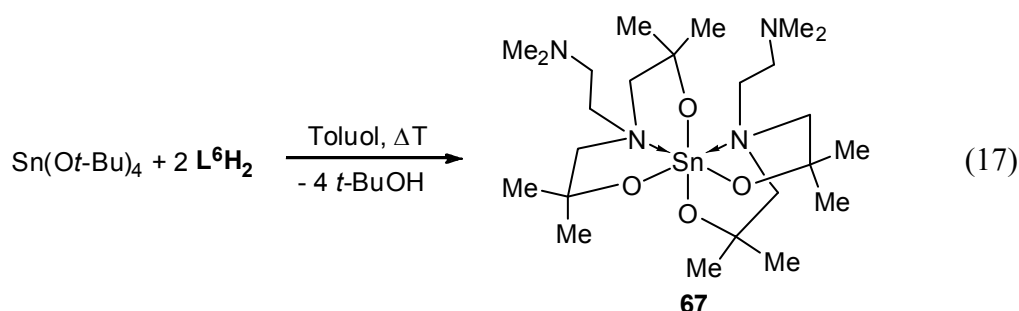
Die Reaktionen des 2,8-Dioxa-5-aza-stanna(II)bicyclo[3.3.0]octans **62** mit Xenondifluorid XeF_2 , Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 , oder Dihalogenen Cl_2 , Br_2 , I_2 ergaben in oxidativen Additionsreaktionen die korrespondierenden Dihalogenverbindungen **63–66** (Schema 20). Bei der Synthese von **65** lieferte die Verwendung von Sulfurylchlorid höhere Ausbeuten als eine Tetrachlormethanlösung von Cl_2 .



Schema 20: Synthese der Dihalogenozinnverbindungen **63–66**.

Nach (Um)Kristallisation der Produkte wurden farblose (**63–65**) oder gelbe (**66**) kristalline Feststoffe erhalten. Diese weisen gute Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Dichlormethan, THF und Pyridin auf.

Die NMR-Spektren der Reaktionsgemische von **62**, **65** und **66** zeigen neben den Hauptresonanzen für die jeweiligen Produkte ein Signal von geringer Intensität bei $\delta - 436$. Aufgrund der Hypothese, dass es sich um die Spiroverbindung $\text{L}^6_2\text{Sn(IV)}$ (**67**) handelt, wurde Verbindung **67** durch die Umsetzung von Zinn(IV)*tert*-butoxid mit L^6H_2 synthetisiert (Gl. 17).



Die Spiroverbindung **67** wurde in nahezu quantitativer Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten. Nach Kristallisation aus trockenem Toluol bei 4°C wurde das Produkt in Form von farblosen Kristallen erhalten, die eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln aufweisen. Die Verbindung **67** ist hydrolyseempfindlich

und muss unter Schutzgas gelagert werden. Durch die ^{119}Sn -NMR-Verschiebung des Signals von **67** in Benzol- d_6 bei $\delta -436$ konnte die Identität des in Spuren gebildeten Nebenproduktes der Synthesen von **62**, **65** und **66** geklärt werden.

4.4.2 Strukturelle Charakterisierung der Dihalogenozinnverbindungen **64–66** und der Spirozinnverbindung **67** im Festkörper und in Lösung

Die Molekülstrukturen der Dihalogenoderivate **64–66** wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalysen bestimmt. Sie sind in den Abbildungen 82–83 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den Tabellen 39–40 zusammengefasst.

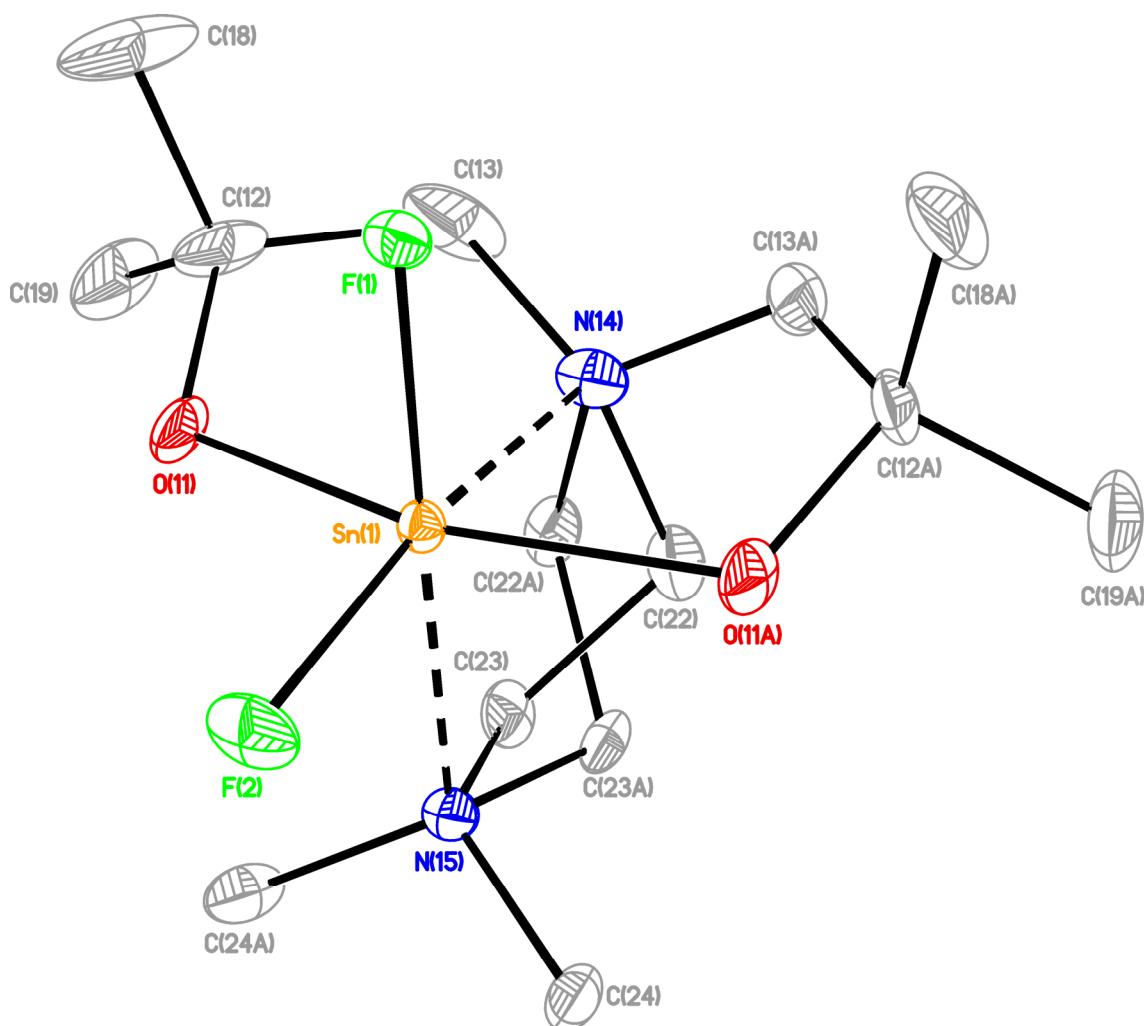


Abbildung 82: Molekülstruktur der Verbindung L^6SnF_2 (**64**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C(22)- und C(23)-Atome sind halbbesetzt und die Fehlordnung ergibt sich durch die Symmetrieäquivalente. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $x, -y + 0.5, z$.

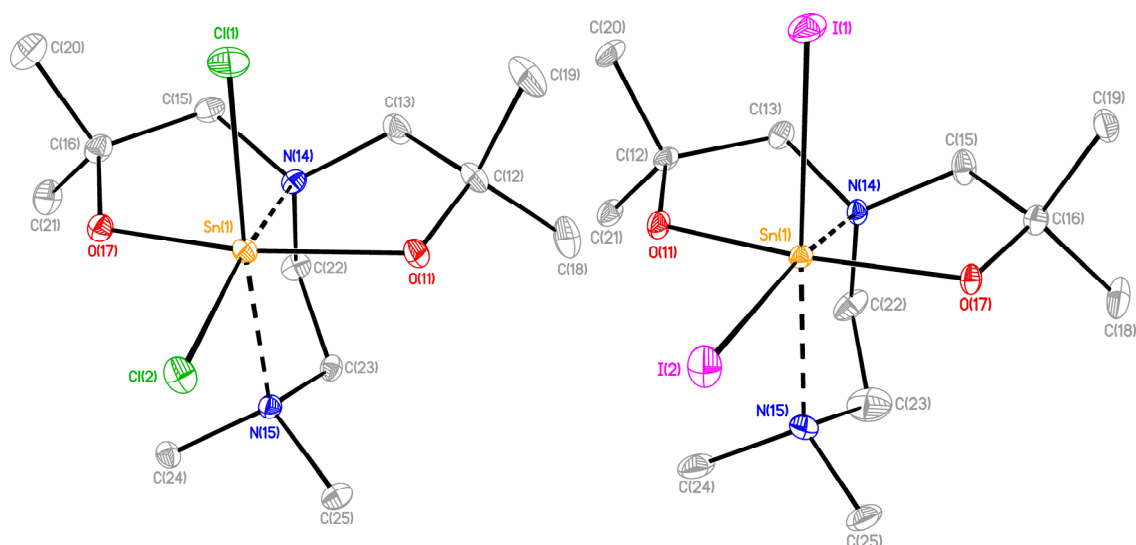


Abbildung 83: Molekülstrukturen der Verbindungen L^6SnCl_2 (**65**, links) und L^6SnI_2 (**66**, rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet.

Tabelle 39: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) für **64–66**.

	64 X = F	65 X = Cl	66 X = I
Sn(1) – X(1)	2.003(4)	2.3602(7)	2.7491(4)
Sn(1) – X(2)	1.972(4)	2.4257(7)	2.8315(4)
Sn(1) – O(11)	1.991(3)	2.0054(17)	2.006(2)
Sn(1) – O(11A)	1.991(3)		
Sn(1) – O(17)		1.9918(17)	2.013(2)
Sn(1) – N(14)	2.222(5)	2.238(2)	2.261(3)
Sn(1) – N(15)	2.263(5)	2.282(2)	2.339(3)

Tabelle 40: Ausgewählte Bindungswinkel (°) für **64–66**.

O(11)-Sn(1)-O(Y)	157.1(2)	157.73(8)	157.65(9)
O(11)-Sn(1)-N(14)	78.56(10)	79.20(8)	78.91(9)
O(11)-Sn(1)-N(15)	87.85(10)	84.39(7)	89.27(10)
O(Y)-Sn(1)-N(14)	78.56(10)	78.59(8)	78.85(9)
O(Y)-Sn(1)-N(15)	87.85(10)	90.59(7)	84.72(10)
N(14)-Sn(1)-N(15)	82.1(2)	81.32(8)	79.90(10)
X(1)-Sn(1)-O(11)	101.10(10)	101.74(6)	98.24(7)
X(1)-Sn(1)-O(Y)	101.10(10)	99.73(6)	103.16(7)
X(1)-Sn(1)-N(14)	168.62(18)	168.91(6)	168.64(8)
X(1)-Sn(1)-N(15)	86.56(18)	87.75(6)	89.11(8)
X(2)-Sn(1)-O(11)	91.80(9)	91.95(5)	92.82(7)
X(2)-Sn(1)-O(Y)	91.80(9)	92.61(5)	92.99(7)
X(2)-Sn(1)-N(14)	96.20(18)	97.48(6)	99.58(8)
X(2)-Sn(1)-N(15)	178.25(17)	176.30(5)	177.71(7)
X(1)-Sn(1)-X(2)	95.19(15)	93.54(3)	91.510(11)

Die Verbindungen **64–66** sind monomer und isostrukturell zum Dibromo-substituierten Derivat **63**.^[52, 191] Im Gegensatz zu der dimeren *N,O,O,O,Br,Br*-koordinierten Zinnverbindung $[MeN(CH_2CMe_2O)_2SnBr_2]$ ^[51, 52] kann die Dimethylaminogruppe in **64–66** eine zusätzliche $N(15) \rightarrow Sn(1)$ -Wechselwirkung ausbilden, die mit der intermolekularen $O \rightarrow Sn$ -Koordinat ion konkurriert. Die Zinnatome sind hexakoordiniert

und zeigen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung mit den Stickstoffatomen in *cis*-, den Halogenatomen in *cis*- und den Sauerstoffatomen in *trans*-Stellung zueinander. Die Verzerrung der idealen Oktaedergeometrie wird durch die Abweichung der *trans*-Winkel O(11)–Sn(1)–O(Y) [157.1(2)° (**64**, Y = 11A), 157.73(8)° (**65**, Y = 17), 157.65(9)° (**66**, Y = 17)], N(14)–Sn(1)–X(1) [168.62(18)° (**64**, X = F), 168.91° (**65**, X = Cl), 168.64(8)° (**66**, X = I)] und N(15)–Sn(1)–X(2) [178.25(17)° (**64**), 176.30(5)° (**65**), 177.71(7)° (**66**)] von 180° deutlich. Die N(14)–Sn(1)-Abstände [2.222(5) (**64**), 2.238(2) (**65**), 2.261(3) Å (**66**)] sind geringfügig kürzer als die N(15)–Sn(1)-Abstände [2.263(5) (**64**), 2.282(2) (**65**), 2.339(3) Å (**66**)]. Diese Bindungsabstände verdeutlichen starke, koordinative Wechselwirkungen und sind vergleichbar zu N–Sn-Abständen in dem Dibromoderivat **63** (2.283/2.299 Å)^[52, 191], im dimeren Dioxa-aza-stannabicyclooctan [MeN(CH₂CMe₂O)₂SnBr₂]^[51, 52] und den Halogeno-substituierten Hexamethylstannatranen **13–15** (2.24–2.68 Å). Erwartungsgemäß weisen die Dihalogenoderivate kürzere N–Sn-Abstände auf, als die korrespondierende Zinn(II)verbindung **62** [2.524(3) Å].^[52, 191]

Die Molekülstruktur des Difluoro-substituierten Derivates **64** ist die erste einer *N,N,O,O,F,F*-koordinierten Zinnverbindung. Mit dem einzigen bisher bekannten Derivat SnF₂ox₂ (oxH = 8-Hydroxychinolin)^[344, 345] wurde keine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Sn(1)–F(1)- und Sn(1)–F(2)-Abstände in Verbindung **64** sind im Bereich derer in *C,C,N,N,F,F*-koordinierten Diorganozinn(IV)fluoriden. Die Sn(1)–Cl(1)- und Sn(1)–Cl(2)-Abstände der Verbindung **65** liegen im oberen Bereich im Vergleich mit den Zinn-Chlor-Abständen in literaturbekannten *N,N,O,O,Cl,Cl*-hexakoordinierten Zinn(IV)verbindungen (Tabelle 41). Zu diesen zählen Zinn(IV) β -ketiminate und Chinolinderivate. Die Sn(1)–I(1)/Sn(1)–I(2)-Abstände in **66** von 2.7491(4) und 2.8315(4) Å sind vergleichbar mit denen des Zinn(IV) β -ketiminats (2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃NCMeCH₂CMeO)₂SnI₂, [2.7683(2) und 2.7841(2) Å].^[346]

Tabelle 41: Sn–X-Bindungsabstände (Å, X = F, Cl, I) in *C,C,N,N,F,F*- und *N,N,O,O,Cl,Cl*-hexakoordinierten Zinn(IV)verbindungen

Verbindung	Sn–X X = F, Cl, I
64	2.003(4)/1.972(4)
[Me ₂ N(CH ₂) ₃] ₂ SnF ₂ ·2H ₂ O	2.084(6) ^[347]
(C ₆ H ₄ -2-CH ₂ NMe ₂) ₂ SnF ₂	1.984(2)/1.988(2) ^[348]
(C ₆ H ₄ -2-CH ₂ NEt ₂) ₂ SnF ₂	1.976(3)/1.994(2) ^[311]
[2,6-(NMe ₂ CH ₂) ₂ -C ₆ H ₃] ₂ SnF ₂	1.973(1)/1.977(1) ^[349]
[Chinolin-8-yl-CH(SiMe ₃) ₂] ₂ SnF ₂ ·CH ₂ Cl ₂	1.980(5)/1.981(3) ^[350]
65	2.3602(7)/2.4257(7)
(2,6- <i>i</i> -Pr ₂ -C ₆ H ₃ NCMeCH ₂ CMeO) ₂ SnCl ₂	2.3713(8)/2.3708(8) ^[346]
(5,7-Cl ₂ -Chinolin-8-yl) ₂ SnCl ₂	2.3122(9)/2.356(8) ^[351]
(Chinolin-8-oxido) ₂ SnCl ₂	2.3700(6)/2.3846(8) ^[352]
66	2.7491(4)/2.8315(4)
(2,6- <i>i</i> -Pr ₂ -C ₆ H ₃ NCMeCH ₂ CMeO) ₂ SnI ₂	2.7683(2)/2.7841(2) ^[346]

Die ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren von **65** und **66** in Dichlormethan-d₂ zeigen einzelne Resonanzen bei δ –425 und δ –999. Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum einer Dichlormethan-d₂-Lösung von **64** war bei Raumtemperatur kein Signal zu beobachten. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum derselben Lösung zeigt dagegen zwei Signale gleicher Intensität bei δ –132.8 und –186.2 mit Zinnsatelliten, die Kopplungskonstanten von ¹J (¹⁹F–^{117/119}Sn) = 2551 und 2282 Hz aufweisen. Die ¹H-NMR-Spektren von **64–66** sind ähnlich und weisen je zwei Singulett-Resonanzen für magnetisch inäquivalente OC(CH₃)-Protonen, ein Singulett-Signal für die NCH₂CMe₂-Protonen und zwei Triplett-Signale für die Me₂NCH₂- und Me₂NCH₂CH₂-Protonen auf. Für die (CH₃)₂N-Protonen werden Singulett-Resonanzen mit *J* (¹H–^{117/119}Sn)-Kopplungen von 19.0 (**64**), 20.9 (**65**) und 22.4 (**66**) Hz beobachtet. Auch die ¹³C-NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale, unter anderem scharfe Resonanzen der N(CH₃)₂-Kohlenstoffatome bei δ 57.4 [²J(¹³C–^{117/119}Sn = 28 Hz)] (**64**), 56.3 [²J(¹³C–^{117/119}Sn = 23 Hz)] (**65**) und 55.6 [²J(¹³C–^{117/119}Sn = 23 Hz)] (**66**). Die ¹H–^{117/119}Sn- und ¹³C–^{117/119}Sn-Kopplungen belegen die kinetische Inertheit der Me₂N→Sn-Wechselwirkung auf der entsprechenden NMR-Zeitskala in Lösung. Alle aufgeführten NMR-Daten sind konsistent mit monomeren Strukturen. Die ESI-MS-Spektren liefern einen weiteren Beleg für die Identität und monomere Struktur der Verbindungen **64–66** in Lösung. So zeigen die jeweiligen Spektren Massencluster, die bei *m/z* = 623.1 (**64**), 385.0 (**65**) und 477.0 (**66**) zentriert sind und [**64** + L⁶H₂ + H]⁺, [**65** – Cl]⁺ bzw. [**66** – I]⁺ zugeordnet werden.

Die Einkristallröntgenstruktur der Spiroverbindung (L⁶)₂Sn (**67**) ist in der Abbildung 84 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Bildunterschrift zusammengefasst.

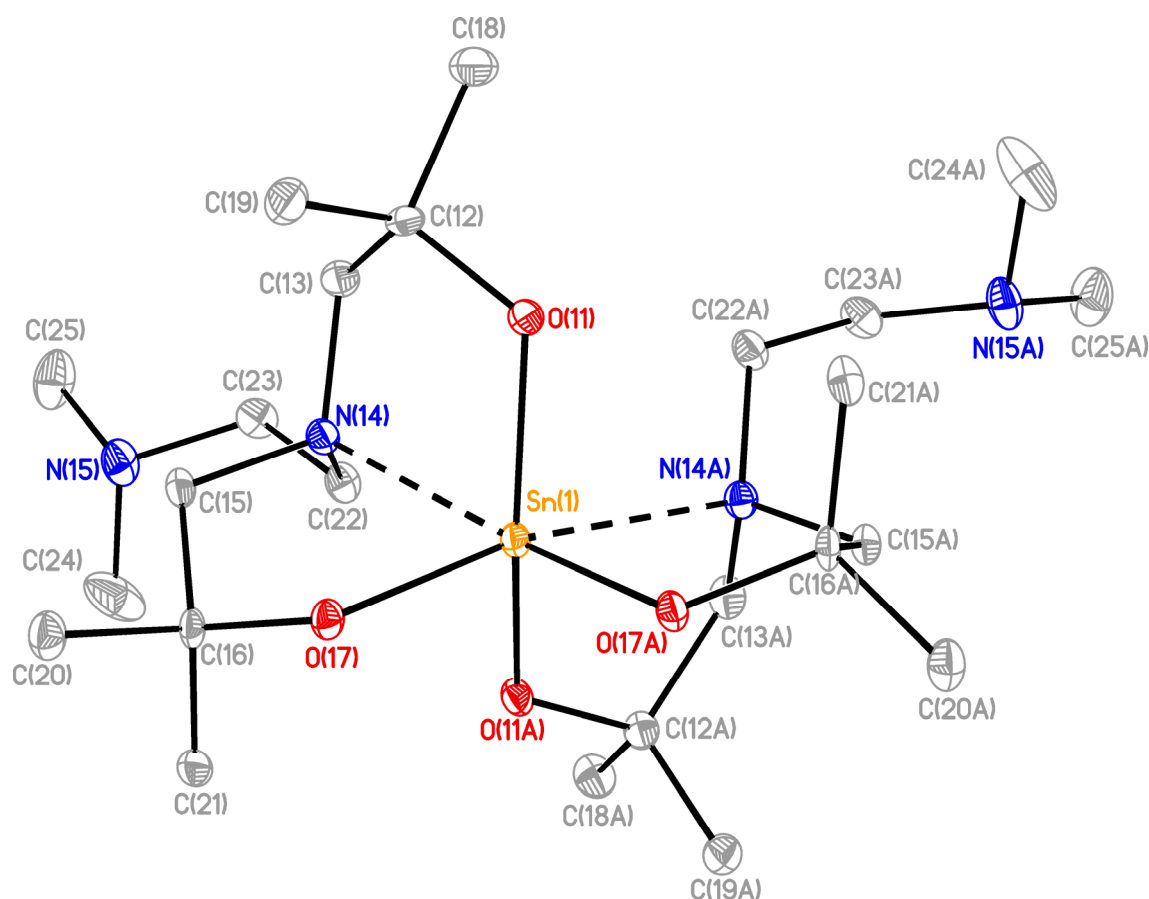


Abbildung 84: Molekülstruktur der Verbindung $(L^6)_2Sn$ (**67**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): Sn(1)–O(11) 2.004(2), Sn(1)–O(17) 1.993(2), Sn(1)–N(14) 2.412(2); O(11)–Sn(1)–O(11A) 150.66(9), O(11)–Sn(1)–O(17) 104.27(7), O(11)–Sn(1)–O(17A) 95.35(7), O(11)–Sn(1)–N(14) 77.24(7), O(11)–Sn(1)–N(14A) 85.80(7), O(17)–Sn(1)–O(17A) 95.74(9), O(17)–Sn(1)–N(14) 78.33(7), O(17)–Sn(1)–N(14A) 168.85(7), N(14)–Sn(1)–N(14A) 109.03(10).

Das Zinnatom ist hexakoordiniert und zeigt eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie mit den Stickstoffatomen in *cis*-Position. Der N–Sn-Abstand liegt mit 2.412(2) Å im oberen Bereich im Vergleich zu denen der diskutierten Dihalogenverbindungen **63–66**. Es erfolgt keine zusätzliche koordinative N(15)/N(15A)→Sn(1)-Wechselwirkung durch die Dimethylaminogruppe. *Follner et al.* beobachteten für die verwandte Spiroverbindung des Triethanolamins $[HOCH_2CH_2N(CH_2CH_2O)_2]_2Sn$ ebenfalls keine Erhöhung der Koordinationszahl am Zinnatom durch HO→Sn-Wechselwirkungen.^[353]

Anhand der NMR-Daten zeigt sich letzteres auch für die Struktur in Lösung (Benzol- d_6). Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum einer Lösung der Einkristalle von **67** zeigt eine scharfe Resonanz bei δ –436 ppm. Die ^{119}Sn -NMR chemische Verschiebung ist ähnlich derer von verwandten Spirozinnverbindungen $[MeN(CH_2CR_2O)_2]_2Sn$ [(R = H, δ –449

(C₆D₆);^[193] R = Me, δ -443 (CDCl₃)^[51]] ohne zusätzliche *N*-Donorgruppen. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale. Für die NCH₃-Gruppen sind keine ¹H-^{117/119}Sn- oder ¹³C-^{117/119}Sn-Satelliten zu beobachten und im Vergleich zu den H₃CN→Sn-Protonen der Verbindungen **64–66** zeigt das Signal der NCH₃-Protonen von **67** einen deutlichen Hochfeldschieft im ¹H-NMR-Spektrum. Das ESI-MS-Spektrum (positiver Modus) von **67** zeigt einen bei $m/z = 581.2$ zentrierten Massencluster, der [**67** + H]⁺ zugeordnet wird.

4.5 Zusammenfassung des Kapitels 4

Die Reaktionszeiten für die Direktsynthese von Zinnalkoxiden wurden durch die Oxidationsmittel DMSO und Disauerstoff deutlich gesenkt. Zudem konnte die Identität des Produktes aus der Reaktion von Zinnpulver mit *t*-BuOH aufgeklärt werden. Die Strukturen von hexanuklearen Zinn(II)-Oxoclustern des Typs $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OR})_4$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$ (**47**), Ph (**49**)) sowie von Zinn(II)*n*-butoxid (**43**) wurden bestimmt.

Untersuchungen zur Reaktivität der Modellverbindung $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}]_2$ (**52**) gegenüber Platin(II)chlorid und Dichloridobis(dimethylsulfid)platin(II) zeigten, dass **52** als neutraler Ligand agiert, in Pt-Cl-Bindungen inseriert und/oder in Umlagerungsreaktionen involviert ist. Dabei wurden der Zinn-Platin-Komplex $[(\text{L}^5\text{Sn})\{\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)\}]_2$ (**53**) sowie die penta- und heptanuklearen Metallcluster $[(\text{L}^5\text{Sn})_2\{\text{PtCl}(\text{SMe}_2)\}_2(\text{SnCl}_2)]$ (**54**) und $[(\text{L}^5\text{Sn})_3(\text{L}^5\text{SnClOH})(\text{PtCl}_2)\{\text{PtCl}(\text{SnCl})\}]$ (**56**) isoliert und strukturell charakterisiert. Durch Mößbauer-NMR-Spektroskopie und mit Hilfe von DFT-Rechnungen wurde ein tieferer Einblick in die elektronischen Zustände der Zinnatome und die Ladungsverteilung in diesen Verbindungen gewonnen.

Die Isolierung des bemerkenswerten Zinn(II)-Komplexes $[(\text{L}^5\text{Sn})_2(\text{ClSnOSnCl})]$ (**55**) belegt, dass das Zinn(II)aminoalkoholat **52** in der Lage ist, molekulare Zinn(II)verbindungen wie das Dichlorodistannoxan ClSnOSnCl zu stabilisieren.

Des Weiteren wurde über die Reaktivität von **52** gegenüber Chalkogeniden berichtet. Die Reaktion der Stannadithiethane $[\text{L}^5\text{Sn}\mu\text{-S}]_2$ (**57**) und $[t\text{-Bu}_2\text{Sn}\mu\text{-S}]_2$ (**59**) zeigt die kinetische Labilität dieser Dimere des Typs $[\text{R}_2\text{Sn}(\text{S})]_2$ und ergibt das heteroleptische Derivat $\text{L}^5\text{Sn}(\mu\text{-S})_2\text{Sn}t\text{-Bu}_2$ (**60**).

Durch eine zusätzliche *N*-Donorgruppe im Aminoalkoholat wurde die Löslichkeit der entsprechenden Zinnverbindungen erhöht und monomere Strukturen der Dihalogenoderivate $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SnX}_2$ ($\text{X} = \text{F}$ (**64**), Cl (**65**), I (**66**)) wurden nachgewiesen.

5 Zinnverbindungen mit chiralen Aminoalkoholat-Liganden

Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Zinn(II)alkoxiden als Komplexliganden, die strukturellen Eigenschaften von Zinn(II)- und Zinn(IV)alkoxiden und die Bedeutung der asymmetrischen Induktion durch katalytisch aktive Verbindungen dienen als Motivation zur Synthese und strukturellen Charakterisierung von chiralen Aminoalkoholaten des Zinns. Für die Synthese wurden (1*R*,2*S*)-Ephedrin und *trans*-1,2-Diaminocyclohexan als chirale Grundbausteine verwendet. Ausgewählte chirale Zinnverbindungen wurden als potenzielle Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactid getestet und der Einfluss auf die Taktizität des Polymers untersucht (siehe Kapitel 6.2).

5.1 Zinnverbindungen des enantiomerenreinen *N,N'*-Ethylenbis-(1*R*,2*S*)-ephedrins⁸

Ephedrin kann aus einigen Ephedrea-Pflanzenarten extrahiert oder ausgehend von Phenylacetylcarbinol, das durch mikrobakterielle Acylierung von Benzaldehyd entsteht, synthetisiert werden.^[354] Aufgrund der Chiralität der Verbindung besteht ein großes Interesse an Ephedrin und dessen Derivaten. Diese werden als Liganden in der Synthese von optisch aktiven Verbindungen eingesetzt.^[355-358] Es wurde eine Vielfalt von Hauptgruppenmetall/metalloid- und Übergangsmetall-Komplexen synthetisiert, in denen das Metall oder Metalloid ein neues, stereogenes Zentrum bildet. Eines dieser optisch aktiven Ephedrinderivate ist *N,N'*-Ethylenbis-(1*R*,2*S*)-ephedrin, $[\text{CH}_2\text{N}-(S)\text{-CH}(\text{Me})-(R)\text{-CH}(\text{Ph})\text{OH}]_2$ (**L⁷H₂**). **L⁷H₂** wird auf einfache Weise aus (1*R*,2*S*)-Ephedrin und 1,2-Dibromoethan hergestellt.^[359] Bereits im Jahr 1968 berichteten *Amano et al.* über die trizyklische Kupfer(II)verbindung **XLIII**, welche durch die Reaktion von *N,N'*-Ethylenbis-(1*R*,2*S*)-ephedrin mit Kupfer(II)sulfat synthetisiert wurde. Die Kupfer- und Stickstoffatome sind durch die intramolekulare N→Sn-Koordination stereogene Zentren (Abbildung 85).^[360] Ausgewählte Ephedrinderivate weiterer Elemente (**XLIV** – **XLVIII**) sind ebenfalls in der Abbildung 85 aufgeführt.

⁸ Teile des Kapitels wurden publiziert.

[303] T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8645.

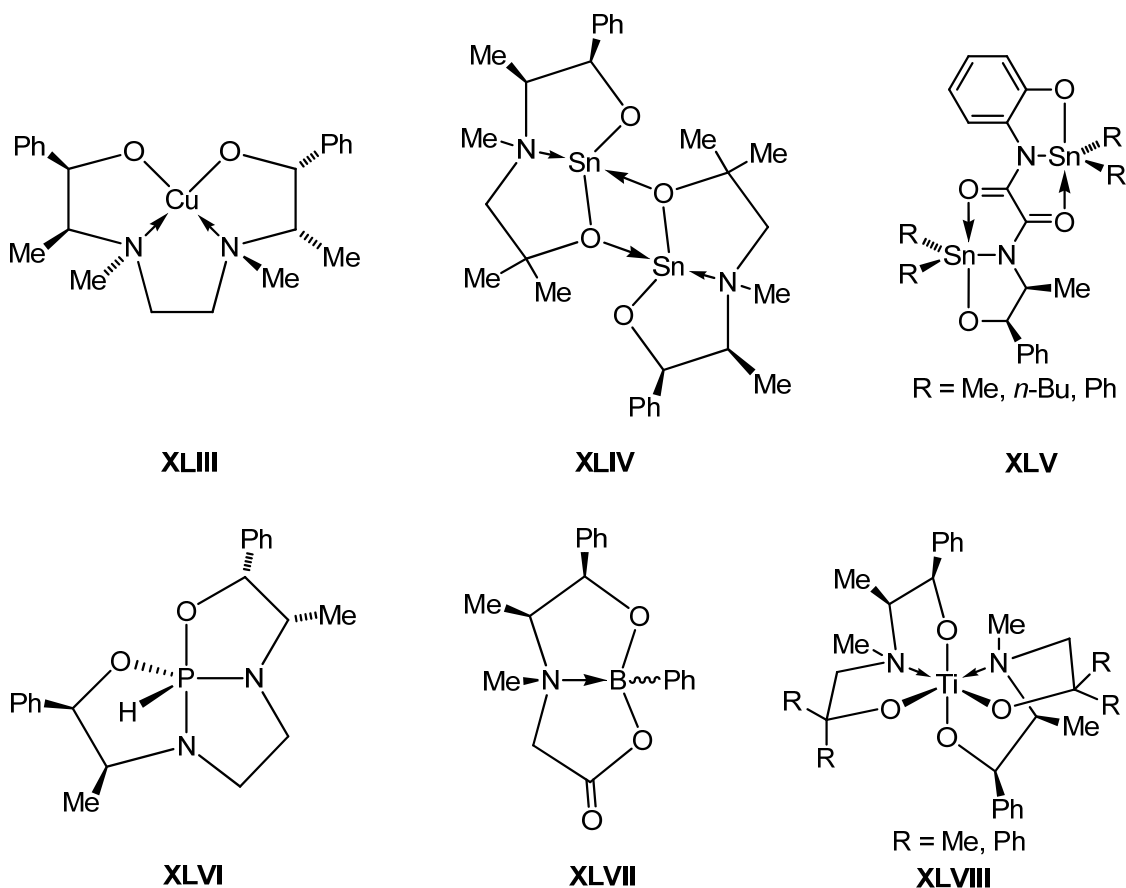
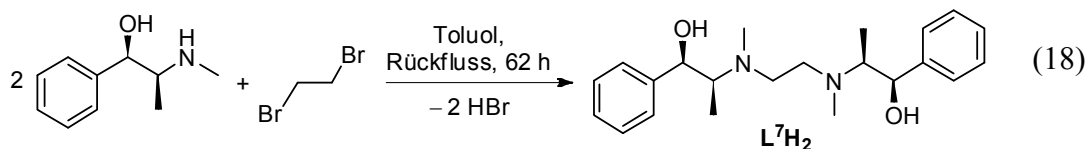


Abbildung 85: Ausgewählte Ephedrin-basierte, optisch aktive Komplexe des Typs XLIII,^[360] XLIV,^[192] XLV,^[361] XLVI,^[362] XLVII^[363] und XLVIII.^[364, 365]

5.1.1 Synthese und Reaktivität des chiralen *N,N,O,O*-koordinierten Zinn(II)aminoalkoholates 68

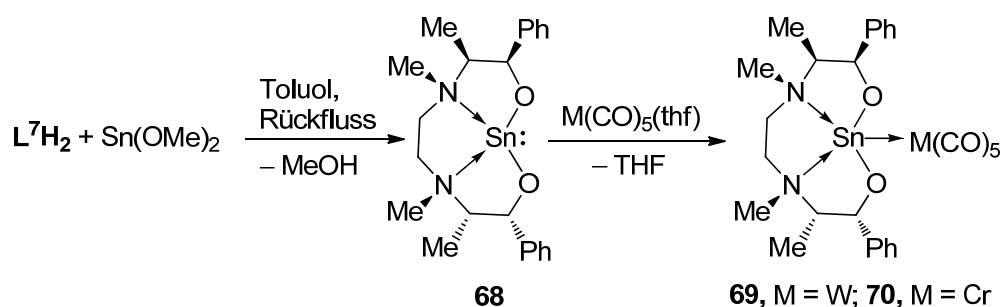
Das enantiomerenreine *N,N'*-Ethylenbis-(1*R*,2*S*)-ephedrin, [CH₂N-(*S*)-CH(Me)-(*R*)-CH(Ph)OH]₂ **L⁷H₂**, wurde nach einer literaturbekannten Methode^[359, 360] aus Dibromethan und Ephedrin hergestellt (Gl. 18).



Bei der Reaktion wurden vier Äquivalente Ephedrin eingesetzt um entstehenden Bromwasserstoff abzufangen.

Die Reaktion von **L⁷H₂** mit Zinn(II)methoxid ergab das chirale (3*R*,4*S*,9*S*,10*R*)-3,10-Diphenyl-4,5,8,9-tetramethyl-2,11-dioxa-5,8-diaza-1-stanna(II)-tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]-

undecan, $[\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})-(S)\text{-CH}(\text{Me})-(R)\text{-CH}(\text{Ph})\text{O}]_2\text{Sn}$, als farblosen Feststoff und in hoher Ausbeute (Schema 21).



Schema 21: Synthese der Verbindungen **68–70**.^[52]

Verbindung **68** ist gut in Dichlormethan und Toluol löslich, zeigt aber geringe Löslichkeit in THF und Hexan. Die niedervalente Zinnverbindung ist sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Einkristalle von **68** wurden durch Umkristallisation aus Benzol als Benzolsolvat **68**·C₆H₆ erhalten.

Die Molekülstruktur von **68**·C₆H₆ wird in Abbildung 86 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 42 zusammengefasst.

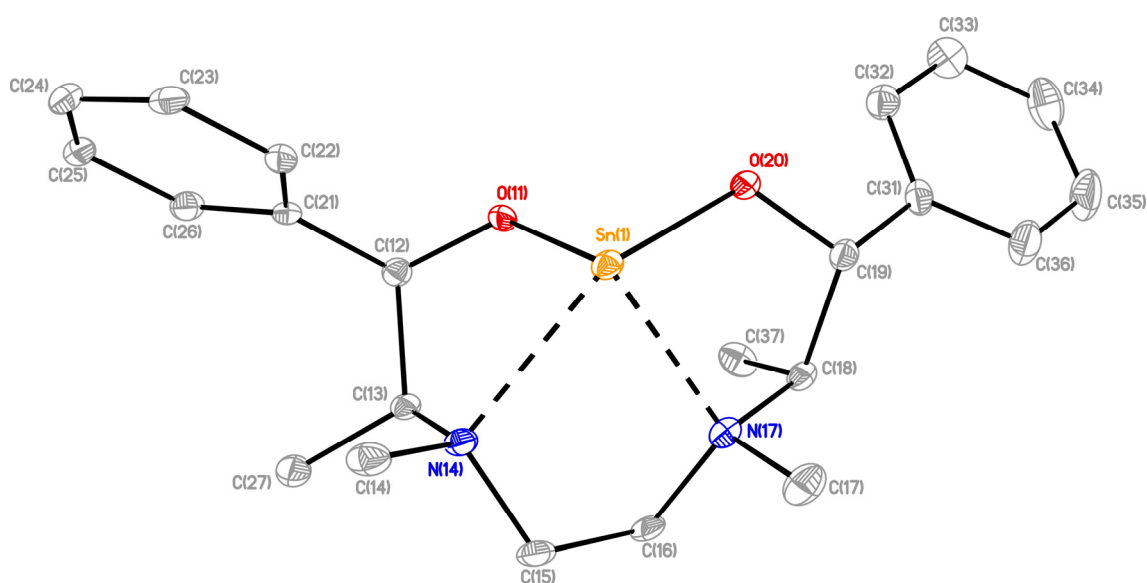


Abbildung 86: Molekülstruktur der Verbindung **68**·C₆H₆. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome und das Solvatmolekül sind nicht abgebildet.^[365]

Tabelle 42: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für **68**·C₆H₆ und **72**·C₆D₆.

	68 ·C ₆ H ₆	72 ·C ₆ D ₆		68 ·C ₆ H ₆	72 ·C ₆ D ₆
Sn(1)–O(1)		1.951(2)	O(2)–Sn(1)–O(11)		94.9(1)
Sn(1)–O(2)		1.992(3)	O(2)–Sn(1)–N(14)		167.0(2)
Sn(1)–O(11)	2.048(2)	2.003(3)	O(2)–Sn(1)–N(17)		89.7(1)
Sn(1)–O(20)	2.078(2)	2.045(3)	O(2)–Sn(1)–O(20)		99.7(1)
Sn(1)–N(14)	2.540(2)	2.339(4)	O(11)–Sn(1)–O(20)	85.51(6)	158.8(1)
Sn(1)–N(17)	2.416(2)	2.296(3)	O(11)–Sn(1)–N(14)	73.60(6)	77.2(2)
O(1)–Sn(1)–O(2)		98.4(1)	O(11)–Sn(1)–N(17)	104.79(6)	86.6(1)
O(1)–Sn(1)–O(11)		98.4(1)	O(20)–Sn(1)–N(14)	135.79(6)	85.4(1)
O(1)–Sn(1)–O(20)		94.7(1)	O(20)–Sn(1)–N(17)	75.98(7)	78.1(1)
O(1)–Sn(1)–N(14)		93.1(1)	N(14)–Sn(1)–N(17)	72.57(6)	79.5(2)
O(1)–Sn(1)–N(17)		170.0(1)	Sn(1)–O(1)–Sn(1A)		129.4(2)

Verbindung **68**·C₆H₆ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe P2₁. Der Flackparameter ist mit einem Wert von –0.027(14) innerhalb der zweifachen Standardabweichung Null. Im Gegensatz zu den verwandten *N,O,O,O*-koordinierten dimeren Zinn(II)-verbindungen [MeN(CH₂CH₂O)₂Sn]₂ (**44**),^[50] [RN(CH₂CMe₂O)₂Sn]₂ (R = Me (**52**),^[51] *n*-Octyl,^[51] HOCCMe₂CH₂,^[193] MeOCH₂CH₂,^[191] Me₂NCH₂CH₂ (**62**)^[191]) und [MeN(CH₂CMe₂O){(*S*)-CH(Me)-(*R*)-CH(Ph)O}Sn]₂ (**XLIV**)^[192] zeigt Verbindung **68**·C₆H₆ eine monomere Struktur im Festkörper. Selbst die verwandte *N,N,O,O*-koordinierte Zinn(II)-verbindung [{CH₂N(Me)CH₂CH₂O}₂Sn]₂^[52] zeigt eine dimere Struktur in Lösung und im Festkörper (Einkristallröntgenstrukturanalyse von [(CH₂N(Me)CH₂CH₂O)₂Sn]{CH₂N(Me)CH₂CH₂OH}₂]).^[55] Jurkschat *et al.* konnten aber kürzlich durch zusätzliche Phenylsubstituenten im Ligandensystem das monomere Analogon [CH₂N(Me)CH₂CPh₂O]₂Sn^[52] isolieren. Der sterische Anspruch der organischen Substituenten und die zweifache intramolekulare N→Sn-Koordination verhindern Oligomerisierung via intermolekularer O→Sn-Wechselwirkungen.

Als Ergebnis der intramolekularen Koordination wird in **68**·C₆H₆ eine trizyklische Struktur gebildet und die Stickstoffatome werden zu chiralen Zentren mit *R*-Konfiguration am N(14)- und *S*-Konfiguration am N(17)-Atom. Das Sn(1)-Atom in Verbindung **68**·C₆H₆ zeigt eine pseudo-quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung. Die äquatorialen Positionen werden durch die N(14)-, N(17)-, O(11)- und O(20)-Atome besetzt, während das freie Elektronenpaar die axiale Position belegt. Der O(20)–Sn(1)–N(14)-Winkel von 135.8(1)° belegt die starke Abweichung von der idealen quadratischen Pyramide. Die intramolekularen Sn(1)–N(14)/Sn(1)–N(17)-Abstände von 2.540(2)/2.416(2) Å sind ungleich und vergleichbar mit N–Sn-Abständen in den verwandten *N,O,O,O*-koordinierten Zinnverbindungen [Me(NCH₂CH₂O)₂Sn]₂ (2.447(10), 2.413(10) Å)⁹, [HOCCMe₂CH₂N(CH₂CMe₂O)₂Sn]₂

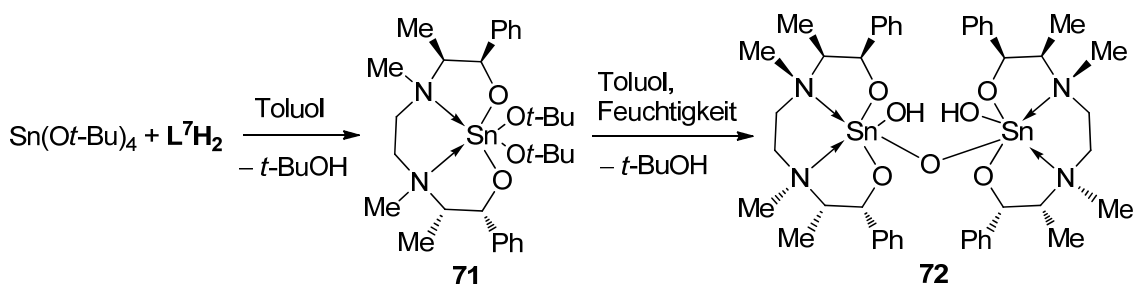
(2.561(3), 2.552(3) Å)²⁰, [MeN(CH₂CMe₂O){(*S*)-CH(Me)-(*R*)-CH(Ph)O}Sn]₂ (2.523(2))⁴. Die N–Sn-Abstände der analogen, monomeren, *N,N,O,O*-koordinierten Zinnverbindungen Zinn(II)bis(dimethylaminoethanolat) (2.458(2) Å)^[53], Zinn(II)bis[2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenolat] (2.427(3)/2.478(3) Å)^[53] und [CH₂N(Me)CH₂CPh₂O]₂Sn (2.342(7)/2.592(8) Å)^[52] liegen ebenfalls in diesem Bereich. Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum der Verbindung **68** in CD₂Cl₂ zeigt eine breite Resonanz bei δ–231 (Integral 1.00, Δv_{1/2} = 1048 Hz) und ein Signal geringer Intensität bei δ–334 (Integral 0.04, Δv_{1/2} = 177 Hz). Letzteres wird unter Vorbehalt dem Dimer von **68** oder der *Spiro*-Verbindung L⁷₂Sn(IV) zugeordnet, welche unter den verwendeten Messbedingungen entstanden sein kann. Das ESI-MS-Spektrum (siehe unten) unterstützt die Bildung der *Spiro*-Verbindung. Das ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 300 MHz) zeigt verbreiterte Resonanzen bei δ 0.96 (CHCH₃), 1.95–3.50 (nicht aufgelöst, NCH₂, CHCH₃, NCH₃), 5.23 (CHPh), 5.55 (CHPh) und 7.17–7.53 (Ph-H). Das ¹³C-NMR-Spektrum der gleichen Lösung zeigt in Konsistenz zur Festkörperstruktur zehn breite Resonanzen für die nicht-Phenyl-Kohlenstoffatome. Die Signale der Phenyl-Kohlenstoffatome sind breit und nicht aufgelöst. Ein Satz scharfer Resonanzen geringer Intensität ist ebenfalls in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zu beobachten und kann eindeutig dem freien Liganden L⁷H₂ zugeordnet werden. Die Signalverbreiterung in den ¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren deuten auf ein dynamisches Verhalten in Lösung hin (N–Sn-Dissoziation–Inversion^[48, 124, 366-369]). Das ESI-MS-Spektrum (positiver Modus) zeigt einen Massencluster, der bei m/z = 475.2 zentriert ist und [**68** + H]⁺ entspricht. Ein weiterer Massencluster bei m/z = 829.5 wird der protonierten *Spiro*-Verbindung [L⁷₂Sn + H]⁺ zugeordnet. Die *Spiro*-Verbindung wird unter den verwendeten experimentellen Bedingungen der ESI-Massenspektrometrie gebildet.

Die Reaktion des Stannylens **68** mit *in situ* hergestelltem [M(CO)₅(thf)] (M = W, Cr) ergab die entsprechenden Wolfram- und Chrompentacarbonylkomplexe L⁷SnM(CO)₅ (**69**, M = W; **70**, M = Cr) in hoher Ausbeute (Schema 21). Die Synthese, die Einkristallröntgenstrukturen und Lösungs-NMR Daten wurden bereits beschrieben.^[52, 303] Durch die intramolekulare N→Sn-Koordination werden die Stickstoffatome chirale Zentren. In Konsistenz mit der absoluten Konfiguration der Stickstoffatome im Zinn(II)aminoalkoholat **68** liegt an beiden Übergangsmetallkomplexen *R*-Konfiguration am N(14)- und *S*-Konfiguration am N(17)-Atom vor. Anscheinend kontrollieren die chiralen Zentren am C(12)-, C(13)-, C(18)- und C(19)-Atom die absolute Konfiguration

der Stickstoffatome im Festkörper. Die Kohlenstoffatome C(14)/C(17) und C(14)/C(27) sind *cis*, während die C(17)/C(37)-Atome in *trans*-Position stehen. Mit Hilfe der ^{119}Sn -CP-MAS-NMR-Spektroskopie wurde die Bildung von lediglich einem Diastereomer $\mathbf{69} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ und $\mathbf{70} \cdot 0.5\text{THF}$ belegt. Die ^{119}Sn -CP-MAS-NMR-Spektren zeigen jeweils eine einzelne isotrope Resonanz $\delta_{iso} -118$ ($\mathbf{69} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$) und 34 ($\mathbf{70} \cdot 0.5\text{THF}$). Für den Wolframkomplex $\mathbf{69} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ ist eine zusätzliche Resonanz sehr geringer Intensität bei deutlich unterschiedlicher chemischer Verschiebung $\delta_{iso} -722$ zu beobachten, welche nicht zugeordnet wird. Anhand der ähnlichen chemischen Verschiebungen in den ^{119}Sn -NMR-Spektren im Festkörper und in Lösung [$\delta -112$ ($\mathbf{4}$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{183}\text{W})$ 1469 Hz, CD_2Cl_2); δ 47 ($\mathbf{5}$, CDCl_3)]^[52, 303] zeigt sich der Erhalt der N \rightarrow Sn-Koordination in Lösung ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$). Interessanterweise wird für die verwandten Komplexe $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SnM}(\text{CO})_5]_2$ mit lediglich einer intramolekularen N \rightarrow Sn-Wechselwirkung und dimerer Struktur via intermolekularer O \rightarrow Sn-Koordination (M = W, δ $^{119}\text{Sn} -208$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{183}\text{W})$ 1483 Hz, δ_{iso} ^{119}Sn -CP-MAS -188 ; M = Cr, δ $^{119}\text{Sn} -27$)^[50] ein Hochfeldschift der Resonanzen beobachtet.

Der Effekt von intramolekularer Koordination und intermolekularer Wechselwirkung mit Donorlösungsmitteln auf die ^{119}Sn -NMR-Verschiebung wurde bereits für Benzimidazolin-2-stannylene veranschaulicht.^[370]

Die Reaktion von Zinntetra-*tert*-butoxid mit *N,N'*-Ethylenbis-(1*R*,2*S*)-ephedrin ($\mathbf{L}^7\text{H}_2$) führte zur Bildung des Zinn(IV)aminoalkoholates $\text{L}^7\text{Sn}(\text{O}t\text{-Bu})_2$ ($\mathbf{71}$) (Schema 22). Die Verbindung $\mathbf{71}$ ist ein farbloser Feststoff, der in Dichlormethan und Toluol gut löslich ist.



Schema 22: Synthese der Verbindungen **71** und **72**.^[365]

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **71** in Dichlormethan- d_2 sind zwei Resonanzen bei $\delta -539$ ($J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 26$ Hz, 47 Hz, 61 Hz, Integral 1) und -543 ($J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 25$ Hz, 40 Hz, 64 Hz, Integral 0.90) zu beobachten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt jeweils zwei scharfe Signale für die Methin- und Methylprotonen PhCH , MeCH , CHCH_3 und NCH .

Für die NCH_2 -Protonen werden zwei AB-Typ-Resonanzen beobachtet. Analog dazu weist das ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale für die Methin-, Methyl- und Methylenkohlenstoffatome (CHMe , CHPh , CHCH_3 , NCH_3 , NCH_2) auf. Die NMR-Daten deuten auf die Bildung von zwei aus vier möglichen Diastereomeren von Verbindung **71** hin, die durch die zweifache $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ -Koordination gebildet werden können. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren sind mit der Bildung von zwei Diastereomeren mit der jeweils gleichen absoluten Konfiguration an den Stickstoffatomen N(14) und N(17) konsistent ($R(\text{N}14)$, $R(\text{N}17)$ oder $S(\text{N}14)$, $S(\text{N}17)$). Das ESI-MS-Spektrum (positiver Modus) zeigt bei 491.2 $[\text{L}^7\text{SnOH}]^+$, 977.4 $[\text{71} + \text{L}^7\text{H}_2 + \text{H}]^+$, und 1465.6 $[\text{71} + \text{L}^7\text{SnOH} + \text{L}^7\text{H}_2]^+$ zentrierte Massencluster, welche die partielle Hydrolyse von **71** in Lösung unter den verwendeten experimentellen ESI-MS-Bedingungen verdeutlichen.

Verbindung **71** reagiert mit Luftfeuchtigkeit zum Hydroxy-substituierten Distannoxan $[\text{L}^7\text{Sn}(\text{OH})]_2\text{O}$ (**72**) und kristallisiert im NMR-Rohr als Benzol- d_6 -Solvat $\text{72}\cdot\text{C}_6\text{D}_6$ (Schema 22).

Die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von $\text{72}\cdot\text{C}_6\text{D}_6$ ist in der Abbildung 87 aufgeführt, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind Tabelle 42 zu entnehmen. In der Verbindung $\text{72}\cdot\text{C}_6\text{D}_6$ lässt sich die Koordinationsgeometrie am Sn(1)-Atom als verzerrt oktaedrisch beschreiben. Die Verzerrung des Oktaeders wird durch die Abweichung der *trans*-Winkel $\text{O}(1)\text{--Sn}(1)\text{--N}(17)$ ($170.0(1)^\circ$), $\text{O}(2)\text{--Sn}(1)\text{--N}(14)$ ($167.0(1)^\circ$), und $\text{O}(11)\text{--Sn}(1)\text{--O}(20)$ ($158.8(1)^\circ$) von 180° deutlich. Die N–Sn-Abstände von $2.296(3)$ Å ($\text{Sn}(1)\text{--N}(14)$) und $2.339(4)$ Å ($\text{N}(17)\text{--Sn}(1)$) sind kürzer als diejenigen der analogen Zinn(II)-verbindung $\text{68}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ ($2.540(2)/2.416(2)$ Å) oder der Übergangsmetallkomplexe $\text{69}\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ und $\text{70}\cdot 0.5\text{THF}$ ($2.362(4)\text{--}2.414(3)$ Å)^[52, 303]. Der Grund dafür liegt in der größeren Lewis-Acidität der Sn(IV)-Atome in $\text{72}\cdot\text{C}_6\text{D}_6$. Durch die intramolekularen $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ -Wechselwirkungen werden die Stickstoffatome zu chiralen Zentren mit *R*-Konfiguration am N(14)- und N(17)-Atom. Die einheitliche absolute Konfiguration an den Stickstoffatomen in der Einkristallröntgenstruktur $\text{72}\cdot\text{C}_6\text{D}_6$ ist konsistent mit der Diskussion der Stereochemie der Zinn(IV)-verbindung **71** in Lösung.

Das $\mu\text{-O}(1)$ -Atom der Verbindung $\text{72}\cdot\text{C}_6\text{D}_6$ verbrückt die Sn(1)- und Sn(1A)-Atome bei einer $\text{Sn}(1)\text{--O}(1)$ -Bindungslänge von $1.951(1)$ Å und einem Bindungswinkel $\text{Sn}(1)\text{--O}(1)\text{--Sn}(1A)$ von $129.4(2)^\circ$. Der Abstand ist im Vergleich zu den verbleibenden O–Sn-Abständen zwischen $1.992(3)\text{--}2.045(3)$ Å leicht verkürzt. Die $\text{O}(2)\text{H}$ -

5.2 Zinnverbindungen des enantiomerenreinen (1*S*,2*S*)-*N,N'*-Dimethylcyclohexan-1,2-diyl-bis[2-methyl-1-(methylamino)-propan-2-ol]s (L^8H_2)

Das *trans*-1,2-Diaminocyclohexan eignet sich hervorragend, um kostengünstig chirale Aminoalkoholliganden zu synthetisieren. Das *cis/trans*-Gemisch des Diamins, aus dem die enantiomerenreinen *S,S*- und *R,R*-Stereoisomere isoliert werden können, entsteht als Industrieabfall bei der Synthese von 1,6-Hexandiamin für die Nylonproduktion.^[375] Die Forschungsaktivitäten zur Synthese und Syntheseoptimierung chiraler Aminoalkohole mit 1,2-Diaminocyclohexylrückgrat der letzten Jahre zeigen das rege Interesse an diesen Verbindungen.^[52, 376-381] Es wurden einige Übergangsmetallkomplexe mit zu L^8H_2 ähnlichem Ligandengerüst publiziert, dabei wurden entweder das *R,R*-Diastereomer (**XLIX–LII**) oder das racemische Gemisch der jeweiligen Liganden eingesetzt (**LIII**) (Abbildung 88).^[376, 379-381]

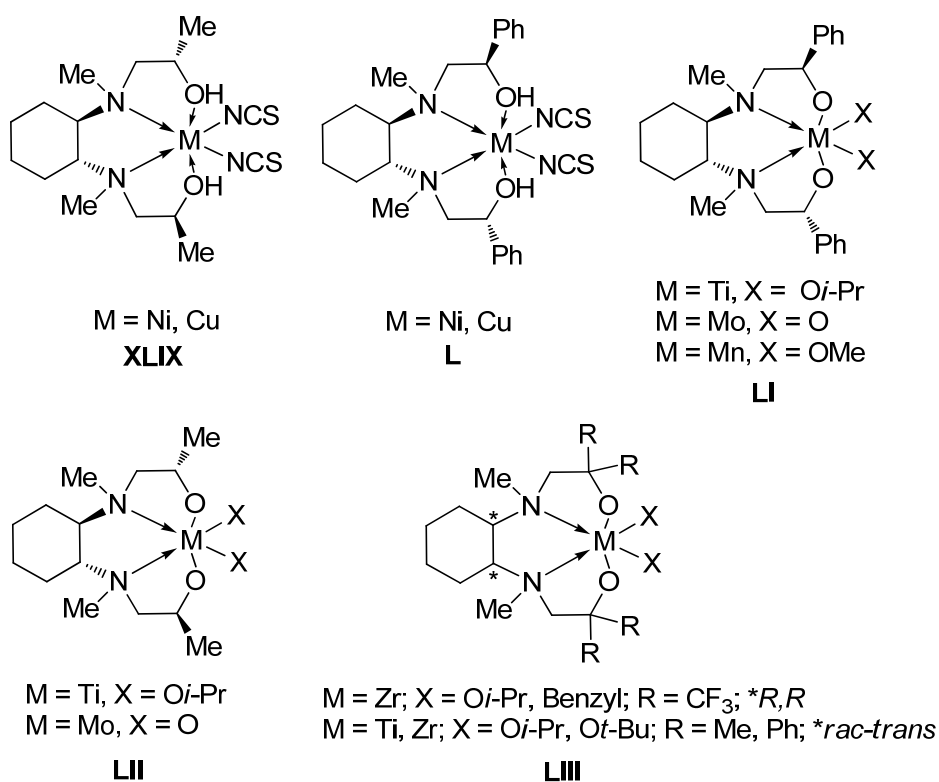
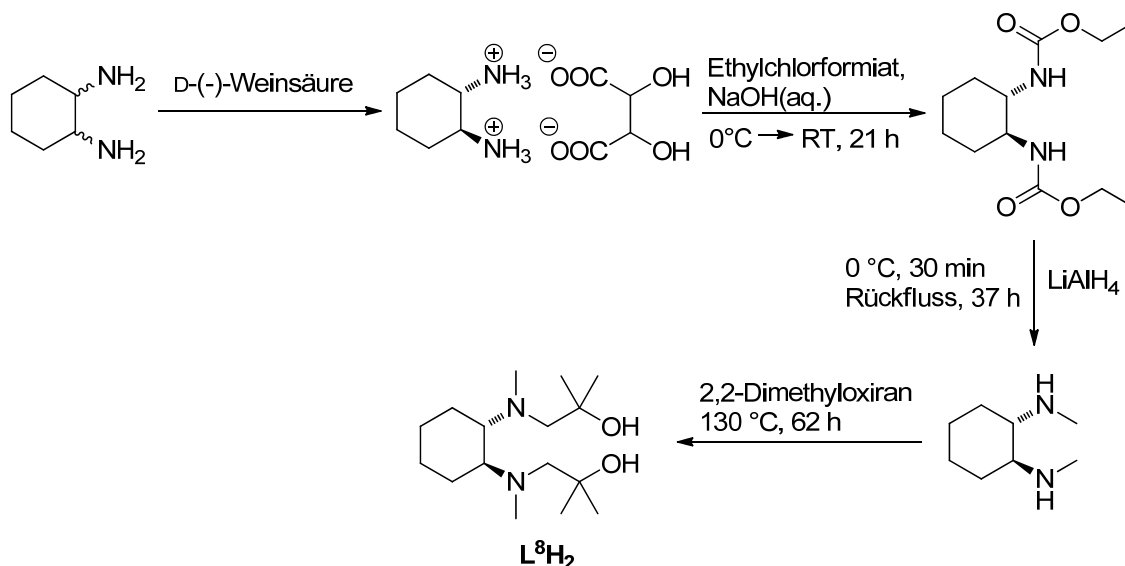


Abbildung 88: Bekannte Metallkomplexe mit zu L^8H_2 ähnlichem Ligandengerüst.^[376, 379, 380]

5.2.1 Synthese chiraler N,N,O,O -koordinierter Aminoalkoholate des Zinns

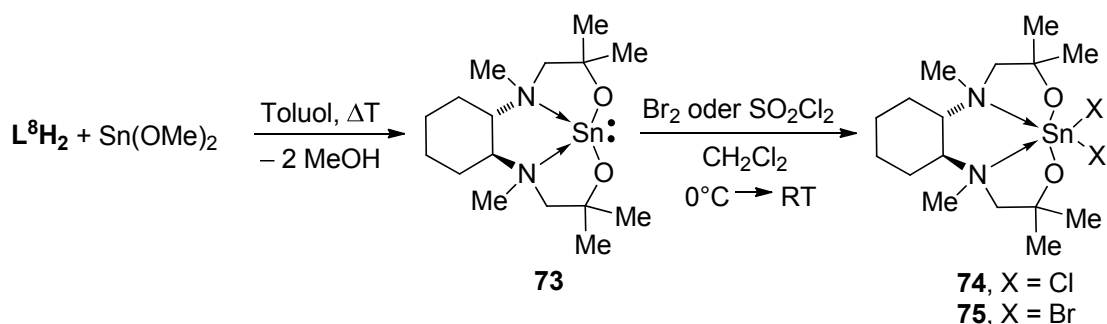
Bei der Synthese des chiralen Liganden $(1S,2S)$ - N,N' -Dimethylcyclohexan-1,2-diylbis[2-methyl-1-(methylamino)-propan-2-ol]^[52, 376-380] (L^8H_2) wurden die Chiralitätszentren über chirale Startmaterialien („Chiral Pool Synthese“) eingeführt (Schema 23).



Schema 23: Synthese des chiralen Liganden L^8H_2 .^[52, 376-380]

Nach einer literaturbekannten Methode wurde zunächst durch Racematspaltung das $(1S,2S)$ -(-)-1,2-Cyclohexandiamin-D-tartrat aus einem *cis/trans*-Gemisch des 1,2-Cyclohexandiamins gewonnen.^[382] Nach der Deprotonierung des Ammoniumtartrats wurde durch eine nukleophile Substitutionsreaktion mit Ethylchlorformiat das entsprechende Dicarbat erhalten. Die anschließende Reduktion mit einem Überschuss Lithiumaluminiumhydrid zum $(1S,2S)$ - N,N' -Dimethylcyclohexan-1,2-diamin und die nachfolgende Umsetzung mit 2,2-Dimethyloxiran unter erhöhtem Druck bei 130 °C ergaben den tetradentaten Aminoalkohol L^8H_2 .

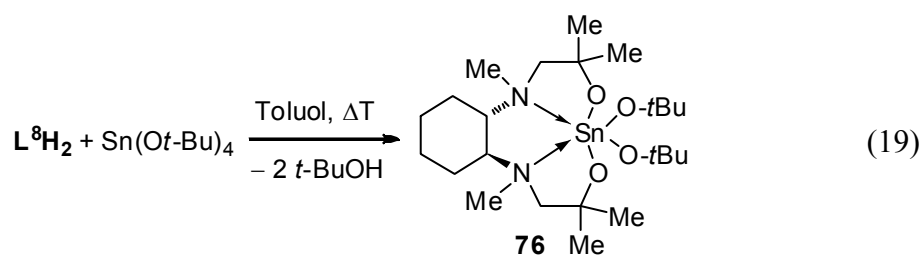
Die Reaktion von L^8H_2 mit Zinn(II)methoxid ergab die chirale N,N,O,O -koordinierte Zinn(II)verbindung **73** als farblosen Feststoff in hoher Ausbeute (Schema 24).



Schema 24. Synthese der chiralen Zinnverbindungen 73–75.

Die stannyleneartige Verbindung besitzt gute Löslichkeit in Dichlormethan und heißem Toluol und ist empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Einkristalle wurden durch Umkristallisieren aus Toluol erhalten. Die Synthese der Verbindungen **73** und **75** ist kürzlich von *Berends* beschrieben worden,^[52] ohne diese jedoch analysenrein zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Die niedervalente Zinnverbindung **73** reagiert mit elementarem Brom oder Sulfurylchlorid (unter SO_2 Bildung) im Sinne von oxidativen Additionsreaktionen zu den Dihalogeno-Derivaten **74** und **75** (Schema 24). Das Bromo-Derivat wird als gelblicher und das Chloro-Derivat als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle von **74** wurden durch Kristallisation aus Toluol erhalten.

Die Umsetzung des Aminoalkohols L^8H_2 mit Zinn(IV)tetra-*tert*-butoxid führte zur Bildung der Dialkoxy-substituierten Zinn(IV)verbindung **76** (Gl. 19). Diese kristallisierte bei $-20^\circ C$ als Toluolsolvat $76 \cdot 0.5C_7H_8$ in Form von farblosen Blöcken und weist eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln auf.



5.2.2 Strukturelle Charakterisierung der Verbindungen 73–76 im Festkörper und in Lösung

Die Molekülstruktur des Zinn(II)aminoalkoholates **73** wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt und ist in Abbildung 89 aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 43 zusammengefasst.

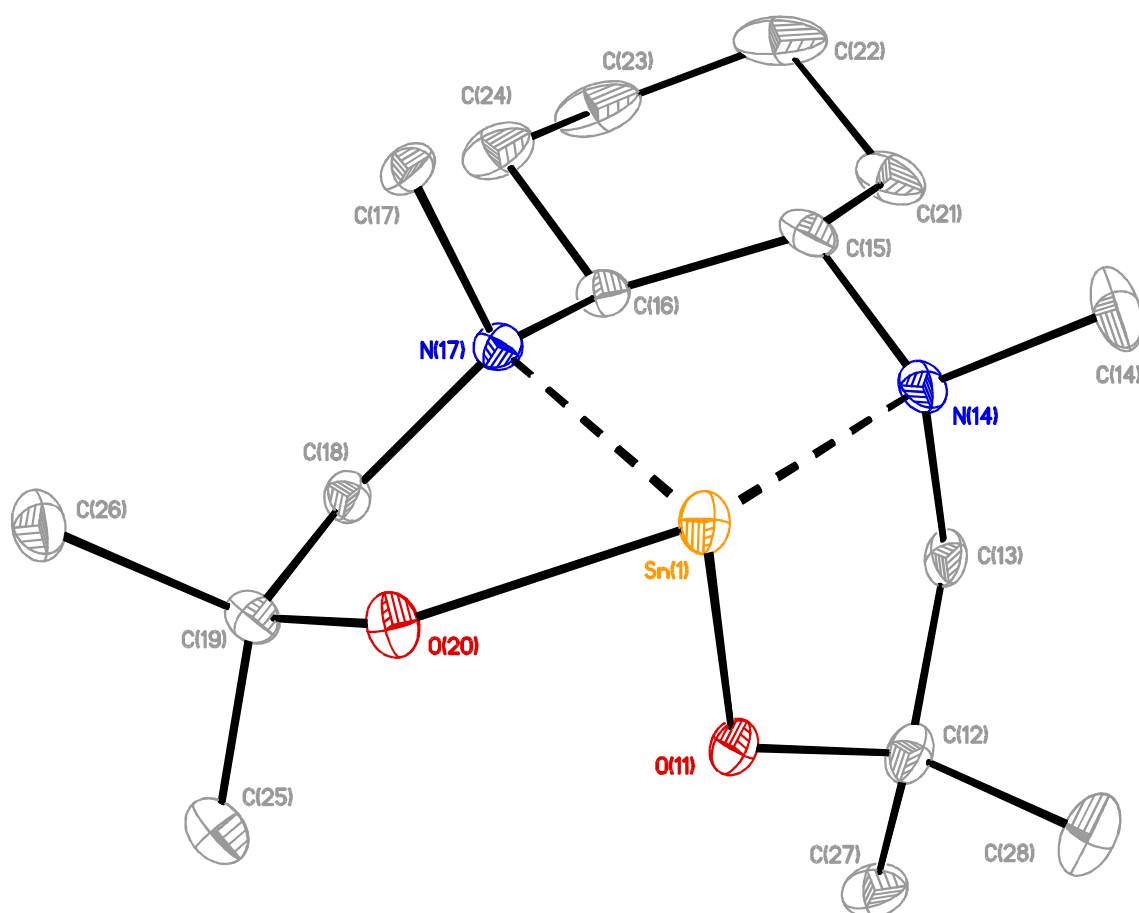


Abbildung 89: Molekülstruktur der Verbindung L^8Sn (**73**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet.

Das Stannylen **73** kristallisiert orthorhombisch in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$ und der Flackparameter von $-0.036(18)$ ist innerhalb der zweifachen Standardabweichung Null. Ähnlich dem Ephedrin-basierten N,N,O,O -koordinierten Stannylen **68** und dem N,N,O,O -koordinierten Zinn(II)bis(dimethylaminoethanolat) von *Zemlyansky et al.*^[53] zeigt Verbindung **73** eine monomere Struktur im Festkörper. Durch die intramolekularen $N \rightarrow Sn$ -Wechselwirkungen wird eine tetrazyklische Struktur gebildet und die Stickstoffatome werden chirale Zentren mit S -Konfiguration am N(14)-Atom und R -Konfiguration am N(17)-Atom.

Die Koordinationsumgebung am Sn(1)-Atom kann annähernd als pseudo-trigonal-bipyramidal beschrieben werden mit den N(14)- und O(20)-Atomen in den axialen Positionen und dem freien Elektronenpaar und den N(17)- und O(11)-Atomen in den äquatorialen Positionen. Die Geometrie ist stark verzerrt, was durch den O(20)–Sn(1)–N(14) Winkel von $142.0(1)$ belegt wird. Die intramolekularen N(14)–Sn(1)/N(17)–Sn(1)-Abstände von $2.585(2)/2.378(2)$ Å sind vergleichbar mit den N–Sn-Abständen in den N,N,O,O -koordinierten Zinn(II)verbindungen **68**· C_6H_6 ($2.416(2)/2.540(2)$ Å),

Zinn(II)bis(dimethylaminoethanolat) (2.458(2) Å)^[53], Zinn(II)bis[2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenolat] (2.427(3)/2.478(3) Å)^[53] und [CH₂N(Me)CH₂CPh₂O]₂Sn (2.342(7)/2.592(8) Å)^[52]. Deutlich längere N–Sn-Abstände von 2.676(2)/2.928(2) Å wurden für die dimere Zinnverbindung [{(CH₂NMeCH₂CH₂O)₂Sn}₂(CH₂NMeCH₂CH₂OH)₂]^[52] gefunden, in der die intermolekularen O→Sn-Wechselwirkungen die Lewis-Acidität des Zinnatoms herabsenken.

Die Molekülstrukturen der Zinn(IV)derivate **74** und **76**·0.5C₇H₈ wurden durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt und sind in den Abbildungen 90–91 aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 43 zusammengefasst.

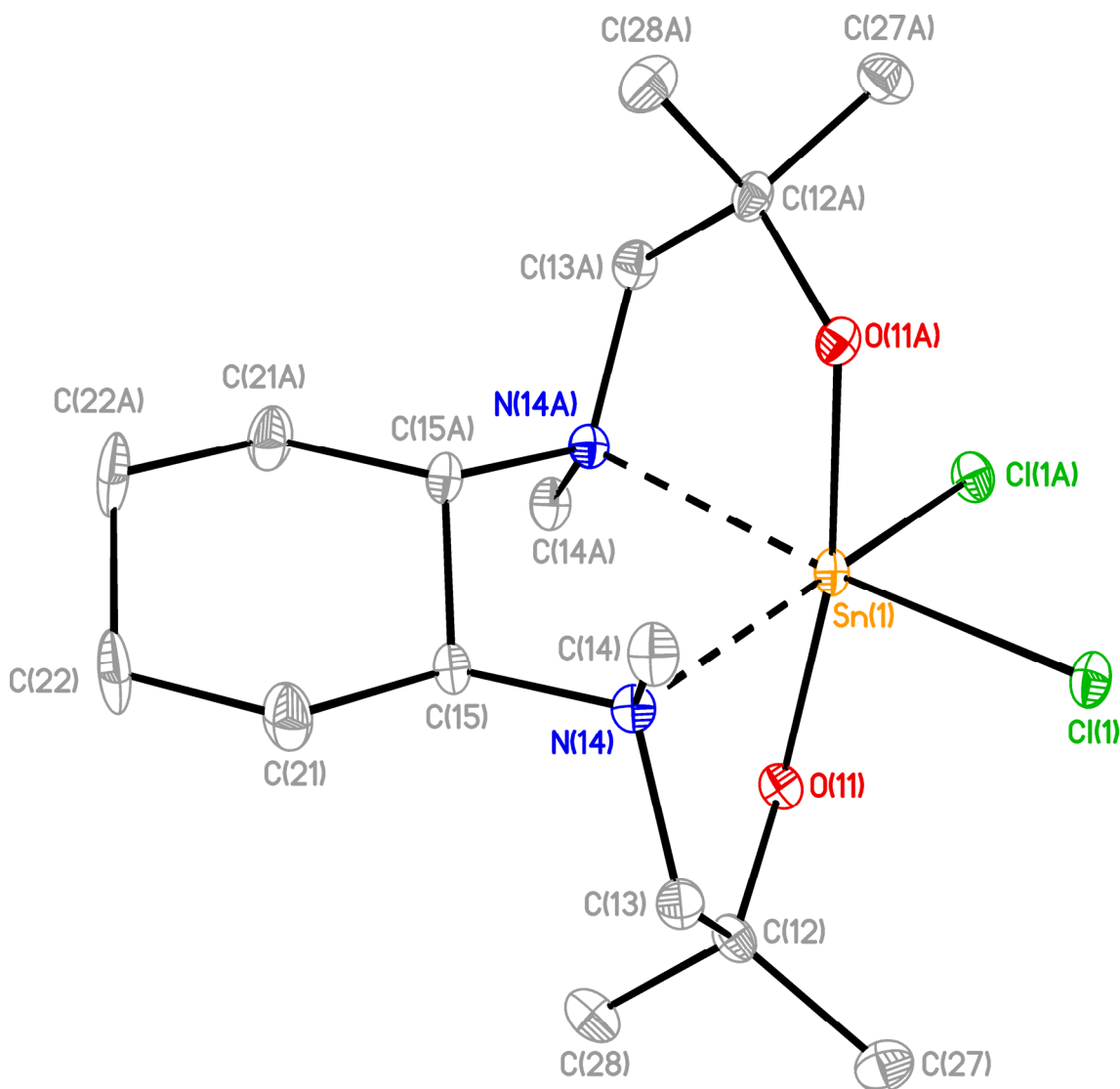


Abbildung 90: Molekülstruktur der Verbindung L⁸SnCl₂ (**74**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x + 2, -x + y + 1, -z + 1/3$.

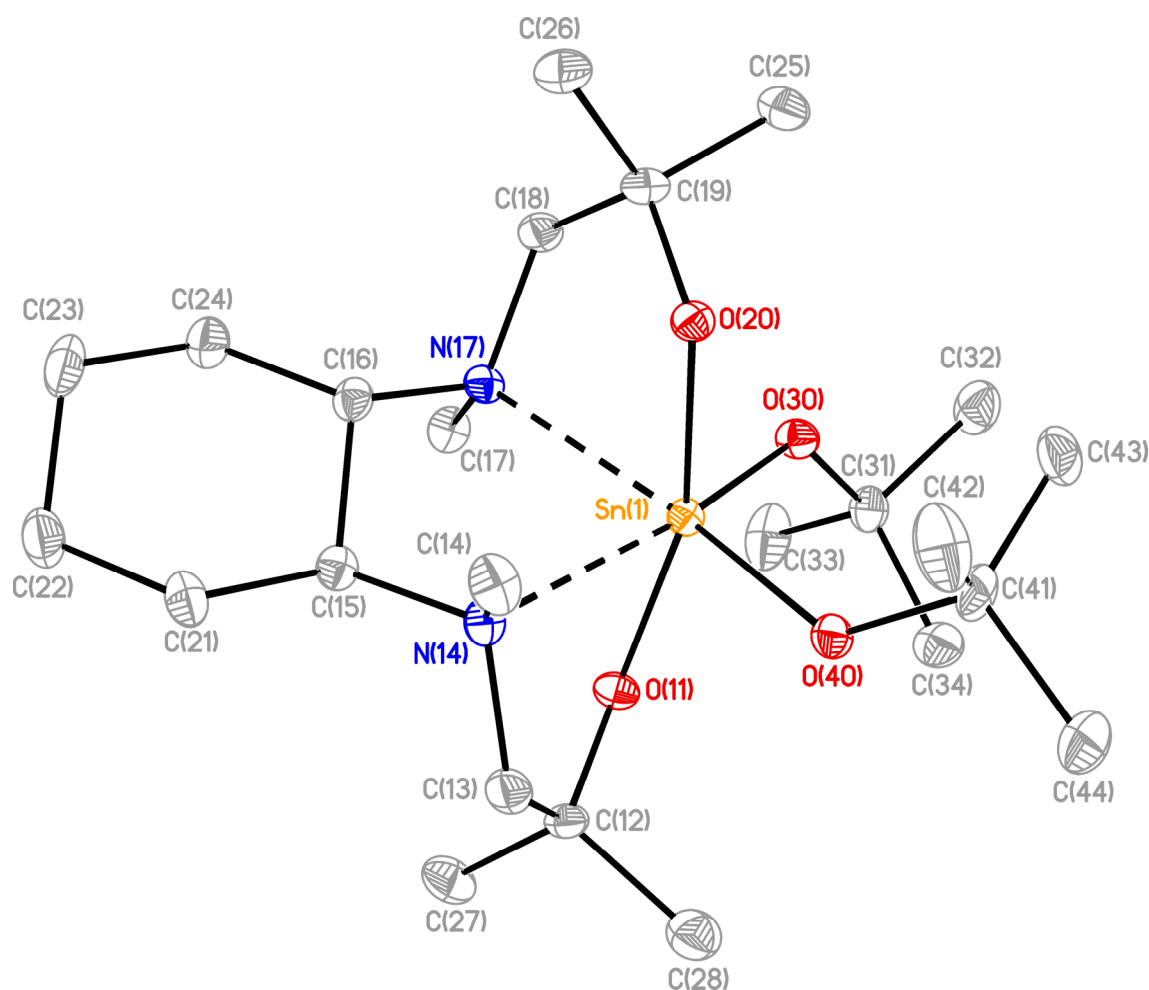


Abbildung 91: Molekülstruktur der Verbindung $[L^8\text{Sn}(\text{Or-Bu})_2] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ ($76 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet und das Solvatmolekül wurde mit Hilfe der Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt.

Die Dichloro-substituierte Zinn(IV)-verbindung **74** kristallisiert trigonal in der chiralen Raumgruppe $P3_121$ und das Di-*tert*-butoxy-substituierte Analogon orthorhombisch in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Flackparameter von $-0.02(3)$ und $-0.019(18)$ sind innerhalb der zweifachen Standardabweichung Null. Wie bei dem entsprechenden Zinn(II)-aminoalkoholat **73** liegen für die Verbindungen **74** und $76 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ monomere Strukturen im Festkörper vor. Die intramolekularen $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ -Wechselwirkungen führen zur Bildung einer tetrazyklischen Struktur und alle Stickstoffatome zeigen *R*-Konfiguration. Das Chloroderivat **74** besitzt eine durch das Zinnatom verlaufende C_2 -Symmetrieachse, sodass die Hälfte des Moleküls Symmetrie-erzeugt wird. Die Zinnatome sind in **74** und $76 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ hexakoordiniert und zeigen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie. Die Verzerrung des idealen Oktaeders wird durch die Abweichung der *trans*-Winkel von bis zu 15° (**74**) bzw. 19° ($76 \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$) von 180° deutlich. Durch die oktaedrische Koordinationsgeometrie und die Verdrehung des

Chelatliganden um das Zinnatom kann helikale Chiralität erzeugt werden. Die Bildung des rechtsdrehenden Δ - und des linksdrehenden Λ -Isomers mit C_2 -Symmetrie ist möglich, wenn jeweils die Sauerstoffatome des Chelatliganden in *trans*-Position und die Stickstoffatome und exozyklischen Liganden X (X = Cl, *i*-PrO) in *cis*-Stellung zueinander stehen (*trans*-O,O; *cis*-N,N; *cis*-X,X) (Abbildung 92). Außerdem ist die Bildung von zwei weiteren C_2 -symmetrischen Konfigurationsisomeren **LIV** und **LV** (*cis*-O,O; *cis*-N,N; *trans*-X,X) (Abbildung 92) und von sechs C_1 -, sowie zwei C_s -symmetrischen Konfigurationsisomeren theoretisch möglich.^[383] Ein Nachweis für deren Existenz bei Raumtemperatur wurde aber weder für **74** und **76** noch für ähnliche *N,N,O,O*-koordinierte Zirkonium- und Titanverbindungen gefunden.^[379, 383-387]

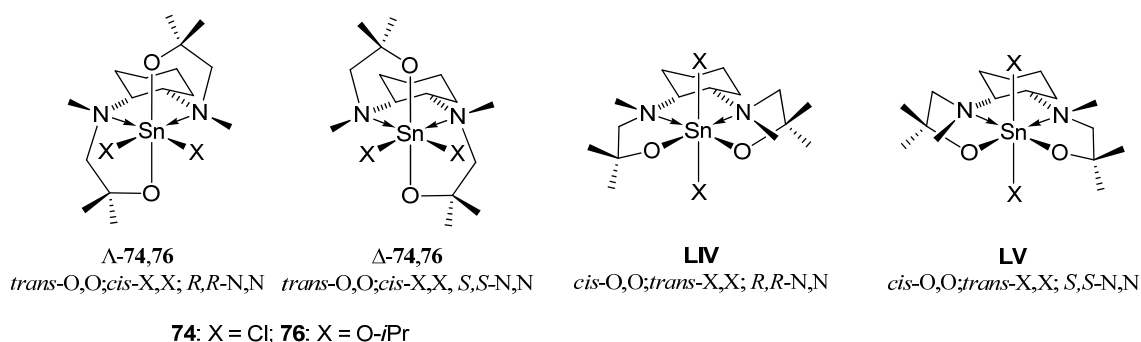
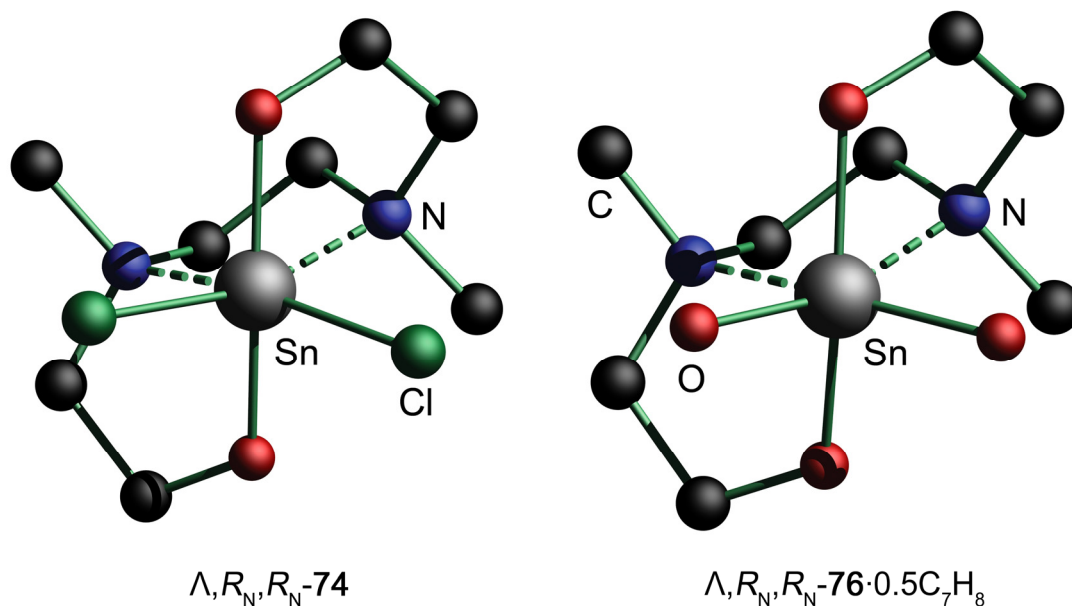


Abbildung 92: Mögliche C_2 -symmetrische Isomere von **74** und **75** (*cis*-Stellung der Stickstoffatome wird durch das Molekülgerüst vorgegeben). Die *R,S*-Stereodiskriptoren beziehen sich auf die Stickstoffzentren.

Die Einkristallröntgenstrukturen der Verbindungen **74** und **76**·0.5C₇H₈ zeigen beide die (annähernd⁹) C_2 -symmetrischen Λ ,*R*_N,*R*_N-Isomere (Abbildung 92, links; Abbildung 93).

⁹ Es besteht eine leichte Abweichung von der C_2 -Symmetrie in der Kristallstruktur von **76**·0.5C₇H₈.

Abbildung 93: Reduzierte Darstellung der Molekülstrukturen **74** und **76**·0.5C₇H₈.

Die N–Sn-Abstände in **74** (2.262(2) Å) und **76**·0.5C₇H₈ 2.321(3)/2.309(3) Å sind deutlich kürzer als in der analogen Zinn(II)verbindung **73** und vergleichbar mit denen in [CH₂N(Me)CH₂CPh₂O]₂Sn(O*t*-Bu)₂ (2.318(1) Å).^[177]

Tabelle 43: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für **73**, **74** und **76**·0.5C₇H₈.

	73 a = 20	74 X = Cl(1), Y = Cl(1A), a = 11A	76 ·0.5C ₇ H ₈ X = O(30), Y = O(40), a = 20
Sn(1)–O(11)	2.033(2)	2.004(2)	2.014(2)
Sn(1)–O(20)	2.059(2)		2.010(2)
Sn(1)–X		2.394(1)	1.982(2)
Sn(1)–O(40)			1.989(2)
Sn(1)–N(14)	2.585(2)	2.262(2)	2.321(3)
Sn(1)–N(17)	2.378(2)		2.309(3)
O(11)–Sn(1)–O(a)	89.7(1)	169.5(1)	163.2(1)
O(11)–Sn(1)–X		97.1(1)	93.7(1)
O(11)–Sn(1)–Y		89.8(1)	95.6(1)
O(11)–Sn(1)–N(14)	73.3(1)	77.7(1)	75.4(1)
O(11)–Sn(1)–N(17)	89.3(1)		90.7(1)
O(a)–Sn(1)–X		89.8(1)	95.7(1)
O(a)–Sn(1)–Y		97.1(1)	94.7(1)
O(a)–Sn(1)–N(14)	142.0(1)	94.2(1)	92.1(1)
O(20)–Sn(1)–N(17)	74.6(1)		75.5(1)
N(14)–Sn(1)–N(14A)		80.1(2)	
N(14)–Sn(1)–N(17)	71.5(1)		77.4(1)
N(14)–Sn(1)–X		92.1(1)	162.9(1)
N(14)–Sn(1)–Y		164.6(1)	86.3(1)
N(17)–Sn(1)–O(30)			89.8(1)
N(17)–Sn(1)–O(40)			160.5(1)
X–Sn(1)–Y		98.32(4)	108.2(1)

Die ^{119}Sn -NMR-Spektren der chiralen Zinnverbindungen zeigen jeweils ein einzelnes, scharfes Signal bei δ -182 (**73**), -436 (**74**), -602 (**75**) und -534 (**76**) ohne Zinnsatelliten. Für die ähnliche, monomere, *N,N,O,O,Br,Br*-koordinierte Zinnverbindung $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SnBr}_2$ (**63**)^[191] wurde eine chemische Verschiebung $\delta(^{119}\text{Sn})$ -576 beobachtet. Vergleichbare *N,N,O,O,O,O*-koordinierte Di-*tert*-butoxy-Derivate zeigten chemische Verschiebungen der ^{119}Sn -NMR-Signale von δ -539 , -543 (**71**, CD_2Cl_2) und δ -561 $\{[\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{O}]_2\text{Sn}(\text{O}t\text{-Bu})_2, \text{C}_6\text{D}_6\}$ ^[177]. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum der dimeren *N,N,O,O*-koordinierten Zinn(II)verbindung $[(\text{CH}_2\text{NMeCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}]_2$ zeigt ein Signal bei δ -356 ,^[52] während für das Methylsubstituierte Analogon $(\text{CH}_2\text{NMeCH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}$ bei -70 °C eine einzelne Resonanz für das Monomer bei δ -183 beobachtet wird. Die jeweiligen chemischen Verschiebungen der ^{119}Sn -NMR-Signale und die Abwesenheit von Zinnsatelliten für die Verbindungen **73–76** sind ein Indiz für monomere Strukturen in Lösung.

Bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der diskutierten Verbindungen erfolgte die Zuordnung der Signale mit Hilfe von ^1H - ^1H -gCOSY- und ^1H - ^{13}C -gHSQC-Messexperimenten. Erwartungsgemäß sind die meisten ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Zinnkomplexe im Vergleich zu den entsprechenden Signalen des Liganden **L⁸H₂** zu tiefem Feld verschoben. Die ^{13}C -NMR-Spektren von **73** und **76** zeigen für die NCH_3 -Resonanzen große ^{13}C - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten von 61.6 Hz, 84.7 Hz (**73**) bzw. 55.1 Hz (**76**), welche den Erhalt der $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ -Koordination belegen. Ein Beweis für die $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ -Wechselwirkungen in Lösung sind des Weiteren die ^1H - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungen der Verbindungen **74–76** mit $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 34.3$ Hz, 33.6 Hz (**74**), $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 37.8$ Hz, 36.6 Hz (**75**) und $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 15.4$ Hz (**76**). Analog zur Kristallstruktur zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Zinn(II)verbindung **73** eine Signalaufspaltung aller diastereotopen Protonen und Kohlenstoffatome, welche bei einer C_2 -Symmetrie reduziert wäre. So zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum beispielsweise vier Resonanzen für die CCH_3 -Kohlenstoffatome, da die unterschiedlichen absoluten Konfigurationen an den Stickstoffatomen C_1 -Symmetrie bedingen.

Für die Verbindungen **74** und **75** sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren mit der Bildung der zwei C_2 -symmetrischen Δ - und Λ -Isomere unterschiedlicher Drehrichtung konsistent. Die Bildung lediglich dieser Isomere wurde unter Verwendung vergleichbarer Ligandensysteme auch bei Titan- und Zirkoniumkomplexen beobachtet.^[379, 383-387] So zeigen die ^{13}C -NMR-Spektren von **74** und **75** jeweils zwei Signale für CMe_2O -Kohlenstoffatome, *N*-Methylenkohlenstoffatome NCH_2 ,

Methinkohlenstoffatome NCH, *N*-Methylkohlenstoffatome NCH₃ sowie je vier Resonanzen für *C*-Methylkohlenstoffatome CCH₃ und *C*-Methylenkohlenstoffatome CCH₂. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren einer Lösung der Einkristalle von **76**·0.5C₇H₈ (Λ ,*R*_N,*R*_N-Isomer) in Dichlormethan-d₂ zeigen dagegen analog zur Kristallstruktur nur einen Satz an Signalen. Bei Raumtemperatur ist das Λ ,*R*_N,*R*_N-Isomer von **76** demnach konfiguratativ stabil und es erfolgt keine Umwandlung in das Δ ,*S*_N,*S*_N-Isomer.

Die ESI-Massenspektrometrie belegt die Identität der monomeren Zinnverbindungen **73**–**76** unter den verwendeten Messbedingungen. So zeigen die Spektren der Verbindungen **73**, **75** und **76** im positiven Modus Massencluster, die jeweils bei $m/z = 405.2$ [**73** + H]⁺, 483.1 [**75** – Br]⁺ und 477.2 [**76** – O-*t*Bu]⁺ zentriert sind. Im negativen Modus zeigen die Spektren von **74** und **75** Massencluster bei $m/z = 509.1$ [**74** + Cl][–] und 642.9 [**75** + Br][–], die den Halogeno-substituierten Stannat-Komplexen zugeordnet werden. Unter den verwendeten experimentellen Bedingungen wird im ESI-MS-Spektrum von **73** zusätzlich ein Massencluster bei $m/z = 689.5$ [**L**⁸₂**Sn(IV)** + H]⁺ für das spirozyklische Oxidationsprodukt beobachtet. Bei der hydrolyseempfindlichen Substanz **76** sind Massencluster von positiv geladenen Hydrolyseprodukten mit $m/z = 421.1$ [**L**⁸SnOH]⁺, 839.4 [(**L**⁸Sn μ -O)₂ + H]⁺ und 859.4 [(**L**⁸SnOH)₂ μ -O + H]⁺ präsent.

5.3 Zusammenfassung des Kapitels 5

Monomere Zinn(II)- und Zinn(IV)alkoxide wurden durch zweifache N→Sn-Koordination und sterische Effekte stabilisiert, welche die intermolekularen O→Sn-Wechselwirkungen unterbinden. Durch die N→Sn-Koordination werden die Stickstoffatome zu chiralen Zentren. Es wurde gezeigt, dass die chirale Induktion der Ephedrin- und Cyclohexyldiamin-basierten Liganden L⁷ und L⁸ die absolute Konfiguration an den Stickstoffatomen kontrolliert. Das Cyclohexyl-Rückgrat ist im Vergleich zur Ethylenbrücke weniger flexibel und bewirkt starke N→Sn-Wechselwirkungen ohne eine auf der NMR-Zeitskala zu beobachtende Bindungsdissoziation in der entsprechenden Zinn(II)verbindung **73**.

Die Kombination aus sterisch anspruchsvollen Substituenten im Aminoalkoholat, zweifacher intramolekularer N→Sn-Koordination und intermolekularen O–H⋯O-Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichte die Isolierung des außergewöhnlichen Tetraalkoxy(dihydroxy)distannoxans **72**. Falls die Synthese in größerem Maßstab etabliert werden kann, besitzt diese Verbindung Potenzial zur Darstellung von maßgeschneiderten Zinn-Oxoclustern durch Reaktionen an der SnOH-Funktion.

Die chiralen Zinnverbindungen **73–76** wurden als Katalysatoren in der ROP von Lactid getestet und der Einfluss auf die Taktizität des gebildeten Polymers untersucht (siehe Kapitel 6.2).

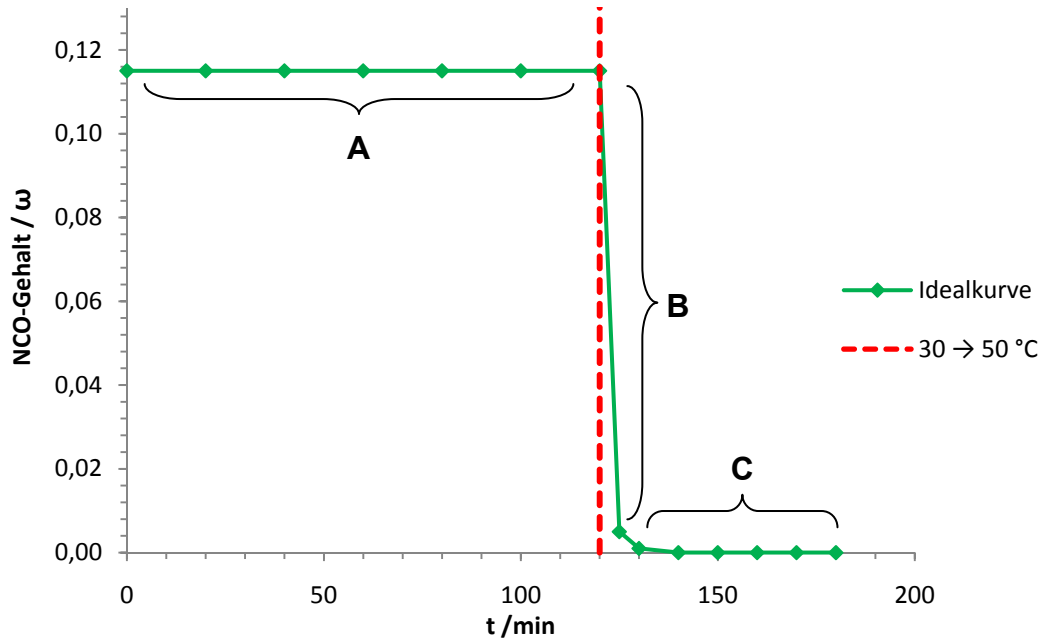


Abbildung 94: Theoretische Messkurve für die NCO–OH-Reaktion mit einem Katalysator mit idealer Thermolatenzwirkung und Aktivität.

Der Bereich **A** entspricht dem Messbereich bei 30 °C und zeigt bei optimaler Latenzwirkung des Katalysators keine stärkere Veränderung des Isocyanatgehaltes als das unkatalysierte Reaktionsgemisch. Die gestrichelte rote Linie verdeutlicht den Zeitpunkt der Temperaturerhöhung auf 50 °C, ab dem die Reaktion möglichst schnell und vollständig ablaufen soll. Ein schneller Abfall der Messkurve zu niedrigem NCO-Gehalt (Bereich **B**) belegt eine hohe Aktivität des verwendeten Katalysators, sodass der Gehalt des Isocyanates in kurzer Zeit gegen Null läuft (Bereich **C**).

Die erhaltenen Messdaten wurden jeweils mit der Blindprobe ohne Katalysator und mit Proben, in denen der gängige Katalysator Dibutylzinndilaurat (DBTL) verwendet wurde, verglichen (Abbildung 95).

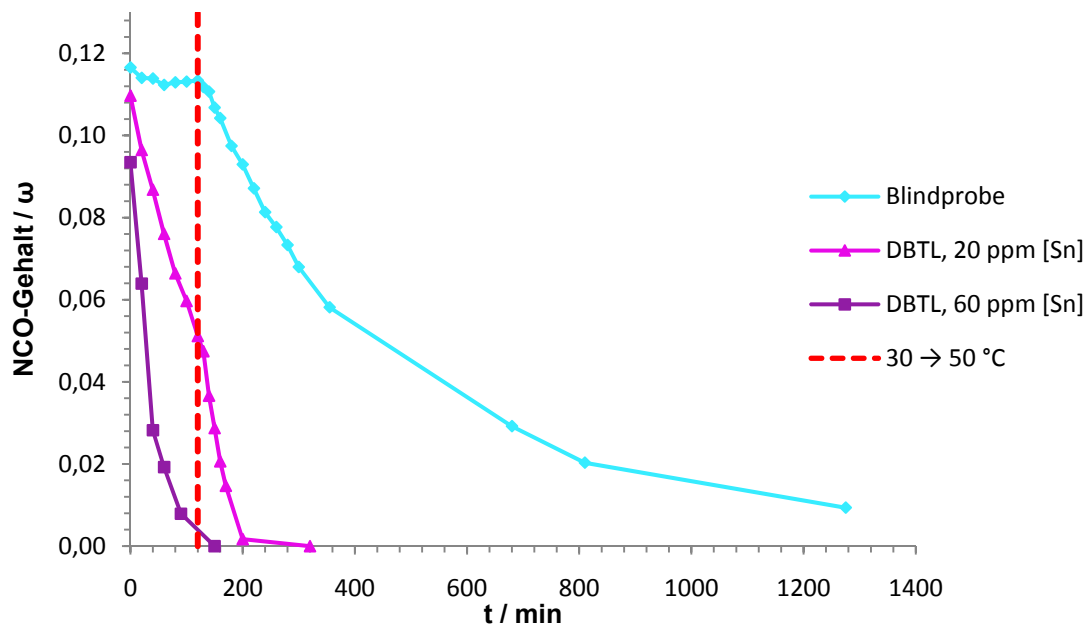


Abbildung 95: Modellreaktion ohne Katalysator und mit DBTL (20 / 60 ppm Zinngehalt).

Anhand der Messdaten für die Blindprobe zeigt sich, dass die Urethanbildung bereits unkatalysiert abläuft. Der Abfall des NCO-Gehaltes lässt sich durch den Einsatz des Diorganozinnkatalysators DBTL deutlich beschleunigen. Da bereits bei 30 °C eine deutliche Reaktionsbeschleunigung zu beobachten ist, zeigt DBTL nicht die für spezielle Anwendungen gewünschte Thermolatenz. Der Vergleich der DBTL Messkurven mit unterschiedlicher Katalysatordosis verdeutlicht, dass die Reaktionsbeschleunigung über die Katalysatormenge steuerbar ist.

Die Abbildungen 96–100 veranschaulichen die Messergebnisse unter Verwendung verschiedener Stannatranderivate als potenzielle Katalysatoren. Hierbei wurden exemplarisch eine 1-Arylthiolatverbindung (**8**), ein 1-Dithiophosphinato- (**11**), ein 1-Halogeno- (**13**), ein 1-Alkoxy- (**28**) und ein 1-Aryloxy-derivat (**30**) eingesetzt.

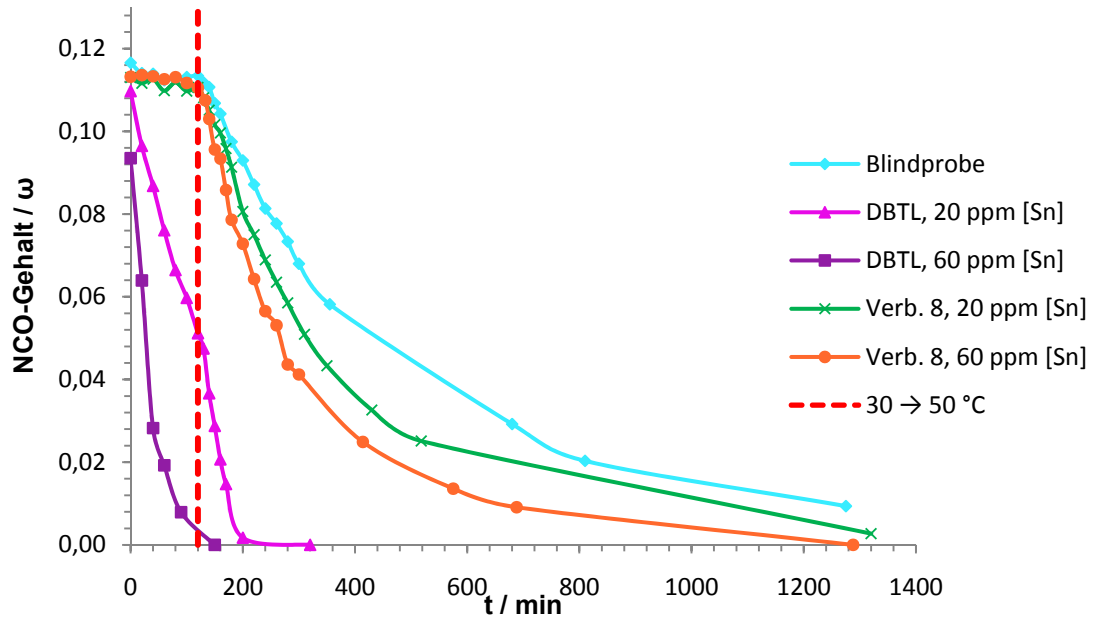


Abbildung 96: Modellreaktion mit dem Katalysator **8** (20 / 60 ppm Zinngehalt).

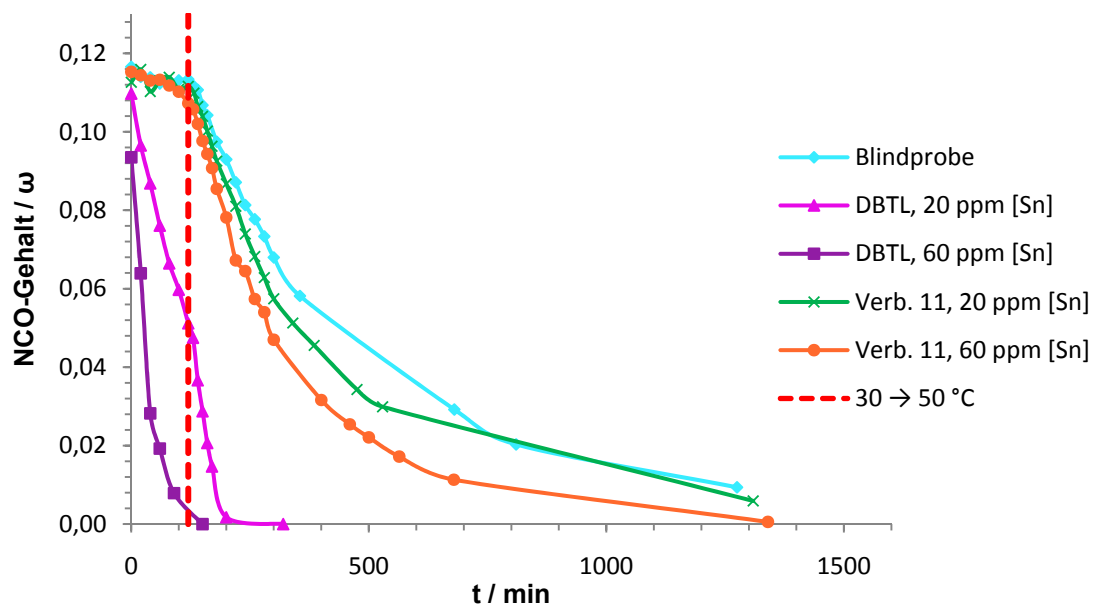


Abbildung 97: Modellreaktion mit dem Katalysator **11** (20 / 60 ppm Zinngehalt).

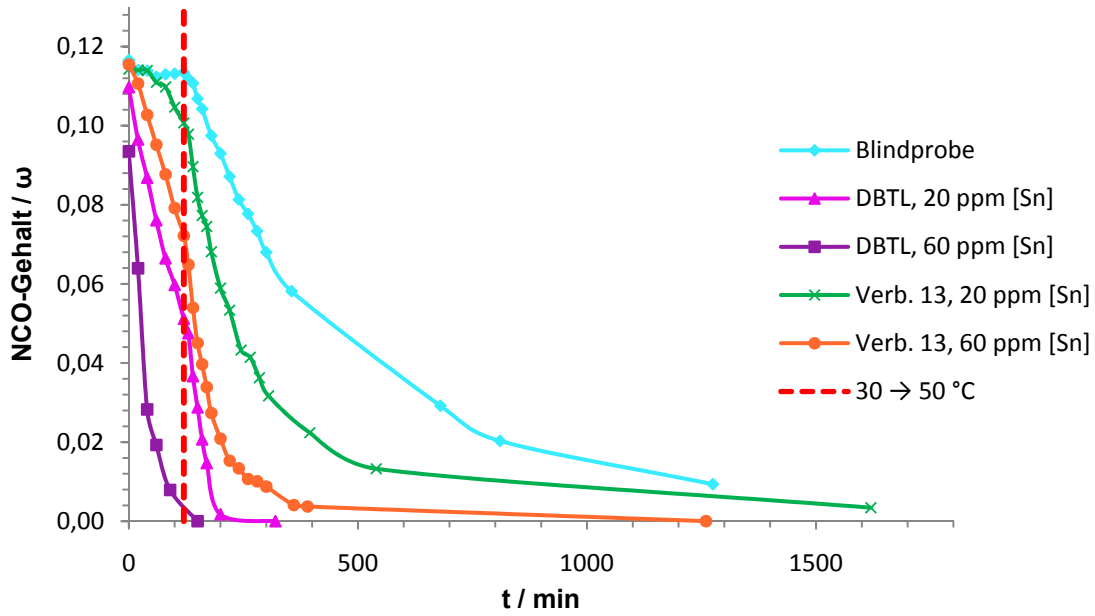


Abbildung 98: Modellreaktion mit dem Katalysator **13** (20 / 60 ppm Zinngehalt).

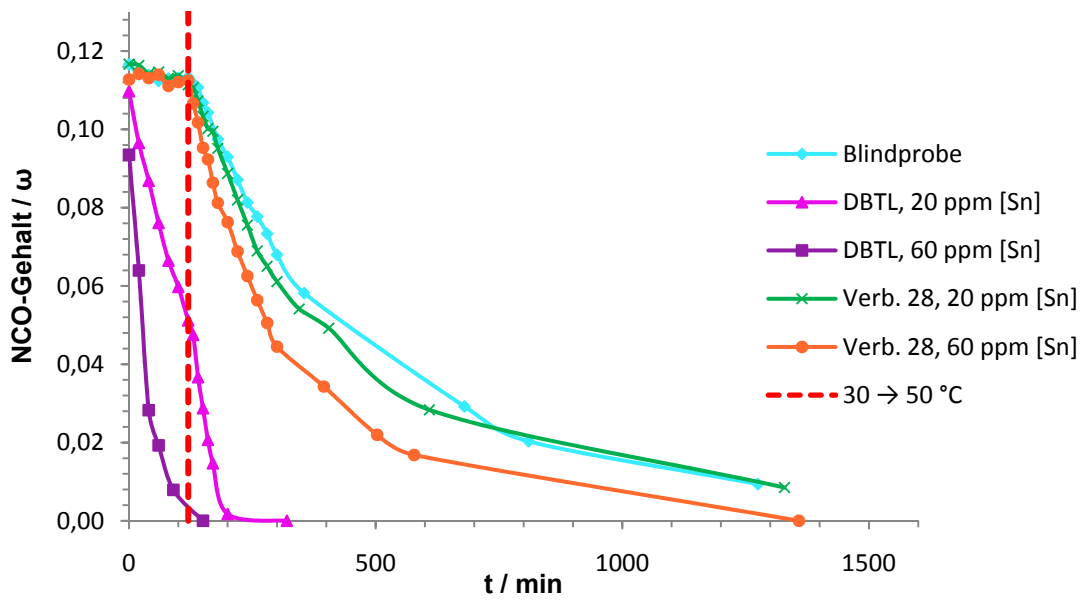


Abbildung 99: Modellreaktion mit dem Katalysator **28** (20 / 60 ppm Zinngehalt).

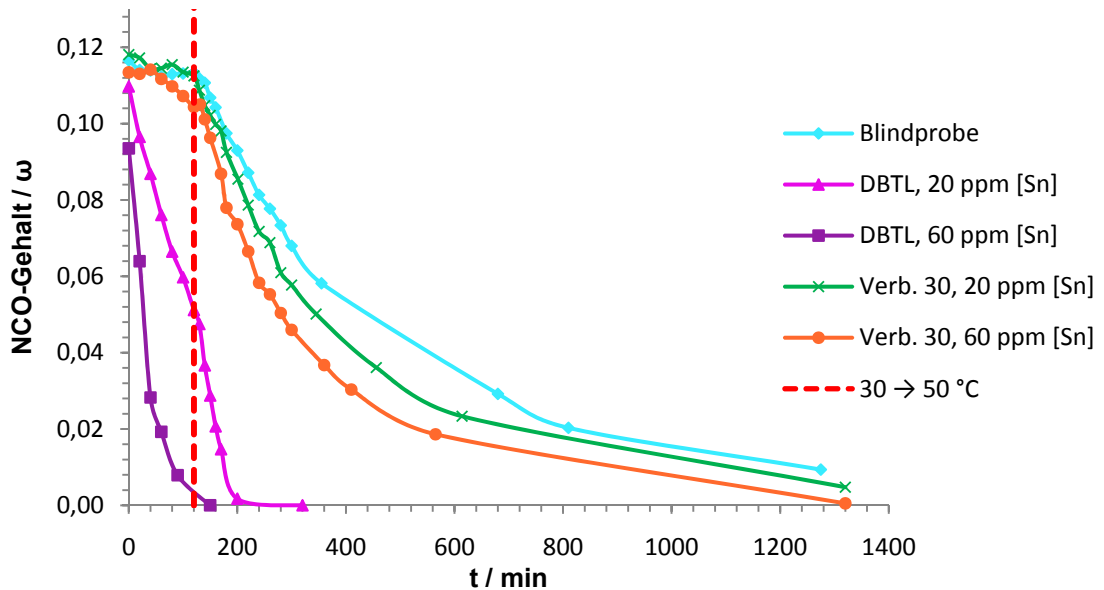


Abbildung 100: Modellreaktion mit dem Katalysator **30** (20 / 60 ppm Zinngehalt).

Bei allen Messreihen zeigt sich eine Abhängigkeit der Reaktionsbeschleunigung von der Katalysatordosis. Bei 60 ppm Zinngehalt pro Trockensubstanz des Härters ist eine stärkere Beschleunigung im Vergleich zu einer 20 ppm Katalysatordosis zu beobachten. Der Beschleunigungseffekt (Steigung der Messkurve nach dem Temperaturanstieg für anorganische Zinnverbindungen) bei gleichem Katalysator-Zinngehalt ist für alle Stannatinderivate unterhalb dessen von DBTL. Die Verbindungen **8**, **11**, **28** und **31** zeigen sowohl bei 20 ppm als auch bei 60 ppm Katalysatordosis thermolatentes Verhalten. Der Beschleunigungseffekt ist bei diesen vier Verbindungen vergleichbar, wobei das 1-Arylthiolato-hexamethylstannatran eine leicht erhöhte Reaktivität aufweist. Das 1-Chloro-hexamethylstannatran **13** weist eine deutlich höhere Katalysatoraktivität auf, zeigt allerdings bei 60 ppm Zinngehalt keine Thermolatenz (Abbildung 101).

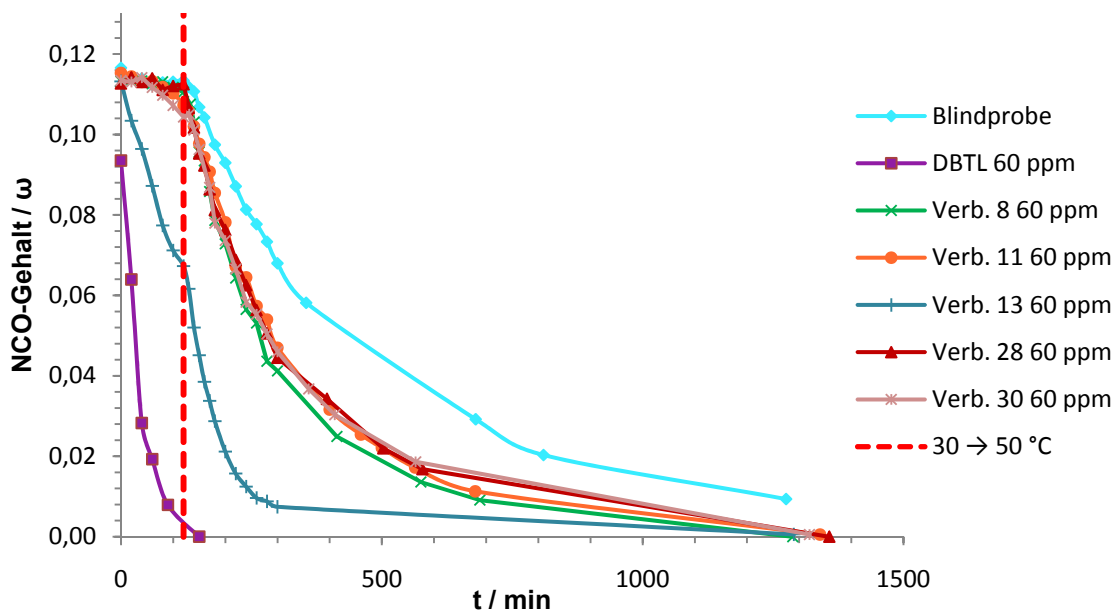


Abbildung 101: Vergleich der Katalysatoren DBTL, **8**, **11**, **13**, **28** und **30** in der Modellreaktion (60 ppm Zinngehalt).

Katalysatortests mit dem Benzoato-substituierten Stannatran **12** und der Verbindung **17** zeigten keine erhöhte Katalysatoraktivität (Abbildung 102).

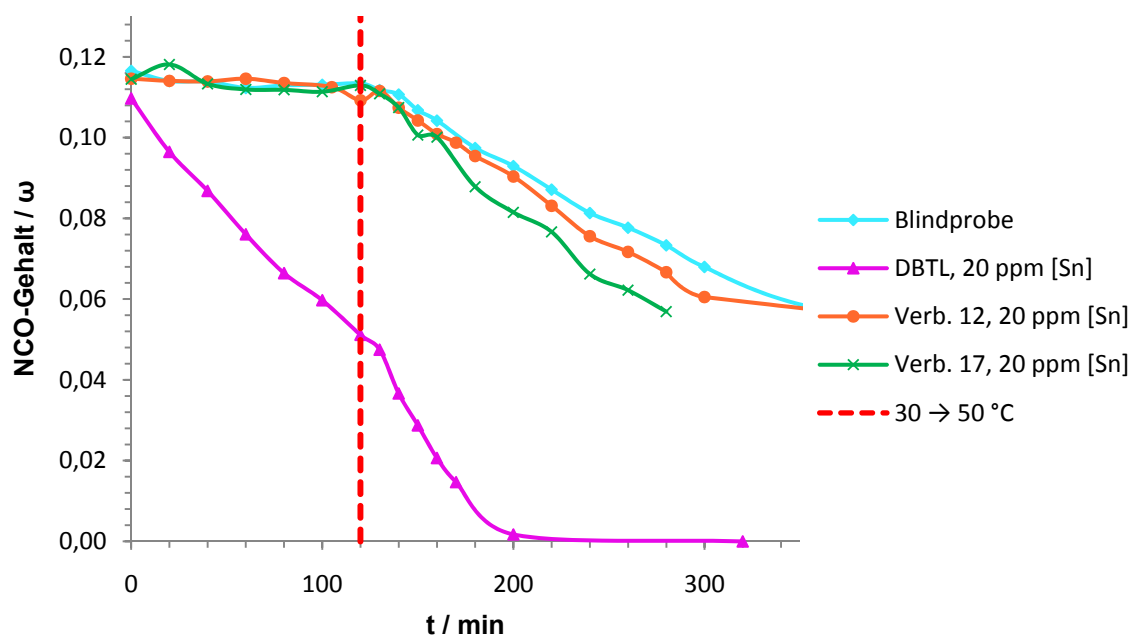


Abbildung 102: Modellreaktion mit den Katalysatoren **12** und **17**. (20 ppm Zinngehalt).

Die Katalysatoraktivität der 1-Halogeno-hexamethylstannatrane steigt in der Reihenfolge **15**<**14**<**13** (Abbildung 103 und Abbildung 104).

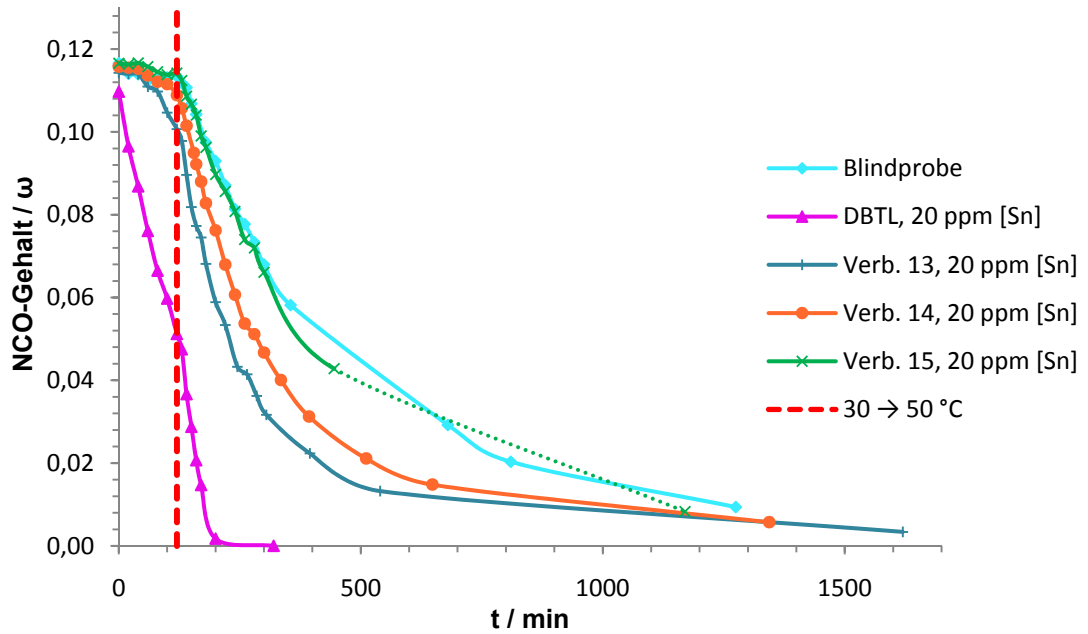


Abbildung 103: Modellreaktion mit den Katalysatoren **13–15** (20 ppm Zinngehalt).

Bei einer Katalysatordosis von 20 ppm weist das Iodostannatran keine Aktivität auf, während die Verbindungen **13** und **14** die Reaktion deutlich beschleunigen und thermolatentes Verhalten zeigen (Abbildung 103). Für das Chloro-substituierte Stannatran zeigen sich bereits leichte Einbußen bei der Thermolatenz.

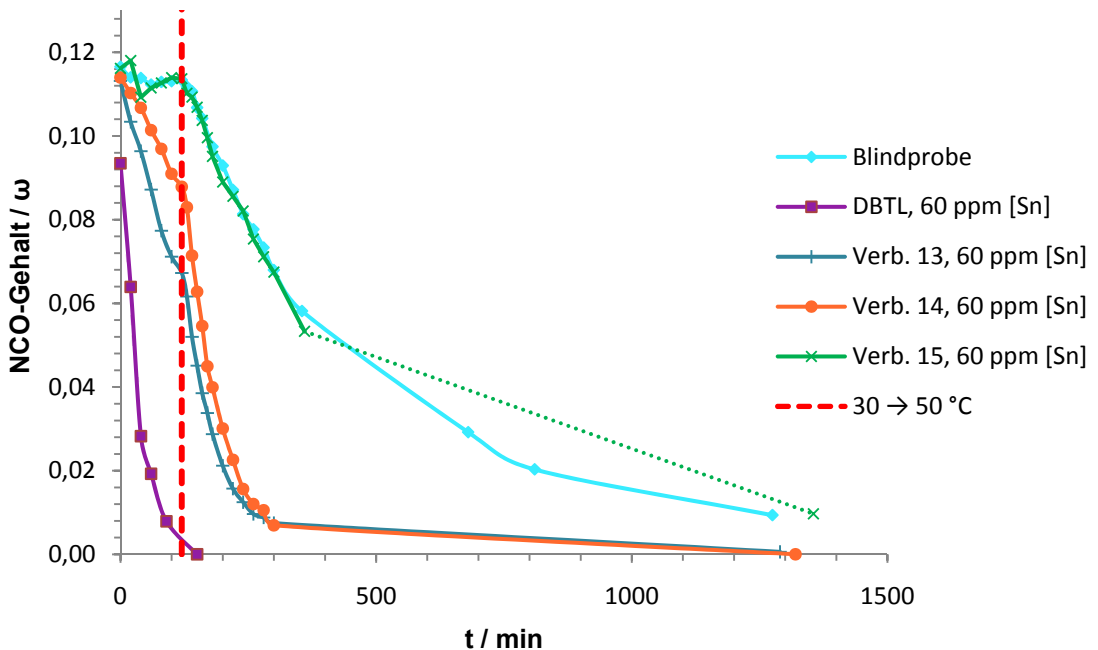


Abbildung 104: Modellreaktion mit den Katalysatoren **13–15** (60 ppm Zinngehalt).

Bei 60 ppm Katalysatordosis zeigt das Iodo-derivat **15** ebenfalls keine merkliche Aktivität, während die Reaktionsbeschleunigung bei Verbindung **14** und **15** weiter

gesteigert wird (Abbildung 104). Bei höherem Katalysatorgehalt zeigt das Bromohexamethylstannatran analog zum Chloro-derivat den Verlust des thermolatenten Verhaltens.

Während der Durchführung der Katalysortests erfolgte eine Umstellung der Alkoholkomponente von 2-Ethylhexanol (2-EH) auf Triethylenglykolmonomethylether (TEGME). Die entscheidenden Vorteile von TEGME sind die Ermöglichung homogener Mischungen und der Erhalt von klaren Lösungen. Diese Vorteile gehen allerdings mit einer verminderten Reaktionsgeschwindigkeit einher (Abbildung 105).

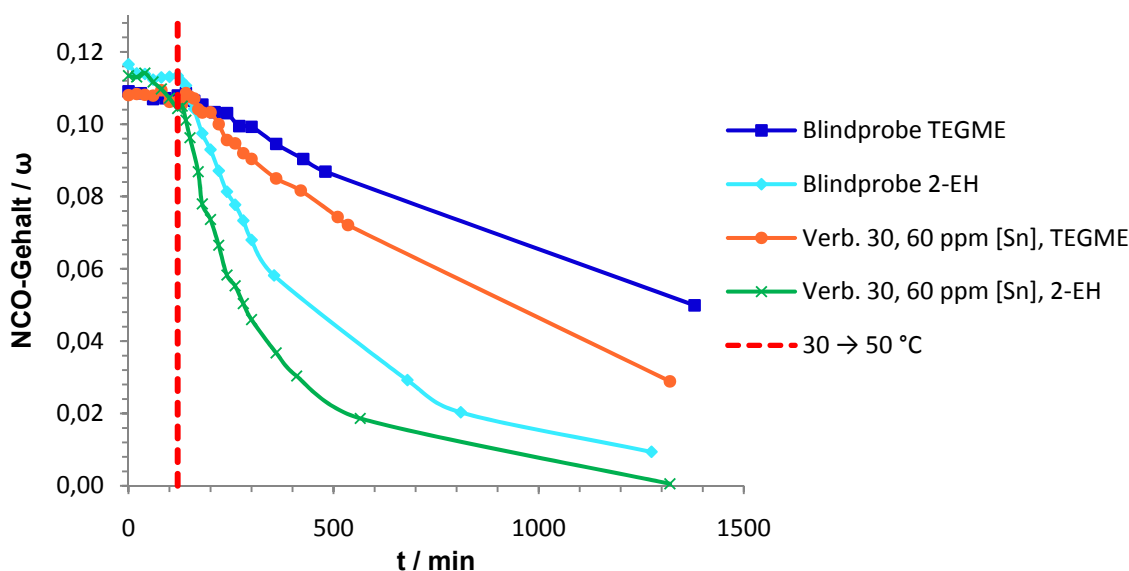


Abbildung 105: Vergleich der Messkurven für die Modellreaktion mit dem Katalysator **30** (60 ppm Zinngehalt) mit TEGME und 2-EH als Alkoholkomponente.

Das 1-*tert*-Butoxy-hexamethylstannatran **1** und das analoge Trimethylstannatran **27** wurden als Katalysatoren in der Modellreaktion von HDI-Isocyanurat mit Triethylenglykolmonomethylether (TEGME) getestet. Die Verbindung **27** zeigt eine deutlich höhere katalytische Aktivität. Eine Zugabe von 1 % Eisessig bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen führt zu einer bemerkenswerten Reaktionsbeschleunigung und erhöhter Katalysatoraktivität (Abbildung 106). Die Gegenprobe mit 1% Eisessig ohne Katalysator zeigt einen vergleichsweise geringen Effekt.

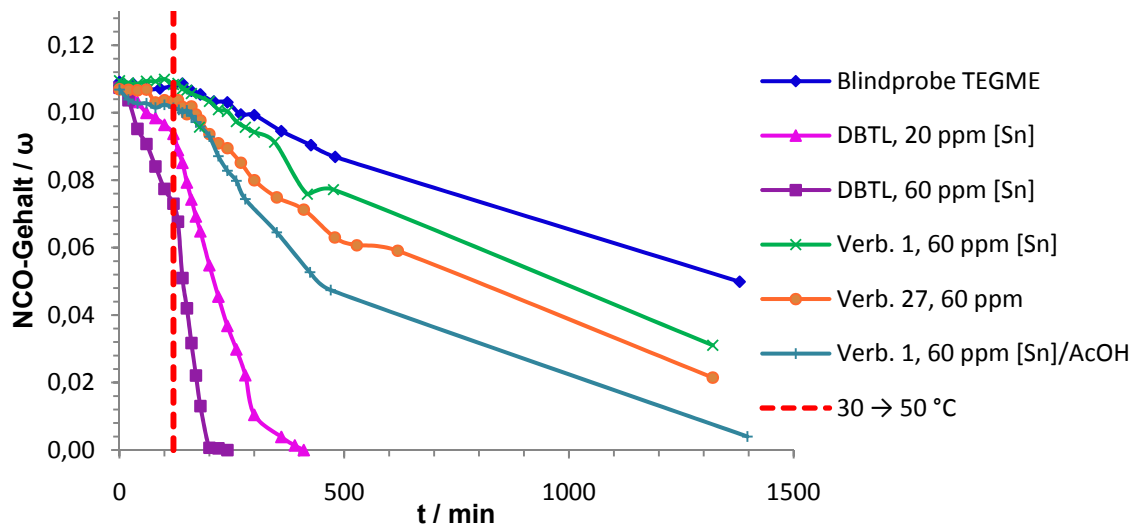


Abbildung 106: Modellreaktion mit den Katalysatoren **1** und **27** (60 ppm Zinngehalt) mit und ohne Säurezusatz (**1**).

Für industrielle Anwendungen sind möglichst günstige und leicht zugängliche Chemikalien für die Synthese der potenziellen Katalysatoren von Interesse. Für die Synthese der Verbindung **2** wurde der gängige Industrialkohol 2-Ethylhexanol eingesetzt und wiederum der Einfluss von Säurezugabe untersucht (Abbildung 107). Analog zu den Katalysetesten mit Verbindung **1** wird eine Reaktionsbeschleunigung bei der Zugabe von Eisessig beobachtet.

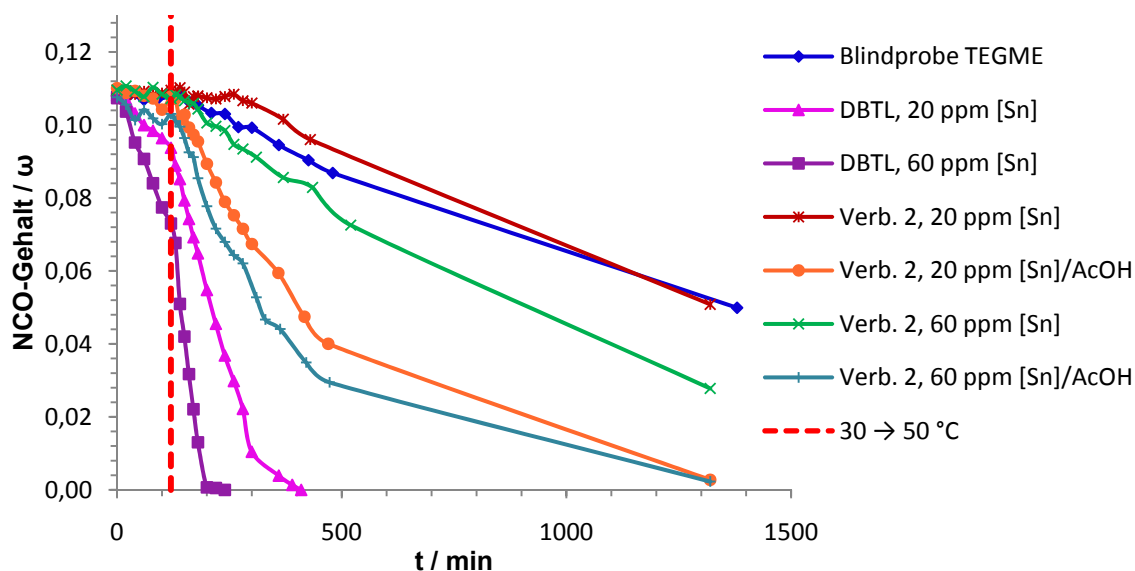


Abbildung 107: Modellreaktion mit dem Katalysator **2** (20 / 60 ppm Zinngehalt) mit und ohne Säurezusatz.

Chloro- und Bromo-substituierte Zinnaminoalkoholate weisen eine hohe Reaktivität in der Katalyse der Urethanbildung auf (Abbildung 103 und Abbildung 104). Die

Dihalogenoverbindungen $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{SnX}_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zeigen eine starke Beschleunigung der Urethanbildung, weisen aber suboptimale Löslichkeit in Butylacetat und anderen organischen Lösungsmitteln auf. Die Löslichkeit von Aminoalkoxiden des Zinns kann durch einen zusätzlichen Dimethylaminoethyl-Substituenten am Stickstoffatom erhöht und die Aggregation verringert werden.^[191] Daher wurden die monomeren Zinnverbindungen $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SnX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**65**), Br (**63**)) synthetisiert und in der Modellreaktion von HDI-Isocyanurat mit TEGME getestet (Abbildung 108).

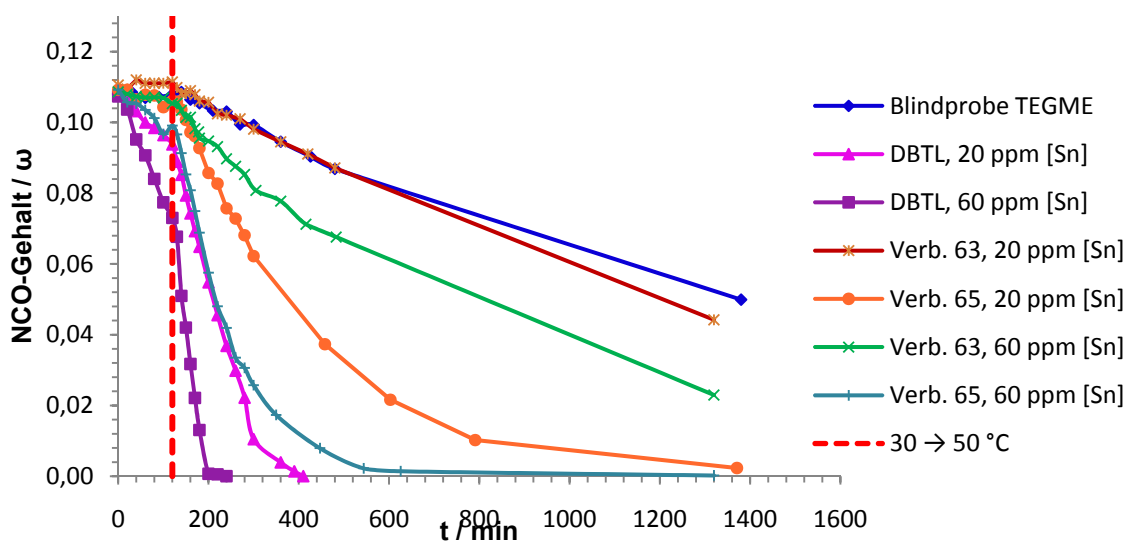
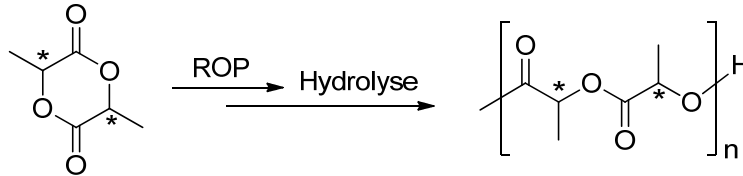


Abbildung 108: Modellreaktion mit den Katalysatoren **63** und **65** (20 / 60 ppm Zinngehalt).

Verbindung **63** beschleunigt die Reaktion erst bei der höheren Katalysatordosis von 60 ppm Zinngehalt merklich, zeigt aber thermolatentes Verhalten. Das Dichlorosubstituierte Derivat **65** zeigt eine sehr hohe Aktivität, welche bereits eine deutlich größere Reaktionsbeschleunigung bei 20 ppm Zinngehalt im Vergleich zur 60 ppm Kurve von Verbindung **63** bewirkt. Durch eine erhöhte Katalysatordosis wird die Reaktionsbeschleunigung weiter gesteigert. Bei 20 ppm Zinngehalt zeigt auch Verbindung **65** thermolatentes Verhalten, während die 60 ppm Messkurve annähernd der 20 ppm DBTL Messkurve entspricht.

6.2 Katalyse in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid

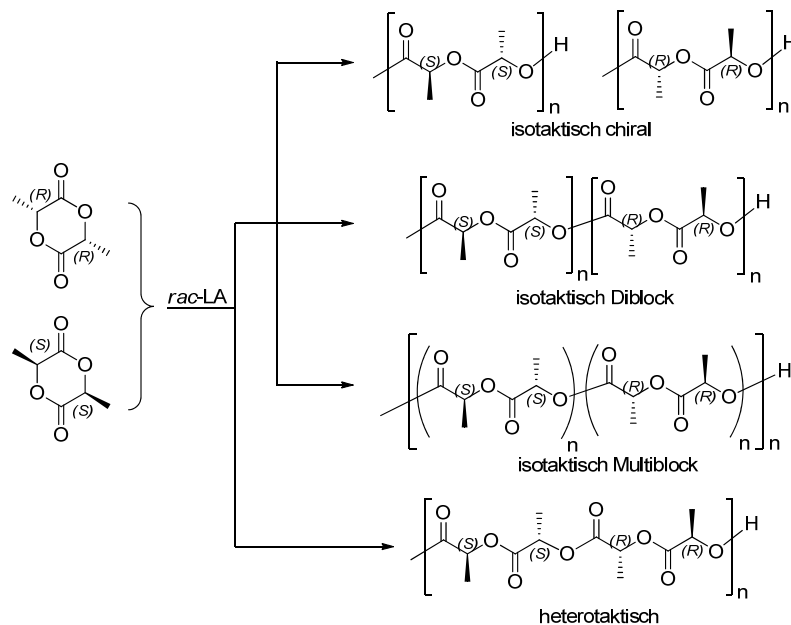
Polylactid (PLA) ist ein bioabbaubares Polymermaterial, welches aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann. Es handelt sich um einen Poly- α -hydroxyester, der durch Ringöffnungspolymerisation (ROP) des zyklischen Dimers der Milchsäure, dem Lactid, hergestellt wird (Schema 26).



Schema 26: ROP von Lactid zu Polylactid.

Der Werkstoff ist aufgrund seiner positiven Materialeigenschaften mit Standardkunststoffen konkurrenzfähig. Gleichzeitig besteht der Vorteil einer besseren Umweltverträglichkeit durch eine geringere Abbauezeit.^[388] Diese beträgt bei PLA und PLA-Copolymerisaten zwischen zwei und 24 Monaten.^[389-391]

Wegen der zwei Chiralitätszentren im Lactid existieren die drei Stereoisomere *S,S*-, *R,R*- und *meso-S,R*-Lactid. Bei den durchgeführten Katalysetests wurde das Racemat aus *S,S*- und *R,R*-Lactid eingesetzt. Durch eine stereoselektive ROP können neben PLA mit statistisch aufeinanderfolgenden *S,S*- und *R,R*-Gruppen unterschiedliche Mikrostrukturen angereichert werden (Schema 27).



Schema 27: PLA Mikrostrukturen einer stereokontrollierten ROP von *rac*-Lactid.^[392]

Trotz der bisher größeren Rohstoff- und Herstellungskosten^[393, 394] im Vergleich zu petrochemisch basierten Produkten mit ähnlichen Eigenschaften findet PLA vielseitige Anwendung in hochwertigen und/oder ökologisch vorteilhaften Produkten. Anwendungsfelder sind insbesondere der medizinische Bereich (Medikamentenverkapselung, medizinische Implantate und Verschraubungen, resorbierbare Nahtmaterialien),^[395-400] die Textil- und die Verpackungsindustrie (kompostierbare Verpackungsmaterialien).

Zinnalkoxide und Zinn-carboxylate können in der ROP als effektive Initiatoren und Katalysatoren eingesetzt werden.^[3, 151, 401-413] In der Industrie ist der am häufigsten verwendete Katalysator das Zinn(II)bis(2-ethylhexanoat), $\text{Sn}[\text{OC}(\text{O})\text{CHEtBu}]_2$, welches häufig in Verbindung mit Alkohol-Coinitiatoren eingesetzt wird.^[3, 403-410, 414] In der Regel verlaufen die Ringöffnungspolymerisationen von Lactid mit Zinnalkoxiden oder Zinn-carboxylaten über einen Koordinations-Insertions-Mechanismus (Abbildung 109).^[3, 403-405, 415]

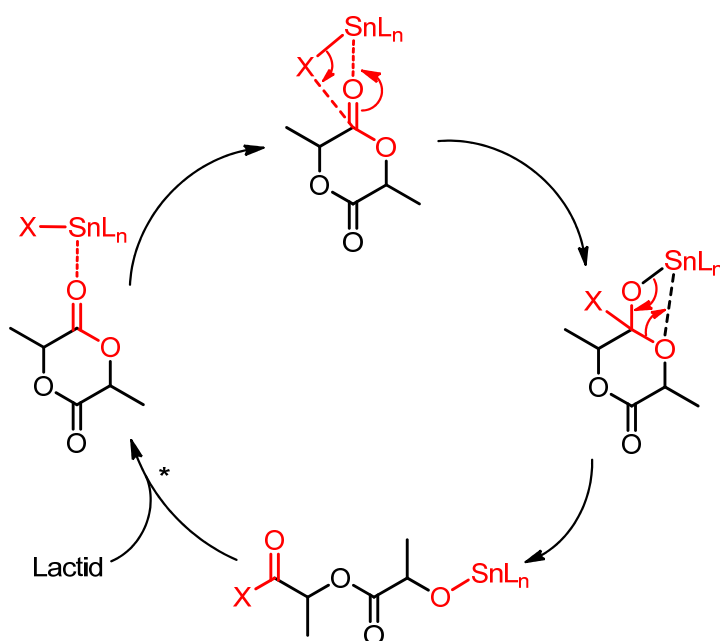


Abbildung 109: Koordinations-Insertionsmechanismus der ROP von Lactid.^[3, 403-405, 415] *Pro Zyklus wächst X um zwei Milchsäureeinheiten.

Zunächst koordiniert ein Carbonylsauerstoffatom des Lactids an das Lewis-saure Zinnzentrum. Anschließend insertiert das Monomer unter nukleophiler Addition des Substituenten X an die Carbonylgruppe in die Sn–X-Bindung (X = Alkoxid, Alkanoat; nach dem ersten Zyklus entspricht X der Oligomerkette mit entsprechender Endgruppe). Die Ringöffnung erfolgt durch Abspaltung des Acylsauerstoffes zum kettenförmigen

Metallalkoxid. Das Kettenwachstum findet am neu entstandenen Metallalkoxid statt, während die gebildete Endgruppe $-C(O)X$ im Oligomer verbleibt. Im Idealfall läuft beim Koordinations-Insertions-Mechanismus eine lebende Polymerisation ohne Abbruchreaktionen statt. Das Molekulargewicht lässt sich über das Monomer/Initiator-Verhältnis steuern, es können allerdings Umesterungsreaktionen stattfinden.^[3]

In einer Kooperation mit dem Arbeitskreis *Herres-Pawlis*¹⁰ wurden die Stannatinderivate L^1SnCl (**13**), L^1SnBr (**14**) und die chiralen Zinnverbindungen $L^8Sn(II)$, L^8SnCl_2 , L^8SnBr_2 und $L^8Sn(Ot-Bu)_2$ hinsichtlich ihrer Aktivität in der ROP von Lactid untersucht.^[416] Für die potenziellen Katalysatoren mit chiralem Ligandengerüst wurde die Taktizität des entstehenden Polylactids analysiert und überprüft, ob diese durch die Chiralität der Zinnverbindungen beeinflusst wird.

Kommerziell erhältliches *rac*-Lactid wurde in einer lösungsmittelfreien Massepolymerisation in der Lactidschmelze bei 150 °C mit einem Monomer:Initiator-Verhältnis von 500:1 eingesetzt. Der Abbruch der Polymerisation erfolgte nach dem Festwerden der Schmelze durch Abkühlen auf Raumtemperatur. Der Umsatz wurde durch die 1H -NMR-Spektroskopie und die Molmassenverteilung durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF bestimmt (Tabelle 44)

Tabelle 44: Ergebnisse der ROP von *rac*-Lactid mit den Katalysatoren **13**, **14** und **73–76** (150 °C, $[M]/[I] = 500:1$).

Katalysator	t/h	Umsatz /%	M(Theorie) /g·mol ⁻¹	M _n /g·mol ⁻¹	PD	P _r
13	16	97	70000	15000	1.85	0.49
14	16	97	70000	29000	1.92	0.52
73	3	97	70000	12000	1.64	0.53
74	16	97	70000	21000	1.74	0.52
75	16	96	69000	16000	1.71	0.53
76	16	96	69000	12000	1.90	0.52

Bei der Lactidpolymerisation wurden mit allen Katalysatoren nahezu quantitative Ausbeuten erhalten. Die Reaktionszeiten betragen mit den Verbindungen **13**, **14** und **74–76** 16 h, bei Verwendung des Zinn(II)aminoalkoholates **73** ist die Polymerisation bereits nach 3 h abgeschlossen und verläuft mit deutlich höherer Reaktionsgeschwindigkeit. Die Zahlenmittel der Molmassen $[M_n(\text{verw. Kat.})]$ liegen in der Reihenfolge $M_n(\mathbf{73}) = M_n(\mathbf{76}) < M_n(\mathbf{13}) < M_n(\mathbf{75}) < M_n(\mathbf{74}) < M_n(\mathbf{14})$ zwischen

¹⁰ Die Katalysetest zur ROP von Lactid wurden von Ines dos Santos Vieira durchgeführt und in ähnlicher Form veröffentlicht.

[416] I. dos Santos Vieira, Dissertation, Technische Universität Dortmund **2013**.

12000 und 29000 g·mol⁻¹ und damit deutlich unter der Theorie von 69000 bzw. 70000 g·mol⁻¹. Eine Erklärungsmöglichkeit sind Nebenreaktionen mit Milchsäure oder Wasser aus dem nicht vorgereinigten Lactid, die das Erreichen hoher Molmassen verhindern können. In Konsistenz dazu sind die erhaltenen Zahlenmittel der Molmassen unter Verwendung der besonders hydrolyseempfindlichen Katalysatoren **73** und **76** besonders klein. Die Polydispersitäten (PD) variieren zwischen 1.64 (**73**) und 1.90 (**76**) und weisen auf eine gering kontrollierte Polymerisation hin. Grund hierfür können Umesterungsreaktionen sein.^[3]

Exemplarische kinetische Studien^[416] mit dem Katalysator **75** zeigen, dass die Polymerisation einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt, wie für einen Koordinations-Insertions-Mechanismus zu erwarten ist. Das Zahlenmittel der Molmasse M_n nimmt mit steigendem Umsatz nur in geringem Maße zu, während das Gewichtsmittel der Molmasse M_w und dadurch die Polydispersität größer werden. Es ist davon auszugehen, dass mehr Ketten gestartet werden, als Katalysatormoleküle vorhanden sind. Zudem können Umesterungsreaktionen in erheblichem Maße auftreten. Ein möglicher Grund sind Hydroxylgruppen enthaltende Verunreinigungen des Lactids. Der Grad der Stereospezifisierung kann als Wahrscheinlichkeit P_r der Bildung einer racemischen Verknüpfung der Monomere oder P_m einer meso-Verknüpfung quantifiziert werden. Für ein rein ataktisches Polymer entspricht $P_r = P_m = 0.5$. Der Wert P_r kann aus homonuklear entkoppelten ¹H-NMR-Spektren anhand der Signale der Tetraden bestimmt werden.^[417] Die P_r -Werte von annähernd 0.5 für die verwendeten Zinnkatalysatoren **73–76** zeigen, dass ataktisches Polylactid erhalten wurde und keine stereoselektive Polymerisation abläuft. Es ist davon auszugehen, dass die sterische Abschirmung am Zinnatom zu gering ist, um durch die Chiralität der Liganden einen Einfluss auf die Taktizität des Polymers zu nehmen. Über den Einfluss der sterischen Abschirmung von Katalysatorliganden auf die Taktizität des Polylactids wurde ausführlich berichtet.^[404, 413, 418-420] Von besonderem Interesse wären chirale „Single-Site“-Zinnkomplexe, die lediglich einen reaktiven Substituenten tragen, mit sterisch sehr anspruchsvollen Liganden.

6.3 Zusammenfassung des Kapitels 6

Verschiedene Aminoalkoholate des Zinns wurden als Katalysatoren in der Urethansynthese getestet und auf thermolatentes Verhalten untersucht. Es wurde das Ligandengerüst modifiziert, um a) die Aktivität und Thermolatenz der Katalysatoren zu beeinflussen, b) die kinetische Stabilität der Verbindungen zu variieren, c) besonders günstige, leicht zugängliche Startmaterialien zu verwenden (z. B. 2-EH oder L^3H_3) und d) die Löslichkeit der Zinnverbindungen zu optimieren.

Von den getesteten Zinnaminoalkoholaten, die fast alle katalytische Aktivität zeigten, sind besonders die Chloro- und Bromo-substituierten Derivate hervorzuheben. Eine sehr hohe katalytische Aktivität wurde ebenfalls durch den Zusatz von Säuren zu 1-Alkoxy-stannatranen erreicht. Bei 20 ppm Zinngehalt wurde für alle untersuchten Katalysatoren Thermolatenz beobachtet. Es wurde gezeigt, dass sowohl die Reaktionsbeschleunigung, als auch die Thermolatenz (**13**, **14**), über die Katalysatormenge gesteuert werden kann. Aminoalkoholate des Zinns besitzen das Potenzial, toxische, thermolatenze Quecksilberkatalysatoren und nicht latente Organozinnkatalysatoren zu ersetzen.

Stannatinderivate und chirale Zinnaminoalkoholate wurden in der ROP von Lactid getestet. Alle Verbindungen sind katalytisch aktiv und es wurden innerhalb von 3–16 h nahezu quantitative Umsätze erzielt. Die erhaltenen Molmassen sind niedrig und die Polydispersitäten mit 1.64–1.92 hoch. Die Polymerisation mit Verbindung **75** lief, in Konsistenz mit einem Koordinations-Insertions-Mechanismus, nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ab. Die verwendeten chiralen Katalysatoren zeigten keinen Einfluss auf die Taktizität des Polymers. Sterisch anspruchsvollere, chirale Liganden könnten in diesem Kontext zielführend sein.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde eine Substanzbibliothek neuer anorganischer Stannatinderivate hergestellt und letztere wurden hinsichtlich ihrer Struktur und Reaktivität untersucht. Mit Hilfe von elektrochemischen Messungen und DFT-Rechnungen wurden weitere Einblicke in die Eigenschaften dieser Verbindungsklasse gewonnen. Die Herstellung der Zielverbindungen erfolgte unter Verwendung von kostengünstigen, gut zugänglichen Chemikalien und kurzen Synthesewegen. Ein Fokus wurde auf die monomeren Hexamethylstannatane $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnX}$ gelegt (Abbildung 110) und der axiale Substituent X ($X = \text{OR}, \text{SR}, \text{OSiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{OSn}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2)_3\text{N}, \text{OC}(\text{O})\text{R}, \text{SP}(\text{S})\text{Ph}_2, \text{Halogen}, \text{PPh}_2$) variiert.

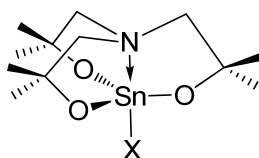
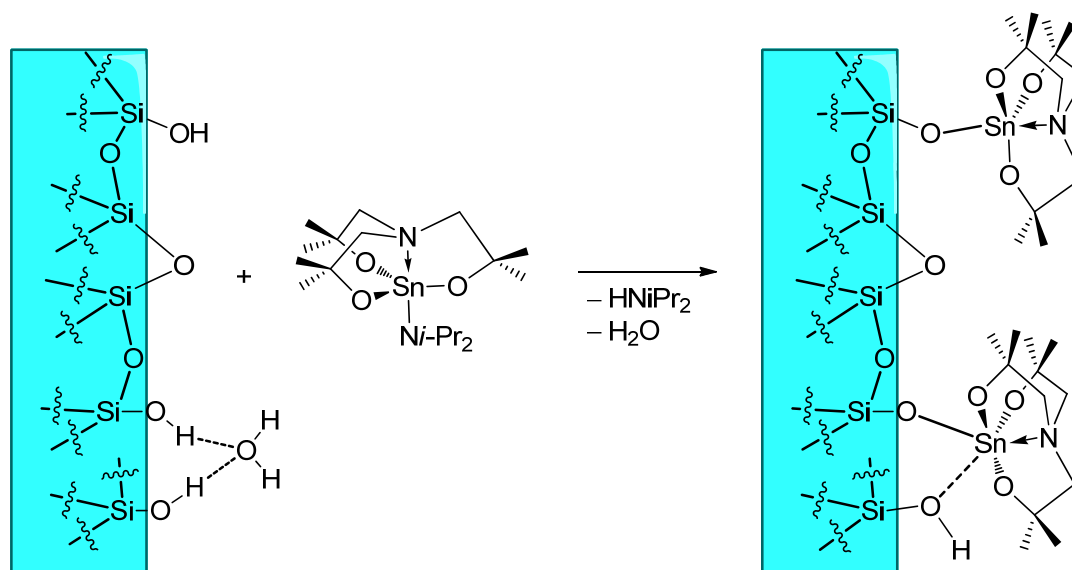


Abbildung 110: Hexamethylstannatane des Typs $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnX}$.

Durch diese Variation wurde Einfluss auf den N–Sn-Abstand, die Koordinationszahl und die Lewisazidität des Zinnatoms sowie die Stabilität der Zinnverbindungen genommen. Die *t*-Butoxy-, Halogeno- und *Diisopropylamido*-substituierten Hexamethylstannatane $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnO}t\text{-Bu}$ (**1**), $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnCl}$ (**13**), $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnBr}$ (**14**) und $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{Sn}i\text{-Pr}_2$ (**21**) haben sich als Schlüsselbausteine zur Synthese neuer anorganischer Hexamethylstannatane bewährt. Die Atran-Käfigstrukturen der Verbindungen **1** und **21** mit der intramolekularen N→Sn-Wechselwirkung induzieren, z. B. gegenüber H-aciden Verbindungen, eine hohe, selektive Reaktivität der axialen Sn–O- bzw. Sn–N-Bindung. Daher könnten diese Verbindungen ideale Kandidaten für eine kontrollierte Funktionalisierung von aciden Oberflächen sein (Schema 28).



Schema 28: Mögliche Glasoberflächenmodifizierung mit Hexamethylstannatranen.

In einer Redoxreaktion des Stannatrans **1** mit dem Dihydrido-5-Phenyl-2,8-dioxa-5-aza-1-silaocan **18** wurde das erste koordinationspolymere 5-Phenyl-2,8-dioxa-5-aza-1-stannaocan (**19**) hergestellt. Des Weiteren wurden die ersten Einkristallröntgenstrukturen von Lithiumstannanolat-Derivaten bestimmt. Die vereinfachten Molekülstrukturen der hexa- und pentanuklearen Lithium-Zinn-Oxocluster **24** und **25** sind in der Abbildung 111 aufgeführt.

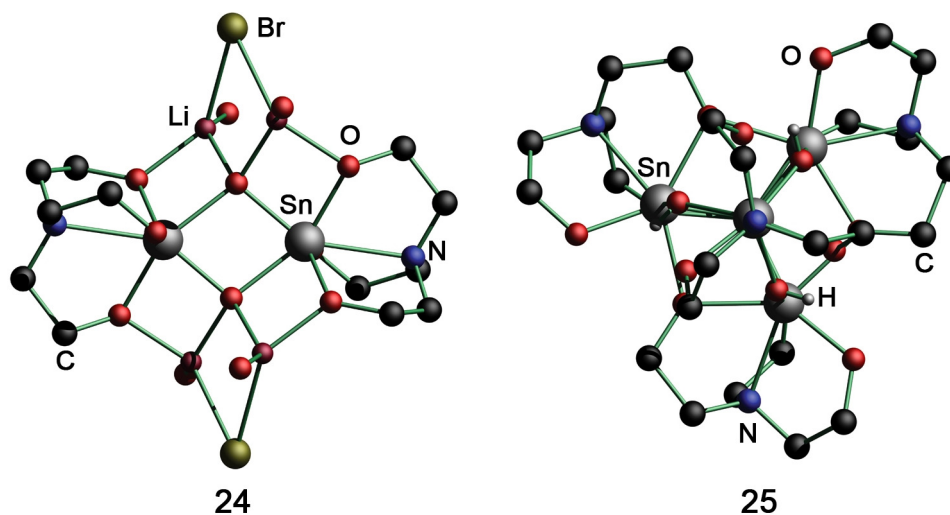


Abbildung 111: Vereinfachte Molekülstrukturen der Verbindungen **24** und **25**. Methylgruppen, THF-Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Es wurde gezeigt, dass der Grad der Aggregation von Stannatrandderivaten durch die Modifizierung der sterischen Hinderung sowie durch die Kettenlänge im Atrangerüst kontrollierbar ist. Auf diese Weise wurde die Bestimmung der ersten

Einkristallröntgenstrukturen von dimeren und hexanuklearen Stannatrandderivaten ermöglicht (Abbildung 112). Die eingesetzten Aminotrialkohole zeigen vielfältige Wasserstoffbrückenmuster, welche mit Hilfe der Graph Set Analyse analysiert wurden.

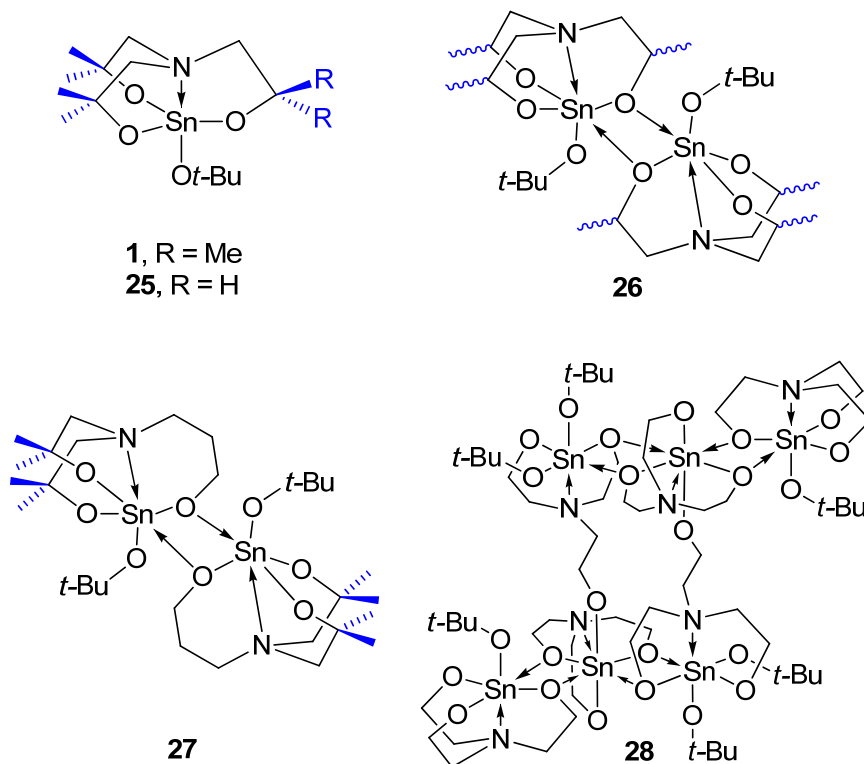


Abbildung 112: Aggregation von 1-*tert*-Butoxystannatrandderivaten.

Es wurden durch die partielle Hydrolyse von 1-*tert*-Butoxy- und 1-(2,6-Dimethylphenolato)-substituierten Stannatranen Zinn(IV)-Oxocluster unterschiedlicher Nuklearität synthetisiert (Abbildung 113). Durch die Isolierung von Intermediaten und mittels zeitabhängiger ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie wurden neue Erkenntnisse über den Ablauf der Hydrolyse gewonnen. Aminoalkoholate sind demnach geeignete Liganden für die Stabilisierung von Intermediaten auf dem Weg der Hydrolyse von Zinntetraalkoxiden zu Zinndioxid.

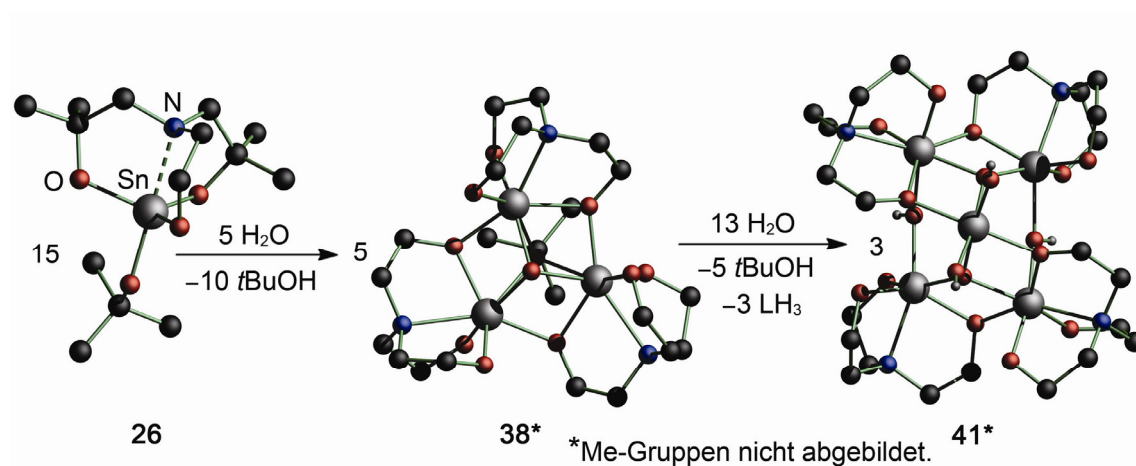
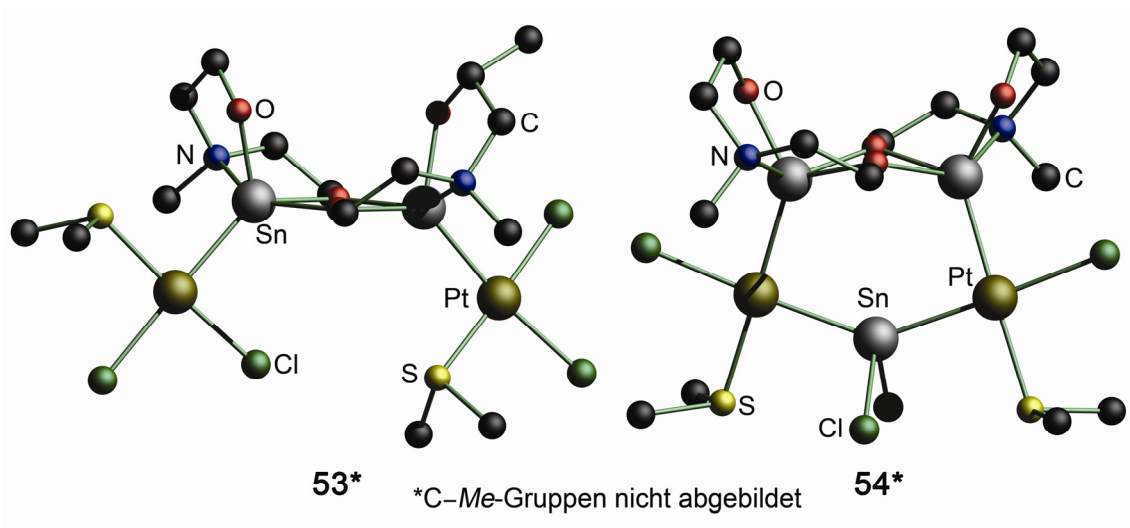
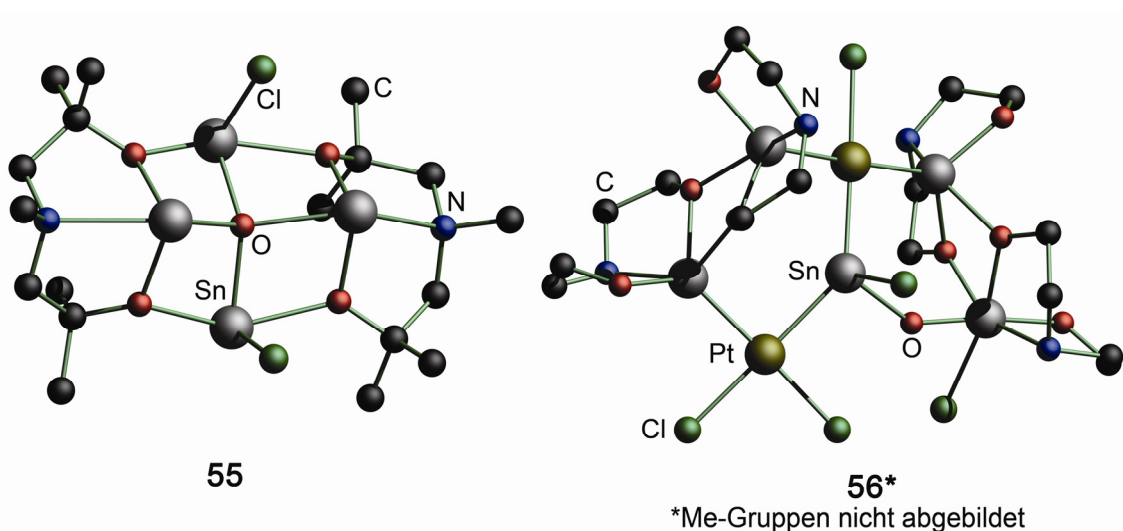


Abbildung 113: Hydrolyse des 1-*tert*-Butoxy-tetramethylstannatrans **26**.^[230]

Mit der Direktsynthese von Zinnalkoxiden aus elementarem Zinn und Alkoholen haben wir kürzlich einen einfachen und schnellen Weg zur Herstellung von Zinnalkoxiden aufgezeigt.^[193, 264] Das bisher nichtidentifizierte Reaktionsprodukt $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-O}t\text{-Bu})_4$ (**47**) wurde charakterisiert und die Molekülstrukturen von Zinn(II)-Oxoclustern $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OR})_4$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$ (**47**), Ph (**49**)) sowie von Zinn(II)*n*-butoxid (**43**) wurden bestimmt. Die langen Reaktionszeiten bei der Direktsynthese wurden durch die Verwendung der Oxidationsmittel DMSO und Disauerstoff deutlich gesenkt. Mit Untersuchungen zur Reaktivität der Modellverbindung $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}]_2$ (**52**) gegenüber elementaren Chalkogeniden, Platin(II)chlorid und Dichloridobis(dimethylsulfid)platin(II) wurde der Kenntnisstand zur Reaktivität dieser Verbindungsklasse erweitert. In Reaktionen mit Platinverbindungen agiert das Zinn(II)aminodialkoxid **52** als neutraler Ligand, insertiert in Pt-Cl-Bindungen und/oder ist in Umlagerungsreaktionen involviert. Dabei wurden der Zinn-Platin-Komplex $[(\text{L}^5\text{Sn})\{\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)\}]_2$ (**53**) sowie die penta- und heptanuklearen Metallcluster $[(\text{L}^5\text{Sn})_2\{\text{PtCl}(\text{SMe}_2)\}_2(\text{SnCl}_2)]$ (**54**) und $[(\text{L}^5\text{Sn})_3(\text{L}^5\text{SnClOH})(\text{PtCl}_2)\{\text{PtCl}(\text{SnCl})\}]$ (**56**) isoliert und strukturell charakterisiert (Abbildungen 114–115).

Abbildung 114: Vereinfachte Molekülstrukturen der Zinn-Platin-Komplexe **53** und **54**.Abbildung 115: Molekülstrukturen des Zinn-Oxoclusters **55** und des Zinn-Platin-Clusters **56**.

Durch Mößbauer-Spektroskopie und mit Hilfe von DFT-Rechnungen wurde ein tieferer Einblick in die elektronischen Zustände der Zinnatome und die Ladungsverteilung in diesen Verbindungen erhalten. Die Isolierung des bemerkenswerten Zinn(II)-Komplexes $[(L^5Sn)_2(ClSnOSnCl)]$ (**55**) belegt, dass das Zinn(II)aminoalkoholat **52** in der Lage ist, molekulare Zinn(II)verbindungen wie das Dichlorodistannoxan $ClSnOSnCl$ zu stabilisieren (Abbildung 115).

Durch eine zusätzliche *N*-Donorgruppe im Aminoalkoholat wurde die Löslichkeit der entsprechenden Zinnverbindungen erhöht und monomere Strukturen der Dihalogenoderivate $Me_2NCH_2CH_2N(CH_2CMe_2O)_2SnX_2$ ($X = F$ (**64**), Cl (**65**), I (**66**)) wurden nachgewiesen.

Monomere Zinn(II)- und Zinn(IV)alkoxide wurden durch eine zweifache N→Sn-Koordination und sterische Effekte stabilisiert, welche die intermolekulare O→Sn-Wechselwirkungen unterbinden. Durch die N→Sn-Koordinationen werden die Stickstoffatome zu chiralen Zentren. Es wurde gezeigt, dass die chirale Induktion der Ephedrin- und Cyclohexyldiamin-basierten Liganden L⁷ und L⁸ die absolute Konfiguration an den Stickstoffatomen steuern. Das Cyclohexyl-Rückgrat ist im Vergleich zur Ethylenbrücke weniger flexibel und bewirkt starke N→Sn-Wechselwirkungen ohne eine auf der NMR-Zeitskala zu beobachtende Bindungsdissoziation in der entsprechenden Zinn(II)verbindung **73**.

Die Kombination aus sterisch anspruchsvollen Substituenten im Aminoalkoholat, zweifacher intramolekularer N→Sn-Koordination und intermolekularen O–H⋯O-Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichte die Isolierung des außergewöhnlichen Tetraalkoxo(dihydroxo)distannoxans **72**. Falls die Synthese in größerem Maßstab etabliert werden kann, besitzt diese Verbindung Potenzial zur Darstellung von maßgeschneiderten Zinn-Oxoclustern durch Reaktionen an der SnOH-Funktion (Abbildung 116).

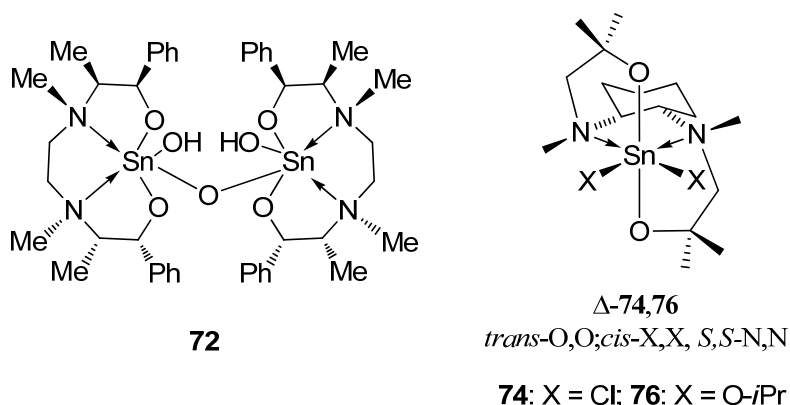


Abbildung 116: Verbindung **72** und die chiralen Zinnaminoalkoholate **74** und **76**.

Stannatinderivate und chirale Zinn(II)- und Zinn(IV)aminoalkoholate wurden in der ROP von Lactid getestet. Dabei wurde festgestellt, dass a) alle Verbindungen katalytisch aktiv sind und innerhalb von 3–16 h nahezu quantitative Umsätze erzielt wurden, b) die Polymermolmassen relativ niedrig waren, c) hohe Polydispersitäten von 1.64–1.92 erhalten wurden, d) die Polymerisation nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ablief und e) die verwendeten chiralen Katalysatoren keinen Einfluss auf die Taktizität des Polymers zeigten. Für weiterführende Arbeiten können sterisch

anspruchsvollere, chirale Liganden zielführend sein, um die Taktizität des Polymers zu beeinflussen.

Verschiedene Aminoalkoholate des Zinns wurden als Katalysatoren in der Urethansynthese getestet und auf thermolatentes Verhalten untersucht. Dabei erfolgten Modifizierungen des Ligandengerüsts um a) die Aktivität und Thermolatenz der Katalysatoren zu beeinflussen, b) die kinetische Stabilität der Verbindungen zu variieren, c) besonders günstige, leicht zugängliche Startmaterialien zu verwenden (z. B. 2-EH oder L^3H_3) und d) die Löslichkeit der Zinnverbindungen zu optimieren.

Von den getesteten Zinnaminoalkoholaten, die fast alle katalytische Aktivität zeigten, sind besonders die Chloro- und Bromo-substituierten Derivate hervorzuheben. Eine sehr hohe katalytische Aktivität wurde ebenfalls durch den Zusatz von Säuren zu 1-Alkoxy-stannatranen erreicht. Bei 20 ppm Zinngehalt wurde für alle untersuchten Katalysatoren Thermolatenz beobachtet. Es wurde gezeigt, dass sowohl die Reaktionsbeschleunigung, als auch die Thermolatenz (**13**, **14**), über die Katalysatormenge gesteuert werden kann. Aminoalkoholate des Zinns besitzen das Potenzial, toxische, thermolatente Quecksilberkatalysatoren und nicht latente Organozinnkatalysatoren zu ersetzen.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

Arbeitstechniken. Alle Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren mit geeigneten Trockenmitteln unter einer Argonatmosphäre getrocknet^[197] und vor der Verwendung frisch destilliert oder unter Argonatmosphäre über Molsieb gelagert. Alle Experimente mit Zinnverbindungen und luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Argonatmosphäre und unter Verwendung von Schlenktechnik durchgeführt. Glasgeräte wurden vor der Benutzung unter reduziertem Druck ausgeheizt und mehrfach mit Argon gespült. Das Argon (99.998 %) wurde mit Hilfe von Phosphorpentoxidtrockensäulen mit Indikator getrocknet.

Schmelzpunkte. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden an einem Büchi M-560 gemessen.

Elementaranalysen. Elementaranalysen wurden an einem LECO CHNS-932 Gerät durchgeführt.

Massenspektrometrie. Die Elektrospray-Massenspektren wurden auf einem Thermoquest Finnigan Instrument (Kapillarspannung 4.5 kV, Kapillartemperatur 350 °C) mit Dichlormethan oder Acetonitril als mobile Phase aufgenommen. Die experimentellen Isotopenmuster wurden mit den theoretischen Mustern verglichen.

IR-Spektroskopie. IR-Spektren (cm^{-1}) wurden als Feststoffe auf einem Perkin Elmer Spectrum Two (ATR) gemessen oder in Nujol mit einem IFS 28 Fourierspektrometer der Firma Bruker.

NMR-Spektroskopie. Die Lösungs-NMR-Spektren wurden mit Bruker DRX 500, Bruker DRX 400, Bruker DPX 300 und Varian INOVA 600 Spektrometern gemessen. Chemische Verschiebungen δ werden in ppm angegeben und sind auf die Lösungsmittelsignale referenziert, die gegen Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), Tetramethylstannan (^{119}Sn), 85%-ige Phosphorsäure (^3P) und Fluortrichlormethan (^{19}F) referenziert sind. Die Zuordnung der Signale wurde durch ^1H - ^1H -gCOSY, ^1H - ^{13}C -gHSQC- oder DEPT-135-NMR-Experimente unterstützt. Bei den Spin-Spin-Kopplungskonstanten nJ gibt n die Anzahl der Bindungen zwischen den koppelnden

Kernen an. Der Parameter P_r wurde durch die Analyse der Integrale der Tetraden mit Hilfe der Formel $P_r = 2$ [sis] bestimmt. Die Analysemethode wurde von *Coates et al.* beschrieben.^[416, 417] Die ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance III 400 Spektrometer oder auf einem JEOL Delta Spektrometer unter Zuhilfenahme von Kreuzpolarisation und Protonenhochleistungsentkopplung erhalten [6.00 μs (**8**, **28**)/3.70 μs (90°) Puls, Kontaktzeit 2 ms (**29**· C_7H_8), 3 ms (**13**, **14**), 5 ms (**8**, **28**, **43**), 10 ms (**70**), Delayzeit 4 s (**8**, **28**)/10 s]. Als sekundärer Standard wurde Tetracyclohexylstannan (δ_{iso} 97.35) verwendet. Die MAS-Rotationsfrequenz wurde zur Bestimmung der isotropen chemischen Verschiebung zwischen 2000 und 9000 Hz (**13**), 3000 und 10000 Hz (**43**), 5500 und 10000 Hz (**14**, **29**· C_7H_8 , **70**), 5000 und 10000 Hz (**69**), 6760 und 8750 Hz (**8**) bzw. 7870 und 8900 Hz (**28**) variiert.

Die ^{13}C -MAS-NMR-Spektren wurden auf einem Spektrometer Bruker Avance III 400 unter Zuhilfenahme von Kreuzpolarisation und Protonenhochleistungsentkopplung erhalten (6.50 μs (90°) Puls, Kontaktzeit 2 ms (**14**), Delayzeit 10 s). Als sekundärer Standard wurde Glycin (δ_{iso} 176.4) verwendet. Die MAS-Rotationsfrequenz wurde zur Bestimmung der isotropen chemischen Verschiebung zwischen 8000 und 10000 Hz variiert.

Mößbauerspektroskopie. Für die Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen wurde eine $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ Quelle verwendet. Die Probe wurde in einem dünnwandigen Glascontainer mit einer Dicke von 10 mg Sn/cm^2 plaziert. Eine Palladiumfolie mit einer Stärke von 0.05 mm wurde genutzt, um die Zinn K Röntgenstrahlen zu reduzieren, welche von der Quelle emittiert werden. Die Messung wurde in der üblichen Transmissionsgeometrie bei 78 K und einer Messzeit von einem Tag durchgeführt (*Pöttgen et al.*).

Kristallographie. Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung sind in den Tabellen A1–A11 zusammengefasst. Alle Intensitätsdaten wurden mit einem Xcalibur S Diffraktometer (Oxford Diffraction) unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter $\text{Mo-K}\alpha$ Strahlung bei 173 K aufgenommen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden und mit dem Programm SHELXS-97^[2] und sukzessive Differenzfouriersynthese gelöst. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (F^2) des Programms SHELXL-97^[2] verwendet. Alle nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die C–

H-Wasserstoffatome wurden mit idealisierter Geometrie berechnet (riding model). In den Verbindungen **5** 0.25C₇H₈, **15** C₇H₈, **39** 0.5C₇H₈, **54** 2THF, **56** 3CH₂Cl₂, **72** C₆D₆ und **76** 0.5C₇H₈ wurden mehrfach fehlgeordnete Solvatmoleküle mit der Squeeze-Routine des Programms Platon^[210] entfernt, um die Verfeinerung der Hauptstrukturen zu verbessern. In der Verbindung **41**·6H₂O konnten die Wassermoleküle nicht hinreichend lokalisiert werden und wurden ebenfalls mittels der Squeeze-Routine des Programms Platon^[210] entfernt. Das Toluolmolekül (50/50) in **29** C₇H₈, das C(11)-Atom (60/40) in **35** 3CH₂Cl₂, die CH₂-Gruppe des C(51)-Atoms (60/40) und die CH₃-Gruppen der C(94)–C(96)-Atome (50/50) in **40**, die *n*-Butylgruppen (50/50) in **43** und die C(21)–C(26)-Atome (55/45), sowie die C(33)–C(35)-Atome (50/50) in **72** C₆D₆ sind mit den in Klammern angegebenen Besetzungsverhältnissen fehlgeordnet. Die C(22)- und C(23)-Atome in **64** sind halbbesetzt und die Fehlordnung ergibt sich durch die Symmetrieäquivalente. CCDC-847238 (**3**), CCDC-847239 (**4**), CCDC-847240 (**5**·0.25 C₇H₈), CCDC-847241 (**6**), CCDC-847242 (**7**), CCDC-847243 (**8**), CCDC-847244 (**11**), CCDC-847245 (**12**), CCDC-847246 (**13**), CCDC-847247 (**14**), CCDC-847248 (**15**·C₇H₈), CCDC-847249 (**17**), CCDC-923478 (**19**), CCDC-915085 (**26**), CCDC-902025 (**28** 0.5C₇H₈), CCDC-902026 (**30**), CCDC-902027 (**38**), CCDC-902028 (**39** 0.5C₇H₈), CCDC-915086 (**41**·6H₂O), CCDC-790271 (**43**), CCDC-787064 (**47**), CCDC-825804 (**68**·C₆H₆), CCDC-825807 (**72**·C₆D₆), enthalten zusätzliche kristallographische Daten. Diese Daten können kostenlos von dem Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhalten werden.

Elektrochemie. Die elektrochemischen Messungen wurden von *Jouikov et al.* durchgeführt. Ein EG&G 362 und ein PAR-2273 Potentiostat wurden für die Voltammetrie und Chronoamperometrie Experimente verwendet. Es wurden eine Glaskohlenstoff (GC) Arbeitselektrode mit 2 mm Durchmesser und eine 0.5 mm Platin-Scheiben Arbeitselektrode eingesetzt. Ein 2.5×50 mm GC Stab, der durch ein gesintertes Glas-Diaphragma vom Analyt getrennt wurde, entsprach der Gegenelektrode. Die Peakpotenziale E_p wurden elektrochemisch relativ zur Platindraht-Elektrode gemessen, welche mit Polypyrrol bedeckt war und eine Korrektur erfolgte unter Verwendung des *in situ* reversiblen Systems Ferrocenium/Ferrocen [$E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\circ}(\text{DMSO}) = 0.31 \text{ V vs. SCE}^{[421]}$]. Für die ESR-gekoppelten elektrochemischen Experimente wurde eine 1.8 mm zylindrische Drei-Elektroden Version der Vier-Elektroden Zelle^[422] mit einer Platin-Spiralen-Arbeitselektrode verwendet. Die

Zellpolarisierung wurde von $E = 0$ V gestartet und in 50 mV Schritten durchgeführt bis ein ESR-Signal erschien.

Bu_4NPF_6 oder Bu_4NBF_4 (0.1 M Lösungen) wurden als Elektrolyte eingesetzt und vor Verwendung im Vakuum bei 80 °C für 10 h aktiviert.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde ein Jenway 4320 Konduktometer benutzt. Ein Multispec 1500 (Schimadzu) UV-Vis-Spektrometer und ein X-Band Bruker EMX ESR-Spektrometer (9.46 GHz), welches mit einem Standard rechtwinkligen Hohlraumresonator gekoppelt ist, wurde für spektro-elektrochemische Experimente eingesetzt. ESR-Spektren wurden mit Hilfe der Bruker WINEPR SimFonia Software^[423] simuliert.

DFT-Berechnungen. Geometrieoptimierungen, Frequenz- und NBO-Analysen für **4**, **8**, **13** und derer Radikalkationen $\mathbf{4}^{+\bullet}$, $\mathbf{8}^{+\bullet}$, $\mathbf{13}^{+\bullet}$ wurden auf DFT B3LYP / DGDZVP // HF/6-311G Level unter Verwendung des GAUSSIAN 03 Programmpakets^[424] durchgeführt (*Jouikov et al.*).

Geometrieoptimierungen, Frequenz- und NBO-Analysen für **53** und **54** wurden auf DFT BP86/def2-TZVP Level unter Verwendung des GAUSSIAN 09 Programmpakets^[425] durchgeführt (*Herres-Pawlis et al.*).

8.2 Synthesen der Alkohole und Aminoalkohole

Von den verwendeten Aminoalkoholen werden Ethanolamin $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Propanolamin $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Triethanolamin $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (**TEAH₃**), *N*-Phenyldiethanolamin $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, *N*-Methyldiethanolamin $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (**DEAH₂**) und Tris(2-hydroxy-propyl)amin $\text{N}(\text{CH}_2\text{CHMeOH})_3$ (**L³H₃**) industriell hergestellt. Diese Chemikalien wurden von Sigma Aldrich, Acros Organics oder aber bezogen und, wenn möglich, nach destillativer Reinigung eingesetzt. 2-Dimethylamino-1,1-diphenylethanol,^[179] *para*-Diphenylphosphinophenol,^[426] Tris(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_3$ (**L¹H₃**),^[151] Bis(2-methyl-2-hydroxypropyl)(2-hydroxyethyl)amin $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ (**L²H₃**),^[151] *N*-Methyl-di(2-methyl-2-hydroxy-propyl)amin $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ (**L⁵H₂**),^[51, 52, 196] *N*-Dimethylaminoethyl-di(2-methyl-2-hydroxy-propyl)amin $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ (**L⁶H₂**),^[52, 191] *N,N'*-Ethylenbis-(1*R*,2*S*)-ephedrin $[\text{CH}_2\text{N}(\text{S})\text{-CH}(\text{Me})\text{-}(\text{R})\text{-CH}(\text{Ph})\text{OH}]_2$ (**L⁷H₂**),^[359, 360] 1,1'-(1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diylbis(methylazanediy)bis(2-methylpropan-2-ol) (**L⁸H₂**)^[52, 376-380] und 1,4-Bis(dimethylhydroxysilyl)benzol $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(SiMe}_2\text{OH)}_2$ ^[189]

wurden durch teilweise modifizierte, literaturbekannte Methoden dargestellt. Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein. Das 2,8-Dioxa-5-aza-1-sila-bicyclo[3.3.0¹⁻⁵]octan PhN(CH₂CH₂O)₂SiH₂ (**18**)^[190] wurde nach der von *Jurkschat et al.* beschriebenen Methode synthetisiert.

[(L¹H₄)(GaCl₄)]

Aus einer Lösung des Reaktionsgemisches von **13** und GaCl₃ in Dichlormethan kristallisierte durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels an der Luft [(L¹H₄)(GaCl₄)] in Form von farblosen Nadeln (Smp. 95–98 °C) aus.

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ 7.08 (s, br. 1H, NH), 5.66 (s, 3H, CMe₂OH), 3.41 (s, br., 6H, NCH₂), 1.27 (s, 18H, C(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 69.3 (s, C(CH₃)₂), 68.0 (s, NCH₂CMe₂), 29.0 (s, C(CH₃)₂).

MS (ESI +): *m/z* = 216.3 [L¹H₃ – OH]⁺, 234.3 [L¹H₃ + H]⁺.

MS (ESI –): *m/z* = 210.8 [GaCl₄][–].

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₁₂H₂₈Cl₃GaNO₃ (%): C 32.3, H 6.3, N 3.1.

Gefunden: C 31.4, H 5.8, N 2.8.

Synthese des Bis(2-methyl-2-hydroxypropyl)(3-hydroxypropyl)amins (L⁴H₃).

Ein Gemisch aus 3-Aminopropan-1-ol (2.09 g, 27.8 mmol) und *Isobutylenoxid* (4.10 g, 57.0 mmol) wurde in einem mit Teflonhahn verschlossenen Glaskolben bei erhöhtem Druck und bei 110 °C für 48 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Diethylether verdünnt und mit MgSO₄ getrocknet. Nach anschließender Filtration wurden die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung L⁴H₃ (5.85 g, 26.7 mmol, 96 %, Smp. 53–55 °C) wurde als farbloses Öl erhalten, das innerhalb von Tagen kristallisiert.

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 4.07 (s, 2H, CMe₂OH), 3.68 (t, 3H, ³J(¹H–¹H) = 5.9 Hz, CH₂OH), 2.69 (t, 2H, ³J(¹H–¹H) = 6.8 Hz, NCH₂CH₂), 2.51 (s, 4H, NCH₂CMe₂), 1.65 (nicht aufgelöst, 2H, NCH₂CH₂), 1.16 (s, 12H, ¹J(¹H–¹³C) = 125.4 Hz, C(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 71.1 (s, NCH₂CMe₂), 68.3 (s, C(CH₃)₂), 61.0 (s, NCH₂CH₂), 57.0 (s, CH₂OH), 30.1 (s, NCH₂CH₂), 28.1 (s, C(CH₃)₂).

MS (ESI +): *m/z* = 202.2 [C₁₁H₂₄NO₂]⁺, 220.2 [L⁴H₃ + H]⁺.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₁₁H₂₅NO₃ (%): C 60.2, H 11.5, N 6.4.

Gefunden: C 59.8, H 11.5, N 6.4.

Synthese des *N,N'*-Ethylenbis-(1*R*,2*S*)-ephedrins [CH₂N(*S*)-CH(Me)-(*R*)-CH(Ph)OH]₂ (L⁷H₂)^[359, 360]

(1*R*,2*S*)-(-)-Ephedrin (46.90 g, 283.85 mmol) wurde in trockenem Toluol (150 mL) gelöst. Unter Rühren wurde Dibromethan (13.33 g, 70.96 mmol) zugegeben und für 63 h zum Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion als weißer Feststoff ausgefallenes (1*R*,2*S*)-(-)-Ephedrin·HBr wurde abfiltriert und mit Toluol (4 x 20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde mit VE-Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Es wurde ein farbloses Öl (25.93 g) als Gemisch an L⁷H₂ (21.37 g, 5.99 mmol, 84.4%) und (1*R*,2*S*)-(-)-Ephedrin (4.56 g, 2.76 mmol) erhalten, aus dem das Produkt kristallisierte. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand mit Hexan gewaschen. *N,N'*-Ethylenbis-(1*R*,2*S*)-ephedrin (L⁷H₂) (10.17 g, 2.85 mmol, 40.1%, Smp. 66 °C) wurde in Form von farblosen Nadeln erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ 7.37–7.16 (nicht aufgelöst, 10H, Ph–H), 6.98 (s, 2H, OH), 5.21 (d, *J* = 3.0 Hz, 2H, (Ph)CH), 3.29 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H, NCH_a), 2.85 (dq, *J* = 3.1 Hz, 6.9 Hz, 2H, (Me)C–H), 2.47 (s, 6H, NCH₃), 2.14 (d, *J* = 11.3 Hz, 2H, NCH_b), 0.77 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H, CCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CDCl₃): δ 141.8 (*ipso*-C), 127.9 (*m*-C), 126.6 (*p*-C), 125.7 (*o*-C), 76.7 (COH), 64.0 (NCH), 51.1 (NCH₂), 43.8 (NCH₃), 5.9 (CCH₃).

MS (ESI +): *m/z* = 357.3 2 [L⁷H₂ + H]⁺

Elementaranalyse: Berechnet für C₂₂H₃₂N₂O₂ (%): C 74.1, H 9.1, N 7.9.

Gefunden: C 74.1, H 9.1, N 7.8.

Synthese des 1,1'-(1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diylbis(methylazanediy)bis(2-methylpropan-2-ol)s (L⁸H₂)^[52]

Eine Mischung aus (1*S*,2*S*)-*N,N'*-Dimethylcyclohexan-1,2-diamin (2.97 g, 20.9 mmol) und *Isobutyl*enoxid (3.31 g, 45.90 mmol) wurde in einem verschlossenen Glaskolben mit Teflonhahn bei 130 °C für 48 h gerührt. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen, mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und die flüchtigen Komponenten wurden

unter reduziertem Druck entfernt. Verbindung L^8H_2 wurde als farbloser Feststoff erhalten (5.71 g, 19.9 mmol, 96 %).

1H -NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.11 (s, 2H, OH), 2.70–2.58 (m, 2H, NCH), 2.36 (s, 6H, NCH_3), 2.33–2.28 (m, 2H, NCH_2), 2.01–1.90 (m, 4H, $NCHCH_2$), 1.76–1.70 (m, 2H, NCH_2), 1.22 (s, 6H, CCH_3), 1.14–0.96 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.06 (s, 6 H, CCH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150.84 MHz, $CDCl_3$): δ = 70.0 (s, NCH_2), 65.6 (s, $C(CH_3)_2OH$), 61.1 (s, NCH), 44.6 (s, NCH_3), 27.8 (s, CCH_3), 27.3 (s, $NCHCH_2$), 25.2 (s, CCH_3), 22.4 (s, $CH_2CH_2CH_2$).

Elementaranalyse: Anal. ber. für $C_{16}H_{34}N_2O_2$ (%): C 67.1, H 12.0, N 9.8.

Gefunden: C 66.8, H 12.1, N 9.7.

8.3 Synthesen der Zinnverbindungen

Synthese des Zinn(II)methoxids $Sn(OMe)_2$ ^[43]

Wasserfreies Zinn(II)chlorid (55.0 g, 0.29 mol) wurde in trockenem Methanol (520 mL) gelöst. Anschließend wurde frisch destilliertes Triethylamin (75.13 g, 0.89 mol) unter Rühren hinzugegeben, wodurch sich ein voluminöser, farbloser Niederschlag bildete. Der Feststoff wurde filtriert und mehrmals mit trockenem Methanol (3 x 50 mL) und trockenem Diethyleter (3 x 80 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und Zinn(II)methoxid wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Synthese des Zinntetratert-butoxids^[40]

Frisch destilliertes Zinn(IV)chlorid (30.01 g, 0.115 mol) wurde in trockenem Hexan (400 mL) gelöst. Unter Rühren wurde bei 0 °C eine Lösung von frisch destilliertem Diethylamin (100 mL, 0.967 mol) in trockenem Hexan (80 mL) innerhalb von 20 min zugetropft, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Das Reaktionsgemisch wurde unter Erwärmen auf Raumtemperatur für 1 h gerührt. Das Gemisch wurde anschließend auf 0 °C gekühlt und in zwei Portionen wurde *t*-Butanol (2 x 75 mL) innerhalb von zehn min zugegeben. Unter Erwärmen auf Raumtemperatur wurde über Nacht gerührt, filtriert und der weiße Rückstand mit trockenem Hexan (3 x 80 mL) gewaschen. Unter reduziertem Druck wurden die flüchtigen Komponenten der vereinigten Filtrate entfernt und ein leicht orangener Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde im Vakuum bei 40–50

°C an einen Kältefinger sublimiert und Zinn(IV)*tert*-butoxid (33.67 g, 81.9 mmol, 71.2%) als rein weißer Feststoff erhalten.

Synthese literaturbekannter Aminoalkoholate des Zinns

Die Zinnverbindungen $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}]_2$ (**52**)^[51, 52, 191], $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}$ (**62**)^[52, 191] und $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SnBr}_2$ (**63**)^[52, 191] wurden nach einer bekannten Vorschrift hergestellt.^[52, 191] Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.

Synthese des 1-*tert*-Butanolato-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo-[3.3.3.0^{1.5}]undecans (**1**)^[177]

Zu einer Lösung von Zinn(IV)*tert*-butoxid (4.21 g, 10.23 mmol) in trockenem Toluol (350 mL) wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min eine Lösung von $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_3$ (2.39 g, 10.23 mmol) in trockenem Toluol (80 mL) zugegeben. Das azeotrope Gemisch Toluol/*t*-BuOH wurde destilliert, bis das Reaktionsgemisch auf etwa ein Drittel des Startvolumens reduziert wurde. Das verbleibende Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung **1** (4.23 g, 10.23 mmol, quantitativ, Smp. 111–113 °C) wurde als farbloser, mikrokristalliner Feststoff erhalten. Kristallisation aus Toluol nach Filtration einer heißen Toluollösung ergab Einkristalle, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten.

¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 2.32 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 20.9$ Hz, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 137.1$ Hz, 6H, NCH₂), 1.72 (s, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 124.5$ Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 125.6$ Hz, 18H, C(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 70.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 48.4$ Hz, NCH₂, C(CH₃)₃), 68.8 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 21.6$ Hz, C(CH₃)₂), 33.7 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 27.5$ Hz, C(CH₃)₃), 31.5 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 30.4$ Hz, C(CH₃)₂).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.89 MHz, C₆D₆, 298 K): δ -319 (s, $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 49$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 30$ Hz).

IR (Nujol, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) = 2928, 2855, 1463, 1378, 1288, 1167, 1074, 978, 947, 921, 789, 725, 649.

MS (ESI +): $m/z = 216.2$ [C₁₂H₂₆NO₂]⁺, 234.2 [L¹H₃ + H]⁺, 583.3 [1 - O^tBu + L¹H₃]⁺, 930.4 [C₃₆H₇₃N₃O₉Sn₂ + H]⁺.

Synthese des 1-(2-Ethylhexanolato)-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo-[3.3.3.0^{1.5}]undecans (2).

Zu einer Lösung von **1** (2.24 g, 5.32 mmol) in trockenem Toluol (250 mL) wurde unter Rühren frisch destilliertes 2-Ethylhexanol (0.83 mL, 5.32 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt und anschließend wurde das Gemisch durch Destillation der flüchtigen Komponenten auf ein Drittel des Startvolumens reduziert. Nach Filtration unter Schutzgas und Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde **2** (2.39 g, 5.00 mmol, 94%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 4.25 (nicht aufgelöst, 2H, OCH₂), 2.38 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 21.8$ Hz, 6H, NCH₂), 1.71–1.28 (nicht aufgelöst, 9H, CH(CH₂Me)(CH₂CH₂CH₂Me), 1.17 (s, 18H, C(CH₃)₂), 1.00 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.6$ Hz, 3H, CH₃), 0.89 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14.1$ Hz, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.48 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 70.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 47.1$ Hz, 28.3 Hz, NCH₂), 69.0 (s, OCH₂), 68.8 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 19.2$ Hz, C(CH₃)₂), 44.5 (s, OCH₂CH), 31.5 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 29.6$ Hz, C(CH₃)₃), 30.7 (s, CH₂), 29.8 (s, CH₂), 23.9 (s, CH₂), 23.6 (s, CH₂), 14.5 (s, CH₃), 11.7 (s, CH₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.88 MHz, C₆D₆, 295 K): δ -310 (s).

MS (ESI +): $m/z = 216.2$ [C₁₂H₂₆NO₂]⁺, 234.2 [L¹H₃ + H]⁺, 306.2 [N(CH₂CMe₂OH)₄]⁺, 511.2 [L¹Sn + HN(CH₂CMe₂OH)₂]⁺, 583.3 [2 - OCH₂CEtBu + L¹H₃]⁺, 655.4 [2 - Bu + L¹H₃]⁺, 715.2 [L¹SnOSnL¹ + H]⁺, 740.3, 930.5 [C₃₆H₇₃N₃O₉Sn₂ + H]⁺.

Synthese des 1-(2,6-Dimethylphenolato)-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans (3).

Zu einer Lösung von **1** (1.29 g, 3.06 mmol) in trockenem Toluol (200 mL) wurde unter Rühren eine Toluollösung (50 mL) von 2,6-Dimethylphenol (0.37 g, 3.06 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend durch Destillation der flüchtigen Komponenten auf ein Drittel des Startvolumens reduziert. Bei dem langsamen Abkühlen des Gemisches auf Raumtemperatur bildete sich ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wurde zum Rückfluss erhitzt und in der Wärme filtriert. Kristallisation aus der abkühlenden Toluollösung und anschließendes Waschen der Kristalle mit kaltem Toluol gab nadelförmige Kristalle von **3** (1.32 g, 2.82 mmol, 92%, Smp. 209–212 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.07 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 2H, *m*-H), 6.80 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 1H, *p*-H), 2.71 (s, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 126.2$ Hz, 6H, *o*-(CH_3)), 2.23 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 21.3$ Hz, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 138.1$ Hz, 6H, NCH_2), 1.09 (s, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 125.8$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 157.9 (s, *ipso*-C), 129.4 (s, *o*-C), 128.6 (s, *m*-C), 120.2 (s, *p*-C), 70.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 49.4$ Hz, NCH_2), 69.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 21.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 32.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 18.0 (s, *o*-(CH_3)).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.89 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -333 (s).

MS (ESI +): $m/z = 216.2$ [$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NO}_2$] $^+$, 234.2 [$\text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}$] $^+$, 350.1 [$\mathbf{3} - \text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$] $^+$, 382.1 [$\mathbf{3} - \text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2 + \text{MeOH}$] $^+$, 583.3 [$\mathbf{3} - \text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2 + \text{L}^1\text{H}_3$] $^+$, 729.2 [$\text{L}^1\text{SnOMe} + \text{L}^1\text{Sn}$] $^+$, 930.5 [$\text{C}_{36}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{O}_9\text{Sn}_2 + \text{H}$] $^+$.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{Sn}$ (%): C 51.1, H 7.1, N 3.0.

Gefunden: C 51.1, H 7.1, N 2.9.

Synthese des 1-(4-*tert*-Butylphenolato)-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans (**4**).

Die Darstellung erfolgte analog zu Verbindung **3** mit **1** (2.54 g, 6.02 mmol) und *p-tert*-Butylphenol (0.90 g, 6.02 mmol) als Ausgangssubstanzen. Verbindung **4** (2.73 g, 5.48 mmol, 91%) wurde als kristalliner Feststoff in Form von farblosen Nadeln erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.18 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.7$ Hz, 2H, *m*-H), 6.85 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.7$ Hz, 2H, *o*-H), 2.96 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 23.3$ Hz, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 138.7$ Hz, 6H, NCH_2), 1.33 (s, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 126.0$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (s, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 125.4$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 158.0 (s, *ipso*-C), 142.0 (s, *p*-C), 126.3 (s, *m*-C), 118.4 (s, *o*-C), 70.5 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 49.5$ Hz, NCH_2), 68.8 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 19.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 31.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.89 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -322 (s).

MS (ESI +): $m/z = 216.2$ [$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NO}_2$] $^+$, 234.2 [$\text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}$] $^+$, 350.1 [$\mathbf{4} - \text{OC}_6\text{H}_4\text{t-Bu}$] $^+$, 382.1 [$\mathbf{4} - \text{OC}_6\text{H}_4\text{-}^t\text{Bu} + \text{MeOH}$] $^+$, 583.3 [$\mathbf{4} - \text{OC}_6\text{H}_4\text{t-Bu} + \text{L}^1\text{H}_3$] $^+$.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}_4\text{Sn}$ (%): C 53.0, H 7.5, N 2.8.

Gefunden: C 53.0, H 7.5, N 2.7.

Synthese des 1-(4-Nitrophenolato)-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans (5).

Die Darstellung erfolgte analog zu **3** mit **1** (1.61 g, 3.81 mmol) und 4-Nitrophenol (0.53 g, 3.81 mmol) als Ausgangssubstanzen. Umkristallisation aus trockenem Toluol ergab **5**, als Toluolsolvat **5**·0.25C₇H₈ (1.74 g, 3.41 mmol, 90%, Smp. 114–117 °C), in Form von gelben Nadeln.

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ 8.07 (d, ³J(¹H–¹H) = 9.2 Hz, 2H, *m-H*), 7.26–7.12 (m, Toluol), 7.01 (d, ³J(¹H–¹H) = 8.5 Hz, 2H, *o-H*), 3.00 (s, J(¹H–^{117/119}Sn) = 23.3 Hz, ¹J(¹H–¹³C) = 139.2 Hz, 6H, NCH₂), 2.12 (s, Toluol), 1.34 (s, ¹J(¹H–¹³C) = 126.0 Hz, 18H, C(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ 166.8 (s, *ipso-C*), 140.3 (s, *p-C*), 138.1 (Toluol), 129.1 (Toluol), 128.4 (Toluol), 126.0 (s, *m-C*), 125.5 (Toluol), 119.1 (s, *o-C*), 70.5 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 18.9 Hz, C(CH₃)₂), 70.2 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 50.6 Hz, NCH₂), 31.1 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 31.8 Hz, C(CH₃)₂), 21.4 (Toluol).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.89 MHz, C₆D₆, 295 K): δ –315 (s).

MS (ESI +): *m/z* = 216.3 [C₁₂H₂₆NO₂]⁺, 234.3 [L¹H₃ + H]⁺, 350.1 [**5** – OC₆H₄NO₂]⁺, 583.3 [**5** – OC₆H₄NO₂ + L¹H₃]⁺, 715.3 [L¹SnOSnL¹ + H]⁺, 729.3 [L¹SnOMe + L¹Sn]⁺, 930.5 [C₃₆H₇₃N₃O₉Sn₂ + H]⁺, 1062.4 [L¹SnOSnL¹ + L¹Sn]⁺.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₁₈H₂₈N₂O₆Sn·0.25C₇H₈ (%): C 46.5, H 5.9, N 5.5.

Gefunden: C 46.3, H 5.9, N 5.2.

Synthese des 1-(4-Fluorphenolato)-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans (6).

Die Darstellung erfolgte analog zu **3** mit **1** (1.56 g, 3.70 mmol) und 4-Fluorphenol (0.41 g, 3.70 mmol) als Ausgangssubstanzen. Verbindung **6** (1.10 g, 2.39 mmol, 65%, 197–198 °C) wurde als kristalliner Feststoff in Form von farblosen Blöcken erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 6.94–6.80 (m, 4H, *H_{aryl}*), 2.96 (s, J(¹H–^{117/119}Sn) = 23.5 Hz, ¹J(¹H–¹³C) = 139.1 Hz, 6H, NCH₂), 1.32 (s, ¹J(¹H–¹³C) = 126.2 Hz, 18H, C(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 156.6 (d, ¹J(¹³C–¹⁹F) = 234.8 Hz, *ipso-C*), 156.6 (s, *o-C*), 119.8 (d, ³J(¹³C–¹⁹F) = 7.9 Hz, *m-C*), 115.5 (d, ²J(¹³C–¹⁹F) = 22.7 Hz, *p-C*), 70.4 (s, J(¹³C–¹¹⁹Sn) = 49.4 Hz, NCH₂),

70.0 (s, $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 18.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.2 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 31.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.89 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta -313$.

MS (ESI +): $m/z = 234.3$ [$\text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}$] $^+$, 391.2 [$6 - \text{OC}_6\text{H}_4\text{F} + \text{MeCN}$] $^+$, 583.3 [$6 - \text{OC}_6\text{H}_4\text{F} + \text{L}^1\text{H}_3$] $^+$, 715.3 [$\text{L}^1\text{SnOSnL}^1 + \text{H}$] $^+$.

MS (ESI -): $m/z = 91.0, 137.0$.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{FNO}_4\text{Sn}$ (%): C 47.0, H 6.1, N 3.0.

Gefunden: C 45.8, H 6.1, N 2.8.

Synthese des 1-(4-Diphenylphosphinphenolato)-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans (7)

Die Darstellung erfolgte analog zu **3** mit **1** (0.94 g, 2.23 mmol) und 4-(Diphenylphosphino)phenol (0.62 g, 2.23 mmol) als Ausgangssubstanzen. Kristallisation aus Toluol und anschließendes Waschen mit kaltem Toluol gab **7** (1.23 g, 1.96 mmol, 88%, 217–219 °C) als kristallinen Feststoff in Form von farblosen Plättchen.

^1H -NMR (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ 7.38–7.24 (m, 10H, *aryl-H*), 7.20–7.12 (m, 2H, *aryl-H*), 6.98–6.92 (m, 2H, *aryl-H*), 2.97 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 23.4$ Hz, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 138.8$ Hz, 6H, NCH_2), 1.33 (s, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 126.1$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ 161.7 (s, *aryl-C*), 138.8 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11.3$ Hz, *aryl-C*), 135.9 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 21.8$ Hz, *aryl-C*), 133.5 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 19.1$ Hz, *aryl-C*), 128.6 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.9$ Hz, *aryl-C*), 128.5 (s, *aryl-C*), 125.6 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7.3$ Hz, *aryl-C*), 119.5 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.3$ Hz, *aryl-C*), 70.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50.0$ Hz, NCH_2), 70.1 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 19.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 27.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta -6.3$ (s, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 19.2$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.89 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta -311$ (s).

MS (ESI +): $m/z = 216.2$ [$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NO}_2$] $^+$, 234.3 [$\text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}$] $^+$, 279.1 [$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{H}$] $^+$, 583.3 [$\text{M} - \text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 + \text{L}^1\text{H}_3$] $^+$.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{NO}_4\text{PSn}$ (%): C 57.5, H 6.1, N 2.2.

Gefunden: C 57.5, H 6.1, N 1.9.

Synthese des 1-(4-Methylthiophenolato)-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans (8).

Die Darstellung erfolgte analog zu **3** mit **1** (1.79 g, 4.24 mmol) und *p*-Methylthiophenol (0.53 g, 4.24 mmol) als Ausgangssubstanzen. Kristallisation aus einem Toluol/Hexan-Gemisch und anschließendes Waschen mit Hexan gab **8** (1.72 g, 3.65 mmol, 86%, Smp. 124–126 °C) als kristallinen Feststoff in Form von farblosen Nadeln.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.91 (d, ³J(¹H–¹H) = 8.0 Hz, ¹J(¹H–¹³C) = 160.8 Hz, 2H, *o*-H), 6.80 (d, ³J(¹H–¹H) = 8.0 Hz, ¹J(¹H–¹³C) = 158.3 Hz, 2H, *m*-H), 2.26 (s, ¹J(¹H–^{117/119}Sn) = 21.0 Hz, 6H, NCH₂), 1.93 (s, 3H, C₆H₄-CH₃), 1.12 (s, ¹J(¹H–¹³C) = 125.7 Hz, 18H, C(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 136.2 (s, *p*-C), 135.6 (s, *i*-C), 135.0 (s, ⁴J(¹³C–^{117/119}Sn) = 30.3 Hz, *o*-C), 118.4 (s, ⁵J(¹³C–^{117/119}Sn) = 9.5 Hz, *m*-C), 70.6 (s, ¹J(¹³C–^{117/119}Sn) = 48.0 Hz, NCH₂), 69.5 (s, ¹J(¹³C–^{117/119}Sn) = 30.6 Hz, C(CH₃)₂), 31.3 (s, ¹J(¹³C–^{117/119}Sn) = 27.5 Hz, C(CH₃)₂), 20.9 (s, C₆H₄-CH₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.89 MHz, C₆D₆, 298 K): δ –227 (s, ¹J(¹¹⁹Sn–¹³C) = 29 Hz, ¹J(¹¹⁹Sn–¹³C) = 48 Hz).

¹¹⁹Sn-CP-MAS-NMR (149.22 MHz): δ_{iso} –209.

MS (ESI +): *m/z* = 216.2 [C₁₂H₂₆NO₂]⁺, 234.2 [L¹H₃ + H]⁺, 391.2 [8 – SC₆H₄Me + MeCN]⁺, 474.1 [8 + H]⁺, 496.1 [8 + Na]⁺.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₁₉H₃₁NO₃SSn (%): C 48.3, H 6.6, N 3.0.

Gefunden: C 48.3, H 6.5, N 2.8.

Synthese des 1-(2-Aminophenolato)-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans (9).

Die Darstellung erfolgte analog zu **3** mit **1** (1.48 g, 0.35 mmol) und 2-Aminophenol (0.38 g, 0.35 mmol) als Ausgangssubstanzen. Verbindung **9** (1.60 g, 0.35 mmol, quantitativ, Smp. 198–200 °C (Zersetzung)) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.08–7.04 (nicht aufgelöst, 2H, H₄, H₆), 6.94–6.91 (komplexes Aufspaltungsmuster, 1H, H₅), 6.62 (dt, ³J(¹H–¹H) = 1.4 Hz, ⁴J(¹H–¹H) = 7.5 Hz 1H, H₃), 3.93 (s, breit, 2H, NH₂), 2.87 (s, ¹J(¹H–^{117/119}Sn) = 19.3 Hz, 6H, NCH₂), 1.27 (s, ¹J(¹H–¹³C) = 125.5 Hz, 18H, C(CH₃)₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, CD_2Cl_2): δ 157.1 (s, C_I), 129.2 (s, C_2), 128.4 (s, C_4), 125.3 (s, C_5), 117.6 (s, C_6), 117.0 (s, C_3), 70.9 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50.3$ Hz, NCH_2), 68.5 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 22.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.5 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 33.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.89 MHz, CD_2Cl_2): δ -432 (s).

MS (ESI +): $m/z = 216.3$ [$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NO}_2$] $^+$, 234.3 [$\text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}$] $^+$, 391.2 [$\mathbf{9} - \text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{MeCN}$] $^+$, 459.2 [$\mathbf{9} + \text{H}$] $^+$, 583.4 [$\mathbf{9} - \text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{L}^1\text{H}_3$] $^+$, 715.3 [$\text{L}^1\text{SnOSnL}^1 + \text{H}$] $^+$, 806.4 [$\mathbf{9} + \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{Sn}$] $^+$.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}$ (%): C 47.3, H 6.6, N 6.1.

Gefunden: C 47.6, H 6.5, N 5.4.

Synthese des 1-(*N,N*-Dimethyl-2,2-diphenyl-aminoethanolato)-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans (**10**).

Die Darstellung erfolgte analog zu **3** mit **1** (1.49 g, 3.52 mmol) und 2-(Dimethylamino)-1,1-diphenylethanol (0.85 g, 3.52 mmol) als Ausgangssubstanzen. Nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wurde Verbindung **10** (1.99 g, 3.37 mmol, 96%, Smp. 132–134 °C) als gelbliche, erstarrte Schmelze erhalten.

^1H -NMR (500.13 MHz, C_6D_6 , 303 K): δ 8.18 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 4H, *aryl-H*), 7.40–7.36 (m, 6H, *aryl-H*), 3.48 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 25.3$ Hz, 2H, Me_2NCH_2) 2.63 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 16.1$ Hz, 6H, NCH_2), 2.43 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 12.2$ Hz, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 152.0 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 27.8$ Hz, *i-C*), 127.9, 126.4, 126.0 (s, *aryl-C*), 73.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 25.5$ Hz, CPh_2O), 70.6 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50.1$ Hz, NCH_2), 68.2 (s, Me_2NCH_2), 67.9 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 27.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 47.3 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 32.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 32.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.89 MHz, C_6D_6 , 303 K): δ -462 ($J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 29$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 50$ Hz).

MS (ESI +): $m/z = 224.2$ [$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CPh}_2$] $^+$, 242.2 [$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CPh}_2\text{OH} + \text{H}$] $^+$, 583.4 [$\mathbf{10} - \text{OCPh}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2 + \text{L}^1\text{H}_3$] $^+$, 591.3 [$\mathbf{10} + \text{H}$] $^+$, 715.2 [$\text{L}^1\text{SnOSnL}^1 + \text{H}$] $^+$, 930.4 [$\text{C}_{36}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{O}_9\text{Sn}_2 + \text{H}$] $^+$, 954.4, 1062.4 [$\text{L}^1\text{SnOSnL}^1 + \text{L}^1\text{Sn}$] $^+$, 1256.3.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}$ (%): C 57.1, H 7.2, N 4.8.

Gefunden: C 55.5, H 6.9, N 4.4.

Synthese des 1-Diphenyldithiophosphinato-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans (**11**).

Zu einer Lösung von **1** (0.58 g, 1.37 mmol) in trockenem Toluol (70 mL) wurde unter Rühren eine Toluollösung (40 mL) von Diphenyldithiophosphinsäure (0.34 g, 1.37 mmol) bei Raumtemperatur zugetropft. Nachdem für 18 h gerührt wurde, wurden die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in trockenem Toluol (10 mL) aufgenommen, zum Rückfluss erhitzt und filtriert. Nach mehreren Tagen Lagerung bei Raumtemperatur kristallisierte aus dem Filtrat Verbindung **11** (0.70 g, 1.18 mmol, 86%, Smp. 180–182 °C (Zersetzung)) in Form von farblosen Kristallen.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 8.23 (ddd, ³J(¹H–³¹P) = 14.5 Hz, ³J(¹H–¹H) = 3.2 Hz, ³J(¹H–¹H) = 2.5 Hz, 4H, *m*-H), 7.08 (m, 6H, *o*-H, *p*-H), 2.55 (s, J(¹H–^{117/119}Sn) = 20.7, 6H, NCH₂), 1.21 (s, ¹J(¹H–¹³C) = 125.2 Hz, 18H, C(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 139.4 (d, ¹J(¹³C–³¹P) = 85.2 Hz, ³J(¹³C–^{117/119}Sn) = 16.2 Hz), *i*-C), 131.7 (d, ²J(¹³C–³¹P) = 11.7 Hz, *o*-C), 130.8 (d, ⁴J(¹³C–³¹P) = 3.0 Hz, *p*-C), 128.0 (d, ³J(¹³C–³¹P) = 13.0 Hz, *m*-C), 70.6 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 31.0 Hz, C(CH₃)₂O), 70.3 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 51.3 Hz, NCH₂), 31.5 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 31.7 Hz, C(CH₃)₂).

³¹P{¹H}-NMR (81.02 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 56.5 (s, ²J(³¹P–¹¹⁹Sn) = 63.0 Hz, ²J(³¹P–¹¹⁷Sn) = 61.0 Hz, ¹J(³¹P–¹³C) = 85.2 Hz, ²J(³¹P–¹³C) = 11.9 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (112 MHz, C₆D₆, 298 K): δ –246 (d, ²J(¹¹⁹Sn–³¹P) = 64 Hz).

MS (ESI +): *m/z* = 234.3 [**L**¹H₃ + H]⁺, 391.1 [**11** – SP(S)Ph₂ + MeCN]⁺, 583.3 [**11** – SP(S)Ph₂ + **L**¹H₃]⁺, 600.2 [**11**+H]⁺.

MS (ESI –): *m/z* = 248.9 [SP(S)Ph₂][–].

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₂₄H₃₄NO₃PS₂Sn (%): C 48.2, H 5.7, N 2.3.

Gefunden: C 48.4, H 5.7, N 2.2.

Synthese des 1-(4-*tert*-Butylbenzoyl)-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans (**12**).

Die Darstellung erfolgte analog zu **11** mit **1** (1.66 g, 3.93 mmol) und 4-*tert*-Butylbenzoesäure (0.70 g, 3.93 mmol) als Ausgangssubstanzen. Verbindung **12** (2.07 g, 3.93 mmol, quantitativ) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Durch Kristallisation aus

einem Toluol/Hexan-Gemisch wurden Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.14 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.4$ Hz, 2H, *o-H*), 6.98 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.4$ Hz, *m-H*), 2.38 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 18.3$ Hz, 6H, NCH_2), 1.28 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.98 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 156.3 (s, COO), 131.3 (s, *aryl-C*), 129.3 (s, *aryl-C*), 128.5 (s, *aryl-C*), 125.4 (s, *aryl-C*), 69.6 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 25.7$ Hz, NCH_2), 70.7 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50.5$ Hz, 29.9 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 34.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 35.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.89 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -416 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 387$ Hz).

MS (ESI +): $m/z = 216.3$ [$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NO}_2$] $^+$, 234.3 [$\text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}$] $^+$, 528.3 [$\mathbf{12} + \text{H}$] $^+$, 583.4 [$\mathbf{12} - \text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{tBu} + \text{L}^1\text{H}_3$] $^+$.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{NO}_5\text{Sn}$ (%): C 52.5, H 7.1, N 2.7.

Gefunden: C 52.5, H 7.1, N 2.5.

Synthese des 1-Chloro-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans (**13**).^[177]

Bei Raumtemperatur wurde Acetylchlorid (0.31 g, 3.98 mmol) unter Rühren zu einer Toluollösung (100 mL) von **1** (1.68 g, 3.98 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte ein farbloser Feststoff. Nach Umkristallisation und anschließendem Waschen mit kaltem Toluol (5 mL) wurde das Produkt **13** (1.10 g, 2.87 mmol, 72%, Smp. 198 °C (Zersetzung)) als kristalliner Feststoff in Form von farblosen Nadeln erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 2.96 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 22.6$ Hz, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 138.8$ Hz, 6H, NCH_2), 1.31 (s, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 126.2$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 215 K): δ 2.94 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 39.3$ Hz, 6H, NCH_2), 1.24 (s, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 126.2$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 70.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 25.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 70.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 52.8$ Hz, NCH_2), 31.1 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 32.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 210 K): δ 70.1 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 23.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 69.0 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 52.4$ Hz, NCH_2), 30.5 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 32.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.89 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -243 (s).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.89 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): δ -235 (s)

^{119}Sn -CP-MAS-NMR (149.22 MHz): δ_{iso} -233, -236, -238, -239.

IR (nujol, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) = 2922, 2853, 1461, 1377, 1287, 1190, 1160, 1068, 936, 920, 785, 657.

MS (ESI +): m/z = 216.2 [$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NO}_2$] $^+$, 234.2 [$\text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}$] $^+$, 350.0 [$\mathbf{13} - \text{Cl}$] $^+$, 391.1 [$\mathbf{13} - \text{Cl} + \text{MeCN}$] $^+$.

Molmasse (osmometrisch, CHCl_3): Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{ClNO}_3\text{Sn}$: 385.1 g/mol.

Gefunden: 427.6 g/mol.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{ClNO}_3\text{Sn}$ (%): C 37.5, H 6.3, N 3.6.

Gefunden: C 37.4, H 6.2, N 3.5.

Synthese des 1-Bromo-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecans (**14**).

Trimethylbromsilan (0.50 g, 3.25 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von **1** (1.37 g, 3.25 mmol) in trockenem Toluol (150 mL) getropft. Nach Rühren für 48 h bei Raumtemperatur wurde das Gemisch unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 80 mL konzentriert. Die erhaltene Suspension wurde zum Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Bei dem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte Verbindung **14** (1.21, 2.83 mmol, 87%, Smp. 180 °C (Zersetzung)) in Form von farblosen Blöcken.

^1H -NMR (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 2.96 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 22.2$ Hz, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 138.9$ Hz, 6H, NCH_2), 1.30 (s, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 126.1$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 70.9 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 28.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 70.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 54.0$ Hz, NCH_2), 31.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 32.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.89 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -284 (s, $\Delta_{1/2} = 15.7$ Hz).

^{13}C -CP-MAS-NMR (100.63 MHz, 300 K): δ_{iso} 73.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$, NCH_2), 36.3, 35.4.

^{119}Sn -CP-MAS-NMR (149 MHz, 300 K): δ_{iso} -260 (s), -271 (s), -282 (s), -290.1 (s).

MS (ESI +): m/z = 234.2 [$\text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}$] $^+$, 430.1 [$\mathbf{14} + \text{H}$] $^+$, 583.3 [$\mathbf{14} - \text{Br} + \text{L}^1\text{H}_3$] $^+$.

Elementaranalyse: Anal. ber. (%) für C₁₂H₂₄BrNO₃Sn: C 33.6, H 5.6, N 3.3.

Gefunden: C 33.7, H 5.8, N 3.1.

Synthese des 1-Iodo-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecans (15).

Die Darstellung erfolgte analog zu **14** mit **1** (3.06 g, 7.25 mmol) und Trimethyliodsilan (1.45 g, 7.25 mmol) als Ausgangssubstanzen. Verbindung **15** (3.19 g, 6.67 mmol, 92%, Smp. 232 °C) wurde durch Umkristallisation aus trockenem Toluol in Form von farblosen Nadeln erhalten.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 2.95 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 22.1$ Hz, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 138.7$ Hz, 6H, NCH₂), 1.29 (s, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 126.1$ Hz, 18H, C(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 71.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 33.1$ Hz, C(CH₃)₂), 70.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 53.7$ Hz, NCH₂), 31.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 30.5$ Hz, C(CH₃)₂).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.87 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -396 (s).

MS (ESI +): $m/z = 216.2$ [C₁₂H₂₆NO₂]⁺, 234.2 [L¹H₃ + H]⁺, 306.2 [L¹H₃ + CH₂CMe₂OH]⁺, 349.9 [**15** - I]⁺, 477.9 [**15** + H]⁺.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₁₂H₂₄INO₃Sn (%): C 30.3, H 5.1, N 2.9.

Gefunden: C 30.3, H 5.1, N 2.7.

Reaktion von 1 mit Et₃N·3HF

Zu einer Lösung von **1** (1.27 g, 3.01 mmol) in trockenem THF (100 mL) wurde innerhalb von zwei Minuten eine Lösung von Et₃N·3HF (0.16 mL, 1.00 mmol) zugetropft. Bei der Zugabe bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und die flüchtigen Komponenten unter reduziertem Druck entfernt. Durch Kristallisation aus einer THF Lösung wurden Einkristalle erhalten. Mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde die Molekülstruktur von [Et₃NH][L¹H₄][SnF₆] (**16**) bestimmt.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.87 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ -155.5 (s, $J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 1533$ Hz/1604Hz, SnF₆²⁻).

Elementaranalyse: Gefunden (%): C 32.4, H 6.8, N 4.6.

Synthese des 1,4-Bis[(3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1.5}])undecan-1-yloxy]dimethylsilyl]benzols (17)

Die Darstellung erfolgte analog zu **3** mit **1** (2.30 g, 5.44 mmol) und 1,4-Bis(hydroxydimethylsilyl)benzol (0.62 g, 2.72 mmol) als Ausgangssubstanzen. Die konzentrierte Toluolsuspension wurde filtriert und mit kaltem Toluol gewaschen. Verbindung **17** (1.96 g, 2.12 mmol, 78 %, Smp. 315–316 °C (Zersetzung)) wurde durch Kristallisation aus einem Dichlormethan/Hexan-Gemisch in Form von farblosen Blöcken erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ 7.63 (s, $J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 146.0 \text{ Hz}/148.8 \text{ Hz}$, 4H, *aryl-H*), 2.88 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 18.3 \text{ Hz}$, 12H, NCH₂), 1.26 (s, $J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 125.8 \text{ Hz}$, 36H, C(CH₃)₂), 0.35 (s, $J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 118.4 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 16.3 \text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 6.3 \text{ Hz}$, 12H, SiCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ 142.5 (s, *ipso-C*), 132.5 (s, *aryl-C*), 70.6 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50.2 \text{ Hz}$, NCH₂), 69.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18.2 \text{ Hz}$, C(CH₃)₂O), 31.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 31.5 \text{ Hz}$ C(CH₃)₂), 1.73 (s, $J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 59.6 \text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 7.2 \text{ Hz}$, SiCH₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (60 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ 2.2 (s, $J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 59.6 \text{ Hz}$, $^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 26.4 \text{ Hz}$).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.89 MHz, CD₂Cl₂, 296 K): δ -313 (s, $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 51 \text{ Hz}$, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 27 \text{ Hz}$).

MS (ESI +): $m/z = 216.2$ [C₁₂H₂₆NO₂]⁺, 234.2 [L¹H₃ + H]⁺, 583.4 [L¹Sn + L¹H₃]⁺, 715.3 [L¹SnOSnL¹ + H]⁺, 773.5, 867.1, 932.2, 999.3, 1062.4 [L¹SnOSnL¹ + L¹Sn]⁺, 1156.8 [**17** + L¹H₃ + H]⁺, 1221.3, 1325.4, 1444.3.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₃₄H₆₄N₂O₈Sn₂ (%): C 44.3, H 7.0, N 3.0.

Gefunden: C 43.4, H 6.7, N 2.9.

Synthese des 5-Phenyl-2,8-dioxa-5-aza-1-stanna-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octans (19).

Methode A:

Eine Lösung von **1** (0.161 g, 0.382 mmol) in trockenem Dichlormethan (10 mL) wurde auf -70 °C gekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von PhN(CH₂CH₂O)₂SiH₂^[190] (**18**) (0.080 g, 0.382 mmol) in trockenem Dichlormethan (10 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 h unter Erwärmen zu Raumtemperatur gerührt. Während der Lagerung bei Raumtemperatur kristallisierte Verbindung **19** in Form von

farblosen Prismen, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln wurde **19** nicht mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR und ESI-MS-Messungen wurden mit dem Reaktionsgemisch, von dem **19** isoliert wurde, durchgeführt.

$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (59.63 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ -84.3 (s, **20**).

MS (ESI +): m/z = 162.1 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2]^+$, 234.2 $[\text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}]^+$, 306.2 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_4]^+$, 348.2, 378.3, 421.3 $[\text{L}^1\text{SiO}-t\text{-Bu} + \text{H}_3\text{NCH}_2\text{CMe}_2\text{OH}]^+$, 437.3 $[\text{L}^1\text{SiOH} + \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2]^+$, 439.3 $[\text{L}^1\text{SiO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{H}]^+$, 485.3, 509.3 $[\text{L}^1\text{SiOH} + \text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_3]^+$.

Methoden B^[52]:

In situ hergestelltes Zinn(II)butoxid wurde in trockenem Toluol mit einem Mol-Äquivalent *N*-Phenyldiethanolamin umgesetzt. Das Toluol/Butanol-Azeotrop wurde abdestilliert und das Zinn(II)aminoalkoholat **19** wurde als schwer löslicher, farbloser Feststoff erhalten (quantitativ, Smp. 212 °C (Zersetzung)).

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{Sn}$ (%): C 40.3, H 4.4, N 4.7.

Gefunden: C 40.4, H 4.9, N 4.7.

Synthese des 1-Diisopropylamido-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo-[3.3.3.0^{1.5}]undecans (**21**)

Eine LDA-Lösung wurde durch Zugabe von *t*-BuLi (0.88 mL, 1.9 M in Pentan, 1.68 mmol) zu einer THF-Lösung von frisch destilliertem DIPA (0.24 mL, 1.68 mmol) bei -78 °C und anschließendem Rühren für 2 h unter Erwärmung auf 0 °C hergestellt. Eine Suspension von **14** (0.60 g, 1.39 mmol) in trockenem THF (15 mL) wurde auf -40 °C gekühlt. Zu dieser Suspension wurde die LDA-Lösung innerhalb von 5 min zugetropft. Es wurde für 16 h unter langsamem Erwärmen auf RT gerührt. Es wurde filtriert und nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten unter reduziertem Druck ein hydrolyseempfindlicher farbloser Feststoff erhalten (0.51 g, 1.13 mmol, 81%).

^1H -NMR (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ 3.34 (sept, 2H, $^3J(\text{H}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, NCHMe_2), 2.82 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 21.6$ Hz, 6H, NCH_2), 1.22 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, 12H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (125.68 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ 70.9 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 45.1$ Hz, NCH_2), 68.8 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 24.3$ Hz, CMe_2), 50.8 (s, $J(^{13}\text{C}-$

$^{117/119}\text{Sn}) = 7.4 \text{ Hz, NCHMe}_2), 31.6 \text{ (s, } J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 26.0 \text{ Hz, C(CH}_3)_2), 26.0 \text{ (s, } ^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 7.5 \text{ Hz, NCH(CH}_3)_2).$

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): $\delta -262 \text{ (s)}$.

Synthese des 1-Diphenylphosphido-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo-[3.3.3.0^{1.5}]undecans (**22**)

Zu einer Lösung von *in situ* hergestellter Verbindung **21** (1.68 mmol) in trockenem THF (35 mL) wurde bei Raumtemperatur Diphenylphosphin (0.29 mL, 1.68 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und die flüchtigen Komponenten unter reduziertem Druck entfernt. Die NMR-Spektren des hydrolyseempfindlichen, farblosen Feststoffes zeigen neben dem Produkt **22** geringe Mengen L^1H_3 und Ph_2PH . Die Signale von Ph_2PH können aufgrund der geringen Intensität und Überlagerungen durch **22** im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht eindeutig identifiziert werden.

^1H -NMR (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): $\delta 7.74\text{--}7.62$ (nicht aufgelöst, 4H, *Ph-H*, **22**), $7.54\text{--}7.26$ (nicht aufgelöst, 10H, *Ph-H*, **22**, Ph_2PH), $2.86 \text{ (s, } J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 23.2 \text{ Hz, 6H, NCH}_2, \text{ **22**), } 2.64 \text{ (s, 1.8H, NCH}_2, \text{ L}^1\text{H}_3), \text{ (s, 4H, C(CH}_3)_2, \text{ L}^1\text{H}_3) 1.21 \text{ (s, 18H, C(CH}_3)_2, \text{ **22**).$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): $\delta 135.2 \text{ (d, } J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17.9 \text{ Hz, Ph-C, **22**), } 134.3 \text{ (d, } J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16.8 \text{ Hz, Ph-C, **22**), } 128.6 \text{ 2 (d, } J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.4 \text{ Hz, Ph-C, **22**), } 128.2 \text{ (s, } J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 15.4 \text{ Hz, Ph-C, **22**), } 71.1 \text{ (s, CMe}_2, \text{ L}^1\text{H}_3), 71.3 \text{ (s, } J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 41.5 \text{ Hz, NCH}_2, \text{ **22**), } 69.7 \text{ (s, } J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 35.6 \text{ Hz, NCH}_2, \text{ L}^1\text{H}_3), 68.4 \text{ (s, CMe}_2, \text{ **22**), } 68.4 \text{ (THF), } 31.5 \text{ (s, } J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18.0 \text{ Hz, C(CH}_3)_2, \text{ **22**), } 25.9 \text{ (THF).$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): $\delta -32.8 \text{ (s, } J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 17.8 \text{ Hz, } J(^{31}\text{P}-^{117}\text{Sn}) = 720.0 \text{ Hz, } J(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 753.3 \text{ Hz), .}$

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.88 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): $\delta -225 \text{ (s, } J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 753 \text{ Hz)}$.

Synthese des 1-Dichloromethyl-3,3,7,7,10,10-hexamethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo-[3.3.3.0^{1,5}]undecans (**23**)

Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde zu einer Lösung von Diisopropylamin (0.12 mL) in trockenem THF eine Lösung von *t*-BuLi (0.57 mL, 1.5 M, Pentan) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h unter Erwärmen auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die frisch hergestellte Lithiumdiisopropylamid-Lösung wurde anschließend zu einer Lösung von $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnCl}$ (**13**) (0.33 g, 0.86 mmol) in trockenem Dichlormethan/THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 14 h unter Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, es wurde in trockenem Hexan aufgenommen und filtriert. Verbindung **23** kristallisierte in Form von farblosen Nadeln (0.10 g, 0.23 mmol, 27%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ 5.60 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 24.6\text{ Hz}$, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 170.2\text{ Hz}$, 1H, SnC-*H*), 2.92 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 24.7\text{ Hz}$, 6H, NCH₂), 1.27 (s, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 125.8\text{ Hz}$, 18H, C(CH₃)₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ 70.9 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 43.2\text{ Hz}$, NCH₂), 69.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 23.9\text{ Hz}$, C(CH₃)₂O), 62.8 (s, SnC), 31.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 23.4\text{ Hz}$ C(CH₃)₂).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.89 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ -267 (s, $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 23\text{ Hz}/43\text{ Hz}$).

MS (ESI +): $m/z = 234.3$ [$\text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}$]⁺, 434.1 [**23** + H]⁺, 475.1 [**23** + MeCN + H]⁺.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{Sn}$ (%): C 36.1, H 5.8, N 3.2.

Gefunden: C 36.4, H 6.0, N 3.0.

Synthese von $[(\text{L}^1\text{SnOLi})_2(\text{LiBr})_2(\text{thf})_4]$ (**24**)

Bei der Synthese von **21** wurde Verbindung **24** (Smp. $298\text{--}301\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung)) reproduzierbar als Nebenprodukt durch Kristallisation aus THF isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ 3.71 (m, 12H, THF), 3.31–2.34 (nicht aufgelöst, 12H, NCH₂), 1.82 (m, 12H, THF), 1.70–0.92 (nicht aufgelöst, 36H, C(CH₃)₂).

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.87 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ 1.10–0.11 (nicht aufgelöst).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.89 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ $-467.7\text{--}(-468.8)$ (nicht aufgelöst).

MS (ESI +): $m/z = 102.2$ (64%) [$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OLi} + \text{Li}$]⁺, 216.1 (8%) [$\text{L}^1\text{H}_3 - \text{OH}$]⁺, 234.2 (55%) [$\text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}$]⁺, 240.3 (45%) [$\text{L}^1\text{H}_3 + \text{Li}$]⁺, 367.1 (5%) [L^1SnOH]⁺, 469.2 (82%) [$\text{L}^1\text{SnOLi} + \text{THF} + \text{LiOH}$]⁺, 583.4 (10%)

$[\text{L}^1\text{Sn} + \text{L}^1\text{H}_3]^+$, 607.3 (95%) $[\text{L}^1\text{SnOLi} + \text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}]^+$, 715.3 (20%)
 $[\text{L}^1\text{SnOSnL}^1 + \text{H}]^+$, 739.3 (10%) $[\text{L}^1\text{SnOSnL}^1 + \text{LiOH} + \text{H}]^+$, 816.4
 (100%) $[\text{L}^1\text{SnOSnL}^1 + \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OLi} + \text{Li}]^+$, 954.5 (15%)
 $[\text{L}^1\text{Sn}(\text{L}^1\text{H})\text{SnL}^1 + \text{LiOH} + \text{H}]^+$, 1062.4 (35%) 1062.4 $[\text{L}^1\text{SnOSnL}^1 + \text{L}^1\text{Sn}]^+$,
 1086.4 (25%) 1062.4 $[\text{L}^1\text{SnOSnL}^1 + \text{L}^1\text{Sn} + \text{LiOH}]^+$, 1433.7
 (15%) $[\mathbf{24} - \text{Li} + \text{L}^1\text{H}_3 + 2\text{H}]^+$, 1453.5 (10%).

Elementaranalyse:

Anal. ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Br}_2\text{Li}_4\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Sn}_2$ ($\mathbf{24} - 1$ THF) (%): C 38.1, H 6.4, N 2.5.

Gefunden: C 38.2, H 6.4, N 2.1.

1-tert-Butanolato-3,3,7,7-tetramethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0¹⁻⁵]undecan (26**).**

Die Darstellung erfolgte analog zu **1** mit Zinn(IV)*tert*-butoxid (2.65 g, 6.45 mmol) und Bis(2-methyl-2-hydroxypropyl)(2-hydroxyethyl)amin (L^2H_3) (1.33 g, 6.48 mmol) als Ausgangssubstanzen. Verbindung **26** (2.54 g, 3.23 mmol, quantitative, Smp. 194–196 °C) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Einkristalle der Verbindung **26** wurden aus einer Toluollösung bei 4 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ 3.85 (t, $^3J(\text{H}^1-\text{H}^1) = 5.4$ Hz, $J(\text{H}^1-^{119}\text{Sn}) = 85.2$ Hz, $J(\text{H}^1-^{117}\text{Sn}) = 82.0$ Hz, 2H, CH_2O), 3.00 (t, $^3J(\text{H}^1-\text{H}^1) = 5.5$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 2.83 (d, $^2J(\text{H}^1-\text{H}^1) = 13.2$ Hz, 2H, $\text{NCH}-\text{H}_\text{A}\text{CMe}_2$), 2.71 (d, $^2J(\text{H}^1-\text{H}^1) = 13.2$ Hz, 2H, $\text{NCH}-\text{H}_\text{B}\text{CMe}_2$), 1.29 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ 72.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 68.8 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 20.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 68.0 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 47.6$ Hz, NCH_2CMe_2), 61.6 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 52.2$ Hz, NCH_2CH_2), 58.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18.8$ Hz, CH_2O), 33.1 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 26.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 29.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 30.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.87 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ -320 (s).

MS (ESI +): $m/z = 170.2$ $[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NO}]^+$, 188.2 $[\text{L}^2\text{H}_3 - \text{OH}]^+$, 206.2 $[\text{L}^2\text{H}_3 + \text{H}]^+$, 978.2 $[(\text{L}^2\text{Sn})_2\text{O} + \text{L}^2\text{Sn}]^+$, 1466.8.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_1\text{O}_4\text{Sn}_1$ (%): C 42.7, H 7.4, N 3.6.

Gefunden: C 41.2, H 7.4, N 3.6.

Verbindung **26** hydrolysiert schnell unter den verwendeten Messbedingungen.

**1-tert-Butanolato-3,7,10-trimethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo-
[3.3.3.0^{1.5}]undecan (27)**

Zu einer Lösung von Zinn(IV)*tert*-butoxid (8.85 g, 21.52 mmol) in trockenem Toluol (200 mL) wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Min. eine Lösung von N(CH₂CHMeOH)₃ (4.12 g, 21.52 mmol) in trockenem Toluol (80 mL) zugegeben. Das azeotrope Gemisch Toluol/*t*-BuOH wurde destilliert, bis das Reaktionsgemisch auf etwa ein Drittel des Startvolumens reduziert wurde. Bei dem langsamen Abkühlen des Gemisches auf Raumtemperatur kristallisierte **27** (6.04 g, 7.95 mmol, 74%, Smp. 204–205 °C) in Form von farblosen Plättchen.

¹H-NMR (499.78 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ 4.21–4.00 (m, 1H, C(11)HMe), 3.95–3.78 (m, 2H, C(21)HMe, C(31)HMe), 3.11 (dd, ²*J*(¹H–¹H) = 12.3 Hz, ³*J*(¹H–¹H) = 3.1 Hz, *J*(¹H–^{117/119}Sn) = 51.0 Hz, 1H, NC(22)H–H_A), 2.98 (dd, ²*J*(¹H–¹H) = 13.1 Hz, ³*J*(¹H–¹H) = 5.1 Hz, *J*(¹H–^{117/119}Sn) = 37.7 Hz, 1H, NC(12)H–H_A), 2.92 (dd, ²*J*(¹H–¹H) = 12.6 Hz, ³*J*(¹H–¹H) = 3.2 Hz, *J*(¹H–^{117/119}Sn) = 33.3 Hz, 1H, NC(32)H–H_A), 2.69 (dd, ²*J*(¹H–¹H) = 13.1 Hz, ³*J*(¹H–¹H) = 6.7 Hz, *J*(¹H–^{117/119}Sn) = 51.0 Hz, 1H, NC(12)H–H_B), 2.36–2.23 (m, 2H, NC(22)H–H_B, NC(32)H–H_B), 1.30 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.23 (d, ³*J*(¹H–¹H) = 6.7 Hz, CH(CH₃)), 1.20 (d, ³*J*(¹H–¹H) = 6.0 Hz, CH(CH₃)), (d, ³*J*(¹H–¹H) = 5.9 Hz, CH(CH₃)).

¹³C{¹H}-NMR (125.68 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ 72.1 (s, C(CH₃)₃), 67.4 (s, *J*(¹³C–^{117/119}Sn) = 50.7 Hz, NC(22)H₂), 66.5 (s, *J*(¹³C–^{117/119}Sn) = 19.5 Hz, C(11)HMe), 64.9 (s, *J*(¹³C–^{117/119}Sn) = 45.9 Hz, NC(12)H₂), 64.5 (s, *J*(¹³C–^{117/119}Sn) = 17.6 Hz, 36.6 Hz, C(21)HMe, NC(32)H₂), 64.0 (s, *J*(¹³C–^{117/119}Sn) = 20.9 Hz, C(31)HMe), 33.2 (s, ³*J*(¹³C–^{117/119}Sn) = 27.0 Hz, C(CH₃)₃), 24.4 (s, ³*J*(¹³C–^{117/119}Sn) = 36.4 Hz, CH(CH₃)), 22.3 (s, ³*J*(¹³C–^{117/119}Sn) = 58.2 Hz, CH(CH₃)), 24.4 (s, ³*J*(¹³C–^{117/119}Sn) = 61.4 Hz, CH(CH₃)).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.87 MHz, CD₂Cl₂, 294 K): δ –330 (s).

¹¹⁹Sn-CP-MAS-NMR (149 MHz, 300 K): δ_{iso} –514 (s).

MS (ESI +): *m/z* = 95.2 [HOCH₂CHMeOH + H₂O + H]⁺, 152.0 [HN(CH₂CHMeOH)₂ + H₂O + H]⁺, 192.1 [L³H₃ + H]⁺, 499.1 [**27** – O^tBu + L³H₃]⁺, 936.2 [L³SnOSnL³ + L³Sn]⁺, 1261.3 [(L³SnOSnL³)₂ + H]⁺, 1353.2.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₂₆H₂₇N₂O₄Sn₂ (%): C 41.1, H 7.2, N 3.7.

Gefunden: C 41.3, H 7.0, N 3.6.

Bis(1-*tert*-butanolato-8,8,11,11-tetramethyl-2,9,10-trioxa-6-aza-1-stanna-tricyclo-[4.3.3.0^{1,6}]dodecan) (28).

Die Darstellung erfolgte analog zu **27** mit Zinn(IV)*tert*-butoxid (4.10 g, 9.97 mmol) und Bis(2-methyl-2-hydroxypropyl)(3-hydroxypropyl)amin (**L⁴H₃**) (2.19 g, 9.99 mmol) als Ausgangssubstanzen. Nach Kristallisation aus trockenem Toluol bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde Verbindung **28** als Toluolsolvat **28**·C₇H₈ (3.09 g, 3.40 mmol, 68%, Smp. 260–262 °C (Zersetzung)) erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ 7.32–7.07 (nicht aufgelöst, 2.5H, Toluol), 4.28 (t, $^3J(\text{H}-\text{H}) = 5.1\text{ Hz}$, $J(\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 72.3\text{ Hz}$, 2H, CH₂O), 3.15 (t, $^3J(\text{H}-\text{H}) = 5.1\text{ Hz}$, 2H, NCH₂CH₂), 2.83 (d, $^2J(\text{H}-\text{H}) = 13.1\text{ Hz}$, 2H, NCH–H_ACMe₂), 2.67 (d, $^2J(\text{H}-\text{H}) = 13.1\text{ Hz}$, 2H, NCH–H_BCMe₂), 2.34 (s, 1.5H, Toluol), 1.87–1.74 (nicht aufgelöst, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.34 (s, $^1J(\text{H}-^{13}\text{C}) = 125.3\text{ Hz}$, 6H, C(CH₃)₂), 1.28 (s, $^1J(\text{H}-^{13}\text{C}) = 125.8\text{ Hz}$, 6H, C(CH₃)₂), 1.26 (s, $^1J(\text{H}-^{13}\text{C}) = 124.6\text{ Hz}$, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.48 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ 138.1 (s, Toluol), 129.2 (s, Toluol), 128.4 (s, Toluol), 125.5 (s, Toluol), 71.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 37.6\text{ Hz}$, C(CH₃)₃), 68.5 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 36.4\text{ Hz}$, C(CH₃)₂), 68.5 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 24.8\text{ Hz}$, CH₂O), 68.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 45.7\text{ Hz}$, NCH₂CMe₂), 63.0 (s, NCH₂CH₂), 33.1 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 26.4\text{ Hz}$, C(CH₃)₃), 31.8 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 32.6\text{ Hz}$, C(CH₃)₂), 31.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 33.5\text{ Hz}$, C(CH₃)₂), 30.5 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 48.7\text{ Hz}$, CH₂CH₂CH₂), 21.4 (s, Toluol).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.87 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ –400 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 9.8\text{ Hz}$).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.87 MHz, CD₂Cl₂, 203 K): δ –395 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3.1\text{ Hz}$).

¹¹⁹Sn-CP-MAS-NMR (149 MHz): δ_{iso} –541 (s, Integral 1), –542 (s, Integral 2), –543 (s, Integral 1).

MS (ESI +): $m/z = 202.1$ [**L⁴H₃** – OH]⁺, 220.1 [**L⁴H₃** + H]⁺, 818.4 [**28** + H]⁺, 1020.3 [**L⁴SnOSnL⁴** + **L⁴Sn**]⁺, 1074.2 .

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₃₀H₆₂N₂O₈Sn₂ (%): C 44.1, H 7.7, N 3.4.

Gefunden: C 44.5, H 7.3, N 3.3.

**[{(t-BuO)₂Sn(OCH₂CH₂)₂NCH₂CH₂OSn(OCH₂CH₂)₃N}₂{N(CH₂CH₂O)₃SnOt-Bu}₂]
(29)**

Zu einer Lösung von Zinn(IV)*tert*-butoxid (4.88 g, 12 mmol) in trockenem Toluol (250 mL) wurde eine Toluollösung (100 mL) von Triethanolamin (1.58 mL, 12 mmol) innerhalb von 30 min zugetropft. Durch Destillieren des Toluol/*tert*-BuOH-Azeotrops wurde das Volumen auf ein Drittel des Startvolumens eingeengt. Die erhaltene Suspension wurde erneut erhitzt und heiß filtriert. Bei dem Abkühlen des Reaktionsgemisches bildete sich ein kristalliner Feststoff. Nach dem Dekantieren der überstehenden Lösung wurde das verbleibende Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und Verbindung **29** wurde als Toluolsolvat **29**·C₇H₈ (1.45 g, 4 mmol, 36%, Smp. 194–195 °C) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.87 MHz, CD₂Cl₂, 294 K): δ -481 (s, *J*(Sn–Sn) = 153 Hz, 183 Hz, Integral 1.00), -490 (s, Integral 0.28), -496 (s, Δ*v*_{1/2} = 50.6 Hz, Integral 1.47), -509 (s, *J*(Sn–Sn) = 154 Hz, Integral 1.24), -510 (s, Δ*v*_{1/2} = 73.1 Hz, Integral 1.94), -516 (s, Δ*v*_{1/2} = 50.6 Hz, Integral 0.09), -533 (s, *J*(Sn–Sn) = 247 Hz, 259 Hz, Integral 0.60), -534 (s, *J*(Sn–Sn) = 181 Hz, 186 Hz, 484 Hz, 506 Hz, Integral 1.23), -536 (s, Δ*v*_{1/2} = 159.1 Hz, Integral 1.35), -579 (s, *J*(Sn–Sn) = 199 Hz, 186 Hz, Integral 0.54), -660 (s, Integral 0.32), -667 (s, Integral 0.11), -669 (s, Integral 0.09), -670 (s, Integral 0.13), -678 (s, Δ*v*_{1/2} = 39.7 Hz Integral 1.29), -682 (s, *J*(Sn–Sn) = 152 Hz, Integral 1.12), -685 (s, Integral 0.16), -688 (s, Δ*v*_{1/2} = 242.8 Hz, Integral 1.93), -700 (s, Integral 0.06), -704 (s, Integral 0.36), -714 (s, Integral 0.07).

¹¹⁹Sn-CP-MAS-NMR (149 MHz): δ_{iso} -510 (s, **29**), -528 (s, **29**), -571 (s, **29**), -697 (s, geringe Intensität), -702 (s, geringe Intensität).

MS (ESI +): *m/z* = 83.2, 101.2, 143.2, 150.2 [TEAH₃ + H]⁺, 172.2 [TEAH₃ + Na]⁺, 208.1, 213.2, 249.1, 253.2, 276.0, 405.3, 609.2, 631.3, 659.2, 699.2, 727.2, 767.3.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₆₀H₁₂₆N₆O₂₄Sn₆ (%): C 35.5, H 6.3, N 4.1.

Gefunden: C 35.9, H 5.9, N 4.1.

Bis[1-(2,6-dimethylphenolato)-3,3,7,7-tetramethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecan)] (30).

Zu einer Lösung von **26** (2.168 g, 5.50 mmol) in trockenem Toluol (100 mL) wurde eine Toluollösung (50 mL) von 2,6-Dimethylphenol (0.672 g, 5.50 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde durch azeotrope Destillation auf die Hälfte des Startvolumens reduziert. Bei dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ein farbloser, amorpher Niederschlag erhalten. Nach Filtration wurde der Feststoff in trockenem Toluol aufgenommen und durch Abkühlen der heißen Lösung kristallisiert. Nach anschließendem Waschen mit kaltem Toluol wurden Kristalle von **30** (1.799 g, 2.03 mmol, 74%, Smp. 194–196 °C) in Form von farblosen Blöcken erhalten.

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 294 K): δ 6.92 (d, ³J(¹H–¹H) = 7.3 Hz, 2H, *m*-H), 6.68 (t, ³J(¹H–¹H) = 7.4 Hz, 1H, *p*-H), 3.89 (t, ²J(¹H–¹H) = 5.3 Hz, J(¹H–^{117/119}Sn) = 88.3 Hz, 2H, CH₂O), 3.06 (t, ²J(¹H–¹H) = 5.5 Hz, J(¹H–^{117/119}Sn) = 17.9 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 2.90 (d, ²J(¹H–¹H) = 13.3 Hz, 2H, NCH–H_ACMe₂), 2.77 (d, ²J(¹H–¹H) = 13.3 Hz, 2H, NCH–H_BCMe₂), 2.26 (s, J(¹H–^{117/119}Sn) = 7.9 Hz, 6H, *o*-CH₃), 1.32 (s, 12H, C(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (75.48 MHz, CD₂Cl₂, 294 K): δ 157.0 (s, C_i), 129.4 (s, C_p), 128.2 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 11.7 Hz, C_m), 120.0 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 11.7 Hz, C_o), 69.5 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 20.4 Hz, C(CH₃)₂), 67.0 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 47.9 Hz, NCH₂CMe₂), 61.6 (s, NCH₂CH₂), 58.7 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 17.7 Hz, CH₂O), 31.6 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 30.8 Hz, C(CH₃)₂), 31.1 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 31.1 Hz, C(CH₃)₂), 17.2 (s, *o*-(CH₃)).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.87 MHz, CD₂Cl₂, 294 K): δ –335 (s).

MS (ESI +): *m/z* = 188.2 [L²H₃ – OH]⁺, 206.2 [L²H₃ + H]⁺, 1416.5.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₃₆H₅₈N₂O₈Sn₂ (%): C 48.9, H 6.6, N 3.2.

Gefunden: C 49.1, H 6.8, N 3.1.

Bis[1-(2,6-dimethylphenolato)-8,8,11,11-tetramethyl-2,9,10-trioxa-6-aza-1-stannatricyclo-[4.3.3.0^{1,6}]dodecan)] (31)

Die Darstellung erfolgte analog zu **30**. Die Reaktion von **28** (1.00 g, 2.45 mmol) mit 2,6-Dimethylphenol (0.30 g, 2.45 mmol) gab Verbindung **31** (0.90 g, 0.99 mmol, 81 %, 217–220 °C) als farblosen, mikrokristallinen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K): δ 6.88 (d, $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.4$ Hz, 2H, *m*-H), 6.68 (t, $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.4$ Hz, 1H, *p*-H), 4.31 (t, $^2J(\text{H}-\text{H}) = 5.0$ Hz, $J(\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 75.6$ Hz, 2H, CH_2O), 3.23 (t, $^2J(\text{H}-\text{H}) = 4.7$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 2.91 (d, $^2J(\text{H}-\text{H}) = 13.1$ Hz, 2H, $\text{NCH}-H_{\text{A}}\text{CMe}_2$), 2.76 (d, $^2J(\text{H}-\text{H}) = 13.2$ Hz, 2H, $\text{NCH}-H_{\text{B}}\text{CMe}_2$), 2.25 (s, 4H, *o*-(CH_3)), 2.23 (s, 2H, *o*-(CH_3)), 1.91–1.82 (nicht aufgelöst, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.38 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K): δ 157.8 (s, C_i), 152.6 (s, C_i), 129.6 (s, C_p), 128.8 (s, C_m), 128.0 (s, C_m), 123.4 (s, C_p), 120.3 (s, C_o), 119.2 (s, C_o), 69.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 68.8 (s, CH_2O), 68.6 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 46.8$ Hz, NCH_2CMe_2), 63.0 (s, NCH_2CH_2), 31.7 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 34.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 30.5 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 34.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 30.5 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 17.4 (s, *o*- CH_3), 15.9 (s, *o*- CH_3).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ -418 (s, Integral 1), -431 (s, Integral 0.08).

MS (ESI +): $m/z = 184.1$ [$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2 + \text{Na}$] $^+$, 202.1 [$\text{L}^4\text{H}_3 - \text{OH}$] $^+$, 220.1 [$\text{L}^4\text{H}_3 + \text{H}$] $^+$, 555.3 [$\text{L}^4\text{Sn} + \text{L}^4\text{H}_3$] $^+$, 685.2 [$(\text{L}^4\text{Sn})_2\text{O} + \text{H}$] $^+$, 1020.3 [$(\text{L}^4\text{Sn})_2\text{O} + \text{L}^4\text{Sn}$] $^+$, 1074.8.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_8\text{Sn}_2$ (%): C 50.0, H 6.9, N 3.1.

Gefunden: C 49.6, H 6.5, N 3.1.

Synthese von $[\text{HOCHMeCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHMeO})_2\text{SnCl}_2]_2$ (**32**)

Zu einer Suspension von **27** (1.79 g, 4.71 mmol) in trockenem Toluol (100 mL) wurde innerhalb von zwei min Acetylchlorid (0.34 mL, 4.71 mmol) zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe von AcCl wurde eine klare Lösung erhalten. Es wurde für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und das Volumen des Reaktionsgemisches anschließend durch Destillation auf 40 mL reduziert. Die verbleibenden flüchtigen Komponenten wurden unter reduziertem Druck entfernt und eine hochviskose, farblose Flüssigkeit erhalten, die fest wurde. Es wurde in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung in einem offenen Gefäß gelagert. Verbindung **32** (0.21 g, 12%, Smp. 271 (Zersetzung)) kristallisierte in farblosen Blöcken, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Kristalle wurden keine Lösungs-NMR-Spektren aufgenommen.

MS (ESI +): $m/z = 174.1 [\text{L}^3\text{H}_3 - \text{OH}]^+$, $192.1 [\text{L}^3\text{H}_3 + \text{H}]^+$, $499.2 [(\text{HL}^3)_2\text{Sn} + \text{H}]^+$ oder $[\text{L}^3\text{Sn} + \text{L}^3\text{H}_3]^+$, $535.1 [\text{HL}^3\text{SnCl} + \text{L}^3\text{H}_3]^+$, $762.3 [\mathbf{32} + 2\text{L}^3\text{H}_3 + \text{H}]^+$, $936.1 [\text{L}^3\text{Sn} + \text{L}^3\text{OL}^3]^+$.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{Sn}_2$ (%): C 28.5, H 5.1, N 3.7.

Gefunden: C 28.3, H 5.0, N 3.4.

Synthese des Distannoxans $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{SnOSn}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$ (**34**)

Methode A:

Zu einer Lösung von **1** in CD_2Cl_2 wurde ein Tropfen VE-Wasser gegeben und die Hydrolyse mittels ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie verfolgt.

Methode B:

Reaktion von **1** (1.26 g, 2.98 mmol) mit MesNacnacH, $(\text{MesNCMe})_2\text{CH}_2$, (1.00 g, 2.98 mmol) und anschließende Hydrolyse. Das Produkt **34** (mg, mmol, %, Smp.: 252–254 °C unter Zersetzung) wurde als farbloser, mikrokristalliner Feststoff erhalten. Das ESI-MS-Spektrum wurde vom Reaktionsgemisch aufgenommen.

^1H -NMR (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ 2.85 (s, $J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 21.6$ Hz, 12H, NCH₂), 1.26 (s, $J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 125.8$ Hz, 36H, C(CH₃)₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ 70.9 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 48.3$ Hz, NCH₂), 69.0 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 19.8$ Hz, C(CH₃)₂), 31.5 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 30.8$ Hz, C(CH₃)₂).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ -306 (s, $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 423$ Hz, $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 49$ Hz, 28 Hz).

MS (ESI +): $m/z = 234.3 [\text{L}^1\text{H}_3 + \text{H}]^+$, $335.2 [\text{MesNacnacH} + \text{H}]^+$, $583.3 [\text{L}^1\text{Sn} + \text{L}^1\text{H}_3]^+$, $684.3 [\text{MesNacnacSnL}^1 + \text{H}]^+$, $715.2 [\mathbf{34} + \text{H}]^+$, $1049.5 [\mathbf{34} + \text{MesNacnacH} + \text{H}]^+$, $1062.3 [\mathbf{34} + \text{L}^1\text{Sn}]^+$.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_7\text{Sn}_2$ (%): C 40.4, H 6.8, N 3.9.

Gefunden: C 40.0, H 6.7, N 3.9.

$(\mu_3\text{-Oxido})(\mu_3\text{-tert-butanolato})\text{-tris}(3,3,7,7\text{-tetramethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stannatri-cyclo}[3.3.3.0^{1-5}]\text{undecan}) [(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Ot-Bu})(\text{SnL}^2)_3]$ (**38**)

Zu einer Lösung von **26** (1.12 g, 2.85 mmol) in Dichlormethan wurde vorsichtig dest. Wasser (leichter Überschuss) zugegeben, sodass sich ein Zweiphasensystem ausbildete. Innerhalb von Stunden begann die Kristallisation des Produktes an der Phasengrenze. Verbindung **38** (0.41 g, 0.39 mmol, 41 %, Smp. 252–253 °C (Zersetzung)) kristallisierte

in Form von farblosen Blöcken, welche sich auf dem Gefäßboden ansammelten. Das kristalline Produkt wurde isoliert, unter reduziertem Druck getrocknet und die Homogenität wurde durch Elementaranalyse und Röntgen-Pulverdiffraktometrie (Abbildung A5, Anhang) bestätigt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ 4.09–3.92 (m, 1H, OCH_2), 3.92–3.66 (nicht aufgelöst, 4H, OCH_2), 3.66–3.52 (m, 1H, OCH_2), 3.15–2.30 (nicht aufgelöst, 18H, NCH_2), 1.50–1.00 (nicht aufgelöst, 45H, CH_3).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.86 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ –621 (s, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 217$ Hz).

MS (ESI +): $m/z = 170.1$ [$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NO}$] $^+$, 188.2 [$\text{L}^2\text{H}_3 - \text{OH}$] $^+$, 206.2 [$\text{L}^2\text{H}_3 + \text{H}$] $^+$, 527.2 [$\text{L}^2\text{H}_3 + \text{L}^2\text{Sn}$] $^+$, 846.3 [$\text{L}^2\text{SnL}^2\text{HSnL}^2 + \text{H}$] $^+$, 978.2 [$(\text{L}^2\text{Sn})_2\text{O} + \text{L}^2\text{Sn}$] $^+$, 1455.3, 1467.5, 1806.7, 1825.6.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{Sn}_3$ (%): C 38.8, H 6.6, N 4.0.

Gefunden: C 38.7, H 6.6, N 3.9.

$(\mu_3\text{-Oxido})$ -(2,6-dimethylphenolato)-tris(3,3,7,7-tetramethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecan) [$(\mu_3\text{-O})$ (2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-O}$)(SnL^2) $_3$] (39**)**

Eine Toluollösung von **30** (1.16 g, 1.31 mmol) wurde bei -20 °C gelagert. Innerhalb von Wochen und nach Diffusion von Wasser durch den Schliff des Schlenkkolbens kristallisierte der Zinnoxocluster **39** (0.54 g, 0.47 mmol, 54 %, Smp. 243–245 °C (Zersetzung)) als Toluolsolvat **39**·0.5 C_7H_8 in Form von farblosen Plättchen.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3 , 294 K): δ 7.30–7.21 (nicht aufgelöst, 2.5H, Toluol), 6.78 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 2H, *m*-H), 6.49 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 1H, *p*-H), 4.69–4.48 (nicht aufgelöst, 1H, CH_2), 4.12–3.74 (nicht aufgelöst, 1H, CH_2), 4.12–3.74 (nicht aufgelöst, 1H, CH_2), 3.67–3.51 (nicht aufgelöst, 1H, CH_2), 3.50–3.35 (nicht aufgelöst, 1H, CH_2), 3.34–3.20 (nicht aufgelöst, 1H, CH_2), 3.18–2.51 (nicht aufgelöst, 16H, CH_2), 2.37 (s, 6H, *o*- CH_3), 2.24 (s, 1.5H, Toluol), 1.44 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.97 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.92 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.89 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.85 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ –533 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 309$ Hz; 225 Hz), –634 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 222$ Hz; 90 Hz), –703 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn}) = 306$ Hz; 89 Hz).

MS (ESI +): $m/z = 188.2$ [$L^2H_3 - OH$] $^+$, 206.2 [$L^2H_3 + H$] $^+$, 339.1 [$L^2H_3 + HN(CH_2CMe_2OH)(CH_2CH_2OH) + H$] $^+$, 527.2 [$L^2H_3 + L^2Sn$] $^+$, 846.5 [$L^2SnL^2HSnL^2 + H$] $^+$, 978.3 [$(L^2Sn)_2O + L^2Sn$] $^+$.

Elementaranalyse: Anal. Ber. Für $C_{38}H_{69}N_3O_{11}Sn_3 \cdot 0.5C_7H_8$ (%): C 43.5, H 6.4, N 3.7.

Gefunden: C 43.7, H 6.3, N 3.8.

Bis(μ_3 -oxido)-bis(μ_3 -hydroxido)-tetrakis(3,3,7,7-tetramethyl-2,8,9-trioxa-5-aza-1-stanna-tricyclo[3.3.3.0^{1.5}]undecan)-stannandiol (41).

Methode A:

Zu einer Dichlormethanolösung von **26** in einem NMR-Rohr wurde ein Tropfen VE-Wasser gegeben. Die Hydrolyse von **26** wurde mittels $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Messungen verfolgt. Die NMR-Messungen zeigten, dass die Umsetzung zu Verbindung **41** innerhalb von 32 Tagen vollständig abgelaufen war.

Methode B:

In einem NMR-Rohr wurde **38** in nicht getrocknetem CD_2Cl_2 gelöst. Die $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Daten zeigten, dass die Umsetzung zu Verbindung **41** innerhalb von zehn Tagen vollständig abgelaufen war. Wenige Kristalle von **41** kristallisierten als Hexaquasolvat $41 \cdot 6H_2O$ in Form von farblosen Blöcken, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die NMR-Daten der Reaktionslösung vor Isolierung der Kristalle von $41 \cdot 6H_2O$ sind im Folgenden aufgeführt.

1H -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K): δ 4.25–4.16 (nicht aufgelöst, 4H, CH_2O , **41**), 3.90 (dt, $^2J(^1H-^1H) = 10.5$ Hz, $^3J(^1H-^1H) = 4.8$ Hz, 2H, CH_2O , **41**), 3.62 (dt, $^2J(^1H-^1H) = 11.8$ Hz, $^3J(^1H-^1H) = 2.6$ Hz, 2H, CH_2O , **41**), 3.60 (t, $^3J(^1H-^1H) = 11.0$ Hz, CH_2O , L^2H_3), 3.53 (dt, $^2J(^1H-^1H) = 11.4$ Hz, $^3J(^1H-^1H) = 4.8$ Hz, 2H, NCH_2CH_2 , **41**), 3.18 (dt, $^2J(^1H-^1H) = 11.7$ Hz, $^3J(^1H-^1H) = 6.7$ Hz, 2H, NCH_2CH_2 , **41**), 3.07 (d, $^2J(^1H-^1H) = 13.2$ Hz, 2H, $NCH-H_A Cme_2$, **41**), 2.93–2.82 (nicht aufgelöst, 4H, NCH_2CH_2 , **41**), 2.79 (t, $^3J(^1H-^1H) = 11.0$ Hz, NCH_2CH_2 , L^2H_3), 2.81–2.72 (nicht aufgelöst, 4H, $NCH_H B Cme_2$, **41**), 2.60 (s, NCH_2Cme_2 , L^2H_3), 2.63–2.49 (nicht aufgelöst, 10H, $NCH_H B Cme_2$, **41**), 1.54 (s, 6H, $C(CH_3)_2$, **41**), 1.35 (s, 6H, $C(CH_3)_2$, **41**), 1.25 (s, 6H, $C(CH_3)_2$, **41**), 1.23–1.22 (nicht aufgelöst, 21H, $t-BuOH$, $C(CH_3)_2$, **41**), 1.22 (s, 6H, $C(CH_3)_2$, **41**), 1.17 (s, $C(CH_3)_2$, L^2H_3), 1.17 (s, 6H, $C(CH_3)_2$, **41**), 1.15 (s, 6H,

$C(CH_3)_2$, **41**), 1.12 (s, 6H, $C(CH_3)_2$, **41**), 0.30 (s, $J(^1H-^{119/117}Sn) = 59.0$ Hz, SnOH, **41**).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.77 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K): δ 71.3 (s, $C(CH_3)_3$, L^2H_3), 69.7 (s, NCH_2CMe_2 , **41**), 69.3 (s, NCH_2CMe_2 , L^2H_3), 69.1 (s, *t*BuOH), 68.2 (s, CH_2O , **41**), 67.6 (s, CH_2O , **41**), 67.1 (s, CH_2O , **41**), 66.5 (s, NCH_2CMe_2 , **41**), 63.3 (s, NCH_2Cme_2 , **41**), 61.9 (s, NCH_2CH_2 , L^2H_3), 61.0 (s, CH_2O , L^2H_3), 60.4 (s, NCH_2CH_2 , **41**), 58.2 (s, CH_2O , **41**), 57.6 (s, NCH_2CH_2 , **41**), 56.1 (s, CH_2O , **41**), 33.6 (s, $C(CH_3)_2$, **41**), 33.2 (s, $C(CH_3)_2$, **41**), 32.8 (s, $C(CH_3)_2$, **41**), 32.2 (s, $C(CH_3)_2$, **41**), 31.4 (s, *t*BuOH), 31.1 (s, $C(CH_3)_2$, **41**), 30.4 (s, $C(CH_3)_2$, **41**), 28.5 ($C(CH_3)_2$, L^2H_3 , **41**).

$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (111.87 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ -535 (s, integral 2, $J(^{119}Sn-^{119}Sn) = 384$ Hz, $J(^{119}Sn-^{117}Sn) = 369$ Hz, $J(^{119}Sn-^{119}Sn) = 318$ Hz, $J(^{119}Sn-^{117}Sn) = 308$ Hz, $J(^{119}Sn-^{117/119}Sn) = 131$ Hz, Sn(2)), -589 (s, integral 1, $J(^{119}Sn-^{119}Sn) = 317$ Hz, $J(^{119}Sn-^{117}Sn) = 306$ Hz, $J(^{119}Sn-^{117/119}Sn) = 65$ Hz, Sn(3)), -665 (s, integral 2, $J(^{119}Sn-^{119}Sn) = 384$ Hz, $J(^{119}Sn-^{117}Sn) = 368$ Hz, $J(^{119}Sn-^{117/119}Sn) = 133$ Hz, Sn(1)).

MS (ESI +): $m/z = 188.2 [L^2H_3 - OH]^+$, 206.2 [$L^2H_3 + H$] $^+$, 228.1 [$L^2H_3 + Na$] $^+$, 278.2, 527.2 [$L^2H_3 + L^2Sn$] $^+$, 848.3, 978.2 [(L^2Sn) $_2O + L^2Sn$] $^+$, 1316.7, 1386.4, 1465.4, 1485.5 [**41** - OH] $^+$, 1591.8 [**41** + 5H $_2O + H$] $^+$, 1634.5, 1805.2.

Aufgrund der geringen Menge isolierter Kristalle von **41**·6H $_2O$ wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

Direktsynthese von Zinnalkoxiden

Die Durchführung erfolgte analog zur bereits beschriebenen Variante.^[177, 193] Zudem wurden Versuche in DMSO als Lösungsmittel und unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, wodurch die lange Reaktionszeit von einer Woche auf wenige Stunden reduziert wird.

Zinn(II)*n*-butoxid (43) (Smp. 59–61 °C):

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 3.37–3.32 (nicht aufgelöst, 4H; OCH $_2$), 1.36–1.22 (nicht aufgelöst, 8H; OCH $_2CH_2CH_2CH_3$), 0.85 (t, $^3J(^1H-^1H) = 6.9$ Hz, 6H, CH $_3$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 62.0 (s, OCH $_2$), 34.9 (s, OCH $_2CH_2$), 18,9 (s, OCH $_2CH_2CH_2$), 13.7 (s, CH $_3$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -148 (s).

^{119}Sn -CP-MAS-NMR (149 MHz): δ_{iso} -201 (geringe Intensität), -334.

$\text{Sn}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-Ot-Bu})_4$ (**47**) (Smp. 87–89 °C):

^1H -NMR (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 1.44 (s, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 124.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 73.2 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.8 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 33.3$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -150 (s, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 39.0$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 76.5$ Hz).

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{Sn}_6$ (%): C 18.0, H 3.4.

Gefunden: C 17.6, H 3.1.

$\text{Sn}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OPh})_4$ (**49**) (Smp. >227 °C):

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -193 (s).

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{Sn}_6$ (%): C 25.1, H 1.8.

Gefunden: C 26.0, H 2.2.

Synthese des Bis(3,3,5,7,7-Pentamethyl-2,8-dioxa-5-aza-1-stanna-[3.3.0]octans) (**52**)

Die Durchführung und die erhaltenen analytischen Daten für Verbindung **52** stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.^[51] Die Verbindung **52** wurde zudem mittels Mößbauerspektroskopie charakterisiert.

Mößbauerspektroskopie: δ_{IS} 2.62(1) mm/s (ΔE_Q 2.16(2) mm/s, Γ 0.93(1) mm/s).

Reaktion von $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}]_2$ (**52**) mit zwei Äquivalenten *cis/trans*- $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$

Zu einer Lösung von **52** (0.254 g, 0.435 mmol) in trockenem Dichlormethan (4 mL) wurde unter Rühren *cis/trans*- $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ (0.339 g, 0.869 mmol) zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden unter reduziertem Druck entfernt und **53** (0.539 g, 0.435 mmol, quantitativ, Smp. 141 °C) wurde als gelber Feststoff erhalten. Einkristalle, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten, wurden durch Kristallisation aus einem Dichlormethan/Hexan-Gemisch als Dichlormethansolvat **53**· CH_2Cl_2 erhalten.

^1H -NMR (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ 2.90 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}-H_A$), 2.79 (s, 3H, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 15.9$ Hz, NCH_3), 2.70 (s, 6H,

${}^3J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 49.3 \text{ Hz}$, SCH_3), 2.55 (d, ${}^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.9 \text{ Hz}$, 2H, $\text{NCH}-H_B$), 1.31 (s, 6H, CCH_3), 1.25 (s, 6H, CCH_3).

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ 71.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 26.9 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 71.1 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 34.5 \text{ Hz}$, NCH_2), 50.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 30.1 \text{ Hz}$, NCH_3), 31.1 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 31.8 \text{ Hz}$, CCH_3), 31.1 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 31.8 \text{ Hz}$, CCH_3), 23.4 (s, SCH_3).

${}^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ -482 (s, ${}^1J(^{119}\text{Sn}-^{195}\text{Pt}) = 25899 \text{ Hz}$).

${}^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.23 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 294 K): δ -4393 (s, ${}^1J(^{195}\text{Pt}-^{119}\text{Sn}) = 25831 \text{ Hz}$, ${}^1J(^{195}\text{Pt}-^{117}\text{Sn}) = 24685 \text{ Hz}$).

MS (ESI +): $m/z = 857.3$ [$0.5(\mathbf{53}) + \text{SMe}_2 + \text{L}^5\text{H}_2 + \text{H}$] $^+$, 682.1 [$0.5(\mathbf{53}) + \text{SMe}_2 + \text{H}$] $^+$, 646.0 [$0.5(\mathbf{53}) + \text{SMe}_2 - \text{Cl}$] $^+$.

MS (ESI -): $m/z = 656.0$ [$0.5(\mathbf{53}) + \text{Cl}$] $^-$.

Elementaranalyse:

Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}_2\text{S}_2\text{Sn}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (%): C 20.9, H 4.0, N 2.1.

Gefunden: C 20.8, H 3.9, N 2.0.

MöBbauerspektroskopie: $\delta_{\text{IS}} 1.23(1) \text{ mm/s}$ ($\Delta E_Q 2.03(1) \text{ mm/s}$, $\Gamma 0.85(1) \text{ mm/s}$).

Reaktion von $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}]_2$ (**52**) mit einem Äquivalent *cis/trans*- $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$

Die Darstellung erfolgte analog zu Verbindung **53** mit **52** (2.366 g, 4.05 mmol) und $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ (1.581 g, 4.05 mmol) als Ausgangssubstanzen. Die Reaktion ergab **54** (1.382 g, 1.017 mmol, 50 %) als gelben kristallinen Feststoff. Durch Umkristallisation aus trockenem THF wurden Einkristalle der Verbindung **54** als das THF-Solvat **54**·2THF (180–182 °C (Zersetzung)) erhalten, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Die NMR-Messungen wurden mit dem Reaktionsgemisch durchgeführt. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Kristalle wurden keine auswertbaren Lösungs-NMR-Spektren von **54**·2THF erhalten.

${}^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 294 K): δ -365.1 (s, **54**), -415 (s, **54**), -439 (s, **50**), -479 (s, ${}^1J(^{119}\text{Sn}-^{195}\text{Pt}) = 25789 \text{ Hz}$, **53**).

${}^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64.23 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, 294 K): δ -4393 (s, ${}^1J(^{195}\text{Pt}-^{119}\text{Sn}) = 25796 \text{ Hz}$, ${}^1J(^{195}\text{Pt}-^{117}\text{Sn}) = 24650 \text{ Hz}$; **53**), -4704 (s, ${}^1J(^{195}\text{Pt}-^{117/119}\text{Sn}) = 27862 \text{ Hz}$, 26625 Hz, 24546 Hz, 23467 Hz; **54**).

Mößbauerspektroskopie: δ_{IS} 1.45(1) mm/s (ΔE_{Q} 2.24(1) mm/s, Γ 0.87(1) mm/s, Integral 67, Sn(2), Sn(2A)), 1.41(1) mm/s (ΔE_{Q} 1.85(1) mm/s, Γ 0.87(2) mm/s, Integral 33, Sn(1)).

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}_2\text{S}_2\text{Sn}_3$ (%): C 19.5, H 3.7, N 2.1.

Gefunden: C 19.6, H 3.5, N 1.9.

Reaktion von $\text{Sn}(\text{OMe})_2$ / $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ mit $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$

Zu einer Suspension einer Mischung aus $\text{Sn}(\text{OMe})_2$ und $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ (3.70 g) in trockenem Toluol (250 mL) wurde eine Toluollösung (40 mL) von $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ (3.59 g, 20.48 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min zum Rückfluss erhitzt und das Volumen der erhaltenen, klaren Lösung durch Destillation auf ein Drittel des Startvolumens reduziert. Die Verbindungen **52** und **55** kristallisierten in Form von farblosen Nadeln bzw. Blöcken (3.61 g).

Die erhaltenen analytischen Daten für Verbindung **52** stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.^[51] Analytische Daten der Verbindung **55** (Smp. 242 °C (Zersetzung)):

^1H -NMR (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ 3.11 (s, 0.25H, OH, L^5H_2), 2.90 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.2$ Hz, 2H, $\text{NCH}-H_A$, **55**), 2.65 (s, 3H, NCH_3 , **55**), 2.64 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}-H_B$, **55**), 2.50 (s, 0.56H, NCH_2 , L^5H_2), 2.46 (s, 0.42H, NCH_3 , L^5H_2), 1.45 (s, 6H, CCH_3 , **55**), 1.41 (s, 6H, CCH_3 , **55**), 1.15 (s, 1.75H, CCH_3 , L^5H_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ 75.8 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 19.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, **55**), 72.6 (s, NCH_2 , **55**), 72.3 (s, NCH_2 , L^5H_2), 71.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, L^5H_2), 48.9 (s, NCH_3 , L^5H_2), 48.8 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 48.0$ Hz, NCH_3 , **55**), 32.6 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 24.0$ Hz, CCH_3 , **55**), 30.8 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 41.9$ Hz, CCH_3 , **55**), 28.0 (s, CCH_3 , L^5H_2).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ -250 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 558$ Hz), -263 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 560$ Hz), -278 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 523$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.17 MHz, CD_2Cl_2 , 193 K): δ -246 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 102$ Hz), -276 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 118$ Hz).

MS (ESI +): $m/z = 158.2$ [$\text{L}^5\text{H}_2 - \text{OH}$]⁺, 176.2 [$\text{L}^5\text{H}_2 + \text{H}$]⁺, 294.1 [$\text{L}^5\text{Sn} + \text{H}$]⁺, 476.3 [**50** + H]⁺, 585.2 [**52** + H]⁺, 873.0 [**55** - Cl]⁺.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{Sn}_4$ (%): C 23.8, H 4.2, N 3.1.

Gefunden: C 23.6, H 4.3, N 2.8.

Reaktion des Gemisches 52 / Sn(OH)Cl mit PtCl₂

Zu einer Suspension von (0.346 g, 1.30 mmol) in trockenem THF (15 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von **52** / Sn(OH)Cl (0.760 g) in trockenem THF (20 mL) zugetropft. Das Gemisch wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Aus dem roten Filtrat kristallisieren innerhalb von Stunden gelbe Nadeln. Die überstehende Lösung wurde dekantiert, der kristalline Feststoff mit trockenem THF (5 mL) gewaschen und das Produkt **56** (0.372 g, 0.20 mmol, 15%, Smp. 203–204 °C (Zersetzung)) als gelber kristalliner Feststoff erhalten. Einkristalle von **56**·3CH₂Cl₂, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen, wurden durch Umkristallisation aus einem Dichlormethan/Hexan-Gemisch erhalten.

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 303 K): δ 7.78 (s, ²J(¹H–^{117/119}Sn) = 20.2 Hz, 1H, SnOH), 3.81 (d, ²J(¹H–¹H) = 12.6 Hz, 1H, NCH–H), 3.68 (m, THF), 3.43 (d, ²J(¹H–¹H) = 12.8 Hz, 1H, NCH–H), 3.11, 3.06, 3.04 (je s, 3H, NCH₃), 3.00–2.85 (m, 8H, NCH₂), 2.83 (s, 3H, NCH₃), 2.80–2.69 (m, 4H, NCH₂), 2.65 (d, ²J(¹H–¹H) = 3.3 Hz, 1H, NCH–H), 2.63 (d, ²J(¹H–¹H) = 3.4 Hz, 1H, NCH–H), 2.16, 1.74, 1.70, 1.68, 1.64, 1.62, 1.56, 1.44, 1.43, 1.42 (je s, 3H, CCH₃), 1.82 (m, THF), 1.39 (s, 6H, CCH₃), 1.28, 1.26, 1.24, 1.23 (je s, 3H, CCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ 77.7, 76.6, 74.2, 73.8, 73.8, 73.7, 73.6, 73.0, 71.9, 71.4, 70.3, 69.9, 69.5, 69.3, 69.2, 69.0 (je s, NCH₂, C(CH₃)₂), 68.1 (THF), 50.6, 49.7, 49.5, 49.4 (je s, NCH₃), 33.0, 32.6, 32.4, 32.4, 32.1, 31.8, 31.1, 31.0, 30.5, 30.4, 30.1, 29.8 (je s, CCH₃).

¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR (64.23 MHz, CH₂Cl₂/C₆D₆, 294 K): δ –4133 (s), –4657 (s).

ATR-FTIR ($\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 3487, 3218 (SnOH).

MS (ESI +): *m/z* = 1838.4 [**56** – Cl]⁺, 1798.4 [**56** – HCl – Cl]⁺, 1527.0, 1490.1 [**56** – ClPtSnCl + H]⁺.

Mößbauerspektroskopie: δ_{IS} 0.30(1) mm/s (ΔE_Q 0.82(1) mm/s, Γ 0.76(3) mm/s, Integral 21(1), Sn(1)), 1.47(1) mm/s (ΔE_Q 2.45(1) mm/s, Γ 0.87(2) mm/s, Integral 56(1), Sn(2–4)), 3.19(2) mm/s (ΔE_Q 0.65(2) mm/s, Γ 0.87(2) mm/s, Integral 23(1), Sn(3)).

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₃₆H₇₇Cl₅N₄O₉Pt₂Sn₅ (%): C 23.1, H 4.2, N 3.0.

Gefunden: C 23.1, H 4.2, N 2.7.

Synthese von [MeN(CH₂CMe₂O)₂Sn(μ -S)]₂ (57**)**

Zu einer Lösung von **52** (503 mg, 1.72 mmol) in trockenem Toluol (10 mL) wurde elementarer Schwefel (55 mg, 1.72 mmol 1/8 S₈) portionsweise zugegeben. Es wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und der entstehende farblose Niederschlag wurde filtriert und bei reduziertem Druck getrocknet. Durch Kristallisation aus trockenem Dichlormethan/Hexan bei –20 °C wurde [MeN(CH₂CMe₂O)₂Sn(μ -S)]₂ (**57**) (203 mg, 0.31 mmol, 36%, Smp. 224–225 °C) als Dichlormethansolvat **57**·CH₂Cl₂ in Form von farblosen Blöcken erhalten. Die Solvatmoleküle wurden unter reduziertem Druck entfernt.

¹H-NMR (500.13 MHz, CDCl₃, 303 K): δ 2.85 (d, ²J(¹H–¹H) = 12.9 Hz, J(¹H–^{117/119}Sn) = 20.4 Hz, 4H, NCH–H_A), 2.69 (s, J(¹H–^{117/119}Sn) = 22.0 Hz, 6H, NCH₃), 2.62 (d, ²J(¹H–¹H) = 12.9 Hz, J(¹H–^{117/119}Sn) = 19.8 Hz, 4H, NCH–H_B), 1.39 (s, 12H, C(CH₃)₂), 1.30 (s, 12H, C(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.77 MHz, CDCl₃, 303 K): δ 70.9 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 47.4 Hz, NCH₂), 70.0 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 34.3 Hz, C(CH₃)₂), 50.4 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 8.6 Hz, 16.5 Hz, NCH₃), 31.7 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 24.4 Hz, C(CH₃)₂), 30.9 (s, J(¹³C–^{117/119}Sn) = 29.7 Hz, C(CH₃)₂).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.89 MHz, CDCl₃, 294 K): δ –213 (s, ²J(¹¹⁹Sn–¹¹⁷Sn) = 634 Hz).

MS (ESI +): m/z = 176.2 [L⁵H₂ + H]⁺, 649.1 [**57** + H]⁺, 824.3 [**57** + L⁵H₂ + H]⁺.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₁₈H₃₈N₂O₄S₂Sn₂ (%): C 33.4, H 5.9, N 4.3.

Gefunden: C 33.2, H 5.9, N 4.2.

Synthese von [MeN(CH₂CMe₂O)₂Sn(μ -Se)]₂ (58**)**

Die Durchführung erfolgt analog zu **57** mit Dichlormethan als Lösungsmittel.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.89 MHz, C₆D₆, 294 K): δ –439 (s, Integral 0.13, **50**), –481 (s, J(¹¹⁹Sn–¹¹⁷Sn/⁷⁷Se) = 774 Hz, 871 Hz), ¹J(¹¹⁹Sn–⁷⁷Se) = 1483 Hz, **58**).

Reaktion von Verbindung **52 mit Disauerstoff**

Durch eine Lösung von **52** (0.61 g, 2.09 mmol) in trockenem Dichlormethan (15 mL) wurde innerhalb eines Tages mit Hilfe eines Einleitungsrohres reiner Sauerstoff (ca. 2 L) geleitet. Der Sauerstoff wurde zuvor über eine Phosphorpentoxid-Trockensäule getrocknet. Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zeigt die Bildung der Spiroverbindung **50**.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.89 MHz, CH₂Cl₂/C₆D₆, 298 K): δ –439 (s, **50**).

Reaktion von [MeN(CH₂CMe₂O)₂Sn(μ -S)]₂ (57) mit [t-Bu₂Sn(μ -S)]₂ (59)

In einem NMR-Rohr wurde [tBu₂Sn(μ -S)]₂ (0.029 g, 55 μ g) in CDCl₃ gelöst und [MeN(CH₂CMe₂O)₂Sn(μ -S)]₂ (0.035 g, 54 μ g) als Feststoff zugegeben. ¹¹⁹Sn-NMR spektroskopische Messungen zeigten, dass das Verhältnis von Ausgangssubstanzen zu gemischtem Stannathian [{MeN(CH₂CMe₂O)₂Sn(μ -S)} {tBu₂Sn(μ -S)}] innerhalb von einem Tag auf ein Maximum von ca. 1:1:4 ansteigt.

¹³C{¹H}-NMR (125.77 MHz, CDCl₃, 303 K): δ 71.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 47.9$ Hz, NCH₂, **60**), 70.8 (s, NCH₂, **57**), 70.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 36.3$ Hz, C(CH₃)₂, **60**), 70.0 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 34.7$ Hz, C(CH₃)₂, **57**), 50.4 (s, NCH₃, **57**), 50.3 (s, NCH₃, **60**), 39.4 (s, C(CH₃)₃, **59**), 38.9 (s, C(CH₃)₃, **60**), 31.7 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 24.4$ Hz, C(CH₃)₂, **57**), 31.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 22.0$ Hz, C(CH₃)₂, **60**), 31.0 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 32.3$ Hz, C(CH₃)₂, **60**), 30.9 (s, C(CH₃)₂, **57**), 30.0 (s, C(CH₃)₃, **60**), 30.0 (s, C(CH₃)₃, **59**).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃, 294 K): δ 125 (s, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 118$ Hz, integral 1, **59**), 88 (s, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 232$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 222$ Hz integral 2, t-Bu₂Sn, **60**), -213 (s, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 634$ Hz, Integral 1, **57**), -218 (s, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 231$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 222$ Hz Integral 2, MeN(CH₂CMe₂O)₂Sn, **60**).

Synthese des 1,1-Difluoro-5-(Dimethylaminoethyl)-3,3,5,7,7-pentamethyl-2,8-dioxa-5-aza-1-stanna-[3.3.0]octans, Me₂NCH₂CH₂N(CH₂CMe₂O)₂SnF₂ (64).

Zu einer auf -30 °C gekühlten Lösung von **62** (0.218 g, 0.625 mmol) in trockenem Dichlormethan (10 mL) wurde eine auf -30 °C gekühlte Dichlormethanlösung von XeF₂ gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 8 h unter Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Kristallisation aus heißem Toluol ergab Verbindung **64** (0.192 g, 0.496 mmol, 79 %, m.p. 181 °C) in Form von farblosen Kristallen.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ 2.98–2.75 (nicht aufgelöst, 4H, NCH₂CH₂N), 2.93 (s, 4H, CH₂CMe₂), 2.69 (s, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 19.0$ Hz, 6H, NCH₃), 1.35 (s, 6H, CCH₃), 1.32 (s, 6H, CCH₃).

¹⁹F{¹H}-NMR (282.36 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ -132.9 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117}\text{Sn}) = 2551$ Hz), -186.2 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn}) = 2282$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): kein Signal.

MS (ESI +): $m/z = 233.1$ [$\text{L}^6\text{H}_2 + \text{H}$] $^+$, 621.3 [$64 + \text{L}^6\text{H}_3 + \text{H}$] $^+$.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ (%): C 37.2, H 6.8, N 7.2.

Gefunden: C 37.1, H 6.7, N 6.9.

Synthese des 1,1-Dichloro-5-(Dimethylaminoethyl)-3,3,5,7,7-pentamethyl-2,8-dioxa-5-aza-1-stanna-[3.3.0]octans, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SnCl}_2$ (65**).**

Methode A:

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von **62** (0.516 g, 1.478 mmol) in trockenem Toluol (30 mL) wurde eine Chlorlösung in Tetrachlormethan (0.564 mmol/mL, 2.62 mL) gegeben. In kurzer Zeit bildete sich ein gelblicher Feststoff. Es wurde bis zum Erwärmen auf RT gerührt und das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Es wurde in Toluol aufgenommen, zum Rückfluss erhitzt und in der Hitze filtriert. Beim Abkühlen des Filtrats kristallisierte **65** (0.108 g, 0.257 mmol, 17 %).

Methode B:

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von **62** (0.587 g, 1.682 mmol) in trockenem Toluol (30 mL) wurde eine Lösung von Sulfurylchlorid in Toluol (1.121 mmol/mL, 0.136 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren auf RT erwärmt und anschließend ein Teil des Lösungsmittels unter reduziertem Druck entfernt, bis das Reaktionsgemisch auf etwa zwei Drittel des Startvolumens reduziert wurde. Die verbleibende Mischung wurde zum Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Verbindung **65** (0.612 g, 1.457 mmol, 87 %, Smp. > 175 °C Zersetzung) wurde in Form von farblosen Kristallen erhalten.

^1H -NMR (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ 3.15–2.92 (nicht aufgelöst, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, CH_2CMe_2), 2.66 (s, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 20.9$ Hz, 6H, NCH_3), 1.45 (s, 6H, CCH_3), 1.35 (s, 6H, CCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ 68.4 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 36.8$ Hz, CH_2CMe_2), 68.2 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 79.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 56.3 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 23.3$ Hz, CH_2NMe_2), 53.7 (s, NCH_2), 47.1 (s, NCH_3), 34.0 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 7.3$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 33.5 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 49.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.9 MHz, CD_2Cl_2): δ -425 (s).

MS (ESI +): $m/z = 233.2$ [$\text{L}^6\text{H}_2 + \text{H}$] $^+$, 385.0 [$65 - \text{Cl}$] $^+$.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ (%): C 34.3, H 6.2, N 6.7.

Gefunden: C 34.3, H 6.3, N 6.6.

Synthese des 1,1-Diiodo-5-(Dimethylaminoethyl)-3,3,5,7,7-pentamethyl-2,8-dioxa-5-aza-1-stanna-[3.3.0]octans, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SnI}_2$ (**66**)

Zu einer Lösung von **62** (0.760 g, 2.180 mmol) in trockenem Dichlormethan (100 mL) wurde eine Iodlösung in Dichlormethan (0.100 mmol/mL, 21.8 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkel orange bis bräunlich. Nach dem Rühren für 14 h bei RT wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, es wurde zum Rückfluss erhitzt und die heiße Toluollösung wurde filtriert. Verbindung **66** (0.668 g, 1.108 mmol, 51 %, Smp. 168 °C Zersetzung) kristallisierte in Form von gelben Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ 3.28–2.04 (nicht aufgelöst, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, CH_2CMe_2), 2.54 (s, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 22.4$ Hz, 6H, NCH_3), 1.65 (s, 6H, CCH_3), 1.32 (s, 6H, CCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ 69.7 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 40.3$ Hz, 2 x $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 66.7 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 78.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 55.6 (s, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 52.9 (s, NCH_2), 47.5 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 34.9 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 34.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.3 (s, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 49.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.9 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K): δ -999 (s).

MS (ESI +): $m/z = 233.2$ [$\text{L}^6\text{H}_2 + \text{H}$] $^+$, 477.0 [**66** - I] $^+$, 593.4 [$2 \text{L}^6\text{H}_2 + \text{HI} + \text{H}$] $^+$, 731.3 [$(\text{L}^6\text{Sn}\mu\text{-O})_2 + \text{H}$] $^+$.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ (%): C 23.9, H 4.4, N 4.7.

Gefunden: C 24.2, H 4.4, N 4.6.

Synthese von $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2]_2\text{Sn}$ (**67**)

Zu einer Lösung von $\text{Sn}(\text{O}t\text{-Bu})_4$ (1.99 g, 4.84 mmol) in trockenem Toluol (200 mL) wurde eine Lösung von L^6H_2 (2.25 g, 9.68 mmol) in trockenem Toluol (50 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min zum Rückfluss erhitzt und anschließend wurden drei viertel der flüchtigen Komponenten destilliert. Das Produkt kristallisierte bei der Lagerung der Toluollösung bei 4°C. Die Kristalle wurden mit wenig trockenem Toluol gewaschen, Restmengen an Toluol unter reduziertem Druck entfernt und Verbindung **67** (1.71 g, 2.95 mmol, 61%, Smp. 135–137 °C) wurde in Form von farblosen Kristallen erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ 2.50–2.19 (nicht aufgelöst, 16H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, CH_2CMe_2), 2.05 (s, 12H, NCH_3), 1.36 (s, 24H, CCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ 67.2 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 24.3$ Hz, CH_2CMe_2), 65.4 (s, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 43.2$ Hz, CMe_2O), 57.6 (s, 2 x $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 54.2 (s, 2 x NCH_2), 45.8 (s, NCH_3), 32.8 (s, br., $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, C_6D_6 , 295 K): δ -436 (s, $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 24$ Hz, 43 Hz).

ESI-MS: 233.2 [$\text{L}^6\text{H}_2 + \text{H}$] $^+$, 581.2 [$\text{67} + \text{H}$] $^+$.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_4\text{Sn}$ (%): C 49.8, H 9.1, N 9.7.

Gefunden: C 49.6, H 9.1, N 9.5.

Synthese des (3*R*,4*S*,9*S*,10*R*)-3,10-Diphenyl-4,5,8,9-tetramethyl-2,11-dioxa-5,8-diaza-1-stanna(II)tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undecans (**68**)

Zu einer Suspension von Zinn(II)methoxid (4.16 g, 23.03 mmol) in trockenem Toluol (200 mL) wurde eine Lösung von und *N,N'*-Ethylenbis-(1*R*,2*S*)-ephedrin (L^7H_2) (8.21 g, 23.03 mmol) in trockenem Toluol (50 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 h zum Rückfluss erhitzt und die erhaltene klare Lösung wurde durch azeotrope Destillation von MeOH/Toluol auf ein Drittel des Startvolumens konzentriert. Nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten unter reduziertem Druck wurde Verbindung **68** (10.47 g, 22.13 mmol, 96.2%) als farbloses Öl erhalten, welches mit der Zeit erstarrte. Durch Kristallisation aus Benzol wurden Einkristalle von **68**, als Benzolsolvat $\text{68}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$, erhalten. Die Synthese wurde in ähnlicher Form bereits beschrieben,^[52] die Verbindung wurde aber erstmals isoliert und analytisch rein charakterisiert.

^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ 7.53–7.17 (nicht aufgelöst, 60H, Ph-*H*, L^7H_2 , **68**), 6.54 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2.1$ Hz, 2H, OH, L^7H_2), 5.55 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 30$ Hz, 5H, (Ph)*CH*, **68**), 5.23 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 33$ Hz, 5H, (Ph)*CH*, **68**), 5.13 (s, 2H, 2 x (Ph)*CH*, L^7H_2), 3.50–1.95 (nicht aufgelöst, 60H, NCH_2 , CHCH_3 , NCH_3 , **68**), 3.15 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 11.0$ Hz, 2H, NCH-H , L^7H_2), 2.88 (dq, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.8$ Hz, 6.8 Hz, 2H, (Me)*C-H*, L^7H_2), 2.44 (s, 6H, NCH_3 , L^7H_2), 2.27 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 11.0$ Hz, 2H, NCH-H , L^7H_2), 0.96 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 19$ Hz, 30H, CHCH_3 , **68**), 0.78 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz, 6H, CHCH_3 , L^7H_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ 145.8 ($\Delta\nu_{1/2} = 50$ Hz, Ph-*C_i*), 142.8 (Ph-*C_i*), 129.2, 128.4, 128.3, 128.1 ($\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz), 128.0, 127.9, 127.7 ($\Delta\nu_{1/2} = 4$ Hz), 126.8 ($\Delta\nu_{1/2} = 31$ Hz), 126.7, 126.3, 126.1 ($\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz), (s, Ph-*C*),

80.1 ($\Delta\nu_{1/2} = 29$ Hz, (Ph)CO, **68**), 76.2 ((Ph)CO, L^7H_2), 73.6 ($\Delta\nu_{1/2} = 31$ Hz, (Ph)CO, **68**), 68.3 ($\Delta\nu_{1/2} = 30$ Hz, (Me)CH, **68**), 64.3 ((Me)CH, L^7H_2), 63.6 ($\Delta\nu_{1/2} = 26$ Hz, (Me)CH, **68**), 55.1 ($\Delta\nu_{1/2} = 27$ Hz, NCH₂, **68**), 51.7 (NCH₂, L^7H_2), 50.8 ($\Delta\nu_{1/2} = 21$ Hz, NCH₂, **68**), 43.9 ($\Delta\nu_{1/2} = 20$ Hz, NCH₃, **68**), 43.2 (NCH₃, L^7H_2), 38.5 ($\Delta\nu_{1/2} = 27$ Hz, NCH₃, **68**), 10.7 ($\Delta\nu_{1/2} = 23$ Hz, CCH₃, **68**), 10.1 ($\Delta\nu_{1/2} = 27$ Hz, CCH₃, **68**), 6.8 (CCH₃, L^7H_2).

$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (111.87 MHz, C₆D₆, 296 K): δ -231 (Integral 1.00, $\Delta\nu_{1/2} = 1048$ Hz), -334 (Integral 0.04, $\Delta\nu_{1/2} = 177$ Hz).

MS (ESI +): $m/z = 192.2$ [C₁₂H₁₈NO]⁺, 357.3 [$L^7H_2 + H$]⁺, 475.2 [**68** + H]⁺, 829.5 [$L^7_2Sn + H$]⁺.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₂₂H₃₀N₂O₂Sn (%): C 55.8, H 6.4, N 5.9.

Gefunden: C 55.4, H 6.7, N 5.3.

Pentacarbonyl{(3*R*,4*S*,9*S*,10*R*)-3,10-diphenyl-4,5,8,9-tetramethyl-2,11-dioxa-5,8-diaza-1-stanna(II)tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undecan)}wolfram(0) (69**)^[52]**

Die Durchführung und die erhaltenen analytischen Daten für Verbindung **69** stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.^[52] Die ^{119}Sn -CP-MAS-NMR-Daten werden erstmals beschrieben.

$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (111.92 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ -112.5 (s, $^1J(^{119}Sn-^{183}W) = 1468.8$ Hz).

^{119}Sn -CP-MAS-NMR (149.22 MHz): δ_{iso} -118.4 (**69**), -722.0 (Verunreinigung, nicht definiert).

Pentacarbonyl{(3*R*,4*S*,9*S*,10*R*)-3,10-Diphenyl-4,5,8,9-tetramethyl-2,11-dioxa-5,8-diaza-1-stanna(II)tricyclo[6.3.0.0^{1,5}]undecan}chrom(0) (70**)^[52]**

Die Durchführung und die erhaltenen analytischen Daten für Verbindung **70** stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.^[52] Die ^{119}Sn -CP-MAS-NMR Daten werden erstmals beschrieben.

$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl₃, 296 K): δ 47.4.

^{119}Sn -CP-MAS-NMR (149.22 MHz): δ_{iso} 33.6.

Reaktion von Sn(O-*t*-Bu)₄ mit *N,N'*-Ethylenbis-(1R, 2S)-ephedrin (L⁷H₂)

Die Darstellung erfolgte analog zu Verbindung **1** mit Zinn(IV)*tert*-butoxid (1.18 g, 2.87 mmol) und *N,N'*-Ethylenbis-(1R, 2S)-ephedrin (L⁷H₂) (1.02 g, 2.87 mmol) als Ausgangssubstanzen. Verbindung **71** wurde als farbloser amorpher Feststoff erhalten. Die Reaktion mit Luftfeuchtigkeit in Benzol-d₆ ergibt durch partielle Hydrolyse farblose Kristalle der Verbindung **72** als Benzol-d₆-Solvat **72**·C₆D₆.

Verbindung 71:

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ 7.55 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 7.4 Hz, 4H, Ph-*H*), 7.42 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 7.4 Hz, 4H, Ph-*H*), 7.32 (dt, ³*J*(¹H-¹H) = 7.5 Hz, ³*J*(¹H-¹H) = 3.0 Hz, 8H, Ph-*H*), 7.26–7.16 (m, 4H, Ph-*H*), 5.39 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 9.2 Hz, 2H, (Ph)CH), 5.23 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 5.6 Hz, 2H, (Ph)CH), 3.81 (dq, ³*J*(¹H-¹H) = 9.1 Hz, ³*J*(¹H-¹H) = 7.4 Hz, 2H, (Me)CH), 3.59 (d, ²*J*(¹H-¹H) = 9.8 Hz, 2H, NCH-*H*_A), 3.00 (d, ²*J*(¹H-¹H) = 10.0 Hz, 2H, NCH-*H*_A), 2.89 (s, ³*J*(¹H-¹¹⁹Sn) = 16.4 Hz, 6H, NCH₃), 2.93–2.82 (m, 2H, (Me)CH), 2.67 (s, ³*J*(¹H-¹¹⁹Sn) = 16.4 Hz, 6H, NCH₃), 2.53 (d, ²*J*(¹H-¹H) = 9.8 Hz, 2H, NCH-*H*_B), 2.17 (d, ²*J*(¹H-¹H) = 10.2 Hz, 2H, NCH-*H*_B), 1.42 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.37 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.11 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 0.76 (d, ³*J*(¹H-¹H) = 7.4 Hz, 6H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ 146.9 (*ipso*-C), 146.5 (*ipso*-C), 127.9 (Ph-C), 127.8 (Ph-C), 127.7 (Ph-C), 127.3 (Ph-C), 126.6 (*p*-C), 126.5 (*p*-C), 72.9 ((Ph)CO, ²*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 22.8 Hz), 72.9 ((Ph)CO, ²*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 27.4 Hz), 71.2 (OC(CH₃)₃), 70.8 (OC(CH₃)₃, ²*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 40.5 Hz), 65.3 ((Me)CH), 61.1 ((Me)CH), 52.8 (NCH₂), 49.0 (NCH₂), 42.4 (NCH₃), 40.4 (NCH₃), 33.9 (²*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 24.4 Hz, OC(CH₃)₃), 33.9 (²*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 25.6 Hz, OC(CH₃)₃), 12.8 (CCH₃), 10.9 (³*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 13.8 Hz, CCH₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.87 MHz, C₆D₆, 300 K): δ -539 (*J*(¹¹⁹Sn-¹³C) = 25.9 Hz, 46.9 Hz, 61.2 Hz, Integral 1), -543 (*J*(¹¹⁹Sn-¹³C) = 24.6 Hz, 40.0 Hz, 64.3 Hz, Integral 0.90).

MS (ESI +): *m/z* = 1465.6 [**71** + L⁷SnOH + L⁷H₂]⁺, 977.4 [**71** + L⁷H₂ + H]⁺, 491.2 [(CH₂NMeCHMeCHPhO)₂SnOH]⁺, 357.3 [L⁷H₂ + H]⁺, 192.2 [C₁₂H₁₈NO]⁺.

Verbindung 72:

Smp. 204–207 °C (Zersetzung).

MS (ESI +): $m/z = 979.4$ [$72 - \text{OH}$]⁺, 516.2 (nicht zugeordnet), 509.2 [$\text{L}^7\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{H}$]⁺, 491.2 [L^7SnOH]⁺, 357.3 [$\text{L}^7\text{H}_2 + \text{H}$]⁺, 192.2 [$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NO}$]⁺.

Elementaranalyse: Anal. ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_7\text{Sn}_2$ (%): C 53.0, H 6.3, N 5.6.

Gefunden: C 52.7, H 6.2, N 5.2.

Synthese des (6*S*,11*S*)-3,3,5,12,14,14-hexamethyl-2,15-dioxa-5,12-diaza-1-stanna(II)tetracyclo-[10.6.4.3.0.0^{6,11}.0^{1,5}]undecans (73)^[52]

Zu einer Suspension von Zinn(II)methoxid (1.211 g, 6.701 mmol) in trockenem Toluol (200 mL) wurde eine Lösung von L^8H_2 (1.920 g, 6.701 mmol) in trockenem Toluol (50 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 h zum Rückfluss erhitzt und die erhaltene klare Lösung wurde durch azeotrope Destillation von MeOH/Toluol auf ein Drittel des Startvolumens konzentriert. Bei dem langsamen Abkühlen des Gemisches auf Raumtemperatur wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Nach der Umkristallisation aus trockenem Toluol und anschließendem Waschen mit kaltem, trockenem Toluol wurden Kristalle der Verbindung **73** (1.810 g, 4.490 mmol, 67%, Smp. 169–171 °C (Zersetzung)) in Form von farblosen Blöcken erhalten. Die Synthese wurde in ähnlicher Form bereits beschrieben,^[52] die Verbindung wurde aber erstmals isoliert und analytisch rein charakterisiert.

¹H-NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2 , 303 K): δ 2.70 (d, $^2J(\text{H}^1\text{H}^1\text{H}) = 11.6$ Hz, 1H, $\text{NC}_A\text{H}-\text{H}_A$), 2.58 (d, $^2J(\text{H}^1\text{H}^1\text{H}) = 11.7$ Hz, 1H, $\text{NC}_A\text{H}-\text{H}_B$), 2.56 (s, 3H, NCH_3), 2.54 (dt, $^3J(\text{H}^1\text{H}^1\text{H}) = 4.3$ Hz, 11.6 Hz, 1H, NCH), 2.40 (dt, $^3J(\text{H}^1\text{H}^1\text{H}) = 4.5$ Hz, 11.1 Hz, 1H, NCH), 2.34–2.25 (nicht aufgelöst, 4H, $\text{NC}_B\text{H}-\text{H}_A$, NCH_3), 2.17 (d, $^2J(\text{H}^1\text{H}^1\text{H}) = 13.1$ Hz, 1H, $\text{NC}_B\text{H}-\text{H}_B$), 2.10–2.03 (m, 1H, $\text{NCHCH}-\text{H}$), 1.93–1.87 (m, 1H, $\text{NCHCH}-\text{H}$), 1.82–1.73 (nicht aufgelöst, 2H, $\text{NCHCH}-\text{H}$, $\text{CH}_2\text{CH}-\text{HCH}_2$), 1.42–1.32 (m, 1H, $\text{NCHCH}-\text{H}$), 1.31 (s, 3H, CCH_3), 1.20 (s, 3H, CCH_3), 1.88 (s, 3H, CCH_3), 1.17–1.03 (nicht aufgelöst, 3H, $\text{NCHCH}-\text{H}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.10 (s, 3H, CCH_3).

¹³C{¹H}-NMR (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 294 K): δ 72.0 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 17.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 69.3 (s, NC_AH_2), 66.2 (s, NCH), 64.0 (s, NCH), 62.4 (s, NC_BH_2), 43.8 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 61.6$ Hz, NCH_3), 37.5 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 84.7$ Hz, NCH_3), 35.7 (s, CCH_3), 33.8 (s, CCH_3), 33.2 (s,

$J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 48.8$ Hz, CCH₃), 33.1 (s, CCH₃), 25.2, 25.0, 24.9 (je s, NCHCH₂, CH₂CH₂CH₂), 23.4 (s, NCHCH₂).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, C₆D₆, 294 K): δ -177 (s).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, CD₂Cl₂, 294 K): δ -182 (s).

MS (ESI +): $m/z = 184.2$ [$\text{L}^8\text{H}_2 - \text{NMeCH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$]⁺, 287.2 [$\text{L}^8\text{H}_2 + \text{H}$]⁺, 405 [**73** + H]⁺, 435.2 [$\text{L}^8\text{Sn(IV)OMe}$]⁺, 689.5 [$\text{L}_2\text{Sn(IV)} + \text{H}$]⁺.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₁₆H₃₂N₂O₂Sn (%): C 47.7, H 8.0, N 7.0.

Gefunden: C 47.6, H 8.0, N 6.9.

(6*S*,11*S*)-1,1-Dichloro-3,3,5,12,14,14-hexamethyl-2,15-dioxa-5,12-diaza-1-stanna(IV)tetracyclo-[10.6.4.3.0.0^{6,11}.0^{1,5}]undecans (74)

Zu einer Lösung von **73** (0.695 g, 1.724 mmol) in trockenem Dichlormethan (20 mL) wurde eine frisch hergestellte Dichlormethanolösung von destilliertem Sulfurylchlorid (3.49 mL, 0.494 M, 1.724 mmol) bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt **74** (0.817 g, 1.724 mmol, quantitativ, Smp. 238 °C (Zersetzung)) als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle der Verbindung **74** wurden durch Umkristallisation aus Toluol erhalten.

^1H -NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 303 K): δ 3.11 (dt, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.6$ Hz, 11.7 Hz, 1H, NCH), 3.01 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.7$ Hz, 1H, NC_AH-*H*_A), 2.99 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 34.3$ Hz, 3H, NCH₃), 2.90 (dt, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.8$ Hz, 11.6 Hz, 1H, NCH), 2.84 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 11.7$ Hz, 1H, NC_BH-*H*_A), 2.79 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 11.7$ Hz, 1H, NC_BH-*H*_B), 2.70 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.8$ Hz, 1H, NC_AH-*H*_B), 2.53 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 33.6$ Hz, 3H, NCH₃), 2.15–2.06 (m, 1H, NCHCH-*H*), 2.00–1.90 (m, 2H, NCHCH-*H*, CH₂CH-*H*CH₂), 1.89–1.82 (m, 1H, CH₂CH-*H*CH₂), 1.61–1.45 (m, 2H, NCHCH₂), 1.36 (s, 3H, CCH₃), 1.32 (s, 3H, CCH₃), 1.29 (s, 3H, CCH₃), 1.27–1.21 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.25 (s, 3H, CCH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz, CD₂Cl₂, 303 K): δ 69.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 33.2$ Hz, C(CH₃)₂O), 68.4 (s, NC_BH₂), 66.8 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 30.9$ Hz, C(CH₃)₂O), 64.6 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 29.7$ Hz, NCH), 63.6 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14.4$ Hz, NCH), 62.6 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 56.0$ Hz, NC_AH₂), 47.8 (s, NCH₃), 41.8 (s, NCH₃), 33.4 (s, CCH₃), 33.4 (s, CCH₃), 33.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 54.0$ Hz, CCH₃), 32.9 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 38.7$ Hz,

CCH₃), 25.9 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 13.1$ Hz, NCHCH₂), 24.7 (s, CH₂CH₂CH₂), 24.4 (s, CH₂CH₂CH₂), 23.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14.6$ Hz, NCHCH₂).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.87 MHz, CD₂Cl₂, 294 K): δ -436 (s).

MS (ESI +): $m/z = 287.2$ [$\text{L}^8\text{H}_2 + \text{H}$]⁺, 839.4 [$\{\text{LSn(IV)O}\}_2 + \text{H}$]⁺.

MS (ESI -): $m/z = 509.1$ [$74 + \text{Cl}$]⁻.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₁₆H₃₂N₂O₂SnCl₂ (%): C 40.5, H 6.8, N 5.9.

Gefunden: C 39.9, H 6.6, N 5.4.

Synthese des (6*S*,11*S*)-1,1-Dibromo-3,3,5,12,14,14-hexamethyl-2,15-dioxa-5,12-diaza-1-stanna(IV)tetracyclo-[10.6.4.3.0.0^{6,11}.0^{1,5}]undecans (75)^[52]

Zu einer Lösung von **73** (0.442 g, 1.096 mmol) in trockenem Dichlormethan (20 mL) wurde eine frisch hergestellte Bromlösung in Dichlormethan (2.81 mL, 0.390 M, 1.096 mmol) bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt **75** (0.617 g, 1.096 mmol, quantitativ) als gelblicher Feststoff erhalten. Die Synthese wurde in ähnlicher Form bereits beschrieben,^[52] die Verbindung wurde aber erstmals isoliert und analytisch rein charakterisiert.

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 303 K): δ 3.19 (dt, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4.5$ Hz, 11.7 Hz, 1H, NCH), 3.00 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.9$ Hz, 1H, NC_AH-H_A), 2.96 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 37.8$ Hz, 3H, NCH₃), 2.90–2.84 (m, 1H, NCH), 2.87 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 11.7$ Hz, 1H, NC_BH-H_A), 2.81 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 11.7$ Hz, 1H, NC_BH-H_B), 2.77 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13.9$ Hz, 1H, NC_AH-H_B), 2.53 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 36.6$ Hz, 3H, NCH₃), 2.15–2.07 (m, 1H, NCHCH-H), 2.01–1.95 (m, 1H, NCHCH-H), 1.95–1.90 (m, 1H, CH₂CH-HCH₂), 1.90–1.83 (m, 1H, CH₂CH-HCH₂), 1.61–1.45 (m, 2H, NCHCH₂), 1.42 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 10.3$ Hz, 3H, CCH₃), 1.34 (s, 3H, CCH₃), 1.30 (s, 3H, CCH₃), 1.28–1.22 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.26 (s, 3H, CCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.48 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): δ 69.9 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 39.2$ Hz, C(CH₃)₂O), 68.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 58.1$ Hz, NC_BH₂), 67.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 31.8$ Hz, C(CH₃)₂O), 64.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 30.0$ Hz, NCH), 63.1 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14.0$ Hz, NCH), 61.9 (s, NC_AH₂), 48.0 (s, NCH₃), 42.9 (s, NCH₃), 33.7 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 49.5$ Hz, CCH₃), 33.7 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 47.5$ Hz, CCH₃), 33.5 (s, CCH₃), 32.8 (s,

$J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 37.1$ Hz, CCH₃), 26.0 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12.2$ Hz, NCHCH₂), 24.6 (s, CH₂CH₂CH₂), 24.3 (s, CH₂CH₂CH₂), 23.1 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 13.3$ Hz, NCHCH₂).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, CD₂Cl₂, 294 K): δ -602 (s).

MS (ESI +): $m/z = 287.2$ [**73** + H]⁺, 483.1 [**75** - Br]⁺, 565.0 [**75** + H]⁺, 655.5 [2(**73**) + HBr + H]⁺.

MS (ESI -): $m/z = 358.6$, 447.1 [**L**⁸H₂ + HBr + Br]⁻, 642.9 [**75** + Br]⁻, 750.4.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₁₆H₃₂N₂O₂Sn (%): C 34.1, H 5.7, N 5.0.

Gefunden: C 34.0, H 5.6, N 4.8.

(6S,11S)-1,1-Di-tert-butoxy-3,3,5,12,14,14-hexamethyl-2,15-dioxa-5,12-diaza-1-stanna(IV)tetracyclo-[10.6.4.3.0.0^{6,11}.0^{1,5}]undecans (76)

Die Darstellung erfolgte analog zu Verbindung **1** mit Zinn(IV)*tert*-butoxid (0.46 g, 1.59 mmol) und **L**⁸H₂ (0.65 g, 1.59 mmol) als Ausgangssubstanzen. Die heiße Toluollösung wurde filtriert und nach dem Abkühlen bei -20 °C gelagert. Einkristalle der Verbindung **76** wurden als Toluolsolvat **76**·0.5C₇H₈ (0.23 g, 0.43 mmol, 27%, Smp. 200 °C) erhalten.

^1H -NMR (400.13 MHz, C₆D₆, 300 K): δ 2.59 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.0$ Hz, 2H, NCH-*H*_A), 2.58–2.50 (nicht aufgelöst, 2H, NCH), 2.31 (s, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 15.4$ Hz, 6H, NCH₃), 2.27 (d, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.0$ Hz, 2H, NCH-*H*_B), 1.77 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.62 (s, 6H, CCH₃), 1.39–1.27 (nicht aufgelöst, 4H, NCHCH₂), 1.24 (s, 6H, CCH₃), 0.72–0.50 (nicht aufgelöst, 4H, CH₂CH₂CH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, C₆D₆, 300 K): δ 71.7 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 43.3$ Hz, NCH₂), 66.2 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 30.0$ Hz, C(CH₃)₂O), 62.0 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 40.4$ Hz, C(CH₃)₃), 57.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12.8$ Hz, NCH), 38.0 (s, NCH₃), 35.0 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 55.1$ Hz, CCH₃), 34.4 (s, CCH₃), 34.4 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 23.5$ Hz, C(CH₃)₃), 24.7 (s, CH₂CH₂CH₂), 22.3 (s, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 13.2$ Hz, NCHCH₂).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.87 MHz, C₆D₆, 295 K): δ -534 (s).

MS (ESI +): $m/z = 287.2$ [**L**⁸H₂ + H]⁺, 421.1 [**L**⁸SnOH]⁺, 477.2 [**76** - *Ot*-Bu]⁺, 839.4 [(**L**⁸SnO)₂ + H]⁺, 859.4 [(**L**⁸SnOH)₂O + H]⁺.

Elementaranalyse: Anal. ber. für C₂₄H₅₀N₂O₂Sn (%): C 52.5, H 9.2, N 5.1.

Gefunden: C 52.5, H 9.3, N 4.9.

8.4 Katalysetests

Durchführung der Katalysetests zur NCO–OH-Reaktion mit 2-Ethylhexanol

In den Glasreaktor wurde *n*-Butylacetat (7.0 g) gegeben und die Katalysatormenge (in ppm bezogen auf die Trockensubstanz des Härters) eingewogen und hinzugefügt. Nach dem Lösen (ggf. unter Ultraschall) wurden 63.00 g *Desmodur N3300* hinzugegeben. Unter Rühren mit einem KPG-Rührwerk wurde auf 30 °C erwärmt und innerhalb von 30 min wurde 2-Ethylhexanol (42.52 g) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe des Alkohols (t = 0 min, theoretischer NCO-Anfangsgehalt von 12.2%) wurde die erste Probe entnommen. Es wurde für zwei Stunden bei 30 °C gerührt und die Temperatur anschließend auf 50 °C erhöht. Die Bestimmung des NCO-Gehaltes erfolgte fortlaufend durch Titration.

Durchführung der Katalysetests zur NCO–OH-Reaktion mit Triethylenglykolmonomethylether

In den Glasreaktor wurde *n*-Butylacetat (7.0 g) gegeben und die Katalysatormenge (in ppm bezogen auf die Trockensubstanz des Härters) eingewogen und hinzugefügt. Nach dem Lösen (ggf. unter Ultraschall) wurden 63.00 g *Desmodur N3300* hinzugegeben. Unter Rühren mit einem KPG-Rührwerk wurde auf 30 °C erwärmt und Triethylenglykolmonomethylether (42.55 g) in einer Portion zugegeben. Fünf Minuten nach der Zugabe des Alkohols (t = 0 min, theoretischer NCO-Anfangsgehalt von 11.0%) wurde die erste Probe entnommen. Es wurde für zwei Stunden bei 30 °C gerührt und die Temperatur anschließend auf 50 °C erhöht. Die Bestimmung des NCO-Gehaltes erfolgte fortlaufend durch Titration.

Bestimmung des NCO-Gehaltes

Es wurde ca. 1 g des Reaktionsgemisches entnommen und genau eingewogen. Nach dem Lösen in Aceton (100 mL) wurden exakt 10 mL *n*-Dibutylaminlösung (1M in Xylol) hinzugegeben. Es wurde für eine Minute gerührt und 0.4 mL Indikatorlösung (0.1%ige Lösung von Bromphenolblau in Aceton) hinzudosiert. Durch Titration mit Salzsäure (1M) wurde der Gehalt an *n*-Dibutylaminlösung, der durch die Reaktion mit der Restmenge an Isocyanat verringert wird, bestimmt und der NCO-Gehalt berechnet.

Durchführung der Katalysetests zur ROP von Lactid^[416]

Kommerziell erhältliches *rac*-Lactid (ohne Aufreinigung) und der Katalysator wurden im Verhältnis 1:500 in einen mit Argon gefluteten Kolben eingewogen. Bei der lösungsmittelfreien Massepolymerisation wurde das Reaktionsgefäß auf 150°C erhitzt und nach der Reaktionszeit auf RT abgekühlt. Das Gemisch wurde in Dichlormethan (15 mL) gelöst. Ca. 0.3 mL der Lösung wurden entnommen, unter reduziertem Druck das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in CDCl₃ aufgenommen und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Aus der Hauptlösung wurde das Polymer mit Hilfe von Ethanol (250 mL) gefällt und bei 50 °C getrocknet. Die Molmassenverteilung wurde durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF bestimmt.

Für die kinetischen Studien ist die Durchführung analog. Als Reaktionsbeginn wurde der Zeitpunkt des Schmelzens des Lactids bestimmt und nach der jeweiligen Reaktionszeit auf RT gekühlt.

Durchführung der Katalysetests zur Hydroformylierung

Die Versuche zur Hydroformylierung von 1-Octen wurden in einem 60 ml bzw. 300 ml Druckautoklav (T316 Edelstahl) der Firma *Parr* durchgeführt. Vor Versuchsbeginn wurden die potenziellen Katalysatoren auf ihre Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln getestet. Aufgrund der entsprechenden Löslichkeiten wurde Verbindung **53** in Toluol und Verbindung **56** in Methylisobutylketon (MIBK) auf die Hydroformylierungsaktivität getestet. Für die Reaktion wurden 2.5 g 1-Octen, 7.5 g Lösungsmittel, Synthesegas (CO/H₂ = 1/1) und 0.2 Molprozent der Zinnverbindung eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug 24 h bei einer Temperatur von 100 °C und einem Druck von 30 oder 50 bar. Das Reaktionsgemisch wurde mittels Gaschromatographie untersucht.

9 Literaturverzeichnis

- [1] R. G. Bryant, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 933.
- [2] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- [3] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147.
- [4] A. Duda, S. Penczek, A. Kowalski, J. Libiszowski, *Macromol. Symp.* **2000**, *153*, 41.
- [5] G. J. M. van der Kerk, *Chem.-Ztg.* **1975**, *99*, 26.
- [6] P. J. Smith, L. Smith, *Chem. Ber.* **1975**, *11*, 208.
- [7] M. J. Fuller, *Tin Its Uses* **1975**, *103*, 6.
- [8] J. Krause, S. Reiter, S. Lindner, A. Schmidt, K. Jurkschat, M. Schürmann, G. Bradtmöller (Bayer MaterialScience AG), DE 102008021980, **2009**.
- [9] A. S. Ionkin (DuPont), US 7371879, **2007**.
- [10] F. Richter, R. Pires, S. Reiter, J. Krause, K. Jurkschat, L. Iovkova, M. Schürmann, G. Bradtmöller (Bayer MaterialScience AG), WO 2011051247, **2011**.
- [11] J. Krause, H. Nefzger, S. Reiter (Bayer MaterialScience AG), WO 2011095440, **2010**.
- [12] F. U. Richter, in *European Coatings Congress*, Nürnberg, **2013**.
- [13] O. V. Chernov, A. Y. Smirnov, I. A. Portnyagin, V. N. Khrustalev, M. S. Nechaev, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3184.
- [14] N. Hollingsworth, G. A. Horley, M. Mazhar, M. F. Mahon, K. C. Molloy, P. W. Haycock, C. P. Myers, G. W. Critchlow, *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, *20*, 687.
- [15] D. J. Teff, C. D. Minear, D. V. Baxter, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2547.
- [16] M. Verdenelli, S. p. Parola, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Lecocq, *Polyhedron* **2000**, *19*, 2069.
- [17] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- [18] C. G. Kim, T.-M. Chung, Y. K. Lee, K.-S. An, EP 2105444, **2009**.
- [19] A. Z. Adamyany, Z. N. Adamyany, V. M. Aroutiounian, A. H. Arakelyan, K. J. Touryan, J. A. Turner, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 4101.
- [20] K. G. Severin, J. S. Ledford, *Langmuir* **1995**, *11*, 2156.
- [21] R. Huang, L. Hou, B. Zhou, Q. Zhao, S. Ren, *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351*, 23.
- [22] G. Bulut, A. Kayan, *Open Macromol. J.* **2008**, *2*, 38.
- [23] D. J. Houlton, A. C. Jones, P. W. Haycock, E. W. Williams, J. Bull, G. W. Critchlow, *Chem. Vap. Deposition* **1995**, *1*, 26.
- [24] M. Guglielmi, M. Carturan, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 16.
- [25] S. J. Laverty, H. Feng, P. Maguire, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2165.
- [26] M. J. Madou, S. R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, San Diego, **1989**.
- [27] H. Schmidt, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2006**, *40*, 115.
- [28] S. Che, O. Sakurai, K. Shinozaki, N. Mizutani, *J. Aerosol Sci.* **1998**, *29*, 271.
- [29] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2. Auflage, Academic Press, San Diego, CA, **2002**.
- [30] T. J. Boyle, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, C. A. Zechmann, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2574.
- [31] T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Smith, A. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 939.
- [32] M. Veith, P. Hobein, R. Rosler, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44*, 1067.

- [33] M. Veith, F. Töllner, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 246, 219.
- [34] B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2088.
- [35] D. A. Dickie, I. S. MacIntosh, D. D. Ino, Q. He, O. A. Labeodan, M. C. Jennings, G. Schatte, C. J. Walsby, J. A. C. Clyburne, *Can. J. Chem.* **2008**, 86, 20.
- [36] C. Stanciu, A. F. Richards, M. Stender, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Polyhedron* **2006**, 25, 477.
- [37] D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. G. Watkin, *Acta Cryst.* **1994**, C50, 702.
- [38] B. D. Rekken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, F. Lips, H. M. Tuononen, R. H. Herber, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10134.
- [39] E. Martinez-Ferrero, K. Boubekour, F. Ribot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 802.
- [40] M. J. Hampden-Smith, T. A. Wark, A. Rheingold, J. C. Huffman, *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 121.
- [41] C. D. Chandler, J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **1995**, 14, 2491.
- [42] H. Reuter, M. Kremser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 259, 598.
- [43] J. S. Morrison, H. M. Haendler, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 393.
- [44] E. Amberger, M. R. Kula, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2562.
- [45] R. Gsell, M. Zeldin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 1133.
- [46] C. D. Chandler, G. D. Fallon, A. J. Koplick, B. O. West, *Aust. J. Chem.* **1987**, 40, 1427.
- [47] R. G. Swisher, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3692.
- [48] A. Tzschach, K. Jurkschat, *Comm. Inorg. Chem.* **1983**, 3, 35
- [49] A. Zschunke, C. Mügge, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1983**, 13, 201.
- [50] T. Berends, L. Iovkova, G. Bradtmöller, I. Oppel, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 369.
- [51] L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöllner, D. Schollmeyer, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3463.
- [52] T. Berends, Dissertation, Technische Universität Dortmund **2010**.
- [53] N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, M. G. Kuznetsova, V. N. Khrustalev, Y. A. Ustynyuk, M. S. Nechaev, V. V. Lunin, J. Barrau, G. Rima, *Organometallics* **2003**, 22, 1675.
- [54] R. R. Aysin, L. A. Leites, S. S. Bukalov, V. M. Khrustalev, I. V. Borisova, N. N. Zemlyansky, A. Y. Smirnov, M. S. Nechaev, *Russ. Chem. Bull.* **2011**, 60, 69.
- [55] K. Jurkschat, T. Berends, L. Iovkova, D. Schollmeyer, Persönliche Mitteilung, **2009**.
- [56] IPCS, *Tin and Organotin Compounds - a Preliminary Review*, Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, **1980**, EHC 15.
- [57] IPCS, *Tin and Organotin Compounds*, Geneva, World Health Organization, Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, International Programme on Chemical Safety, **2005**, CICAD 65.
- [58] European Food Safety Authority, *EFSA Journal* **2005**, 254, 1.
- [59] WHO, *Inorganic Tin in Drinking-water*, Geneva, World Health Organization, **2004**.
- [60] A. P. de Groot, V. J. Feron, H. P. Til, *Fd. Cosmet. Toxicol.* **1973**, 11, 19.
- [61] H. W. Fischer, R. Zimmermann, *Arch. Pathol.* **1969**, 88, 259.

- [62] SCOEL, *Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for tin and inorganic tin compounds*, European Commission, Scientific Committee on Occupational Exposure Limits, **2003**.
- [63] A. J. Robertson, *The Lancet* **1964**, 283, 1289.
- [64] A. J. Robertson, P. H. Whitaker, *J. Fac. Radiol.* **1955**, 6, 224.
- [65] T. Hanawa, M. Kaga, Y. Itoh, T. Echizenya, H. Oguchi, M. Ota, *Biomaterials* **1992**, 13, 20.
- [66] A. Alfrey, in *Disorders of Mineral Metabolism, Vol. 1* (Hrsg.: F. Bronner, J. Coburn), Academic Press, New York, **1981**, pp. 353.
- [67] Richter, Frank U. (Bayer MaterialScience), *Persönliche Mitteilung* **2013**.
- [68] M. C. Tanzi, P. Verderio, M. G. Lampugnani, M. Resnati, E. Dejana, E. Sturani, *J. Mater. Sci., Mat Med.* **1994**, 5, 393.
- [69] T. Menné, K. E. Andersen, K. Kaaber, P. E. Osmundsen, J. R. Andersen, F. Yding, G. Valeur, *Contact Dermatitis* **1987**, 16, 9.
- [70] F. De Fine Olivarius, E. Balslev, T. Minné, *Contact Dermatitis* **1993**, 29, 110.
- [71] A. Larsson, B. Kinnby, R. Könsberg, M. J. Peszkowski, G. Warevinge, *Contact Dermatitis* **1990**, 23, 146.
- [72] D. L. Conine, M. Yum, R. C. Martz, G. K. Stookey, J. C. Muhler, R. B. Forney, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1975**, 33, 21.
- [73] Y. Omori, A. Takanaka, S. Tanaka, Y. Ikeda, *J. Food Hyg. Soc. Jpn.* **1973**, 14, 69.
- [74] J. K. Lim, J. G. Renaldo, P. Chapman, *Caries Research* **1978**, 12, 177.
- [75] M. Marciniak, Z. Baltrukiewicz, *Acta Physiol. Pol.* **1981**, 32, 719.
- [76] J. V. Marhold, *Persönliche Mitteilung* **1977**, VUOS, 539-18 Pardubice, Czechoslovakia.
- [77] E. W. Schafer, W. A. Bowles, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1985**, 14, 111.
- [78] *Toksikol. Vestn.* **1995**, 2, 35.
- [79] S. J. Blunden, C. J. Evans, in *The Handbook of Environmental Chemistry 3E, Anthropogenic Compounds* (Hrsg.: O. Hutzinger), Springer Verlag, New York, **1990**.
- [80] E. J. Bulten, H. A. Meinema, in *Metals and their Compounds in the Environment* (Hrsg.: E. Merian), Verlag Chemie, Weinheim, **1991**, S. 1243.
- [81] A. A. Goldberg, M. Shapero, E. Wilder, *J. Pharm. Pharmacol.* **1950**, 2, 20.
- [82] M. Dauderer, *Klinische Toxikologie*, 116. Erg.-Lfg., Ecomed, Landsberg/Lech, **1997**.
- [83] J. J. Zuckerman, in *Organometals and Organometalloids - Occurrence and Fate in the Environment* (Hrsg.: F. E. Brinckman), ACS, Washington, D.C., **1978**, S. 388.
- [84] G. Ahrens, *Giftgesetz und Giftverkehr*, J. A. Barth Verlag, Leipzig, **1987**.
- [85] J. Doull, C. D. Klaassen, M. D. Amdur, 2. Auflage, Macmillan Publishing Co., New York, **1980**, S. 549.
- [86] M. Dauderer, *Handbuch der Umweltgifte*, 86. Erg.-Lfg., Ecomed, Landsberg/Lech, **2006**.
- [87] P. M. Jenkins, S. C. Tsang, *Green Chemistry* **2004**, 6, 69.
- [88] L. Thiele, *Polyurethanklebstoffe im industriellen Einsatz - eine Standortbeschreibung*, Henkel Ag & Co. KGaA, Düsseldorf, **2007**.
- [89] H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 9596.
- [90] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 2. Auflage, CRC Press, Boca Raton, **2012**.
- [91] D. Randall, S. Lee, *The polyurethanes book*, Wiley, New York, **2002**.

- [92] K. Uhlig, *Discovering Polyurethanes*, Carl Hanser Verlag, München, **1999**.
- [93] G. Avar, U. Meier-Westhues, H. Casselmann, D. Achten, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference, Vol. 10* (Hrsg.: K. Matyjaszewski, M. Möller), Elsevier BV, Amsterdam, **2012**.
- [94] N. Adam, G. Avar, H. Blankenheim, W. Friederichs, M. Giersig, E. Weigand, M. Halfmann, F.-W. Wittbecker, D.-R. Larimer, U. Maier, S. Meyer-Ahrens, K.-L. Noble, H.-G. Wussow, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2000**.
- [95] R. Leppkes, *Polyurethane*, 6. Auflage, Süddeutscher Verlag onpact, München, **2012**.
- [96] Ceresana, *Market Study: Polyurethanes and Isocyanates (MDI & TDI), UC-4905*, Konstanz, **2013**.
- [97] U. Meier-Westhues, *Polyurethane – Lacke, Kleb- und Dichtstoffe*, Vincentz Network, Hannover, **2007**.
- [98] G. Avar, *Kunststoffe international* **2011**, 71.
- [99] B. Brizgys, J. A. Gallagher (BASF Wyandotte Corporation), US 4256848, **1981**.
- [100] D. L. Christman, B. A. Merkl (BASF Wyandotte Corporation), US 4438248, **1984**.
- [101] J. T. Willett, M. Trenton (Wyandotte Chemicals Cooperation), US 3419509, **1968**.
- [102] A. Carroy, T. Hintermann, G. Baudin, D. Bauer, P. Contich, K. Dietliker, M. Faller, R. Kohli Steck, C. Lordelot, K. Misteli, *Prog. Org. Coat.* **2010**, 68, 37.
- [103] RAC/SEAC, *Opinion on an Annex XV Dossier Proposing Restrictions on Five Phenylmercury Compounds*, European Chemicals Agency, Committee for Risk Assessment, Committee for Socio-economic Analysis, **2011**, ECHA/RAC/RES-O-0000001362-83-02/F, ECHA/SEAC/ RES-O-0000001362-83-03/F.
- [104] BfR, *Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten*, Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung, **2011**, Nr. 034/2011.
- [105] SCHER, *Revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of the four organotin compounds TBT, DBT, DOT and TPT*, Scientific Committee on Health and Environmental Risks, **2006**.
- [106] WHO, *Mono- and Disubstituted Methyltin, Butyltin, and Octyltin Compounds*, World Health Organization, **2006**, CICAD 73.
- [107] BfR/UBA, *BfR und UBA empfehlen, den Einsatz von Organozinnverbindungen in Verbraucherprodukten weiter zu begrenzen*, Bundesinstitut für Risikobewertung, Umweltbundesamt, Aktualisierte Gemeinsame Stellungnahme **2008**, Nr. 032/2008.
- [108] B. F. Stengel (Johnson Matthey), WO 2005058996, **2005**.
- [109] S. Reiter, J. Krause, H. Knaup, K. Jurkschat, M. Schürmann, G. Bradtmöller (Bayer MaterialScience AG), WO 2011051246, **2011**.
- [110] I. K. Meier, M. L. Listemann, M. J. Kimock (Air Products and Chemicals), **1999**.
- [111] J. Arenivar, *Proceedings of the SPI 32nd Annual Techn./Marketing Conf.* **1989**, 623.
- [112] S.-G. Luo, H.-M. Tan, J.-G. Zhang, Y.-J. Wu, F.-K. Pei, X.-H. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65, 1217.
- [113] W. J. Blank, *CHIMIA* **2002**, 56, 191.
- [114] W. J. Blank, *Macromol. Symp.* **2002**, 187, 261.
- [115] W. J. Blank, Z. A. He, E. T. Hessell, *Prog. Org. Coat.* **1999**, 35, 19.
- [116] J. Atkinson, A. Cooper, D. Jenkins, M. A. Kent, A. A. D. Tulloch (Johnson Matthey), WO2008155569, **2008**.

- [117] S. Bezard, W. Pohl, H.-J. Reese, H. U. Schmidt (BASF AG), DE102004011348, **2004**.
- [118] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 233.
- [119] A. Singh, R. C. Mehrotra, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 101.
- [120] A. Tzschach, K. Pönicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *413*, 136.
- [121] A. Tzschach, K. Pönicke, L. Korecz, K. Burger, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 199.
- [122] A. Zschunke, A. Tzschach, K. Pönicke, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 197.
- [123] R. C. Mehrotra, V. D. Gupta, *Indian J. Chem.* **1967**, *5*, 643.
- [124] A. Zschunke, A. Tzschach, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 273.
- [125] R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, M. M. Moya-Cabrera, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 859.
- [126] A. A. Selina, S. S. Karlov, E. K. Lermontova, G. S. Zaitseva, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2007**, *43*, 813.
- [127] A. Tzschach, K. Pönicke, L. Korecz, K. Burger, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 199.
- [128] M. Gielen, M. Boualam, M. Biesemans, B. Mahieu, R. Willem, *Heterocycles* **1992**, *34*, 549.
- [129] C. Picard, P. Tisnes, L. Cazaux, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 277.
- [130] S. N. Gurkova, S. N. Tandura, A. I. Gusev, N. V. Alekseev, A. E. Chernyshev, E. M. Stepina, E. A. Kovaleva, A. A. Grachev, V. I. Shiryaev, *Metalloorg. Khim.* **1988**, *1*, 839.
- [131] K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, G. Engelhardt, E. Lippmaa, M. Mägi, M. F. Larin, V. A. Pestunovich, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 301.
- [132] Y. Ovchinnikov, Y. Struchkov, V. Baryshok, M. Voronkov, *J. Struct. Chem.* **1994**, *35*, 750.
- [133] S. S. Karlov, D. A. Tyurin, M. V. Zabalov, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, *724*, 31.
- [134] L. Korecz, A. A. Saghier, K. Burger, A. Tzschach, K. Jurkschat, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *58*, 243.
- [135] E. Kupce, E. Liepins, A. Lapsina, I. Urtane, G. Zalcans, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 343.
- [136] M. Zeldin, J. Ochs, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 369.
- [137] D. P. Gaur, G. Srivastava, R. C. Mehrotra, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 195.
- [138] A. G. Davies, L. Smith, P. J. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 279.
- [139] C. Mügge, H. Pepermans, M. Gielen, R. Willem, A. Tzschach, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *567*, 122.
- [140] N. J. Baltkais, M. G. Voronkov, G. I. Zelchan, *Izv. AN Latv. SSR, ser. khim.* **1964**, *2*, 102.
- [141] E. M. Evgeniou, S. A. Pergantis, E. Leontidis, A. D. Keramidas, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7511.
- [142] A. Martinez, V. Robert, H. Gornitzka, J.-P. Dutasta, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 520.
- [143] M. Tasaka, M. Hirotsu, M. Kojima, S. Utsuno, Y. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6981.
- [144] Abgedruckt (adaptiert) mit Erlaubnis von: T. Zöllner, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1041. Copyright © 2012 American Chemical Society.
- [145] P. M. Gurubasavaraj, K. Nomura, *Organometallics* **2010**, *29*, 3500.

- [146] A. K. Phukan, A. K. Guha, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1361.
- [147] J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 483.
- [148] A. K. Phukan, A. K. Guha, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9884.
- [149] U. Kolb, M. Draeger, M. Dargatz, K. Jurkschat, *Organometallics* **1995**, *14*, 2827.
- [150] A. B. Ilyukhin, R. L. Davidovich, V. B. Logvinova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1999**, *44*, 1833.
- [151] S.-d. Mun, J. Lee, S. H. Kim, Y. Hong, Y.-h. Ko, Y. K. Shin, J. H. Lim, C. S. Hong, Y. Do, Y. Kim, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3519.
- [152] J. K. Puri, R. Singh, V. K. Chahal, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1791.
- [153] M. Voronkov, T. Kochina, D. Vrazhnov, G. Samokhin, A. Albanov, T. Aksamentova, L. Klyba, N. Chipanina, *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, *78*, 2339.
- [154] S.-d. Mun, S. H. Kim, J. Lee, H.-J. Kim, Y. Do, Y. Kim, *Polyhedron* **2010**, *29*, 379.
- [155] V. D. Shatz, V. A. Belikov, G. I. Zelchan, I. I. Solomenikiova, N. P. Yerchak, O. A. Pudovia, E. Lukevics, *J. Chromatogr., A* **1980**, *200*, 105.
- [156] V. Jouikov, *ECS Trans.* **2010**, *28*, 5.
- [157] R. Eujen, E. Petrauskas, A. Roth, D. J. Brauer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 86.
- [158] P. Sudhakar, C. V. Amburose, G. Sundararajan, M. Nethaji, *Organometallics* **2004**, *23*, 4462.
- [159] C. L. Frve, G. E. Vogel, J. A. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 996.
- [160] S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *Chem. Het. Comp.* **2001**, *37*, 1325.
- [161] J. Li, Y.-J. Tang, H. Liu, S.-P. Dong, Q.-L. Xie, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **1998**, *19*, 1074.
- [162] N. D. Z. Kolosova, N. N.; Shriro, V. S.; Kocheskov, K. A.; Barminova, N. P., SU 643508, **1979**.
- [163] M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, A. J. L. Pombeiro, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 9485.
- [164] P. Wu, C. Çelik, G. Santoni, J. Dallery, D. Rehder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5203.
- [165] T. Zöllner, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1041.
- [166] M. G. Voronkov, V. P. Baryshok, L. P. Petukhov, V. I. Rakhlin, R. G. Mirskov, V. A. Pestunovich, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 39.
- [167] T. Zöllner, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1872.
- [168] Y. Takii, A. Inagaki, K. Nomura, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11632.
- [169] D. Dakternieks, G. Dyson, K. Jurkschat, R. Tozer, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 29.
- [170] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, T. J. Woodman, L. James Wright, *Chem. Commun.* **1999**, 837.
- [171] A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, T. J. Woodman, L. J. Wright, *Organometallics* **2000**, *19*, 1766.
- [172] J. Li, R.-A. Liao, Q.-L. Xie, *Prog. Nat. Sci.* **1994**, *4*, 68.
- [173] M. D. Ravenscroft, R. M. G. Roberts, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 45.
- [174] M. D. Ravenscroft, R. M. G. Roberts, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 33.
- [175] X.-Q. Song, N. Luo, L.-J. Sun, Q.-L. Xie, *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 338.
- [176] T. Zöllner, M. Lutter, T. Berends, K. Jurkschat, *Main Group Met. Chem.* **2013**, *36*, 77.
- [177] T. Zöllner, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund **2010**.
- [178] L. H. Horsley, *Anal. Chem.* **1947**, *19*, 508.

- [179] D. Seebach, T. Hassel, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 296.
- [180] N. Yoshino, Y. Kondo, T. Yoshino, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1973**, *3*, 397.
- [181] R. O. Ragsdale, B. B. Stewart, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 740.
- [182] P. A. W. Dean, D. F. Evans, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1154.
- [183] D. Dakternieks, Z. Hongjian, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *196*, 19.
- [184] D. Dakternieks, H. Zhu, *Organometallics* **1992**, *11*, 3820.
- [185] K. B. Dillon, A. Marshall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1245.
- [186] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555.
- [187] W. D. S. Motherwell, G. P. Shields, F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2000**, *B56*, 466.
- [188] W. D. S. Motherwell, G. P. Shields, F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **1999**, *B55*, 1044.
- [189] R. L. Merker, M. J. Scott, *J. Polym. Sci. A* **1964**, *2*, 15.
- [190] M. Lutter, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Main Group Met. Chem.* **2012**, *35*, 41.
- [191] L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöllner, G. Bradtmöller, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3191.
- [192] L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, D. Schollmeyer, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3632.
- [193] T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 2361.
- [194] H. Mengmeng, S. S. Karlov, M. V. Zabalov, K. V. Zaitsev, D. A. Lemenovskii, G. S. Zaitseva, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 1576.
- [195] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806.
- [196] T. Berends, L. Iovkova, E. R. T. Tiekink, K. Jurkschat, *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, m715.
- [197] W. L. F. Amarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2003**.
- [198] H. Schmidbaur, H. Hussek, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 575.
- [199] D. Hänssgen, P. Reuter, G. Döllein, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 159.
- [200] M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 252.
- [201] K. Samedov, Y. Aksu, M. Driess, *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 7766.
- [202] V. N. Khrustalev, M. Y. Antipin, N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, Y. A. Ustynyuk, V. V. Lunin, J. Barrau, G. Rima, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 478.
- [203] M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1986**, *41*, 1071.
- [204] G. D. Smith, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 2501.
- [205] C. Brown, M. E. G. Mosquera, J. S. Palmer, P. R. Raithby, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 487.
- [206] V. N. Khrustalev, O. V. Chernov, R. R. Aysin, I. A. Portnyagin, M. S. Nechaev, S. S. Bukalov, *Dalton Trans.* **2008**, 1140.
- [207] I. Abrahams, M. Motevalli, S. A. A. Shah, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 99.
- [208] G. D. Smith, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 618.
- [209] X. Wang, L. Liu, T. Makarenko, A. J. Jacobson, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1960.
- [210] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **2009**, *D65*, 148.
- [211] R. Hani, R. A. Geanangel, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 229.

- [212] J. Caruso, T. M. Alam, M. J. Hampden-Smith, A. L. Rheingold, G. A. P. Yap, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2659.
- [213] J. J. Burke, P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 326.
- [214] K. G. Broka, V.; Stradins, J.; Zalcans, G., *Zhurn. Obsch. Khim.* **1991**, *61*, 1374.
- [215] K. Broka, J. Stradins, V. Glezer, G. Zalcans, E. Lukevics, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *351*, 199.
- [216] S. Soualmi, L. Ignatovich, E. Lukevics, A. Ourari, V. Jouikov, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1346.
- [217] P. A. Malachuk, *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1493.
- [218] C. P. Andrieux, J. M. Saveant, in *Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions* (Hrsg.: C. F. Bernasconi), Wiley-VCH, New York, **1986**.
- [219] V. Jouikov, J. Simonet, in *Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 8* (Eds.: A. Bard, M. Stratman, H. Shaefer), Wiley-VCH, New York, **2004**, pp. 235.
- [220] H. Wendt, H. Hoffelner, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 1465.
- [221] S. Soualmi, L. Ignatovich, E. Lukevics, A. Ourari, V. Jouikov, *ECS Trans.* **2008**, *13*, 63.
- [222] K. Markusova, D. Kladekova, I. Zezula, *Chemicke Zvesti* **1980**, *34*, 726.
- [223] S. A. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 581.
- [224] V. D. Pokhodenko, N. N. Kalibabchuk, *Teor. i Eksperim. Khim.* **1970**, *6*, 124.
- [225] W. H. Gerson, *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [226] S. Soualmi, L. Ignatovich, V. Jouikov, *Appl. Organometal. Chem.* **2010**, *24*, 865.
- [227] J. Iley, in *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds* (Hrsg.: S. Patai), John Wiley & Sons, New York, **1995**, pp. 267.
- [228] G. L. McIntire, H. N. Blount, H. J. Stronks, R. V. Shetty, E. G. Janzen, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 916.
- [229] D. Brodalla, D. Mootz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1981**, *20*, 791.
- [230] Abgedruckt (adaptiert) mit Erlaubnis von: T. Zöllner, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1872. Copyright © 2013 American Chemical Society.
- [231] H. Reuter, M. Kremser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *615*, 137.
- [232] F. Ribot, E. Martinez-Ferrero, K. Boubekour, P. M. S. Hendrickx, J. C. Martins, L. Van Lokeren, R. Willem, M. Biesemans, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5831.
- [233] U. Schubert, N. Huesing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010.
- [234] T. Kemmitt, N. I. Al-Salim, G. J. Gainsford, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6067.
- [235] V. Chandrasekhar, S. Nagendran, V. Baskar, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *235*, 1.
- [236] A. G. Davies, in *Organotin Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**, S. 179.
- [237] K. Jurkschat, in *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications* (Hrsg.: M. Gielen, A. G. Davies, K. H. Pannell, E. R. T. Tiekink), John Wiley and Sons, Ltd Chichester, **2008**, S. 201.
- [238] F. Ribot, in *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications* (Hrsg.: M. Gielen, A. G. Davies, K. H. Pannell, E. R. T. Tiekink), John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, **2008**, S. 69.
- [239] V. Chandrasekhar, P. Singh, K. Gopal, in *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications* (Hrsg.: M. Gielen, A. G. Davies, K. H. Pannell, E. R. T. Tiekink), John Wiley and Sons, Ltd Chichester, **2008**, S. 93.
- [240] M. Verdenelli, S. Parola, S. Lecocq, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* **2001**, *216*, 295.
- [241] J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, A. L. Rheingold, G. Yap, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 157.

- [242] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166.
- [243] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354.
- [244] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [245] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479.
- [246] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, B. G. Teubner Wiesbaden, **2008**.
- [247] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130.
- [248] A. Bundhun, P. Ramasami, P. P. Gaspar, H. F. Schaefer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 851.
- [249] W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019.
- [250] M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 267.
- [251] N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251.
- [252] M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373.
- [253] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.
- [254] W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311.
- [255] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 139.
- [256] M. Veith, S. Weidner, K. Kunze, D. Käfer, J. Han, V. Huch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 297.
- [257] I. A. Portnyagin, M. S. Nechaev, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3149.
- [258] M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11.
- [259] M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 267.
- [260] J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 163.
- [261] M. Veith, M. Ehses, V. Huch, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 154.
- [262] A. Zschunke, M. Scheer, M. Völzke, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 325.
- [263] P. Braunstein, M. Veith, J. Blin, V. Huch, *Organometallics* **2001**, *20*, 627.
- [264] K. Jurkschat, L. Iovkova-Berends, T. Zöllner, M. Schürmann, WO 2011113926, **2011**.
- [265] W. D. Honnick, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 501.
- [266] H. Hirsch, J. R. B. Boocock, W. J. Hickinbottom, S. J. Hurst, J. M. Bruce, J. J. Zuckerman, M. Green, K. B. Mallion, F. G. Mann, B. P. Tong, V. P. Wystrach, R. J. W. Cremllyn, D. L. Pain, B. H. Chase, C. S. Franklin, A. C. White, D. J. Collins, P. Jager, E. S. Waight, R. E. Bowman, C. P. Falshaw, A. W. Johnson, T. J. King, J. Chatt, R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1318.
- [267] H. F. Zoller, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 211.
- [268] V. A. Komarov, S. A. Abdulaeva, E. A. Chernikova, *Kinetika i Kataliz* **1962**, *3*, 920.
- [269] M. Zeldin, R. Gsell, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1976**, *6*, 11.
- [270] V. I. Shiryaev, E. M. Stepina, S. N. Tandura, E. A. Kovaleva, A. A. Grachev, S. I. Androsenko, *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 666.
- [271] L. R. Sita, R. Xi, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 756.
- [272] G. D. Smith, V. M. Visciglio, P. E. Fanwich, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1992**, *11*, 1064.
- [273] Abgedruckt (adaptiert) mit Erlaubnis von: T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 2361. Copyright © 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [274] L. R. Sita, J. R. Babcock, R. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10912.
- [275] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1999**, *38*, 203.

- [276] I. Barbul, A. L. Johnson, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, C. Silvestru, A. L. Sudlow, *ChemPlusChem* **2013**, 78, 866.
- [277] R. A. Howie, W. Moser, *Nature* **1968**, 219, 373.
- [278] P. G. Harrison, B. J. Haylett, T. J. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 112.
- [279] Y. Sasaki, N. Miyazawa, *Kinki Daigaku Rikogakubu Kenkyu Hokoku* **1992**, 28, 237.
- [280] B. Schiemenz, B. Antelmann, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, 620, 1760.
- [281] B. Schiemenz, F. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 159.
- [282] A. Albinati, R. Naegeli, K. H. A. O. Starzewski, P. S. Pregosin, H. Rügger, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 76, L231.
- [283] I. Ara, L. R. Falvello, J. Domingo Fernández, J. Forniés, B. Gil, E. Lalinde, I. Usón, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 315.
- [284] B. Z. Momeni, M. M. Amini, T. Pape, F. Ekkehardt Hahn, S. W. Ng, *J. Mol. Struct.* **2004**, 697, 97.
- [285] B. Z. Momeni, L. J. Baleh, S. Hamzeh, F. Rominger, *J. Coord. Chem.* **2007**, 60, 285.
- [286] J. H. Nelson, N. W. Alcock, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1196.
- [287] L. Dahlenburg, S. Mertel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 221.
- [288] T. A. K. Al-Allaf, *J. Chem. Research (S)* **2003**, 2003, 101.
- [289] M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 51.
- [290] T. A. K. Al-Allaf, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 548.
- [291] B. M. Day, P. W. Dyer, M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 7457.
- [292] M. Wagner, V. Deáky, C. Dietz, J. Martinová, B. Mahieu, R. Jambor, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Chem. – Eur. J.* **2013**, 19, 6695.
- [293] I. Schwager, J. F. Knifton, Ger. Offen. 2322751, **1973**.
- [294] C.-Y. Hsu, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3553.
- [295] I. Schwager, J. F. Knifton, *J. Catal.* **1976**, 45, 256.
- [296] M. C. Janzen, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2001**, 20, 4100.
- [297] Z. Béni, R. Ros, A. Tassan, R. Scopelliti, R. Roulet, *Dalton Trans.* **2005**, 315.
- [298] Z. Béni, R. Scopelliti, R. Roulet, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 99.
- [299] A. Ceriotti, M. Daghetta, S. El Afefey, A. Ienco, G. Longoni, G. Manca, C. Mealli, S. Zacchini, S. Zarra, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12553.
- [300] R. J. Goodfellow, I. R. Herbert, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 65, L161.
- [301] O. T. Summerscales, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **2011**, 30, 3468.
- [302] M. Henn, K. Jurkschat, unpublizierte Ergebnisse.
- [303] T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8645.
- [304] G. Prabusankar, B. Jousseume, T. Toupance, H. Allouchi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1255.
- [305] M. Scheer, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **1982**.
- [306] P. E. Lippens, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 4576.
- [307] V. A. Varnek, E. N. Yurchenko, *Theor. Exp. Chem.* **1976**, 11, 587.
- [308] J. Wagler, E. Brendler, T. Langer, R. Pöttgen, T. Heine, L. Zhechkov, *Chem. – Eur. J.* **2010**, 16, 13429.
- [309] S. Krabbe, Dissertation, Technische Universität Dortmund **2011**.

- [310] J. Martinčová, L. Dostál, S. Herres-Pawlis, A. Růžička, R. Jambor, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 7423.
- [311] A. Rotar, R. A. Varga, K. Jurkschat, C. Silvestru, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1385.
- [312] R. A. Varga, K. Jurkschat, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 708-716.
- [313] Z. Padělková, H. Vaňkátová, I. Císařová, M. S. Nechaev, T. A. Zevaco, W. Olaf, A. Růžička, *Organometallics* **2009**, *28*, 2629.
- [314] D. Schollmeyer, J. Kalbitz, H. Hartung, A. Tzschach, K. Jurkschat, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 1075.
- [315] B. M. Schmidt, M. Dräger, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, 43.
- [316] Y. Matsushashi, N. Tokitoh, R. Okazaki, M. Goto, *Organometallics* **1993**, *12*, 2573.
- [317] H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1977**, *16*, 547.
- [318] H. Puff, G. Bertram, B. Ebeling, M. Franken, R. Gattermayer, R. Hundt, W. Schuh, R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 235.
- [319] K. Jurkschat, S. Vandreamel, G. Dyson, D. Dakternieks, T. J. Bastow, M. E. Smith, M. Dräger, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2747.
- [320] D. Dakternieks, R. Tozer, K. Jurkschat, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 857.
- [321] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, R. Jirásko, J. Taraba, J. Holeček, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3750.
- [322] W. Chai, L. Song, H. Shen, K. Shu, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2009**, *184*, 3212.
- [323] Y. Zhou, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10850.
- [324] P. B. Hitchcock, E. Jang, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3179.
- [325] G. Barone, T. Chaplin, T. G. Hibbert, A. T. Kana, M. F. Mahon, K. C. Molloy, I. D. Worsley, I. P. Parkin, L. S. Price, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1085.
- [326] T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 42.
- [327] M. Kloskowska, A. Konitz, W. Wojnowski, B. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2424.
- [328] K. Peters, E. M. Peters, H. G. Von Schnering, W. Wojnowski, S. Tamulewicz, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 347.
- [329] R. W. Gable, C. L. Raston, G. L. Rowbottom, A. H. White, G. Winter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1392.
- [330] A. C. Fabretti, C. Preti, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1989**, *19*, 957.
- [331] A. Fischereder, A. Schenk, T. Rath, W. Haas, S. Delbos, C. Gougau, N. Naghavi, A. Pateter, R. Saf, D. Schenk, M. Edler, K. Bohnemann, A. Reichmann, B. Chernev, F. Hofer, G. Trimmel, *Monatsh. Chem.* **2013**, *144*, 273.
- [332] S. Dehnen, C. Zimmermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2463.
- [333] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **1999**, *18*, 4700.
- [334] I. Schranz, L. Grocholl, C. J. Carrow, L. Stahl, R. J. Staples, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1081.
- [335] M. Veith, O. Recktenwald, E. Humpfer, *Z. Naturforsch.* **1978**, *38B*, 14.
- [336] H. J. Rakebrandt, U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1264.
- [337] C. F. Caro, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J. M. Pierssens, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9821.
- [338] B. Mairyčhová, L. Dostál, A. Růžička, M. Fulem, K. Růžička, A. Lyčka, R. Jambor, *Organometallics* **2011**, *30*, 5904.

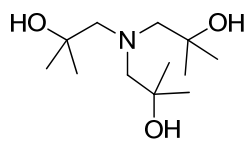
- [339] H. Lange, U. Herzog, U. Böhme, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *660*, 43.
- [340] A. Blecher, B. Mathiasch, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, 175.
- [341] U. Herzog, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 23.
- [342] H. Puff, E. Friedrichs, R. Hundt, R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 79.
- [343] A. Gamard, B. Jousseume, T. Toupance, G. Campet, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4671.
- [344] C. G. R. Barrett, J. Charalambous, R. G. Copperthwaite, M. J. Frazer, *Org. Mass Spectrom.* **1975**, *10*, 146.
- [345] M. J. Frazer, B. Rimmer, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 69.
- [346] H.-M. Kao, S.-M. Ho, I. C. Chen, P.-C. Kuo, C.-Y. Lin, C.-Y. Tu, C.-H. Hu, J.-H. Huang, G.-H. Lee, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2792.
- [347] N. Pieper, C. Klaus-Mrestani, M. Schürmann, K. Jurkschat, M. Biesemans, I. Verbruggen, J. C. Martins, R. Willem, *Organometallics* **1997**, *16*, 1043.
- [348] R. A. Varga, A. Rotar, M. Schürmann, K. Jurkschat, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1475.
- [349] A. Rotar, M. Schürmann, R. A. Varga, C. Silvestru, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1533.
- [350] W.-P. Leung, W.-H. Kwok, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2003**, *22*, 1751.
- [351] Y. Fazaeli, E. Najafi, M. M. Amini, S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *65*, m270.
- [352] K. M. Lo, S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *65*, m719.
- [353] R. Fiedler, H. Follner, *Monatsh. Chem.* **1977**, *108*, 319.
- [354] A. Gossauer, *Struktur und Reaktivität der Biomoleküle*, WILEY-VCH Verlag, Zürich, **2006**.
- [355] R. Contreras, A. Flores-Parra, H. C. López-Sandoval, N. Barba-Behrens, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1852.
- [356] J. Bayardon, S. Juge, (Hrsg.: P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2012**, S. 355.
- [357] A. Cruz, M. E. B. Ramirez, *Curr. Org. Synth.* **2011**, *8*, 901.
- [358] S. Juge, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2008**, *183*, 233.
- [359] H. Nishimura, O. Yamauchi, H. Takamatsu, *Chem. Pharm. Bull.* **1964**, *12*, 1004.
- [360] M. Motohashi, Y. Amano, T. Uno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 2007.
- [361] V. M. Jiménez-Pérez, H. Nöth, A. Ariza-Castolo, A. Flores-Parra, R. Contreras, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1584.
- [362] M. Tlahuextl, F. J. Martínez-Martínez, M. J. Rosales-Hoz, R. Contreras, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *123*, 5.
- [363] T. Mancilla, R. Contreras, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 191.
- [364] K. V. Zaitsev, M. V. Bermeshev, A. A. Samsonov, J. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. L. Howard, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1415.
- [365] Abgedruckt (adaptiert) mit Erlaubnis von: T. Zöllner, L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8645. Copyright © 2011 American Chemical Society.
- [366] K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, M. F. Larin, V. A. Pestunovich, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 279.
- [367] K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, C13.

- [368] K. Jurkschat, M. Scheer, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 281, 173.
- [369] K. Jurkschat, J. Schilling, C. Muß'gge, A. Tzschach, M. Meunier-Piret, M. van Meerssche, M. Gielen, R. Willem, *Organometallics* **1988**, 7, 38.
- [370] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, A. V. Zabula, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7662.
- [371] A. Rotar, R. A. Varga, C. Silvestru, *Acta Crystallogr.* **2007**, C63, m355.
- [372] B. Kašná, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 3555.
- [373] M. A. Edelman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1116.
- [374] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, K. Jurkschat, M. Schürmann, *Main Group Met. Chem.* **2002**, 25, 109.
- [375] T. A. Whitney (Exxon Research & Engineering Co.), US 4085138, **1978**.
- [376] E. Kirillov, L. Lavanant, C. Thomas, T. Roisnel, Y. Chi, J.-F. Carpentier, *Chem. – Eur. J.* **2007**, 13, 923.
- [377] A. J. A. Cobb, C. M. Marson, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 1547.
- [378] A. J. A. Cobb, C. M. Marson, *Tetrahedron* **2005**, 61, 1269.
- [379] E. Sergeeva, J. Kopilov, I. Goldberg, M. Kol, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8075.
- [380] R. J. Cross, L. J. Farrugia, P. D. Newman, R. D. Peacock, D. Stirling, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1186.
- [381] V. H. Gessner, B. Fröhlich, C. Strohmam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 36, 5640.
- [382] J. F. Larrow, E. N. Jacobson, Y. Gao, Y. Hong, X. Nie, C. M. Zepp, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1939.
- [383] L. Lavanant, T.-Y. Chou, Y. Chi, C. W. Lehmann, L. Toupet, J.-F. o. Carpentier, *Organometallics* **2004**, 23, 5450.
- [384] S. Gendler, A. L. Zelikoff, J. Kopilov, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2144.
- [385] J. Balsells, P. J. Carroll, P. J. Walsh, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5568.
- [386] A. Yeori, S. Groysman, I. Goldberg, M. Kol, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4466.
- [387] E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10706.
- [388] R. Auras, L. T. Lim, S. E. M. Selke, M. Tsuji, *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2010**.
- [389] C. G. Pitt, in *Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems* (Hrsg.: M. Chasin, R. S. Langer), Marcel Dekker, New York, **1990**, S. 71.
- [390] C. W. Pouton, S. Akhtar, *Adv. Drug Delivery Rev.* **1996**, 18, 133.
- [391] X. S. Wu, in *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering* (Hrsg.: D. L. Wise, D. J. Trantolo, D. E. Altobelli, M. J. Yaszemski, J. D. Gresser, E. R. Schwartz), Marcel Dekker, New York, **1995**, S. 1015.
- [392] M. J. Stanford, A. P. Dove, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 486.
- [393] Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 117.
- [394] J. M. Krochta, C. De Mulder-Johnston, *Food Technology* **1997**, 51, 61.
- [395] P. B. Maurus, C. C. Kaeding, *Oper. Tech. Sports Med.* **2004**, 12, 3.
- [396] C. Ambrose, T. Clanton, *Ann. of Biomed. Engineering* **2004**, 32, 171.
- [397] F. G. Hutchinson, B. J. A. Furr, *TIBTECH* **1987**, 5, 102.
- [398] D. Wassermann, US 3375088, **1971**.
- [399] A. K. Schneider, US 3636956, **1972**.
- [400] D. L. Wise, *Acta Pharm. Suec.* **1976**, 13, 34.
- [401] V. Poirier, T. Roisnel, S. Sinbandhit, M. Bochmann, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. – Eur. J.* **2012**, 18, 2998.

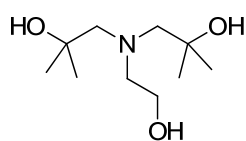
- [402] J. W. Leenslag, A. J. Pennings, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1809.
- [403] A. P. Gupta, V. Kumar, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4053.
- [404] R. H. Platel, L. M. Hodgson, C. K. Williams, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 11.
- [405] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7359.
- [406] A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **1990**, *23*, 1636.
- [407] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 567.
- [408] A. J. Nijenhuis, D. W. Grijpma, A. J. Pennings, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6419.
- [409] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Boettcher, *Polymer* **1995**, *36*, 1253.
- [410] J. W. Leenslag, S. Gogolewski, A. J. Pennings, *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 2829.
- [411] M. B. Bassi, A. B. Padias, H. K. Hall, Jr., *Polym. Bull.* **1990**, *24*, 227.
- [412] G. Rafler, J. Dahlman, *Acta Polym.* **1992**, *43*, 91.
- [413] A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, H. S. Rzepa, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9834.
- [414] A. Helminen, H. Korhonen, J. V. Seppälä, *Polymer* **2001**, *42*, 3345.
- [415] E. L. Marshall, V. C. Gibson, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6048.
- [416] I. dos Santos Vieira, Dissertation, Technische Universität Dortmund **2013**.
- [417] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.
- [418] M. H. Chisholm, N. J. Patmore, Z. P. Zhou, *Chem. Commun.* **2005**, 127.
- [419] C. M. Thomas, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 165.
- [420] P. J. Dijkstra, H. Du, J. Feijen, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 520.
- [421] C. K. Mann, K. K. Barnes, *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*, Marcel Dekker Inc., New York, **1970**.
- [422] J. Zeitouny, V. Jouikov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7161.
- [423] *WINEPR SimFonia, version 1.25*, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, **1994-1996**.
- [424] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B. 01*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [425] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi,

- N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 03, Revision B. 01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [426] F. Sieber, P. Wentworth, J. D. Toker, A. D. Wentworth, W. A. Metz, N. N. Reed, K. D. Janda, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5188.

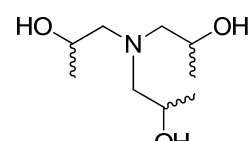
10 Verbindungsverzeichnis



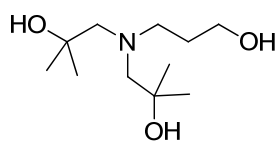
L¹H₃



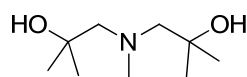
L²H₃



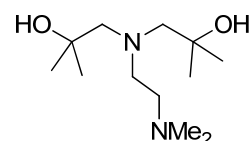
L³H₃



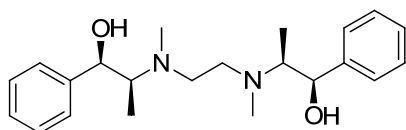
L⁴H₃



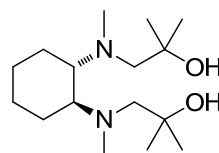
L⁵H₂



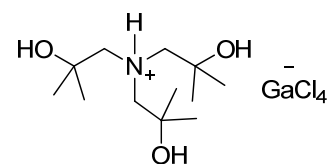
L⁶H₂



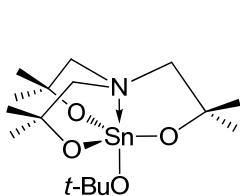
L⁷H₂



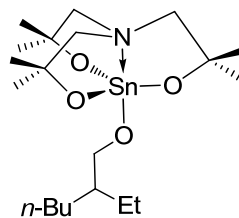
L⁸H₂



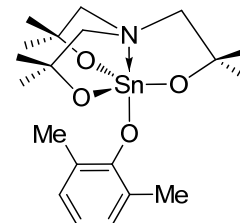
[L¹H₄][GaCl₄]



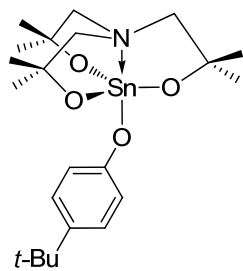
1



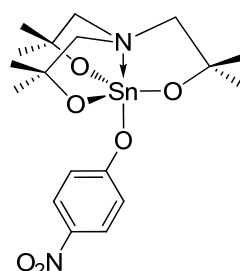
2



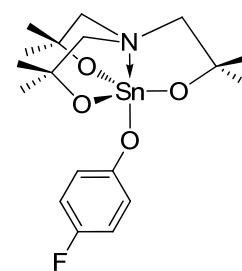
3



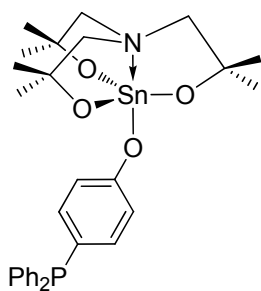
4



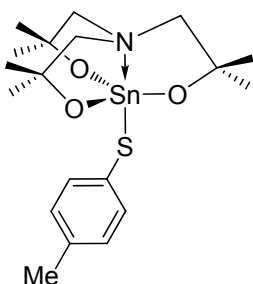
5



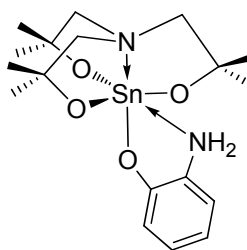
6



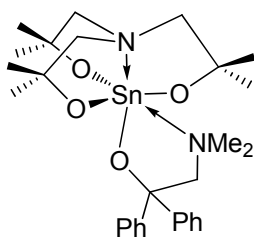
7



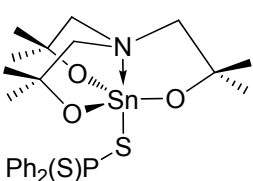
8



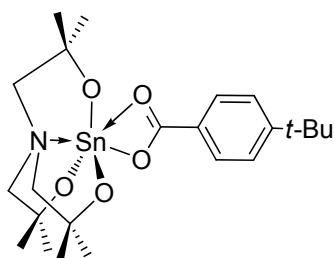
9



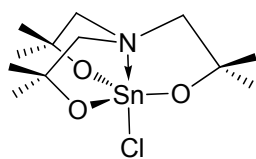
10



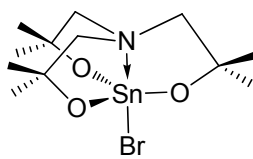
11



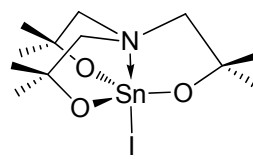
12



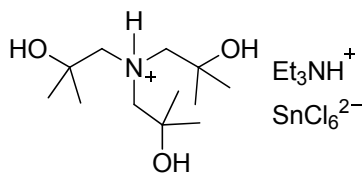
13



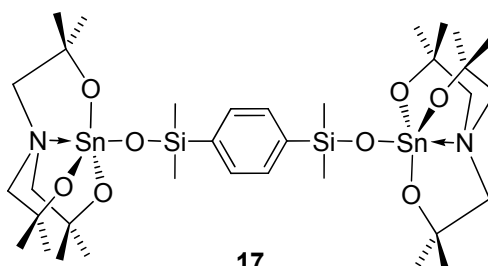
14



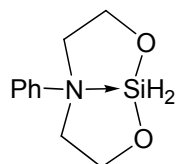
15



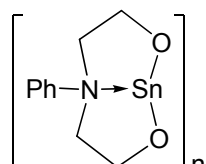
16



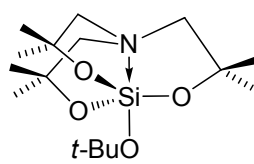
17



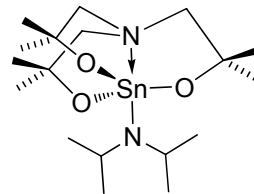
18



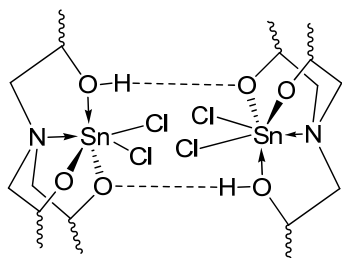
19



20



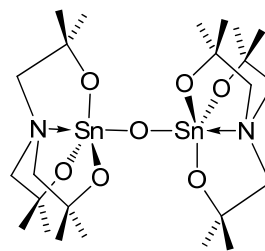
21



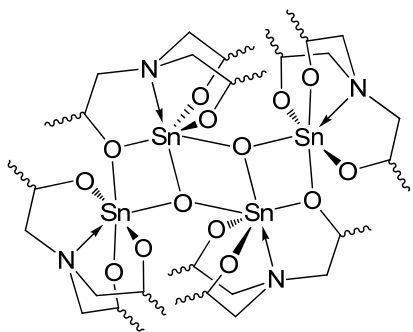
32



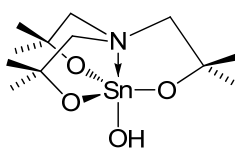
33



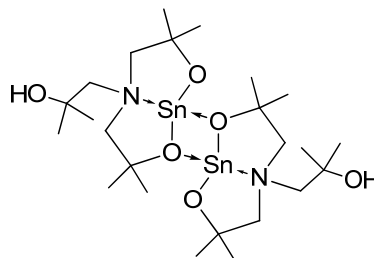
34



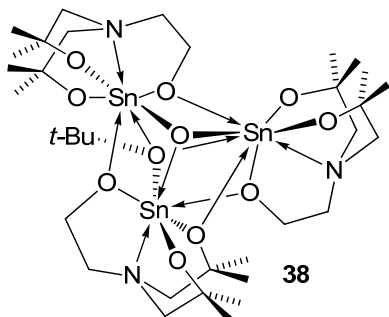
35



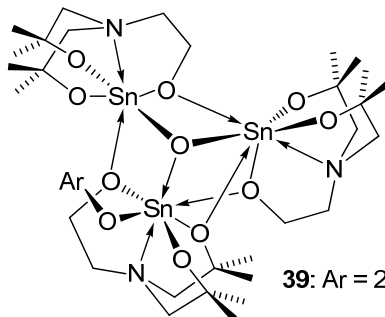
36



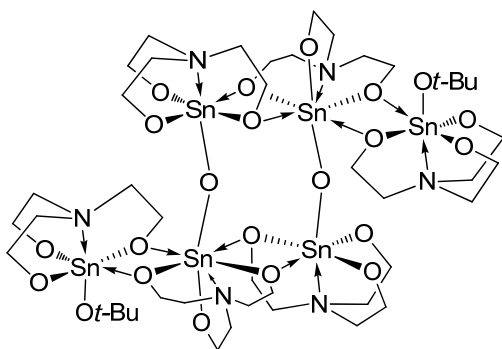
37



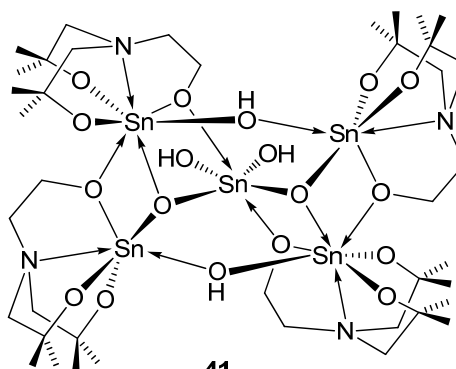
38



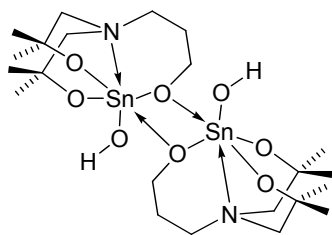
39: Ar = 2,6-Me₂C₆H₃



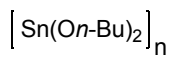
40



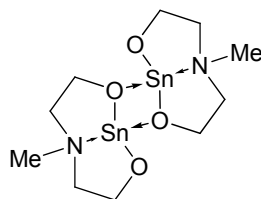
41



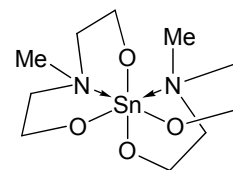
42



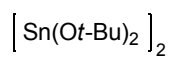
43



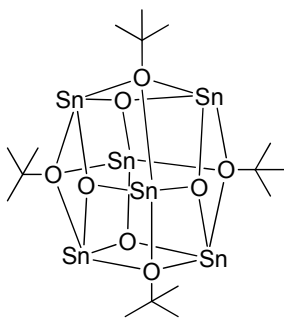
44



45



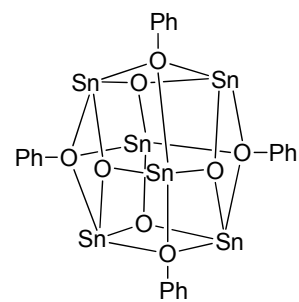
46



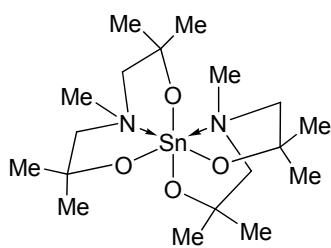
47



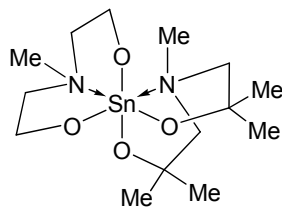
48



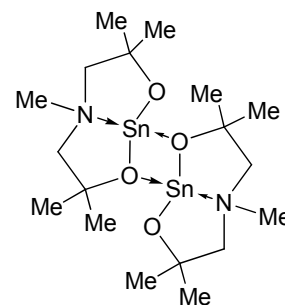
49



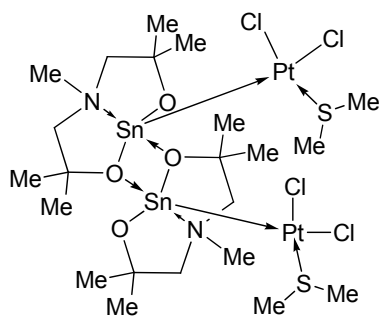
50



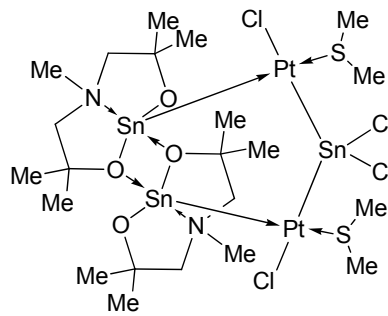
51



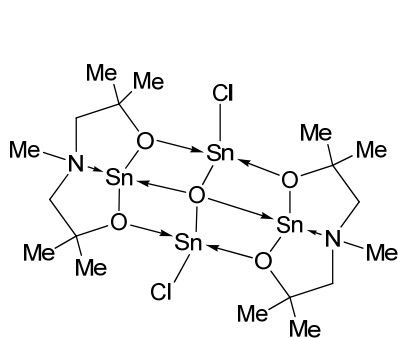
52



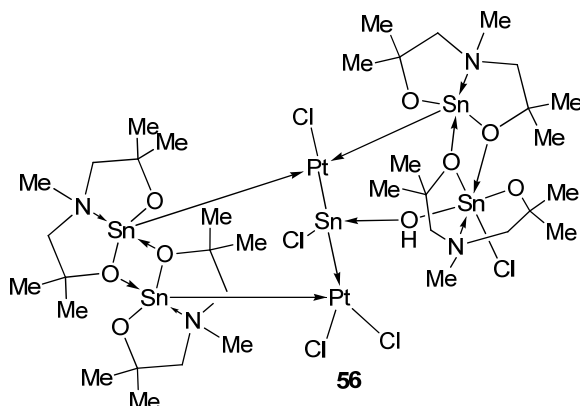
53



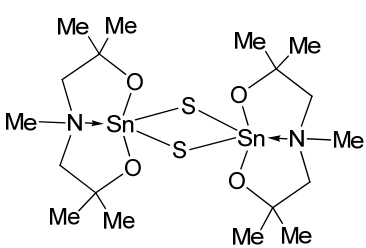
54



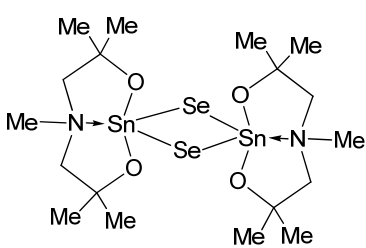
55



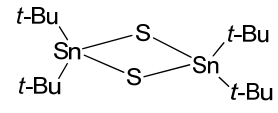
56



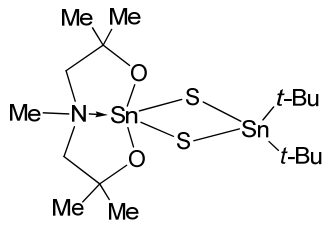
57



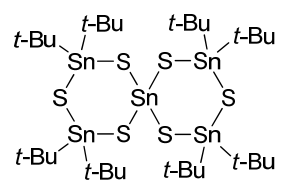
58



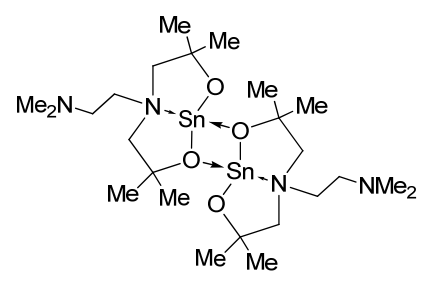
59



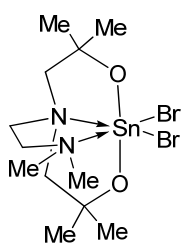
60



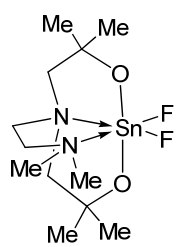
61



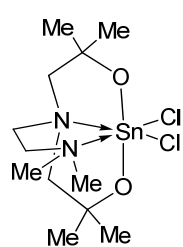
62



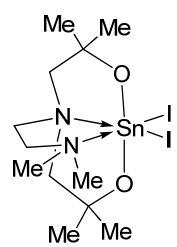
63



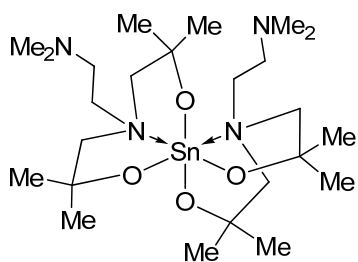
64



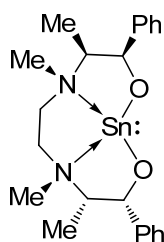
65



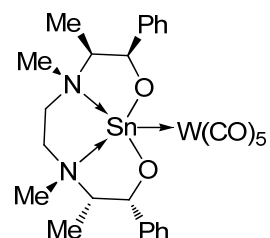
66



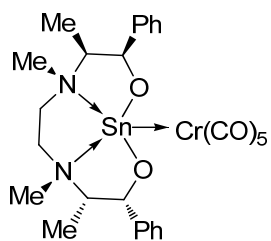
67



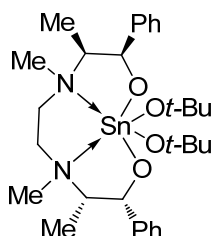
68



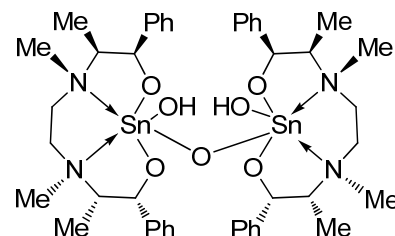
69



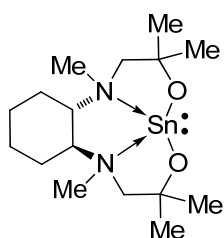
70



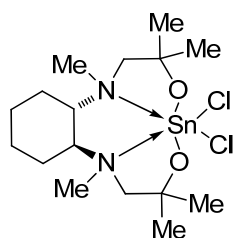
71



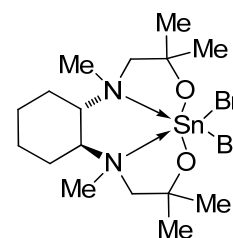
72



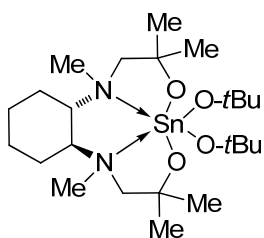
73



74



75



76

11 Verzeichnis der Schemata

Schema 1:	Darstellung von Aminoalkoholaten des Zinns.	3
Schema 2:	Δ - und Λ -Stereochemie für Metallatrane mit Blickwinkel entlang der X–M–N Achse	13
Schema 3:	Synthese von Zinntetra- <i>tert</i> -butoxid.	16
Schema 4:	Synthese des 1- <i>tert</i> -Butoxy-3,3,7,7,10,10-hexamethylstannatranes (1)....	16
Schema 5:	Synthese der Hexamethylstannatrane 2–15 . ^[144] Die Molekülstrukturen werden im Abschnitt 3.1.3 beschrieben.	17
Schema 6:	Reaktivität der 1-Halogenohexamethylstannatrane 13 und 14	25
Schema 7:	Bildung der Lithium-Zinn-Oxocluster 24 und 25	26
Schema 8:	Synthese von monomeren und oligomeren Stannatrandervivaten. $L^1H_3 = N(CH_2CMe_2OH)_3$, $L^2H_3 = N(CH_2CMe_2OH)_2(CH_2CH_2OH)$, $L^3H_3 = N(CH_2CHMeOH)_3$, $L^4H_3 = N(CH_2CMe_2OH)_2(CH_2CH_2CH_2OH)$	71
Schema 9:	Hydrolyse des 1- <i>tert</i> -Butoxyhexamethylstannatrans 1	88
Schema 10:	Reaktionen von Zinn mit Alkoholen.	108
Schema 11:	Direktsynthese von Zinnalkoxiden und Zinnaminoalkoholaten.	108
Schema 12:	Direktsynthese von Zinn(II)alkoxiden und Zinn(II)-Oxoclustern.	109
Schema 13:	Vorschlag zur Bildung der Reaktionsprodukte 45 und 47	110
Schema 14:	Darstellung von <i>Spiro</i> -Zinn(IV)verbindungen.	111
Schema 15:	Synthese des Zinn(II)aminoalkoholates 52	117
Schema 16:	Reaktionen von 52 mit $PtCl_2(SMe_2)_2$	118
Schema 17:	Bildung des Zinnkomplexes 55 und des Zinn-Platin-Clusters 56	119
Schema 18:	Reaktivität von 52 gegenüber Chalkogeniden.	139
Schema 19:	Reaktion von 57 mit 59	141
Schema 20:	Synthese der Dihalogenozinnverbindungen 63–66	143
Schema 21:	Synthese der Verbindungen 68–70 . ^[52]	153
Schema 22:	Synthese der Verbindungen 71 und 72 . ^[366]	156
Schema 23:	Synthese des chiralen Liganden L^8H_2 . ^[52, 377-381]	160
Schema 24:	Synthese der chiralen Zinnverbindungen 73–75	161
Schema 25:	Modellreaktion von HDI-Isocyanurat mit monofunktionellen Alkoholen.	170
Schema 26:	ROP von Lactid zu Polylactid.	181
Schema 27:	PLA Mikrostrukturen einer stereokontr. ROP von <i>rac</i> -Lactid. ^[393]	181
Schema 28:	Mögliche Glasoberflächenmodifizierung mit Hexamethylstannatranen.	187

12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Strukturen von Zinn(II)alkoxiden/aryloxiden des Typs I , ^[30] II , ^[31-33] III ^[34-38] und von Zinn(IV)alkoxiden des Typs IV , ^[39] V ^[40-42] und VI . ^[40]	2
Abbildung 2:	Strukturen von Organozinn(IV)aminotrialkoholaten VII , ^[47] VIII ^[48] und Zinn(II)aminoalkoholaten IX–XII . ^[49-55]	4
Abbildung 3:	Großtechnisch relevante Polyisocyanate.	8
Abbildung 4:	Aminoalkoholate des Zinns ohne Zinn-Kohlenstoff-Bindung.	11
Abbildung 5:	Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte Festkörperstrukturen von Organostannatranen. ^[144]	14
Abbildung 6:	Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmte Festkörperstrukturen von Stannatranen und Derivaten ohne Sn–C-Bindung. ^[144]	14
Abbildung 7:	Publizierte Stannatrane ohne Sn–C-Bindung des Typs XX , ^[170, 171] XXIII , ^[123, 172] XXIV , ^[161, 162, 172] und XXV . ^[175]	15
Abbildung 8:	Molekülstruktur von $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CPh}_2\text{OH}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. $d(\text{D}\cdots\text{A}) = 2.728(3) \text{ \AA}$, $\angle (\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}) = 111(2)^\circ$	17
Abbildung 9:	Wasserstoffbrückenbindungen von $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{L}^1\text{H}_4][\text{SnF}_6]$ (16). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. C–H-Atome sind nicht abgebildet. Die F(3A)- und F(3B)-Atome gehören zu symmetrieeerzeugten SnF_6^{2-} -Einheiten. Symmetriecodes: A: $-x+1, -y+1, -z+1$; B: $-x, -y+1, -z+1$	19
Abbildung 10:	Binäre Graph Sets $\text{N}_2(a,d)$, $\text{N}_2(a,e)$ und $\text{N}_2(d,e)$ von $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{L}^1\text{H}_4][\text{SnF}_6]$ (16).	20
Abbildung 11:	Trinärer Graph Set $\text{N}_3(a,d,e)$ von $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{L}^1\text{H}_4][\text{SnF}_6]$ (16).	21
Abbildung 12:	Ausschnitt aus der eindimensional unendlichen Polymerstruktur von $[\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}]_n$ (19). H-Atome sind nicht abgebildet.	23
Abbildung 13:	Asymmetrische Einheit von $[\text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}]_n$ (19). H-Atome sind nicht abgebildet.	24
Abbildung 14:	Publizierte Molekülstrukturen mit Sn–O–Li-Koordinationsmuster. ^[200-209] Dmp = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin, bdc = Benzoldicarboxylat.	27

- Abbildung 15:** Wasserstoffbrückenbindungen von $[\text{L}^1\text{H}_4][\text{GaCl}_4]$. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. *C-H-Atome* sind nicht abgebildet. Die Hälfte der dimeren Struktur wird durch Symmetrie erzeugt. Symmetriecode: A: $-x+1, -y, -z+1$ 28
- Abbildung 16:** Binäre Graph Sets mit Ringstrukturen in $[\text{L}^1\text{H}_4][\text{GaCl}_4]$ 29
- Abbildung 17:** Trinärer Graph Set $\text{N}_3(\text{a}, \text{c}, \text{e}) = \text{R}_6^6(18)$ in $[\text{L}^1\text{H}_4][\text{GaCl}_4]$ 30
- Abbildung 18:** Molekülstruktur von $\text{L}^1\text{SnOt-Bu}$ (**1**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet.^[144] 31
- Abbildung 19:** Molekülstruktur von $\text{L}^1\text{SnOC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2$ (**3**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet.^[144] 31
- Abbildung 20:** Molekülstruktur von $\text{L}^1\text{SnOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-t-Bu}$ (**4**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet.^[144] 32
- Abbildung 21:** Molekülstruktur von $\text{L}^1\text{SnOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NO}_2$ (**5**· $0.25\text{C}_7\text{H}_8$). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet und das Solvatmolekül wurde durch die Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt.^[144] 32
- Abbildung 22:** Molekülstruktur von $\text{L}^1\text{SnOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-F}$ (**6**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet.^[144] 33
- Abbildung 23:** Molekülstruktur von $\text{L}^1\text{SnOC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-PPh}_2$ (**7**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet.^[144] 33
- Abbildung 24:** Molekülstruktur von $\text{L}^1\text{SnSC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me}$ (**8**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sn(1)–O(1) 1.987(2), Sn(1)–O(2) 1.973(2), Sn(1)–O(3) 1.984(2), Sn(1)–S(1) 2.411(1), Sn(1)–N(1); O(1)–Sn(1)–O(2) 117.6(1), O(1)–Sn(1)–O(3) 117.7(1), O(1)–Sn(1)–S(1) 99.4(1), O(1)–Sn(1)–N(1) 80.4(1),

- | | | | | | |
|----------------------|---|----------------------------|-----------------|-----------|----|
| | O(2)–Sn(1)–O(3) | 117.4(1), | O(2)–Sn(1)–S(1) | 95.3(1), | |
| | O(2)–Sn(1)–N(1). | 81.5(1), | O(3)–Sn(1)–S(1) | 102.6(1), | |
| | O(3)–Sn(1)–N(1) | 80.9(1), | N(1)–Sn(1)–S(1) | 176.1(1), | |
| | Sn(1)–S(1)–C(41) | 105.2(1). ^[144] | | | 34 |
| Abbildung 25: | Molekülstrukturen von L ¹ SnSP(S)Ph ₂ (11). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet. ^[144] 34 | | | | |
| Abbildung 26: | Molekülstruktur von L ¹ SnOC(O)C ₆ H ₄ - <i>p-t</i> -Bu (12). Die thermischen Schwingungs-ellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet. ^[144] 35 | | | | |
| Abbildung 27: | Molekülstrukturen von L ¹ SnBr (14 , links) und L ¹ SnI (15 ·C ₇ H ₈ , rechts). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet. Das Solvatmolekül in 15 ·C ₇ H ₈ wurde durch die Squeeze-Funktion des Programms Platon ^[210] entfernt. Symmetriecodes für 14 : (A) –x + y, –x + 1, z; (B) –y + 1, x – y + 1, z. ^[144] 35 | | | | |
| Abbildung 28: | Molekülstruktur von 1,4-[(L ¹ SnOSi(Me ₂)] ₂ -C ₆ H ₄ (17). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: –x + 1, –y + 1, –z + 1. ^[144] 36 | | | | |
| Abbildung 29: | Molekülstruktur von L ¹ SnCHCl ₂ (23). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome (außer H(4)) sind nicht abgebildet..... 36 | | | | |
| Abbildung 30: | Δ- und Λ-Stereochemie für Stannatrane mit Briefumschlagkonformationen der fünfgliedrigen Ringe. Der Blickwinkel ist entlang der X–M–N-Achse (X ist rechts nicht abgebildet). 40 | | | | |
| Abbildung 31: | Vereinfachte Darstellung von vier Enantiomerenpaaren von 13 , die durch unterschiedliche Konformationen der Atran-Propeller gebildet werden. ^[144] 42 | | | | |
| Abbildung 32: | Molekülstruktur von [(L ¹ SnOLi) ₂ (LiBr) ₂ (thf) ₄] (24). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome und Fehlordnungen zweier THF Moleküle sind nicht abgebildet. Symmetriecode (A): – | | | | |

- $x + 1$, $-y + 2$, $-z + 1$. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sn(1)–O(1) 2.029(3), Sn(1)–O(2) 2.062(3), Sn(1)–O(3) 1.995(4), Sn(1)–O(4) 2.020(3), Sn(1)–O(4A) 2.077(3), Sn(1)–N(1) 2.480(4), O(1)–Li(1A) 1.915(10), O(2)–Li(2) 1.960(9), O(4)–Li(1) 1.950(9), O(4)–Li(2) 1.901(9), O(1L)–Li(1) 1.886(11), O(2L)–Li(2) 1.971(10), O(1)–Sn(1)–O(3) 127.2(1), O(2)–Sn(1)–O(4A) 148.2(1), O(4)–Sn(1)–N(1) 148.0(1), O(4A)–Sn(1)–O(4)–Sn(1A) 0.0, Sn(1A)–O(4)–Li(1)–O(1A) 0.5(3), O(2)–Sn(1)–O(4)–Li(2) 8.4(4). 48
- Abbildung 33:** Molekülstruktur von $[(L^1SnOH)_3(L^1SnOLi)]$ (**25**). Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. C–H-Atome sind nicht abgebildet. 50
- Abbildung 34:** Reduzierte Darstellungen der Verbindung **25** ohne Methylgruppen und C–H-Atome (links) und ohne Kohlenstoff- und C–H-Atome (rechts). 51
- Abbildung 35:** Cyclovoltammogramme für die Oxidation von Hexamethylstannatranen. Links: (a) Verbindung **4** und (b) Verbindung **8** ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ an einer Pt-Scheibenelektrode; $\nu = 5 \text{ V/s}$. Rechts: *I*–*E* Kurve von **8** ($1.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ an einer Pt-Scheibenelektrode. (a) Normaler Scan; (b) *I*–*t*-Kurve nach Verweilen bei E_p^1 . (c) Diffusionskontrollierte Stromdichte des zweiten Oxidationsschrittes. $\nu = 0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.^[144] 54
- Abbildung 36:** ESR-Spektrum der Oxidation des Stannatrans **4** in $\text{MeCN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ an einer Pt-Mikrospiralelektrode. Oben: Experimentelles Spektrum; unten: Simuliertes Spektrum. $T = 233 \text{ K}$, $E = 1.23 \text{ V}$.^[144] 56
- Abbildung 37:** Mit B3LYP/DGDZVP optimierte Geometrie von **4** und dem Radikalkation $4^{+\bullet}$.^[144] 59
- Abbildung 38:** Delokalisierung der ungepaarten Elektronendichte (SOMO) im *p*-*tert*-Butylphenolato-Substituenten des Kationradikals $4^{+\bullet}$ nach B3LYP/DGDZVP (a) und zweifach besetztes (SOMO–1)-Orbital (b) der 3c-4e[–] N–Sn–O-Bindung.^[144] 59

- Abbildung 39:** Geometrie und Molekül-Grenzorbitale für **13/13⁺** nach B3LYP/DGDZVP Optimierung: (a) **13**, (b) Kationradikal **13⁺**, (c) HOMO von **13** und (d) SOMO von **13⁺**. Der Beitrag der intramolekularen N–Sn–O–(3c-4e⁻)-Bindung ist deutlich zu sehen (moderate Orbitalkoeffizienten).^[144]..... 60
- Abbildung 40:** Ausgewählte Organostannatrane (**VII**, **VIII**) und Titanatrane (**XXXV**, **XXXVI**). 64
- Abbildung 41:** Molekülstrukturen und Wasserstoffbrückenbindungen von **L²H₃**. C–H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecodes: A: –x, –y+1, –z+1; B: x, y+1, z; C: –x+1, –y+2, –z+1. 65
- Abbildung 42:** Molekülstrukturen und Wasserstoffbrückenbindungen von **L⁴H₃**. C–H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecodes: A: x, y+1, z; B: –x, y–0.5, –z+0.5; C: x, –y+0.5, z–0.5. 65
- Abbildung 43:** Ausschnitte aus den Wasserstoffbrückenstrukturen von **L²H₃** (oben) und **L⁴H₃** (unten). Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. 67
- Abbildung 44:** Binäre Basis Graph Sets von **L²H₃** 68
- Abbildung 45:** Trinärer Graph Set von **L²H₃** 68
- Abbildung 46:** Vereinfachte Darstellung des senären Graph Sets von **L⁴H₃**. 69
- Abbildung 47:** Molekülstruktur und Wasserstoffbrücken von **L³H₄Cl**. Die C–H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: x, –y+0.5, z–0.5. 70
- Abbildung 48:** Ausschnitt aus der Wasserstoffbrückenstruktur von **L³H₄Cl**. 71
- Abbildung 49:** Molekülstruktur von **L²SnOt-Bu (26)**. Die Schwingungsellipsoiden repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für Molekül *b*: Sn(2)–O(101) 1.990(2), Sn(2)–O(102) 1.986(2), Sn(2)–O(103) 1.988(2), Sn(2)–O(104) 1.959(2), Sn(2)–N(2) 2.297(2); O(101)–Sn(2)–O(102) 117.1(1), O(101)–Sn(2)–O(103) 116.4(1), O(101)–Sn(2)–O(104) 95.8(1), O(101)–Sn(2)–N(2) 80.6(1), O(102)–Sn(2)–O(103) 118.6(1), O(102)–Sn(2)–O(104) 101.2(1), O(102)–Sn(2)–N(2) 80.6(1), O(103)–Sn(2)–O(104) 101.3(1), O(103)–Sn(2)–N(2) 80.4(1), O(104)–Sn(2)–N(2) 176.4(1).^[230] 74
- Abbildung 50:** Molekülstrukturen von **[L³SnOt-Bu]₂ (27)**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der

Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet.

Symmetriecode A: $-x + 1, -y + 1, -z$ 76

Abbildung 51: Molekülstrukturen von $[L^4SnOt-Bu]_2 \cdot C_7H_8$ (**28**· C_7H_8). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Toluolmolekül. Das Solvatmolekül und die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x + 2, -y, -z$.^[230] 77

Abbildung 52: Molekülstruktur von $[L^2SnOC_6H_3-2,6-Me_2]_2$ (**30**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x, -y, -z + 2$.^[230] 77

Abbildung 53: Molekülstruktur von $[\{N(CH_2CH_2O)_3SnOt-Bu\}_2\{(t-BuO)_2Sn(OCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2O-Sn(OCH_2CH_2)_3N\}_2] \cdot C_7H_8$ (**29**· C_7H_8). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit von **29**· C_7H_8 enthält ein halbes Toluolmolekül. Das Solvatmolekül und die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x + 1, -y + 1, -z + 1$. 80

Abbildung 54: Molekülstruktur der Verbindung $[L^3HSnCl_2]_2$ (**32**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C-H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x, -y, -z+1$. Ausgewählte Bindungswinkel (°) und Bindungslängen (Å): Sn(1)–O(1) 1.986(2), Sn(1)–O(2) 2.054(2), Sn(1)–O(3) 2.133(2), Sn(1)–N(1) 2.214(2), Sn(1)–Cl(1) 2.412(1), Sn(1)–Cl(2) 2.335(1); O(1)–Sn(1)–O(2) 160.03(8), O(1)–Sn(1)–O(3) 89.41(8), O(1)–Sn(1)–N(1) 81.52(8), O(1)–Sn(1)–Cl(1) 92.62(7), O(1)–Sn(1)–Cl(2) 101.10(6), O(2)–Sn(1)–O(3) 87.15(8), O(2)–Sn(1)–N(1) 78.52(8), O(2)–Sn(1)–Cl(1) 89.18(6), O(2)–Sn(1)–Cl(2) 98.49(6), O(3)–Sn(1)–N(1) 79.22(8), O(3)–Sn(1)–Cl(1) 174.41(6), O(3)–Sn(1)–Cl(2) 88.89(6), N(1)–Sn(1)–Cl(1) 95.92(7), N(1)–Sn(1)–Cl(2) 167.84(7), Cl(1)–Sn(1)–Cl(2) 95.82(3); O(3)···O(2A) 2.476(3), O(3)–H(3)···O(2A) 173(4)..... 84

- Abbildung 55:** Gestaffelte Darstellung der ^{119}Sn -NMR-Spektren einer Lösung von **1** in CD_2Cl_2 , zu der ein Tropfen VE-Wasser gegeben wurde, nach unterschiedlicher Reaktionszeit. 88
- Abbildung 56:** Gestaffelte Darstellung der ^{119}Sn -NMR-Spektren einer Lösung von **26** in C_6D_6 , zu der ein Tropfen VE-Wasser gegeben wurde, nach unterschiedlicher Reaktionszeit. 90
- Abbildung 57:** Gestaffelte Darstellung der ^{119}Sn -NMR-Spektren einer Lösung von **26** in CD_2Cl_2 , zu der ein Tropfen VE-Wasser gegeben wurde, nach unterschiedlicher Reaktionszeit.^[230] 91
- Abbildung 58:** ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **41** in CD_2Cl_2 . Die Zeichen *, +, Δ, o, ||, x markieren 92
- Abbildung 59:** Gestaffelte Darstellung der ^{119}Sn -NMR-Spektren einer Lösung von **28** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, zu der ein Tropfen VE-Wasser gegeben wurde, nach unterschiedlicher Reaktionszeit.^[230] 93
- Abbildung 60:** Molekülstruktur der Verbindung $[\text{L}^3\text{Sn}-\mu_3\text{-OSnL}^3]_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**35**· $3\text{CH}_2\text{Cl}_2$). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. C(11) ist mit einem Besetzungsverhältnis von 60/40 fehlgeordnet. Die H-Atome, Solvatmoleküle und die Fehlordnung von C(11) sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x, y, -z + 0.5$ 94
- Abbildung 61:** Molekülstruktur der Verbindung $[(\text{L}^2\text{SnOSnL}^2)(\text{L}^2\text{SnOt-Bu})]$ (**38**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet.^[230] 96
- Abbildung 62:** Molekülstruktur der Verbindung $[(\text{L}^2\text{SnOSnL}^2)(\text{L}^2\text{SnOC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2)] \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ (**39**· $0.5\text{C}_7\text{H}_8$). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet und das Solvatmolekül wurde mit Hilfe der Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt.^[230] 97
- Abbildung 63:** Molekülstruktur der Verbindung **40**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die CH_2 -Gruppe von C(51) und die CH_3 -Gruppen von C(94)–C(96) sind mit einem Besetzungsverhältnis von 60/40 bzw. 50/50 fehlgeordnet.

- Die H-Atome und die Fehlorderungen sind nicht abgebildet.
Symmetriecode A: $-x + 1, -y + 1, z + 1$ 99
- Abbildung 64:** Vereinfachte Darstellung der Clusterzentren von **38** und **39**·0.5C₇H₈. Die Pfeile zeigen die Position der μ_3 -Oxido-Brücke (O(11)). Alle H-Atome, die C-Atome des L² Liganden und die Methylgruppen des Arylsubstituenten sind nicht abgebildet.^[230]..... 101
- Abbildung 65:** Molekülstruktur der Verbindung [(L²SnOSn(OH)₂OSnL²)-(L²SnOH)₂]·6H₂O (**41**·6H₂O). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C–H-Atome sind nicht abgebildet und die Wassermoleküle wurden mit Hilfe der Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt.
Symmetriecode A: $-x + 1, y, -z + 0.5$ 103
- Abbildung 66:** Vereinfachte Darstellung des Singulett-Grundzustandes eines Stannylens..... 106
- Abbildung 67:** Thermodynamische Stabilisierung von Zinn(II)aminoalkoholaten.. 107
- Abbildung 68:** Molekülstruktur von Zinn(II)*n*-butoxid (**43**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome und Fehlorderungen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sn(1)–O(1) 2.105(4), Sn(1)–O(1A) 2.272(4); O(1)–Sn(1)–O(1A) 70.7(2), O(1)–Sn(1)–O(1D) 93.4(2), O(1)–Sn(1)–O(1E) 89.3(1), O(1A)–Sn(1)–O(1E) 151.0(2), Sn(1)–O(1)–Sn(1A) 109.3(2). Symmetriecodes: A: $-x + 1, -y, -z$; B: $x, -y, z + 0.5$; C: $x - 1, y, -z + 0.5$; D: $x, -y, z - 0.5$; E: $-x + 1, y, -z - 0.5$; F: $-x + 1, -y, z + 0.5$; $x, y, z + 1$; $-x + 1, -y, z - 0.5$.^[273]..... 112
- Abbildung 69:** Abbildung der Kettenstruktur von **43**..... 113
- Abbildung 70:** Molekülstrukturen der Zinn-Oxocluster **47** (links)^[273] und **49**·CH₂Cl₂ (rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A für **47**: $x, -y + 0.5, z$ 115
- Abbildung 71:** Molekülstruktur der Verbindung [(L⁵Sn)(PtCl₂SMe₂)]₂·CH₂Cl₂ (**53**·CH₂Cl₂). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome und das Dichlormethansolvat sind nicht abgebildet. 121

- Abbildung 72:** Molekülstruktur der Verbindungen $[(L^5Sn)_2\{PtCl(SMe_2)\}_2(SnCl_2)] \cdot 2THF$ (**54**·2THF). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet und die THF Solvate wurden mit Hilfe der Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt. Symmetriecode A: $y - 2/3, x + 2/3, -z + 1/6$ 122
- Abbildung 73:** ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von **53** in CD₂Cl₂. Die Zeichen X, O markieren ¹J(¹⁹⁵Pt–^{117/119}Sn)-Satelliten..... 124
- Abbildung 74:** ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von **53** in CD₂Cl₂. Die Zeichen X markieren ¹J(¹¹⁹Sn–¹⁹⁵Pt)-Satelliten..... 125
- Abbildung 75:** Molekülstruktur der Verbindung $[(L^5Sn)_2(ClSnOSnCl)]$ (**55**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x + 1, y, -z + 0.5$ 126
- Abbildung 76:** Molekülstruktur der Verbindungen $[(L^5Sn)_3(L^5SnClOH)(PtCl_2)\{PtCl(SnCl)\}] \cdot 3CH_2Cl_2$ (**56**·3CH₂Cl₂). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet und die Dichlormethansolvate wurden mit Hilfe der Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt..... 128
- Abbildung 77:** Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von **56**·3CH₂Cl₂. Methylgruppen und H-Atome sind nicht abgebildet. 129
- Abbildung 78:** Experimentelle und simulierte (blau) ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektren von **52** (rechts) und **53**·CH₂Cl₂ (links) bei 78 K ($v =$ Dopplergeschwindigkeit)..... 131
- Abbildung 79:** Experimentelle und simulierte (violett, grün, blau) ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektren von **54**·2THF (links) und **56**·3CH₂Cl₂ (rechts) bei 78 K ($v =$ Dopplergeschwindigkeit). Rechts: Die Subspektren der Zinnatome Sn(1), Sn(2)–(4), und Sn(5) sind in violett, grün, und blau gezeichnet. 132
- Abbildung 80:** Bekannte Sn(μ -S)₂Sn-cyclodimere Verbindungen ohne Sn–C-Bindung der Typen **XXXVII**,^[323] **XXXVIII**,^[324-333] **XXXIX**,^[334] **XL**,^[335] **XLI**^[336, 337] und **XLII**^[338]. 138

- Abbildung 81:** Molekülstruktur der Verbindung $[\text{L}^5\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**57**·2CH₂Cl₂). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome und die Dichlormethanmoleküle sind nicht abgebildet. Symmetriecode für A: $-x + 2, -y, -z$. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sn(1)–O(11) 1.990(2), Sn(1)–O(17) 1.986(2), Sn(1)–N(14) 2.336(2), Sn(1)–S(1) 2.4486(8), Sn(1)–S(1A) 2.3961(7), O(11)–Sn(1)–N(14) 79.56(8), O(11)–Sn(1)–S(1) 95.58(6); O(11)–Sn(1)–S(1A) 119.77(6), O(17)–Sn(1)–O(11) 117.22(9), O(17)–Sn(1)–N(14) 79.84(8), O(17)–Sn(1)–S(1) 95.75(6), O(17)–Sn(1)–S(1A) 120.75(6), N(14)–Sn(1)–S(1) 170.85(6), N(14)–Sn(1)–S(1A) 95.40(6), S(1A)–Sn(1)–S(1) 93.74(2), Sn(1A)–S(1)–Sn(1) 86.26(2). 140
- Abbildung 82:** Molekülstruktur der Verbindung L^6SnF_2 (**64**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C(22)- und C(23)-Atome sind halbbesetzt und die Fehlordnung ergibt sich durch die Symmetrieäquivalente. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $x, -y + 0.5, z$ 144
- Abbildung 83:** Molekülstrukturen der Verbindungen L^6SnCl_2 (**65**, links) und L^6SnI_2 (**66**, rechts). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet. 145
- Abbildung 84:** Molekülstruktur der Verbindung $(\text{L}^6)_2\text{Sn}$ (**67**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sn(1)–O(11) 2.004(2), Sn(1)–O(17) 1.993(2), Sn(1)–N(14) 2.412(2); O(11)–Sn(1)–O(11A) 150.66(9), O(11)–Sn(1)–O(17) 104.27(7), O(11)–Sn(1)–O(17A) 95.35(7), O(11)–Sn(1)–N(14) 77.24(7), O(11)–Sn(1)–N(14A) 85.80(7), O(17)–Sn(1)–O(17A) 95.74(9), O(17)–Sn(1)–N(14) 78.33(7), O(17)–Sn(1)–N(14A) 168.85(7), N(14)–Sn(1)–N(14A) 109.03(10). 148

- Abbildung 85:** Ausgewählte Ephedrin-basierte, optisch aktive Komplexe des Typs **XLIII**,^[361] **XLIV**,^[192] **XLV**,^[362] **XLVI**,^[363] **XLVII**^[364] und **XLVIII**.^[365, 366] 152
- Abbildung 86:** Molekülstruktur der Verbindung **68**·C₆H₆. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome und das Solvatmolekül sind nicht abgebildet.^[366] 153
- Abbildung 87:** Molekülstruktur der Verbindung [(L⁷SnOH)₂μ-O]·C₆D₆ (**72**·C₆D₆). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die C(21)–C(26) und die C(33)–C(35)-Atome sind mit einem Besetzungsverhältnis von 55/45 bzw. 50/50 fehlgeordnet. Die C–H-Atome und Fehlordnungen sind nicht abgebildet und das Solvatmolekül wurde mit Hilfe der Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt. Symmetriecode A: $-x + 1, -y, z$.^[366] 158
- Abbildung 88:** Bekannte Metallkomplexe mit zu **L⁸H₂** ähnlichem Ligandengerüst.^[377, 380, 381] 159
- Abbildung 89:** Molekülstruktur der Verbindung L⁸Sn (**73**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet. 162
- Abbildung 90:** Molekülstruktur der Verbindung L⁸SnCl₂ (**74**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet. Symmetriecode A: $-x + 2, -x + y + 1, -z + 1/3$ 163
- Abbildung 91:** Molekülstruktur der Verbindung [L⁸Sn(O*t*-Bu)₂]·0.5C₇H₈ (**76**·0.5C₇H₈). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind nicht abgebildet und das Solvatmolekül wurde mit Hilfe der Squeeze-Funktion des Programms Platon^[210] entfernt. 164
- Abbildung 92:** Mögliche C₂-symmetrische Isomere von **74** und **75** (*cis*-Stellung der Stickstoffatome wird durch das Molekülgerüst vorgegeben). Die *R,S*-Stereodiskriptoren beziehen sich auf die Stickstoffzentren. 165
- Abbildung 93:** Reduzierte Darstellung der Molekülstrukturen **74** und **76**·0.5C₇H₈. 166

Abbildung 94:	Theoretische Messkurve für die NCO–OH-Reaktion mit einem Katalysator mit idealer Thermolatenzwirkung und Aktivität.	171
Abbildung 95:	Modellreaktion ohne Katalysator und mit DBTL (20 / 60 ppm Zinngehalt).....	172
Abbildung 96:	Modellreaktion mit dem Katalysator 8 (20 / 60 ppm Zinngehalt)....	173
Abbildung 97:	Modellreaktion mit dem Katalysator 11 (20 / 60 ppm Zinngehalt)..	173
Abbildung 98:	Modellreaktion mit dem Katalysator 13 (20 / 60 ppm Zinngehalt).	174
Abbildung 99:	Modellreaktion mit dem Katalysator 28 (20 / 60 ppm Zinngehalt).	174
Abbildung 100:	Modellreaktion mit dem Katalysator 30 (20 / 60 ppm Zinngehalt)..	175
Abbildung 101:	Vergleich der Katalysatoren DBTL, 8 , 11 , 13 , 28 und 30 in der Modellreaktion (60 ppm Zinngehalt).	176
Abbildung 102:	Modellreaktion mit den Katalysatoren 12 und 17 . (20 ppm Zinngehalt).....	176
Abbildung 103:	Modellreaktion mit den Katalysatoren 13–15 (20 ppm Zinngehalt).	177
Abbildung 104:	Modellreaktion mit den Katalysatoren 13–15 (60 ppm Zinngehalt).	177
Abbildung 105:	Vergleich der Messkurven für die Modellreaktion mit dem Katalysator 30 (60 ppm Zinngehalt) mit TEGME und 2-EH als Alkoholkomponente.	178
Abbildung 106:	Modellreaktion mit den Katalysatoren 1 und 27 (60 ppm Zinngehalt) mit und ohne Säurezusatz (1).....	179
Abbildung 107:	Modellreaktion mit dem Katalysator 2 (20 / 60 ppm Zinngehalt) mit und ohne Säurezusatz.	179
Abbildung 108:	Modellreaktion mit den Katalysatoren 63 und 65 (20 / 60 ppm Zinngehalt).....	180
Abbildung 109:	Koordinations-Insertionsmechanismus der ROP von Lactid. ^[3, 404-406, 416] *Pro Zyklus wächst X um zwei Milchsäureeinheiten.	182
Abbildung 110:	Hexamethylstannatrane des Typs $N(CH_2CMe_2O)_3SnX$	186
Abbildung 111:	Vereinfachte Molekülstrukturen der Verbindungen 24 und 25 . Methylgruppen, THF-Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.....	187
Abbildung 112:	Aggregation von 1- <i>tert</i> -Butoxystannatranderivaten.	188
Abbildung 113:	Hydrolyse des 1- <i>tert</i> -Butoxy-tetramethylstannatrans 26 . ^[230]	189
Abbildung 114:	Vereinfachte Molekülstrukturen der Zinn-Platin-Komplexe 53 und 54	190

Abbildung 115: Molekülstrukturen des Zinn-Oxoclusters 55 und des Zinn-Platin-Clusters 56	190
Abbildung 116: Verbindung 72 und die chiralen Zinnaminoalkoholate 74 und 76 . .	191

13 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: LD ₅₀ -Werte für anorganische Zinnverbindungen bei oraler Verabreichung.....	6
Tabelle 2: LD ₅₀ -Werte ausgewählter Organozinnverbindungen und Phenylquecksilberacetat bei oraler Verabreichung an Nager. ^[68, 79-82] X = Halogen, OR, OC(O)R.	7
Tabelle 3: Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (Grad °) der Wasserstoffbrückenbindungen in 16 . Symmetriecodes: A: -x+1, -y+1, -z+1; B: -x, -y+1, -z+1.....	19
Tabelle 4: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binäre Graph Sets für 16 . <i>a</i> : O(1)–H(10)···F(2), <i>b</i> : N(1)–H(1)···O(2), <i>c</i> : N(2)–H(2)···F(4), <i>d</i> : O(2)–H(20)···F(1B), <i>e</i> : O(3)–H(30)···F(3A). Symmetriecodes: A: -x+1, -y+1, -z+1; B: -x, -y+1, -z+1.	20
Tabelle 5: Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (Grad °) der Wasserstoffbrückenbindungen in [L ¹ H ₄][GaCl ₄]. Symmetriecode A: -x+1, -y, -z+1.....	28
Tabelle 6: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binäre Graph Sets für [L ¹ H ₄][GaCl ₄]. <i>a</i> : N(1)–H(11)···O(1), <i>b</i> : N(1)–H(11)···O(3), <i>c</i> : O(1)–H(1)···O(3A), <i>d</i> : O(2)–H(2)···Cl(3), <i>e</i> : O(3)–H(3)···O(2). Symmetriecode A: -x+1, -y, -z+1.....	28
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für die Verbindungen 1, 3–7 . ^[144]	37
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für die Verbindungen 11 und 12 . ^[144]	38
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für die Verbindungen 13–15 ·C ₇ H ₈ , 17 . ^[144]	38
Tabelle 10: Geometrische Güte der trigonalen Bipyramide ΔΣ(<i>θ</i>) und Abstände Δ(<i>E</i> (O _{äq})–Sn) für die Verbindungen 1, 3–8, 11–15 ·C ₇ H ₈ , 17 und 23 des Typs N(CH ₂ CMe ₂ O) ₃ SnX. ^[144]	39
Tabelle 11: Vergleich der N–Sn-Abstände in 1-Halogeno-hexamethylstannatranen und 1-Halogeno-carbastannatranen.	40
Tabelle 12: Stereoisomere der kristallographisch unabhängigen Moleküle m ^x (x = a, b) mit rechts- (Δ) und linksdrehenden (Λ) Propellergeometrien in der Elementarzelle.	41

Tabelle 13: Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen $N(CH_2CMe_2O)_3SnX$. ^[144] ...	46
Tabelle 14: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) für Verbindung 25	51
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel (°) für Verbindung 25	52
Tabelle 16: Parameter der elektrochemischen Oxidation der Hexamethylstannatrane 4, 8, 13, 15 an.....	53
Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungswinkel (°), Fermi-Kontakt-Terme (FCT, MHz) und NBO-Ladungen der Verbindungen 4, 8, 13 und deren Radikalkationen 4⁺, 8⁺, 13⁺ aus DFT B3LYP/DGDZVP Berechnungen. ^[144]	58
Tabelle 18: Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (Grad °) der Wasserstoffbrückenbindungen in L^2H_3 . Symmetriecodes: A: -x, -y+1, -z+1; B: x, y+1, z; C: -x+1, -y+2, -z+1.....	66
Tabelle 19: Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (Grad °) der Wasserstoffbrückenbindungen in L^4H_3 . Symmetriecodes: A: x, y+1, z; B: -x, y-0.5, -z+0.5; C: x, -y+0.5, z-0.5.....	66
Tabelle 20: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binäre Graph Sets für L^2H_3 . <i>a</i> : O(1)–H(1)···O(3A), <i>b</i> : O(2)–H(2)···O(1B), <i>c</i> : O(3)–H(3)···O(2C).	66
Tabelle 21: Unitäre Motive (auf Diagonale) und binäre Graph Sets für L^4H_3 . <i>a</i> : O(1)–H(1)···O(3), <i>b</i> : O(2)–H(2)···O(12A), <i>c</i> : O(3)–H(3)···O(2A), <i>d</i> : O(101)–H(101)···O(13A), <i>e</i> : O(102)–H(102)···O(101), <i>f</i> : O(103)–H(103)···O(1).	69
Tabelle 22: Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (Grad °) der Wasserstoffbrückenbindungen in L^4H_3 . Symmetriecode A: x, -y+0.5, z-0.5. 70	
Tabelle 23: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für die Verbindungen 26–30	75
Tabelle 24: μ_2 -O–Sn-Bindungsabstände ausgewählter Zinnalkoxide.....	78
Tabelle 25: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für die Verbindungen 38 und 39 ·0.5C ₇ H ₈ . ^[230]	98
Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen (Å) von 40	99
Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel (°) von 40	99
Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen (Å) von 41 ·6H ₂ O.....	103
Tabelle 29: Ausgewählte Bindungswinkel (°) von 41 ·6H ₂ O.....	104

Tabelle 30: ^{119}Sn -NMR-Daten für Zinn(II)alkoxide und Zinn-Oxocluster $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OR})_4$. <i>a</i> NMR-Daten nicht bekannt, <i>b</i> Verbindung nicht bekannt.....	114
Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindungen 53 ·CH ₂ Cl ₂ und 54 ·2THF	123
Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung 55	126
Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung 56 ·3CH ₂ Cl ₂	129
Tabelle 34: Fitting Parameter der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie Messung für 56 ·3CH ₂ Cl ₂ bei 78 K. δ_{IS} Isomerieverschiebung; ΔE_Q , elektrische Quadrupolaufspaltung; Γ , experimentelle Linienbreite. Das Sn(2–4)-Signal zeigt einen Anisotropie-Parameter von $\eta = 0.55(4)$	133
Tabelle 35: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von 53 ·CH ₂ Cl ₂ und 54 ·2THF im Kristall (Einkristallröntgenstrukturanalyse) und quantenchemisch berechnete Geometrieparameter (Gaussian09, BP86, def2-TZVP).....	134
Tabelle 36: NBO-Ladungen (e ⁻ Einheiten) und Charge-Transfer-Energien (kcal·mol ⁻¹) in 53 und 54	135
Tabelle 37: Wiberg-Indizes (Gaussian09, BP86, def2-TZVP).	135
Tabelle 38: Ergebnisse der Testreaktionen zur Hydroformylierung von 1-Octen mit 53 und 56	137
Tabelle 39: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) für 64–66	145
Tabelle 40: Ausgewählte Bindungswinkel (°) für 64–66	145
Tabelle 41: Sn–X-Bindungsabstände (Å, X = F, Cl, I) in <i>C,C,N,N,F,F</i> - und <i>N,N,O,O,Cl,Cl</i> -hexakoordinierten Zinn(IV)verbindungen.....	147
Tabelle 42: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für 68 ·C ₆ H ₆ und 72 ·C ₆ D ₆	154
Tabelle 43: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für 73 , 74 und 76 ·0.5C ₇ H ₈	166
Tabelle 44: Ergebnisse der ROP von <i>rac</i> -Lactid mit den Katalysatoren 13 , 14 und 73–76 (150 °C, [M]/ [I] = 500:1).....	183

14 Anhang

14.1 Abbildungen von L^1H_3 ^[177]

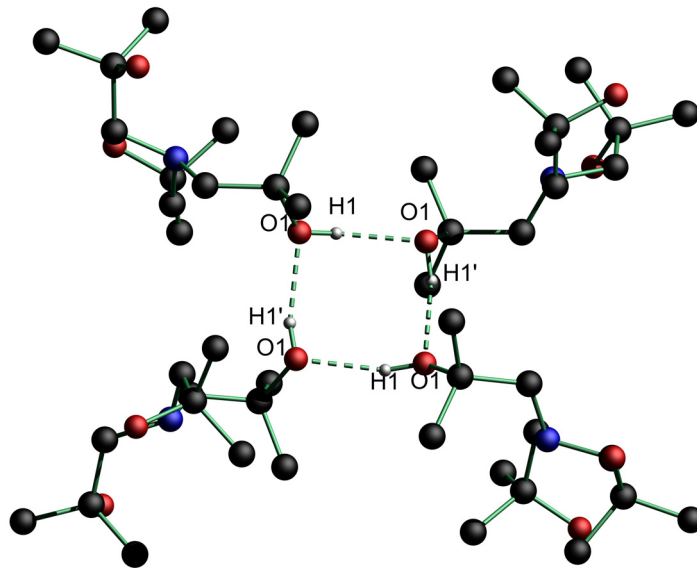


Abb. A1: Binärer Graph Set $N_2(a,b) = R_2^2(8)$ von $L^1H_3 \cdot 1/3C_7H_8$. C-H-Atome und Teile der Fehlordnung sind nicht abgebildet. H1 ist zu 50% fehlgeordnet.

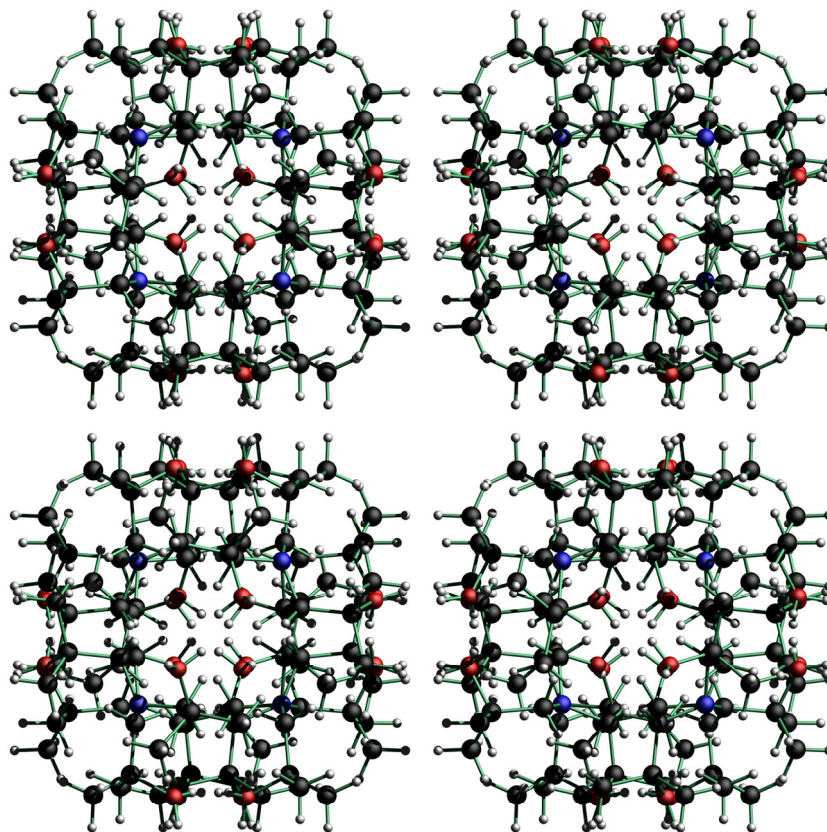


Abb. A2: Abbildung der Hohlräumstruktur von $L^1H_3 \cdot 1/3C_7H_8$ ohne Toluolsolvate.

14.2 Ausgewählte Röntgen-PD und ^{119}Sn -CP-MAS-NMR Daten

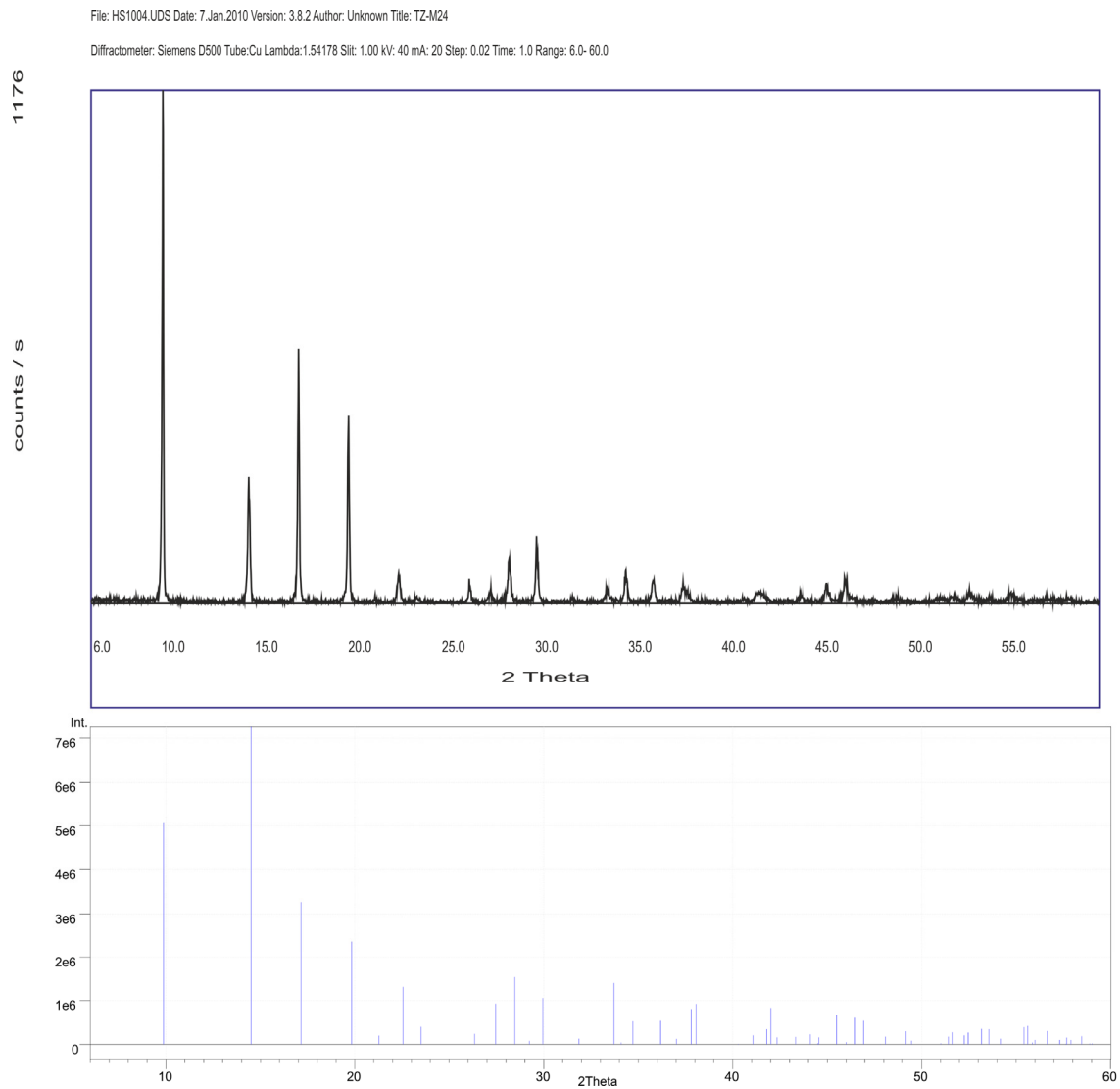


Abb. A3: Vergleich des experimentellen (oben) und des aus Einkristall-Röntgenbeugungsdaten simulierten Pulverdiffraktogramms von **13**.

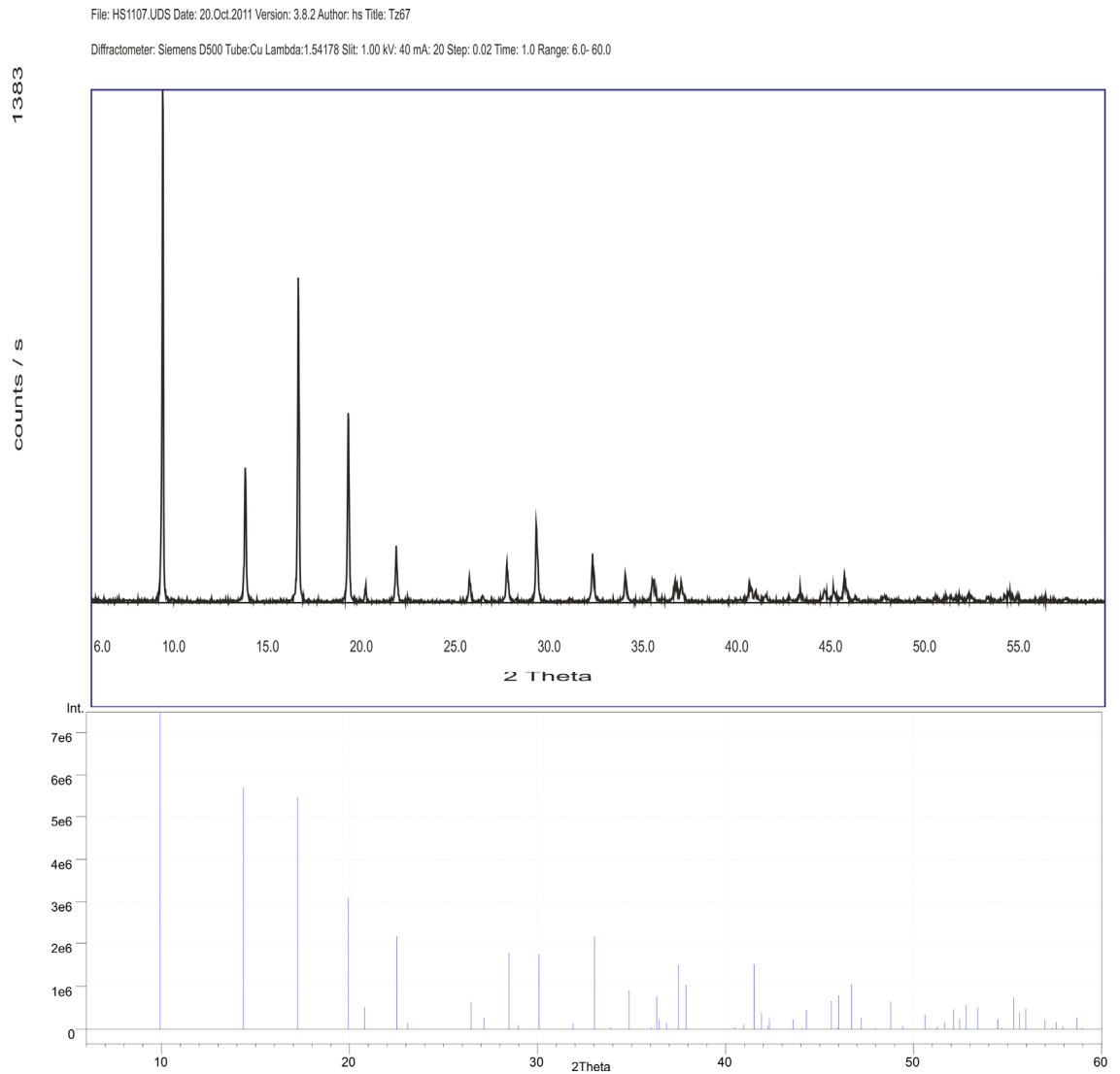


Abb. A4: Vergleich des experimentellen (oben) und des aus Einkristall-Röntgenbeugungsdaten simulierten Pulverdiffraktogramms von **14**.

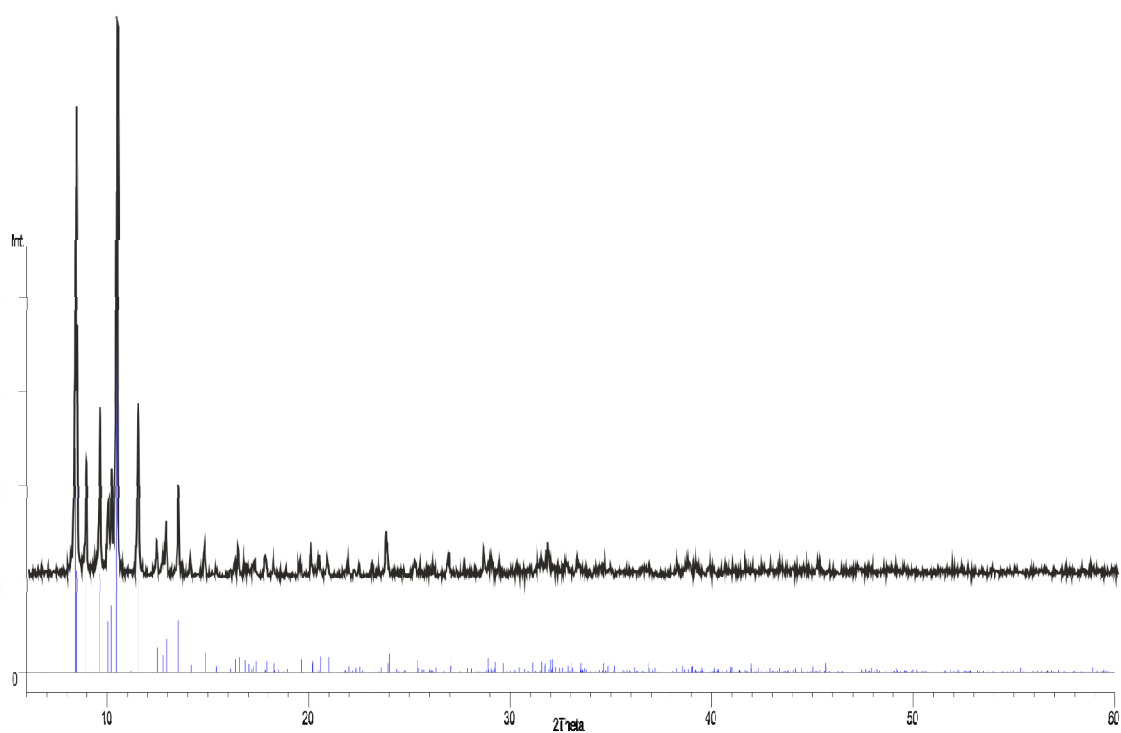


Abb. A5: Experimentelles (schwarz) und berechnetes (blau) Röntgen Pulverdiffraktogramm von Verbindung **38**.

Acquisition Time (sec)	Comment	119 Sn T2-M24 (9000Hz)	Date	19 Dec 2009 15:51:28			
Date Stamp	19 Dec 2009 15:51:28	File Name	C:\Users\Gerrit\Universitaet\NMR-Spektren-Zwischenablage\Festkoerper NMR\T2_M24\FID				
Frequency (MHz)	149.22	Nucleus	119Sn	Number of Transients	279	Origin	spect
Original Points Count	4096	Owner	nmsu	Points Count	4096	Pulse Sequence	cp
Receiver Gain	71.80	SWH (Hz)	250000.00	Solvent		Spectrum Offset (Hz)	-35388.1406
Sweep Width (Hz)	246938.97	Temperature (degree C)	27.000				

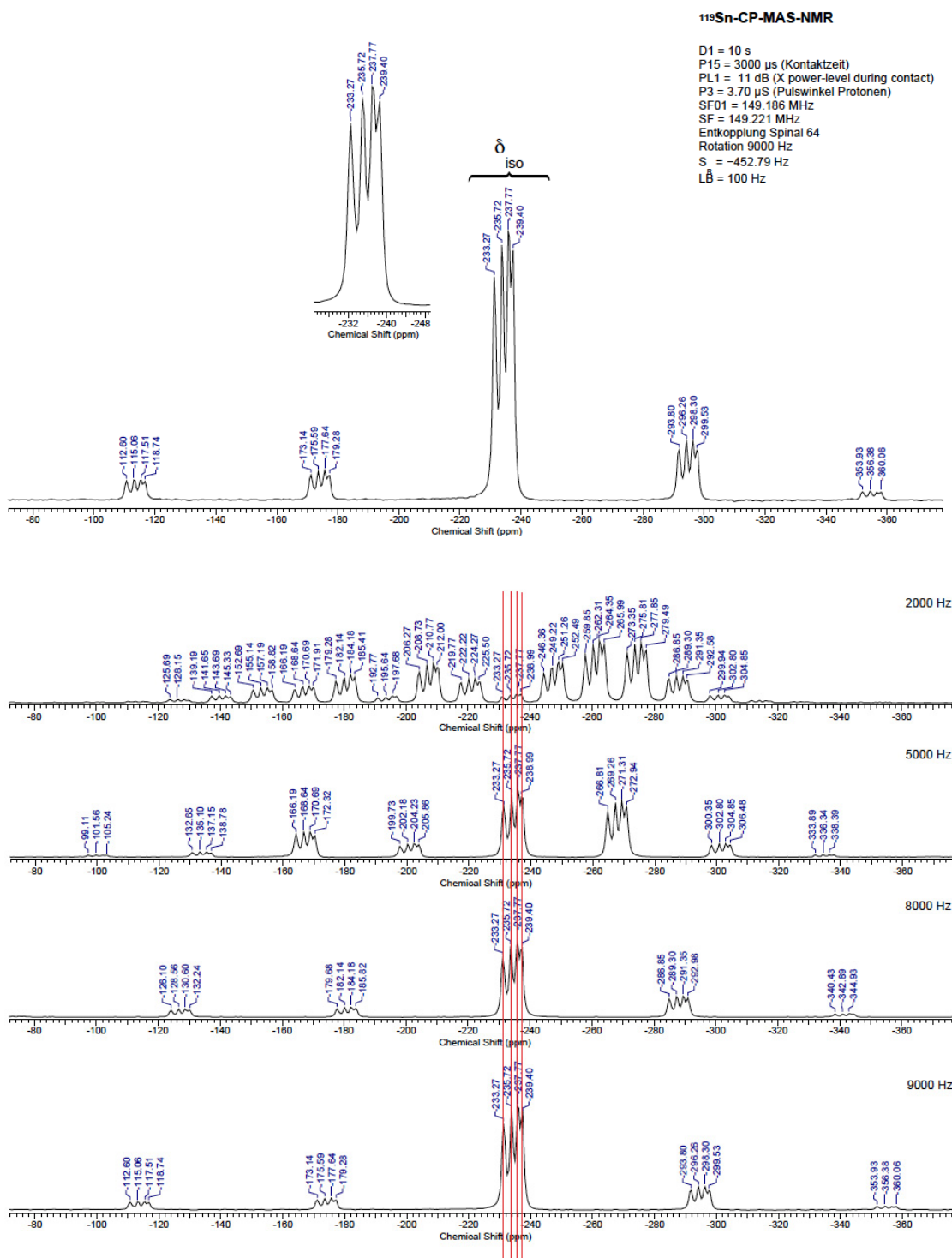
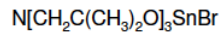


Abb. A6: ¹¹⁹Sn-CP-MAS-NMR-Spektrum des Chloro-substituierten Stannatrans **13**.

Acquisition Time (sec)	0.0164	Comments	119SnCPMAS TZ-61 (10000Hz)	Date	10 Nov 2010 08:55:28
Date Stamp	10 Nov 2010 08:55:28	File Name	C:\Users\Gerrit\Desktop\NMR aktuell\TZ_61_119Sn\3.FID	Frequency (MHz)	149.22
Nucleus	119Sn	Number of Transients	1959	Origin	spoc
Points Count	4096	Pulse Sequence	cp	Receiver Gain	71.80
Spectrum Offset (Hz)	-35388.1406	Sweep Width (Hz)	249936.97	Temperature (degree C)	27.000
				Original Points Count	4096
				Owner	nmrsu
				SW(cyclical) (Hz)	250000.00
				Solvent	



^{119}Sn -CP-MAS-NMR

D1 = 10 s
 RG = 71.8
 SW = 250000 Hz
 P15 = 3000 μ s (Kontaktzeit)
 PL1 = 11.0 dB (X Powerlevel während Kontakts)
 P3 = 3.70 μ s (Pulswinkel Protonen)
 SF01 = 149.185 MHz
 SF = 149.221 MHz
 Entkopplung: Spinal 64
 S_n = -452.79 Hz
 LB = 200 Hz
 Referenz: (cyclo-Hexyl)₄Sn (-97.35 ppm)
 4 mm Probe

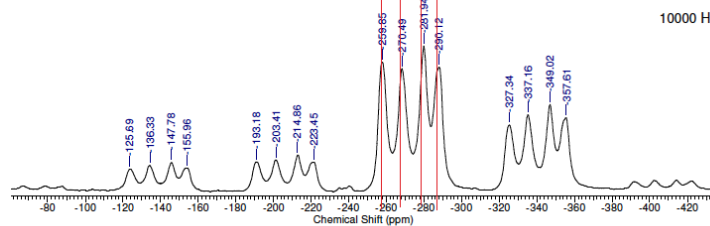
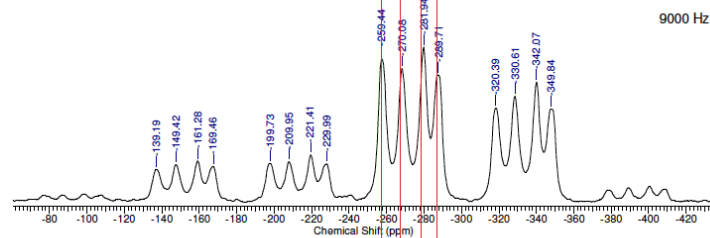
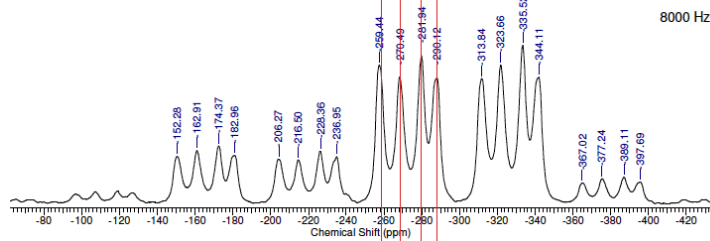
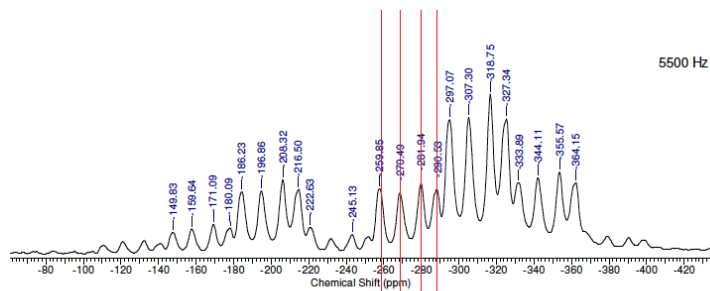
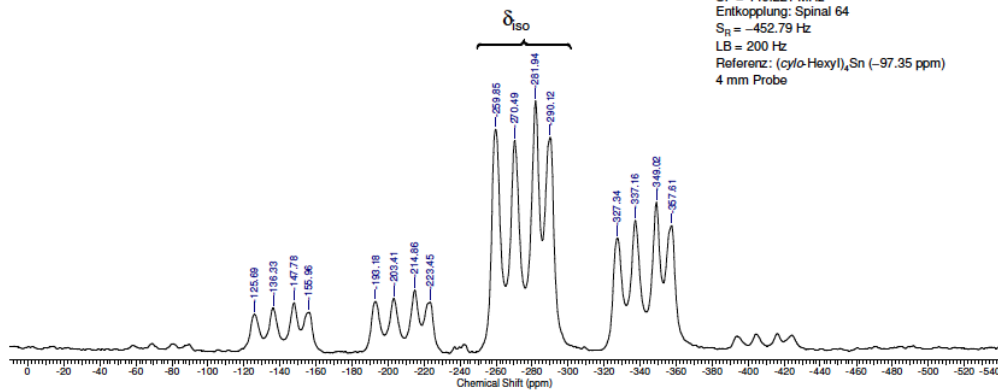


Abb. A7: ^{119}Sn -CP-MAS-NMR-Spektrum des Bromo-substituierten Stannatrans 14.

14.3 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung

Tab. A1: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen Me₂NCH₂CPh₂OH, [L¹H₄][GaCl₄], L²H₃, L³H₄Cl und L⁴H₃.

	Me ₂ NCH ₂ CPh ₂ OH	[L ¹ H ₄][GaCl ₄]	L ² H ₃	L ³ H ₄ Cl	L ⁴ H ₃
Summenformel	C ₁₆ H ₁₉ NO	C ₁₂ H ₂₈ Cl ₄ GaNO ₃	C ₁₀ H ₂₃ NO ₃	C ₉ H ₂₂ ClNO ₃	C ₁₁ H ₂₅ NO ₃
Molekulargewicht	241.32	445.87	205.29	227.73	219.32
Temperatur /K	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Gitterparameter					
a / Å	12.750(4)	9.4172(3)	6.5112(6)	5.5820(6)	12.0190(15)
b / Å	5.873(1)	18.3543(5)	7.8856(6)	16.411(2)	13.5748(14)
c / Å	18.662(4)	11.5801(4)	12.5395(12)	13.7747(13)	16.023(2)
α / °	90	90	107.059(8)	90	90
β / °	107.96(3)	101.805(3)	99.839(8)	100.472(10)	95.550(13)
γ / °	90	90	96.513(7)	90	90
Volumen / Å ³	1329.3(6)	1959.24(11)	597.24	1240.8(3)	2602.0(6)
Z	4	4	2	4	8
D _c /(g/cm ³)	1.206	1.512	1.142	1.219	1.120
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.075	1.957	0.083	0.294	0.080
F(000)	520	920	228	496	976
Kristallgröße / mm	0.37 x 0.06 x 0.05	0.50 x 0.42 x 0.23	0.41 x 0.18 x 0.11	0.19 x 0.19 x 0.09	0.33 x 0.20 x 0.18
θ Intervall /°	2.29 bis 25.50	2.47 bis 25.50	2.74 bis 25.50	2.48 bis 25.50	2.27 bis 25.50
Anzahl gesammelter Reflexe	6893	14049	6432	7104	12925
Unabhängige Reflexe	2468 [R(int)= 0.0842]	3646 [R(int)= 0.0217]	2222 [R(int)= 0.0409]	2284 [R(int)= 0.0548]	4848 [R(int)= 0.0603]
Daten / Restraints / Parameter	2468 / 0 / 143	3646 / 0 / 203	2222 / 3 / 136	2284 / 0 / 139	4848 / 0 / 290
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	100	99.9	100	98.9	99.9
Goodness-of-fit zu F ²	0.772	1.080	1.100	0.832	0.808
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0458, wR ₂ =0.0379	R ₁ =0.0208, wR ₂ =0.0516	R ₁ =0.0471, wR ₂ =0.1078	R ₁ =0.0567, wR ₂ =0.1317	R ₁ =0.0544, wR ₂ =0.1115
R Indizes (alle Daten)	R ₁ =0.1668, wR ₂ =0.0417	R ₁ =0.0252, wR ₂ =0.0521	R ₁ =0.0776, wR ₂ =0.1187	R ₁ =0.1205, wR ₂ =0.1454	R ₁ =0.1369, wR ₂ =0.1220
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.242 und -0.244	0.269 und -0.481	0.178 und -0.198	0.672 und -0.341	0.502 und -0.233

Tab. A2: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen 1, 3–6.

	1	3	4	5·0.25C ₇ H ₈	6
Summenformel	C ₁₄ H ₂₉ NO ₄ Sn	C ₂₀ H ₃₃ NO ₄ Sn	C ₂₂ H ₃₇ NO ₄ Sn	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₆ Sn·0.25C ₇ H ₈	C ₁₈ H ₂₈ FN ₂ O ₄ Sn
Molekulargewicht	394.07	470.16	498.22	487.11	460.10
Temperatur /K	173(2)	173(1)	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1	C2/c
Gitterparameter					
a / Å	14.6650(5)	18.3170(8)	12.8404(8)	10.9927(3)	18.590(5)
b / Å	10.4734(4)	13.4522(4)	13.2495(12)	12.4912(5)	12.8903(16)
c / Å	22.9617(9)	18.7722(9)	13.7056(10)	17.0340(6)	18.237(7)
α / °	90	90	90	87.379(3)	90
β / °	95.578(4)	112.859(5)	90	74.913(3)	112.38(4)
γ / °	90	90	90	74.975(3)	90
Volumen / Å ³	3510.0(2)	4262.3(3)	2331.7(3)	2180.6(1)	4041(2)
Z	8	8	4	4	8
D _c /(g/cm ³)	1.491	1.465	1.419	1.484	1.513
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.467	1.222	1.121	1.205	1.294
F(000)	1616	1936	1032	992	1872
Kristallgröße / mm	0.50 x 0.36 x 0.11	0.24 x 0.12 x 0.10	0.28 x 0.07 x 0.03	0.50 x 0.33 x 0.19	0.03 x 0.02 x 0.01
θ Intervall /°	2.37 bis 25.50	1.94 bis 25.50	2.14 bis 25.50	2.25 bis 25.50	2.07 bis 25.50
Anzahl gesammelter Reflexe	24525	28971	10407	17759	9618
Unabhängige Reflexe	6533 [R(int) = 0.0418]	7890 [R(int) = 0.0458]	4283 [R(int) = 0.0519]	8109 [R(int) = 0.0212]	3750 [R(int) = 0.0886]
Daten / Restraints / Parameter	6533 / 0 / 361	7890 / 0 / 485	4283 / 0 / 262	8109 / 0 / 487	3750 / 0 / 220
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	99.4	99.9	99.9	99.7
Goodness-of-fit zu F ²	0.907	0.922	0.643	0.987	0.913
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0244, wR ₂ =0.0464	R ₁ =0.0239, wR ₂ =0.0331	R ₁ =0.0304, wR ₂ =0.0309	R ₁ =0.0218, wR ₂ =0.0526	R ₁ =0.0518, wR ₂ =0.0643
R Indizes (alle Daten)	R ₁ =0.0365, wR ₂ =0.0477	R ₁ =0.0546, wR ₂ =0.0341	R ₁ =0.0529, wR ₂ =0.0325	R ₁ =0.0289, wR ₂ =0.0540	R ₁ =0.1096, wR ₂ =0.0755
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.376 und -0.505	0.423 und -0.515	0.485 und -0.353	0.298 und -0.389	0.765 und -0.689
Flack Parameter			-0.019(17)		

Tab. A3: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen 7, 8, 11–13.

	7	8	11	12	13 ^[174]
Summenformel	C ₃₀ H ₃₈ NO ₄ PSn	C ₁₉ H ₃₁ NO ₃ SSn	C ₂₄ H ₃₄ NO ₃ PS ₂ Sn	C ₂₃ H ₃₇ NO ₅ Sn	C ₁₂ H ₂₄ ClNO ₃ Sn
Molekulargewicht	626.27	472.20	598.30	526.23	384.49
Temperatur /K	173(2)	173(1)	173(2)	150(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin	orthorhombisch	hexagonal
Raumgruppe	P2 ₁ /c	Pbca	P-1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P6 ₃ mc
Gitterparameter					
a / Å	14.3731(11)	15.6509(7)	12.3139(3)	13.3262(5)	10.3357(3)
b / Å	12.6262(7)	14.5103(9)	13.0748(3)	13.6034(4)	10.3357(3)
c / Å	16.0139(9)	18.3198(9)	17.0014(5)	27.0601(12)	8.3534(4)
α / °	90	90	100.408(2)	90	90
β / °	104.335(7)	90	103.418(2)	90	90
γ / °	90	90	90.459(2)	90	120
Volumen / Å ³	2815.7(3)	4160.4(4)	2615.16(12)	4905.5(3)	772.81(5)
Z	4	8	4	8	2
D _c /(g/cm ³)	1.477	1.508	1.520	1.425	1.652
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.000	1.345	1.223	1.073	1.827
F(000)	1288	1936	1224	2176	388
Kristallgröße / mm	0.38 x 0.19 x 0.04	0.27 x 0.08 x 0.07	0.26 x 0.21 x 0.13	0.36 x 0.24 x 0.18	0.42 x 0.38 x 0.28
θ Intervall /°	2.35 bis 25.50	2.21 bis 27.00	2.20 bis 25.50	2.12 bis 25.50	2.28 bis 24.47
Anzahl gesammelter Reflexe	14122	22760	30687	36957	14733
Unabhängige Reflexe	5250 [R(int) = 0.0624]	4514 [R(int) = 0.0740]	9723 [R(int) = 0.0349]	9126 [R(int) = 0.0560]	555 [R(int) = 0.0503]
Daten / Restraints / Parameter	5250 / 0 / 334	4514 / 0 / 226	9723 / 0 / 529	9126 / 0 / 541	555 / 0 / 54
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	99.4	99.9	99.9	98.0
Goodness-of-fit zu F ²	0.724	0.669	0.895	0.853	1.104
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0329, wR ₂ =0.0448	R ₁ =0.0265, wR ₂ =0.0381	R ₁ =0.0252, wR ₂ =0.0542	R ₁ =0.0303, wR ₂ =0.0456	R ₁ =0.0158, wR ₂ =0.0405
R Indizes (alle Daten)	R ₁ =0.0725, wR ₂ =0.0477	R ₁ =0.0888, wR ₂ =0.0410	R ₁ =0.0395, wR ₂ =0.0554	R ₁ =0.0455, wR ₂ =0.0468	R ₁ =0.0173, wR ₂ =0.0408
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.542 und -0.526	0.421 und -0.452	1.348 und -0.472	1.267 und -0.595	0.236 und -0.368
Flack Parameter				-0.029(13)	

Tab. A4: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **14–17** und **19**.

	14	15 ·C ₇ H ₈	16	17	19
Summenformel	C ₁₂ H ₂₄ BrNO ₃ Sn	C ₁₂ H ₂₄ INO ₃ Sn·C ₇ H ₈	C ₁₈ H ₄₄ F ₆ N ₂ O ₃ Sn	C ₃₄ H ₆₄ N ₂ O ₈ Si ₂ Sn ₂	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₄ Sn
Molekulargewicht	428.92	568.05	569.24	922.43	595.81
Temperatur /K	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	hexagonal	orthorhombisch	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P6 ₃	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P-1
Gitterparameter					
a / Å	10.2905(6)	8.776(1)	8.9345(3)	8.3120(3)	10.5832
b / Å	10.2905(6)	14.519(2)	19.3244(9)	18.8886(7)	11.0641(7)
c / Å	8.5418(6)	17.485(4)	14.7302(5)	13.7460(5)	11.5701(7)
α / °	90	90	90	90	98.939(5)
β / °	90	90	95.910(4)	101.728(4)	110.745(7)
γ / °	120	90	90	90	116.790(7)
Volumen / Å ³	783.34(8)	2227.8(7)	2529.71(17)	2113.10(13)	1047.33(13)
Z	2	4	4	2	2
D _c /(g/cm ³)	1.818	1.694	1.495	1.450	1.889
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	4.182	2.549	1.074	1.284	2.413
F(000)	424	1120	1176	948	584
Kristallgröße / mm	0.07 x 0.06 x 0.02	0.12 x 0.08 x 0.06	0.29 x 0.14 x 0.08	0.43 x 0.18 x 0.15	0.16 x 0.07 x 0.04
θ Intervall /°	2.29 bis 25.48	2.33 bis 25.50	2.11 bis 25.50	2.50 bis 25.50	2.03 bis 24.90
Anzahl gesammelter Reflexe	6258	9931	12413	12431	11154
Unabhängige Reflexe	981 [R(int) = 0.0621]	4130 [R(int) = 0.0649]	4614 [R(int) = 0.0418]	3920 [R(int) = 0.0272]	3495 [R(int) = 0.0471]
Daten / Restraints / Parameter	981 / 1 / 57	4130 / 0 / 169	4614 / 0 / 300	3920 / 0 / 225	3495 / 0 / 229
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	100.0	99.9	98.1	99.9	95.8
Goodness-of-fit zu F ²	0.822	0.756	0.861	0.935	0.807
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0240, wR ₂ =0.0377	R ₁ =0.0348, wR ₂ =0.0494	R ₁ =0.0276, wR ₂ =0.0511	R ₁ =0.0211, wR ₂ =0.0484	R ₁ =0.0263, wR ₂ =0.0386
R Indizes (alle Daten)	R ₁ =0.0398, wR ₂ =0.0385	R ₁ =0.0713, wR ₂ =0.0518	R ₁ =0.0451, wR ₂ =0.0525	R ₁ =0.0284, wR ₂ =0.0492	R ₁ =0.0525, wR ₂ =0.0399
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.752 und -0.427	0.515 und -0.430	0.910 und -0.560	0.370 und -0.388	0.591 und -0.617
Flack Parameter	0.009(12)	0.04(5)			

Tab. A5: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen 23–27.

	23	24	25	26	27
Summenformel	C ₁₃ H ₂₅ Cl ₂ NO ₃ Sn	C ₄₀ H ₈₀ Br ₂ Li ₄ N ₂ O ₁₂ Sn ₂	C ₄₈ H ₉₉ LiN ₄ O ₁₆ Sn ₄	C ₁₄ H ₂₉ NO ₄ Sn	C ₂₆ H ₅₄ N ₂ O ₈ Sn ₂
Molekulargewicht	432.93	1206.02	1470.01	394.07	760.09
Temperatur /K	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Gitterparameter					
a / Å	7.6666(5)	11.0393(10)	12.7083(4)	14.6650(5)	10.3334(4)
b / Å	9.3209(5)	12.5071(12)	23.6612(5)	10.4734(4)	10.6209(6)
c / Å	13.4916(6)	18.754(3)	20.7355(6)	22.9617(9)	14.4699(7)
α / °	98.748(4)	90	90	90	90
β / °	97.065(4)	92.542(10)	105.262(3)	95.578(4)	94.931(4)
γ / °	112.635(5)	90	90	90	90
Volumen / Å ³	861.90(8)	2586.8(5)	6015.1(3)	3510.0(2)	1582.19(13)
Z	2	2	4	8	2
D _c / (g/cm ³)	1.668	1.548	1.623	1.491	1.595
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.798	2.564	1.706	1.467	1.625
F(000)	436	1224	2984	1616	776
Kristallgröße / mm	0.44 x 0.10 x 0.02	0.14 x 0.04 x 0.04	0.36 x 0.25 x 0.25	0.50 x 0.36 x 0.11	0.22 x 0.18 x 0.04
θ Intervall / °	2.43 bis 25.50	2.10 bis 25.50	2.33 bis 25.50	2.37 bis 25.50	2.33 bis 25.50
Anzahl gesammelter Reflexe	10199	12295	34941	24525	7788
Unabhängige Reflexe	3227 [R(int) = 0.0430]	4717 [R(int) = 0.0845]	11198 [R(int) = 0.0380]	6533 [R(int) = 0.0418]	2936 [R(int) = 0.0364]
Daten / Restraints / Parameter	3227 / 0 / 191	4717 / 0 / 277	11198 / 3 / 669	6533 / 0 / 361	2936 / 0 / 172
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	100	98.0	99.9	99.9	99.6
Goodness-of-fit zu F ²	0.817	0.550	0.851	0.907	0.823
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0244, wR ₂ =0.0382	R ₁ =0.0366, wR ₂ =0.0443	R ₁ =0.0232, wR ₂ =0.0439	R ₁ =0.0244, wR ₂ =0.0464	R ₁ =0.0242, wR ₂ =0.0380
R Indizes (alle Daten)	R ₁ =0.0368, wR ₂ =0.0391	R ₁ =0.1143, wR ₂ =0.0503	R ₁ =0.0360, wR ₂ =0.0453	R ₁ =0.0365, wR ₂ =0.0477	R ₁ =0.0421, wR ₂ =0.0391
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.370 und -0.388	0.473 und -0.442	0.430 und -0.435	0.376 und -0.505	0.568 und -0.434

Tab. A6: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **28–30, 32** und **35**·3CH₂Cl₂.

	28 ·C ₇ H ₈	29 ·C ₇ H ₈	30	32	35 ·3CH ₂ Cl ₂
Summenformel	C ₃₀ H ₆₂ N ₂ O ₈ Sn ₂ ·C ₇ H ₈	C ₆₀ H ₁₂₆ N ₆ O ₂₄ Sn ₆ ·C ₇ H ₈	C ₃₆ H ₅₈ N ₂ O ₈ Sn ₂	C ₉ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃ Sn	C ₃₆ H ₇₂ N ₄ O ₁₄ Sn ₄ ·3CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht	908.33	2119.94	884.22	378.84	1514.51
Temperatur /K	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	C2/c
Gitterparameter					
a / Å	11.8063(6)	11.2493(3)	8.3446(3)	8.4341(4)	17.289(4)
b / Å	12.5549(6)	14.5759(4)	15.5890(5)	13.3226(6)	15.340(3)
c / Å	14.1181(8)	14.8845(4)	14.5629(5)	12.2532(7)	22.336(5)
α / °	90	73.127(2)	90	90	90
β / °	102.230(6)	74.996(2)	94.049(3)	97.614(5)	92.94(3)
γ / °	90	88.567(2)	90	90	90
Volumen / Å ³	2045.19(18)	2252.58(11)	1889.67(11)	1364.68(12)	5916(2)
Z	2	1	2	4	4
D _c / (g/cm ³)	1.475	1.563	1.554	1.844	1.700
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.270	1.705	1.373	2.256	1.997
F(000)	940	1070	904	752	3016
Kristallgröße / mm	0.34 x 0.25 x 0.19	0.28 x 0.12 x 0.09	0.49 x 0.36 x 0.12	0.48 x 0.21 x 0.20	0.40 x 0.21 x 0.14
θ Intervall / °	2.19 bis 25.50	2.33 bis 25.50	2.61 bis 25.50	2.27 bis 25.50	2.36 bis 25.50
Anzahl gesammelter Reflexe	9050	23897	11113	7524	21112
Unabhängige Reflexe	3800 [R(int) = 0.0391]	8370 [R(int) = 0.0313]	3505 [R(int) = 0.0312]	2535 [R(int) = 0.0305]	5485 [R(int) = 0.0361]
Daten / Restraints / Parameter	3800 / 0 / 242	8370 / 0 / 465	3505 / 0 / 219	2535 / 1 / 148	5485 / 0 / 312
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	99.8	99.9	100	99.9
Goodness-of-fit zu F ²	0.890	0.954	0.953	0.992	1.061
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0258, wR ₂ =0.0488	R ₁ =0.0298, wR ₂ =0.0728	R ₁ =0.0211, wR ₂ =0.0483	R ₁ =0.0232, wR ₂ =0.0530	R ₁ =0.0375, wR ₂ =0.1011
R Indizes (alle Daten)	R ₁ =0.0386, wR ₂ =0.0499	R ₁ =0.0446, wR ₂ =0.0746	R ₁ =0.0267, wR ₂ =0.0490	R ₁ =0.0296, wR ₂ =0.0541	R ₁ =0.0533, wR ₂ =0.1043
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.398 und -0.412	1.066 und -0.436	0.284 und -0.561	1.175 und -0.626	1.360 und -1.490

Tab. A7: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **38–41**·6H₂O und **43**.

	38	39 ·0.5C ₇ H ₈	40	41 ·6H ₂ O	43
Summenformel	C ₃₄ H ₆₉ N ₃ O ₁₁ Sn ₃	C ₃₈ H ₆₉ N ₃ O ₁₁ Sn ₃ ·0.5C ₇ H ₈	C ₄₄ H ₉₀ N ₆ O ₂₂ Sn ₆	C ₄₀ H ₉₆ N ₄ O ₂₄ Sn ₅ ·6H ₂ O	C ₈ H ₁₈ O ₂ Sn
Molekulargewicht	1051.99	1146.10	1767.36	1610.66	264.91
Temperatur /K	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P-1	P-1	C2/c	Cmcm
Gitterparameter					
a / Å	12.5366(3)	10.3333(4)	10.8378(5)	21.4992(7)	13.930(3)
b / Å	19.3994(6)	12.1067(5)	12.3695(6)	14.9450(6)	13.404(2)
c / Å	17.3503(4)	20.0604(9)	12.6827(6)	20.9125	5.8998(9)
α / °	90	96.438(3)	97.443(4)	90	90
β / °	93.103(2)	98.350(4)	90.311(4)	92.874(3)	90
γ / °	90	108.326(4)	105.921(4)	90	90
Volumen / Å ³	4213.5(2)	2323.6(2)	1619.73(13)	6710.9(4)	1101.6(3)
Z	4	2	1	4	4
D _c /(g/cm ³)	1.658	1.638	1.812	1.594	1.597
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.821	1.659	2.349	1.903	2.280
F(000)	2128	1162	872	3224	528
Kristallgröße / mm	0.36 x 0.24 x 0.12	0.24 x 0.08 x 0.02	0.09 x 0.06 x 0.04	0.50 x 0.25 x 0.15	0.24 x 0.02 x 0.01
θ Intervall /°	2.22 bis 25.50	1.92 bis 25.50	1.96 bis 25.50	2.52 bis 25.50	2.11 bis 25.46
Anzahl gesammelter Reflexe	33321	23091	13206	21909	5334
Unabhängige Reflexe	7843 [R(int) = 0.0395]	8569 [R(int) = 0.0607]	5949 [R(int) = 0.0430]	6224 [R(int) = 0.0455]	593 / [R(int) = 0.073]
Daten / Restraints / Parameter	7843 / 0 / 460	8569 / 6 / 498	5949 / 6 / 358	6224 / 2 / 310	593 / 0 / 50
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	99.1	98.7	99.1	99.8
Goodness-of-fit zu F ²	0.876	0.712	0.809	0.838	0.825
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0230, wR ₂ =0.0446	R ₁ =0.0306, wR ₂ =0.0457	R ₁ =0.0303, wR ₂ =0.0567	R ₁ =0.0270, wR ₂ =0.0721	R ₁ =0.0229, wR ₂ =0.0376
R Indizes (alle Daten)	R ₁ =0.0352, wR ₂ =0.0460	R ₁ =0.0678, wR ₂ =0.0480	R ₁ =0.0562, wR ₂ =0.0586	R ₁ =0.0441, wR ₂ =0.0743	R ₁ =0.0406, wR ₂ =0.0390
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.566 und -0.410	0.695 und -0.521	0.871 und -0.612	0.625 und -0.472	0.763 und -0.497

Tab. A8: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **47**, **49**·CH₂Cl₂ und **53**·CH₂Cl₂–**55**.

	47	49 ·CH ₂ Cl ₂	53 ·CH ₂ Cl ₂	54 ·2THF	55
Summenformel	C ₁₆ H ₃₆ O ₈ Sn ₆	C ₂₄ H ₂₀ O ₈ Sn ₆ ·CH ₂ Cl ₂	C ₂₃ H ₅₂ Cl ₆ N ₂ O ₄ Pt ₂ S ₂ Sn ₂	C ₃₀ H ₆₆ Cl ₄ N ₂ O ₆ Pt ₂ S ₂ Sn ₃	C ₁₈ H ₃₈ Cl ₂ N ₂ O ₅ Sn ₄
Molekulargewicht	1068.59	1233.47	1325.05	1503.02	908.16
Temperatur /K	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin	hexagonal	monoklin
Raumgruppe	Pnma	P-1	P-1	R3c	C2/c
Gitterparameter					
a / Å	10.3007(5)	10.1787(4)	8.8775(3)	19.1165(6)	13.3667(9)
b / Å	16.4788(9)	12.1885(5)	14.0650(6)	19.1165(6)	11.8887(7)
c / Å	17.9309(9)	13.4341(7)	15.9700(7)	59.863(3)	19.1130(12)
α / °	90	100.756(4)	80.527(4)	90	90
β / °	90	94.340(4)	87.889(3)	90	107.051(7)
γ / °	90	99.388(3)	89.602(3)	120	90
Volumen / Å ³	3043.6(3)	1605.75(12)	1965.5(1)	18945.5(13)	2903.8(3)
Z	4	2	2	18	4
D _c / (g/cm ³)	2.332	2.551	2.239	2.371	2.077
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	4.879	4.805	8.895	8.772	3.613
F(000)	1984	1140	1252	12852	1736
Kristallgröße / mm	0.11 x 0.06 x 0.05	0.34 x 0.09 x 0.08	0.13 x 0.09 x 0.05	0.11 x 0.06 x 0.05	0.22 x 0.21 x 0.20
θ Intervall / °	2.27 bis 25.50	2.42 bis 25.50	2.30 bis 25.50	2.36 bis 25.50	2.23 bis 25.50
Anzahl gesammelter Reflexe	33216	13739	22361	39799	7082
Unabhängige Reflexe	2936 / [R(int) = 0.081]	5978 [R(int) = 0.0967]	7329 [R(int) = 0.0500]	3921 [R(int) = 0.0967]	2698 [R(int) = 0.0241]
Daten / Restraints / Parameter	2936/ 6 / 158	5978 / 0 / 370	7329 / 0 / 384	3921 / 0 / 177	2698 / 0 / 146
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	99.9	99.9	99.9	100.0
Goodness-of-fit zu F ²	0.690	0.841	0.801	0.804	0.929
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0219, wR ₂ =0.0286	R ₁ =0.0237, wR ₂ =0.0413	R ₁ =0.0266, wR ₂ =0.0375	R ₁ =0.0306, wR ₂ =0.0495	R ₁ =0.0197, wR ₂ =0.0422
R Indizes (alle Daten)	R ₁ =0.0558, wR ₂ =0.0301	R ₁ =0.0397, wR ₂ =0.0427	R ₁ =0.0503, wR ₂ =0.0391	R ₁ =0.0723, wR ₂ =0.0534	R ₁ =0.0259, wR ₂ =0.0431
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.696 und -0.449	0.514 und -0.548	1.230 und -1.016	1.375 und -0.749	0.463 und -0.383

Tab. A9: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **56**·3CH₂Cl₂, **57**·2CH₂Cl₂ und **64–66**.

	56 ·3CH ₂ Cl ₂	57 ·2CH ₂ Cl ₂	64	65	66
Summenformel	C ₃₉ H ₈₃ Cl ₁₁ N ₄ O ₉ Pt ₂ Sn ₅	C ₁₈ H ₃₈ N ₂ O ₄ S ₂ Sn ₂ ·2CH ₂ Cl ₂	C ₁₂ H ₂₆ F ₂ N ₂ O ₂ Sn	C ₁₂ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ Sn	C ₁₂ H ₂₆ I ₂ N ₂ O ₂ Sn
Molekulargewicht	2125.67	817.86	387.04	419.94	602.84
Temperatur /K	173(2)	173(2)	173(1)	173(1)	173(1)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	Pnma	P2 ₁ /c	Pbcn
Gitterparameter					
a / Å	15.6978(7)	8.3997(4)	12.7525(5)	13.8613(9)	14.9102(5)
b / Å	21.4289(15)	16.5156(8)	14.8040(5)	9.3356(6)	16.6211(7)
c / Å	19.8152(10)	11.5483(6)	8.1219(3)	13.5631(9)	14.6007(5)
α / °	90	90	90	90	90
β / °	96.240(4)	90.657(4)	90	109.089(7)	90
γ / °	90	90	90	90	90
Volumen / Å ³	6626.1(6)	1601.95(14)	1533.32(10)	1658.61(19)	3618.4(2)
Z	2	2	4	4	8
D _c / (g/cm ³)	2.131	1.696	1.677	1.682	2.213
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	6.549	2.050	1.688	1.863	4.826
F(000)	4040	816	784	848	2272
Kristallgröße / mm	0.14 x 0.07 x 0.04	0.17 x 0.09 x 0.08	0.22 x 0.20 x 0.18	0.16 x 0.14 x 0.08	0.26 x 0.05 x 0.03
θ Intervall / °	2.16 bis 25.50	2.42 bis 25.50	2.75 bis 25.50	2.68 bis 25.50	2.30 bis 25.50
Anzahl gesammelter Reflexe	64472	11874	11097	12523	26091
Unabhängige Reflexe	12305 [R(int) = 0.0889]	2987 [R(int) = 0.0339]	1490 [R(int) = 0.0499]	3085 [R(int) = 0.0486]	3370 [R(int) = 0.0474]
Daten / Restraints / Parameter	12305 / 0 / 550	2987 / 0 / 154	1490 / 0 / 103	3085 / 0 / 178	3370 / 0 / 172
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	99.9	100	100	100	100
Goodness-of-fit zu F ²	0.749	0.996	1.182	0.837	0.820
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0356, wR ₂ =0.0662	R ₁ =0.0237, wR ₂ =0.0700	R ₁ =0.0305, wR ₂ =0.0800	R ₁ =0.0212, wR ₂ =0.0397	R ₁ =0.0200, wR ₂ =0.0305
R Indizes (alle Daten)	R ₁ =0.0853, wR ₂ =0.0700	R ₁ =0.0310, wR ₂ =0.0738	R ₁ =0.0371, wR ₂ =0.0813	R ₁ =0.0337, wR ₂ =0.04041	R ₁ =0.0389, wR ₂ =0.0316
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	1.557 und -0.876	0.601 und -0.394	0.856 und -1.192	0.604 und -0.399	1.064 und -0.556
Flack Parameter		-0.02(3)	-0.019(18)	-0.027(14)	0.01(3)

Tab. A10: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **67**, **68**·C₆H₆ und **72**·C₆D₆–**74**.

	67	68 ·C ₆ H ₆	72 ·C ₆ D ₆	73	74
Summenformel	C ₂₄ H ₅₂ N ₄ O ₄ Sn	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₂ Sn	C ₄₄ H ₆₂ N ₄ O ₇ Sn ₂	C ₁₆ H ₃₂ N ₂ O ₂ Sn	C ₁₆ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ Sn
Molekulargewicht	579.39	551.28	996.36	403.13	474.03
Temperatur /K	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	tetragonal	orthorhombisch	Trigonal
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁	P4 ₂ 2 ₁ 2	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P3 ₁ 21
Gitterparameter					
a / Å	9.9304(6)	7.0576(3)	12.8431(4)	8.6130(2)	10.5070(3)
b / Å	15.7791(10)	17.9392(6)	12.8431(4)	12.7736(3)	10.5070(3)
c / Å	18.4280(10)	10.6368(4)	32.8889(14)	16.7009(5)	15.5709(6)
α / °	90	90	90	90	90
β / °	101.955(6)	101.899(4)	90	90	90
γ / °	90	90	90	90	120
Volumen / Å ³	2824.9(3)	1317.76(9)	5424.9(3)	1837.4(1)	1488.7(1)
Z	4	2	4	4	3
D _c / (g/cm ³)	1.362	1.389	1.220	1.457	1.586
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.938	0.995	0.964	1.397	1.567
F(000)	1224	568	2040	832	726
Kristallgröße / mm	0.19 x 0.09 x 0.06	0.50 x 0.48 x 0.42	0.23 x 0.17 x 0.12	0.20 x 0.20 x 0.16	0.13 x 0.13 x 0.06
θ Intervall / °	2.26 bis 25.50	2.95 bis 25.50	2.24 bis 25.50	2.44 bis 25.50	2.24 bis 25.48
Anzahl gesammelter Reflexe	9839	9668	23826	24717	15682
Unabhängige Reflexe	2631 [R(int) = 0.0471]	4835 [R(int) = 0.0163]	5065 [R(int) = 0.0457]	3423 [R(int) = 0.0464]	1857 [R(int) = 0.0513]
Daten / Restraints / Parameter	2631 / 0 / 152	4835 / 1 / 302	5065 / 70 / 264	3423 / 0 / 190	1857 / 0 / 105
Vollständigkeit zu θ _{max} / %	100	99.7	99.8	99.9	100.0
Goodness-of-fit zu F ²	0.884	0.989	0.828	0.931	0.871
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0263, wR ₂ =0.0469	R ₁ =0.0197, wR ₂ =0.0472	R ₁ =0.0311, wR ₂ =0.0720	R ₁ =0.0199, wR ₂ =0.0354	R ₁ =0.0194, wR ₂ =0.0366
R Indizes (alle Daten)	R ₁ =0.0388, wR ₂ =0.0478	R ₁ =0.0213, wR ₂ =0.0475	R ₁ =0.0441, wR ₂ =0.0739	R ₁ =0.0231, wR ₂ =0.0357	R ₁ =0.0252, wR ₂ =0.0370
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.543 und -0.462	0.331 und -0.336	0.392 und -0.441	0.379 und -0.265	0.361 und -0.263
Flack Parameter		-0.027(14)	0.01(3)	-0.036(18)	-0.02(3)

Tab. A1: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindung $76 \cdot 0.5C_7H_8$.

	$76 \cdot 0.5C_7H_8$
Summenformel	$C_{24}H_{50}N_2O_4Sn \cdot 0.5C_7H_8$
Molekulargewicht	595.42
Temperatur /K	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Gitterparameter	
a / Å	12.0676(3)
b / Å	15.0870(4)
c / Å	18.5442(6)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Volumen / Å ³	3376.2(2)
Z	4
D_c / (g/cm ³)	1.171
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.785
F(000)	1260
Kristallgröße / mm	0.50 x 0.28 x 0.23
θ Intervall / °	2.01 bis 25.50
Anzahl gesammelter Reflexe	23093
Unabhängige Reflexe	6296 [R(int) = 0.0427]
Daten / Restraints / Parameter	6296 / 0 / 280
Vollständigkeit zu θ_{max} / %	99.9
Goodness-of-fit zu F^2	0.975
Finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0266$, $wR_2=0.0620$
R Indizes (alle Daten)	$R_1=0.0324$, $wR_2=0.0625$
Größte Differenz Peak/Tal, eÅ ⁻³	0.464 und -0.252
Flack Parameter	-0.019(18)

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Geburtsdatum: 26.11.1984

Geburtsort: Dortmund

STUDIUM UND BERUFLICHER WERDEGANG

08/2013 – dato Laborleiter im Bereich Adhesive Technologies, Plattform Polyurethane der Firma Henkel AG & Co. KGaA in Düsseldorf

05/2010 – 07/2013 Promotion am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II an der Technischen Universität Dortmund im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Klaus Jurkschat

Forschung zum Themengebiet „Aminoalkoxide des Zinns als latente Katalysatorsysteme für die Polyurethansynthese“; Synthesechemie, Betreuung von Praktika (bis zu 60 Studenten) und Bachelorarbeiten, Einkristallröntgenstrukturanalyse, NMR Messungen, Leitung von Drittmittelprojekten

10/2005 – 03/2010 Studium an der Technischen Universität Dortmund
Master of Science Chemie (3 Semester, Note: 1,1)
*Schwerpunkte in Anorganischer Chemie und Organischer Synthese
Thema der Masterarbeit: Ethanolaminderivate des Zinns: Synthese, Struktur und Reaktivität (Note: 1,0)*

10/2008 Bachelor of Science Chemie (6 Semester, Note: 1,6)
Thema der Bachelorarbeit: Silicium-modifizierte Biomoleküle als Markierungsvorläufer für die Positronen-Emissions-Tomographie

09/2008 – 03/2010 Studentische Hilfskraft an der Technischen Universität Dortmund (IT & Medienzentrum; Anorganische Chemie)

06/2005 – 07/2005 Nebentätigkeit an der Westfälischen Schule für Körperbehinderte Werl

09/2004 – 05/2005 Zivildienst an der Westf. Schule für Körperbehinderte Werl

06/2004 – 08/2004 Nebentätigkeit bei der Firma Nirotec GmbH & Co. KG in Unna

SCHULBILDUNG

08/1995 – 06/2004 Staatlich anerkanntes, privates Ursulinengymnasium Werl
Allgemeine Hochschulreife (Note: 1,6)

STIPENDIEN UND AUSZEICHNUNGEN

12/2010 – 11/2012	Chemiefonds-Stipendium des Verbandes der Chemischen Industrie
10/2012	Top Ten Posterpräsentation, Bayer Science Day in Köln
09/2011	Vortragspreis des 2. Jungen Chemie Symposiums Ruhr
02/2011	Fakultätspreis Chemie der TU Dortmund
12/2010	Jahrgangsbestenpreis 2010 der Fakultät Chemie
09/2010	Posterpreis der 15. Wöhlertagung in Freiburg
01/2007 – 12/2008	Stipendium der WASAG-Stiftung für Studiumsförderung

WEITERE KENNTNISSE UND QUALIFIKATIONEN

EDV–Kenntnisse:	MS Office, Chem Draw, Diamond, SHELX-97, Photoshop
Sprachkenntnisse:	Englisch (fließend), Französisch (Grundkenntnisse), Latein
Fortbildungen:	Kieler Workshop zur Einkristallröntgenstrukturanalyse, Kompetenzentwicklung Promovierender, Weiterbildung zu Gefährdungsbeurteilungen, Einführung in Photoshop

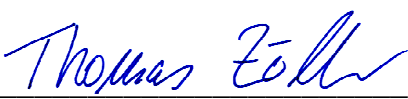
EHRENAMTLICHES ENGAGEMENT

Seit 07/2010	JungChemikerForum Dortmund <i>Chairman des 3. Jungen Chemie Symposiums Ruhr 2012; naturwissenschaftliche Früherziehung; Organisation von Fachvorträgen und Informationsveranstaltungen</i>
06/1999 – 06/2009	Ehrenamtliche Tätigkeit im Turn- und Sportverein Hemmerde <i>Jugendtrainer; Spielerrat und Kapitän der 1. Fußballmannschaft; Anlagenpflege; organisatorische Unterstützung</i>
01/1998 – 10/2005	Kinder- und Jugendarbeit in der ev. Kirchengemeinde Hemmerde und Lünern <i>Konzeption und Umsetzung von Jugendfreizeiten und Freizeitangeboten; Leitung einer Jugendgruppe; Teilnahme an pädagogischen Fortbildungen</i>

INTERESSEN

Naturwissenschaften, Fußball, Reisen, Geschichte, Musik, Schlagzeug

Essen, den 24.11.2013


Thomas Zöller

PUBLIKATIONSLISTE

Artikel und Patente:

- 1) M. Wagner, T. Zöller, W. Hiller, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, NHC to aNHC Rearrangement by an Organotin Sulphide Cation, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8925-8927.
- 2) M. Wagner, T. Zöller, W. Hiller, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(O*i*Pr)₂}₂C₆H₂SnL]X: An NHC-Stabilized Organotin(II) Cation and Related Derivatives. *Chem. Eur. J.* **2013**, 32, 4262-4269.
- 3) T. Zöller, M. Lutter, T. Berends, K. Jurkschat, The 2,8-dioxa-5-aza-1-sila-bicyclo[3.3.0^{1.5}]octane PhN(CH₂CH₂O)₂SiH₂ as Reducing Reagent: Synthesis and Molecular Structure of PhN(CH₂CH₂O)₂Sn. *Main Group Met. Chem.* **2013**, 36, 77-82.
- 4) T. Zöller, K. Jurkschat, Novel Trialkanolamine Derivatives of Tin of the Type [N(CH₂CMe₂O)₂(CH₂)_nOSnOR]_m (m = 1, 2; n = 2, 3; R = *t*-Bu, 2,6-Me₂C₆H₃) and Related Tri- and Pentanuclear Tin(IV) Oxoclusters. Syntheses and Molecular Structures. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1872-1882.
- 5) T. Zöller, 3. JCS Ruhr, *Nachr. Chem.* **2012**, 60, 1247.
- 6) T. Zöller, C. Dietz, L. Iovkova-Berends, O. Karsten, G. Bradtmöller, A.-K. Wiegand, Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, Novel Stannatranes of the Type N(CH₂CMe₂O)₃SnX (X = OR, SR, OC(O)R, SP(S)Ph₂, Halogen). Synthesis, Molecular Structures, and Electrochemical Properties. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1041-1056.
- 7) L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöller, G. Bradtmöller, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, Tin(II) and Tin(IV) Compounds with Scorpion-Shaped Ligands – Intramolecular N→Sn vs. Intermolecular O→Sn Coordination. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3191-3199.
- 8) L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöller, D. Schollmeyer, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, Trapping Molecular SnBr₂(OH)₂ by Tin Alkoxide Coordination: Syntheses and Molecular Structures of [MeN(CH₂CMe₂O)₂SnBr₂]₂·SnBr₂(OH)₂ and RN(CH₂CMe₂O)₂SnL [R = Me, *n*-Octyl; L = Lone Pair, Cr(CO)₅, W(CO)₅, Fe(CO)₄, Br₂]. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3463-3473.
- 9) T. Zöller, L. Iovkova-Berends, T. Berends, C. Dietz, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, Intramolecular N-Sn Coordination in Tin(II) and Tin(IV) Compounds Based on Enantiopure Ephedrine Derivatives. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8645-8653.
- 10) L. Iovkova-Berends, C. Wängler, T. Zöller, G. Höfner, K.T. Wanner, C. Rensch, P. Bartenstein, A. Kostikov, R. Schirrmacher, K. Jurkschat, B. Wängler, *t*-Bu₂SiF-Derivatized D₂-Receptor Ligands: The First SiFA-Containing Small Molecule Radiotracers for Target-Specific PET-Imaging. *Molecules* **2011**, 16, 7458-7479.
- 11) T. Zöller, L. Iovkova-Berends, C. Dietz, T. Berends, K. Jurkschat, On the Reaction of Elemental Tin with Alcohols: A Straightforward Approach to Tin(II) and Tin(IV) Alkoxides and Related Tin₂O₃ Clusters. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2361-2364.
- 12) K. Jurkschat, M. Schürmann, T. Zöller, L. Iovkova-Berends, Direct Synthesis of Tin(II) and Tin(IV)-alkoxides of Elemental Tin and Alcohols, *Ger. Offen.*, DE 102010012237, **2010**.

Wissenschaftliche Vorträge:

- 1) Intramolecularly Coordinated Inorganic Tin Compounds: From Academic Curiosity to Industrial Applications. *Fonds-Stipendiatentreffen Ruhr*, Dortmund, **2011**.
- 2) Intramolecularly Coordinated Inorganic Tin Compounds: From Academic Curiosity to Industrial Applications. *7. Koordinationschemie-Treffen*, Stuttgart, **2011**.
- 3) Intramolecularly Coordinated Inorganic Tin Compounds: From Academic Curiosity to Industrial Applications. *2. Junges Chemie Symposium Ruhr*, Essen, **2011**.
- 4) Intramolecularly Coordinated Inorganic Tin Compounds: From Academic Curiosity to Industrial Applications. *4. Tag der Chemie der TU Dortmund*, Dortmund, **2011**.

Posterpräsentationen (Auswahl):

- 1) Latent Catalysts for the NCO-OH-Reaction, *Bayer Science Day*, Köln, **2012**.
- 2) On the Structural Diversity of Aminotrialkoxides of Tin and Related Tin Oxoclusters. *13th International Symposium on Inorganic Ring Systems*, Victoria, British Columbia, Kanada, **2012**.
- 3) Tin Aminoalkoxides and their Platinum Complexes: Structural Diversity and Catalytic Activity in Polymerisation Reactions. *13th International Symposium on Inorganic Ring Systems*, Victoria, British Columbia, Kanada, **2012**.
- 4) Tin Aminoalkoxides and their Platinum Complexes: Structural Diversity and Formation of Tin Platinum Clusters. *17. Wöhlertagung*, Göttingen, **2012**.
- 5) On the Structural Diversity of Trialkanolamine Derivatives of Tin. *8. Koordinationschemie-Treffen*, Dortmund, **2012**.
- 6) Amino Alcohols in Tin Chemistry. On the Structural Diversity of Inorganic Stannatranes. *5th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands*, Granada, Spanien, **2011**.
- 7) Amino Alcohols in Tin Chemistry. On the Structural Diversity of Inorganic Stannatranes. *2. Junges Chemie Symposium Ruhr*, Essen, **2011**.
- 8) Stannatranes $N(CH_2CR_2O)_3SnX$ (R = H, Me; X = Halogen, OR', SR') and Related Derivatives: Control of Structure by Variation of R and X. *7. Koordinationschemie-Treffen*, Stuttgart, **2011**.
- 9) Synthesis, Structure and Reactivity of Stannylenes Based on Chiral Ethanolamine Ligands. *3. Tag der Chemie der TU Dortmund*, Dortmund, **2010**.
- 10) Synthesis, Structure and Reactivity of Stannylenes Based on Chiral Ethanolamine Ligands. *13th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium Tin and Lead*, Graz, Österreich, **2010**.
- 11) On the Reaction of Elemental Tin with Alcohols: A Convenient Approach to Tin(II) and Tin(IV) Alkoxides and Related Tin Oxoclusters. *15. Wöhlertagung*, Freiburg, **2010**.
- 12) Tin(II) and Tin(IV) Derivatives of Chiral Ethanolamines. *15. Wöhlertagung*, Freiburg, **2010**.
- 13) Stannatranes $N(CH_2CR_2O)_3SnX$ (R = H, Me; X = Halogen, OR', SR') and Related Derivatives: Control of Structure by Variation of R and X. *15. Wöhlertagung*, Freiburg, **2010**.
- 14) Synthesis, Structure and Reactivity of Stannylenes Based on Chiral Ethanolamine Ligands. *1. Junges Chemie Symposium Ruhr*, Bochum, **2010**.
- 15) Silicium-modifizierte Fallypridderivate als Markierungsvorläufer für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET). *2. Tag der Chemie der TU Dortmund*, Dortmund, **2009**.
- 16) Silicium-modifizierte Fallypridderivate als Markierungsvorläufer für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET). *SFB 424 Abschlussagung*, Münster, **2009**.

Eidesstattliche Versicherung

Name, Vorname

Matr.-Nr.

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Ort, Datum

Unterschrift

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt und/oder eine falsche eidesstattliche Versicherung abgibt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden. (§ 63 Abs. 5 Hochschulgesetz - HG -)

Die Technische Universität Dortmund wird gfls. elektronische Vergleichswerkzeuge (wie z.B. die Software „turnitin“) zur Überprüfung von Ordnungswidrigkeiten in Prüfungsverfahren nutzen.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Ort, Datum

Unterschrift