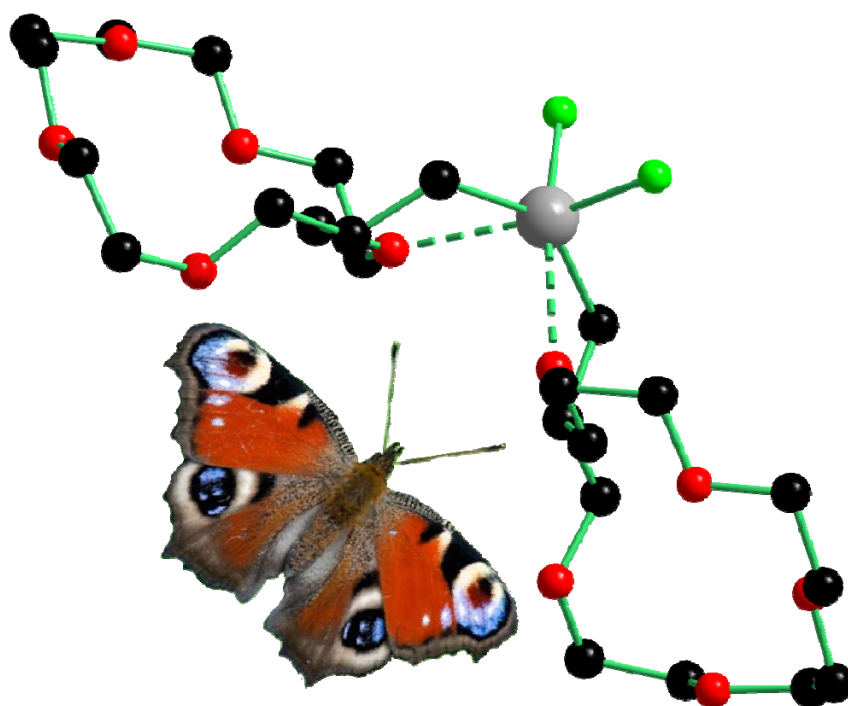


**Auf Lewis-aciden Organostannanen basierende ditope
Rezeptoren zur simultanen Erkennung von Anionen und
Kationen**



DISSERTATION

zur Erlangung des akademisches Grades
Doktor der Naturwissenschaften

von
Diplom-Chemikerin Verena Arens
aus Warstein

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

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2008 bis Mai 2011 im Lehrstuhl für
Anorganische Chemie II der Technischen Universität Dortmund

unter der Leitung von
Herrn Prof. K. JURKSCHAT

durchgeführt,
dem ich hiermit herzlichst für die interessante Aufgabenstellung,
seine wertvollen Anregungen und die ständige Betreuung und Unterstützung bei der
Durchführung dieser Arbeit danke.

Herrn Prof. Dr. B. LIPPERT

danke ich freundlichst für die Übernahme des Koreferats.

Außerdem gilt mein Dank:

Frau C. DIETZ, Frau Dr. L. IOVKOVA-BERENDS, Herrn Dr. M. SCHÜRMAN und Herrn Dr. D. SCHOLLMEYER (Universität Mainz) für die Anfertigungen von Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Frau C. DIETZ, Frau V. ABEYAWARATHAN und Frau J. ARENS für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls ACII für ihre Bereitschaft zur Unterstützung und Diskussion dieser Arbeit, insbesondere meinen Laborkolleginnen Frau V. ABEYAWARATHAN und Frau N. ALASHKAR für das angenehme Arbeitsklima im Labor und meinem Azubildenden D. EBBRECHT für die tatkräftige Unterstützung.

Den Mitarbeitern der analytischen Labore der Fakultät Chemie für die Aufnahme zahlreichen NMR-Spektren, Elementaranalysen und Massenspektren.

Mein besonderer Dank gilt Stefan für seine Liebe, sein Verständnis und seine Unterstützung während der Zeit.

Meinen Eltern und Geschwistern für ihre Unterstützung und Ermutigung während des Studiums und der Promotion.

„Der Zweifel ist der Beginn der Wissenschaft. Wer nichts anzweifelt, prüft nichts. Wer nichts prüft, entdeckt nichts. Wer nichts entdeckt, ist blind und bleibt blind.“

Teilhard de Chardin

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	VIII
1 Einleitung	1
Literatur zu Kapitel 1:.....	12
2 Motivation und Aufgabenstellung.....	17
Literatur zu Kapitel 2:.....	20
3 Intramolekular koordinierte organostannylsubstituierte Kronenether zur simultanen Komplexierung von Kationen und Anionen	21
3.1 Die Synthese der Verbindungen 1-14.....	21
3.1.1 Die Verbindungen 1-6.....	21
3.1.2 Die Verbindungen 7-12.....	24
3.1.3 Die Verbindungen 13 und 14.....	26
3.2 Die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen 1-14 im Festkörper und in Lösung	28
3.2.1 Einkristallröntgenstrukturen von <i>Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-dibromidostannan (4)</i> , <i>Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-dichloridostannan (5)</i> und <i>Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-difluoridostannan (6)</i>	28
3.2.2 Einkristallröntgenstrukturen von <i>Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-diiodidostannan (10)</i> , <i>Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-dibromidostannan (11)</i> , <i>Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-difluoridostannan (12)</i>	32
3.2.4 Die Verbindungen 1-6 in Lösung	39
3.2.5 Die Verbindungen 7-12 in Lösung	43
3.2.6 Die Verbindungen 13 und 14 in Lösung.....	44
3.3 Das Verhalten der Verbindungen 3, 4, 6, 10, 11, 12 und 13 gegenüber Anionen, Kationen und Salzen.....	46
3.3.1 <i>Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-diiodidostannan (3)</i>	46
3.3.2 <i>Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-dibromidostannan (4)</i>	51
3.3.3 <i>Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-difluoridostannan (6)</i> ..	57
3.3.4 <i>Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-diiodidostannan (10)</i>	64
3.3.5 <i>Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-dibromidostannan (11)</i>	66
3.3.6 <i>Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-difluoridostannan (12)</i>	68
3.3.7 <i>(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-tribromidostannan (13)</i> ...	69

3.3.8 Zusammenfassung der Reaktivität der Ionophore gegenüber Ionen und Salzen	71
3.4 Verbindungen 4 und 11 in ionenselektiven Elektroden	73
3.5 Literatur zu Kapitel 3	79
4. Intramolekular koordinierte Diorganozinnkationen	81
4.1 Synthese der Diorganozinnkationen 15a/15b und 16a/16b	81
4.2 Strukturelle Charakterisierung der Verbindungen 15a/15b und 16a/16b im Festkörper und in Lösung	83
4.2.1 Verhalten in Lösung	83
4.2.2 Verbindung 16a im Festkörper	85
Literatur zu Kapitel 4:	88
5 Versuche zur Darstellung stannylsubstituierter stickstoffhaltiger Kronenether	89
5.1 Auf <i>N</i> -Phenyl-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclo-pentadecan (18) basierende stannyl-substituierte Kronenether	89
5.1.1 Die Synthese der Verbindungen 18-26	89
5.1.2 Strukturelle Charakterisierung von 13-(4-((chloromethyl)dimethylsilyl)phenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan (22) und 13-(4-(dimethyl((triphenylstannyl)-methyl)silyl)phenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan (24) im Festkörper	94
5.2 Auf 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (27) basierende stannyl-substituierte Kronenether	97
5.2.1 Die Synthese der Verbindungen 27-42	97
Literatur zu Kapitel 5	103
6 Versuche zur Darstellung von Rezeptoren ausgehend von Veratrol	105
6.1 Die Synthese der Verbindungen 43 bis 53	106
6.1.1 Versuche zur Darstellung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (49) durch Reaktionen mit Lithiumstannid	106
6.1.2 Versuche zur Darstellung von 49 durch Metallhalogenaustausch und anschließender Transmetallierung	107
6.1.3 Die Darstellung der Verbindungen 50 und 52	109
6.1.4 Versuche zur Funktionalisierung von 50 und 53	110
6.2 Strukturelle Charakterisierung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (49), 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (50), 1-Trimethylstannyl-3,4-dimethoxy-6-(2-Bromo-4,5-dimethoxyphenyl)-benzol (52) und 1,3-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (53) in Lösung und im Festkörper	111

6.2.1 1,2-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (49), 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (50), 1-Trimethylstannyl-3,4-dimethoxy-6-(2-Bromo-4,5-dimethoxyphenyl)-benzol (52) und 1,3-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (53) in Lösung	111
6.2.2 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (50), 1-Trimethylstannyl-3,4-dimethoxy-6-(2-Bromo-4,5-dimethoxyphenyl)-benzol (52) und 1,3-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (53) im Festkörper.....	112
Literatur zu Kapitel 6:.....	116
7 Zusammenfassung und Ausblick	117
Literatur Kapitel 7:.....	125
8. Experimentelles	127
8.1 Allgemeines	127
8.2 Zu Kapitel 3	128
8.2.1 Anmerkungen.....	128
8.2.2 Darstellung von Verbindungen 1-14	128
8.2.3 Untersuchung des Verhaltens gegenüber Anionen, Kationen und Salzen ...	140
8.2.4: Verbindungen 4 und 11 in ionenselektiven Elektroden.....	152
8.3 Zu Kapitel 4	154
8.4 Zu Kapitel 5	156
8.4.1 Zu Kapitel 5.1	156
8.4.2 Zu Kapitel 5.2.....	168
8.5 Zu Kapitel 6	178
Literatur zu Kapitel 8:.....	189
9. Anhang	190
9.1 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung	190
Literatur zur Strukturbestimmung:	197
9.2 Verzeichnis der neuen Verbindungen	198
9.3 Tabellarischer Lebenslauf	201
9.4 Erklärung.....	202

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Allgemeine Abkürzungen

acac	Acetylacetonat	eq.	Äquivalent
aliz	Alizarin	Gl.	Gleichung
Ant	Anthracenyl-	Me	Methyl-
Ar	Aryl-	Mes	Mesityl-
BTMA	Bentyltrimethylammonium-	NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidin
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl	OTf	Triflat
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl	Ph	Phenyl-
dba	Dibenzylidenaceton	R	organischer Rest
DMAP	Dimethylaminopyridin	RT	Raumtemperatur
Et	Ethyl-	THF	Tetrahydrofuran

Spektroskopie/Spektrometrie

br	breit	ⁿ <i>J</i>	Kopplungskonstante über <i>n</i> Bindungen
δ	Chemische Verschiebung	NMR	Nuklearmagnetische Resonanz
d	Dublett	<i>v</i> _{1/2}	Halbwertsbreite
dd	Dublett von Dubletts	<i>o</i>	<i>ortho</i>
dt	Dublett von Triplett	<i>p</i>	<i>para</i>
ESI-MS	Elektrospray Ionisation-Massenspektrometrie	pos.	positiv
Hz	Hertz	ppm	parts per million
<i>i</i>	<i>ipso</i>	q	Quartett
<i>m</i>	<i>meta</i>	s	Singulett
m	Multipllett	t	Triplett
m/z	Masse zu Ladung	tt	Triplett von Triplets
neg.	negativ		

Ionenselektive Elektroden

a	Aktivität	K_{AB}^{pot}	Potentiometrischer Selektivitätsquotient
c	Konzentration	MES	2-(N-Morpholino) ethansulfonsäure
DOS	Di-(2-ethylhexyl)sebezat	PVC	Polyvinylchlorid
E	Potential	R	Ideale Gaskonstante
E°	Standardpotential	t	Zeit
EMK	Elektromotorische Kraft	T	Temperatur
F	Faraday-Konstante	z	Ladung
ISE	Ion selective electrode		

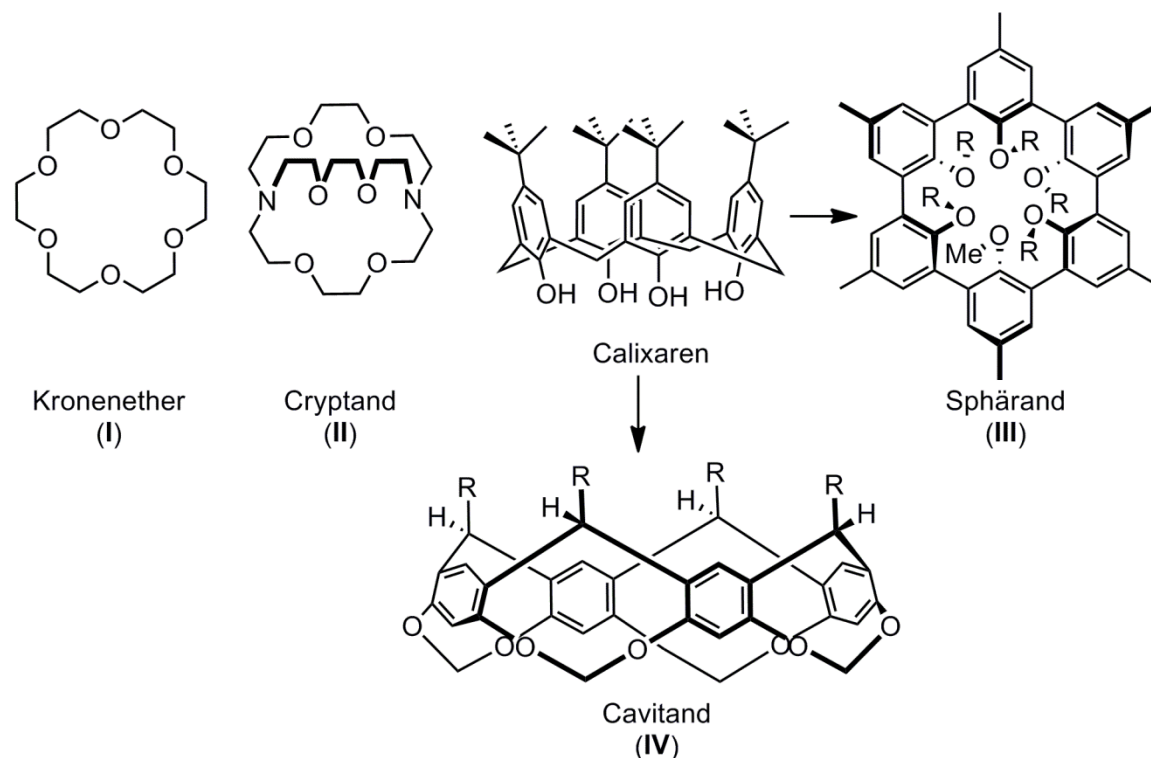
Einkristallröntgenstrukturanalyse

Å	Angström	ρ_{ber}	Berechnete Dichte
a,b,c	Gitterkonstanten	R	Restwert
α,β,γ	Zellwinkel	σ	Standardabweichung
F	Strukturfaktor	V	Volumen der Elementarzelle
F(000)	Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle	wR	Gewichteter Restwert
μ	Absorbtionskoeffizient	Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

1 Einleitung

Ditope Rezeptoren sind dazu in der Lage, simultan das Anion und das Kation eines Salzes zu komplexieren. Die Ionen können dabei als getrenntes Ionenpaar, als solvenzgetrenntes Ionenpaar oder als Kontaktionenpaar an den Rezeptor gebunden werden. Damit ein Wirtsmolekül gleichzeitig zwei verschiedene Gäste aufnehmen kann, muss es über mindestens zwei verschiedene Bindungsstellen verfügen, die zur Komplexierung des jeweiligen Ions fähig sind. Um dieses zu erreichen, werden häufig Anionen- und Kationenrezeptoren über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft. Deswegen sollen hier zunächst Strategien zur Anionen- bzw. Kationenkomplexierung und Beispiele für Anionen- und Kationenrezeptoren vorgestellt werden, bevor näher auf ditope Rezeptoren eingegangen wird.

Die wohl bekannteste Klasse künstlich hergestellter Kationenrezeptoren stellen die von *Pedersen* entdeckten Kronenether (I)^{[1.1][1.2]} dar. Seit der eher zufälligen Entdeckung dieser Substanzklasse im Jahr 1967 und deren Fähigkeit, Alkalimetallkationen zu komplexieren, wurde das Gebiet der Kationenkomplexierung von vielen Arbeitsgruppen untersucht und weiterentwickelt.^[1.3]



Schema 1: Unterschiedliche Klassen von Wirtsmolekülen zur Komplexierung von Metallkationen durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen freien Elektronenpaaren und den positiven Ladungen der Kationen.

Beispielsweise veröffentlichte *J. M. Lehn* 1969 die Synthese der ersten Cryptanden (II)^{[1.4][1.5]} und *D. J. Cram* berichtete 1981 über die ersten Sphäranden (III)^[1.6] und 1982 über die ersten Cavitanden(IV)^[1.7]. Sphäranden und Cavitanden sind eine Weiterentwicklung der seit Anfang des 20. Jahrhunderts bekannten Calixarene.^[1.8] Der Name Calixarene für die oligomeren, cyclischen Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Phenolderivaten wurde allerdings erst 1981 von *Gutsche* et al.^[1.9] eingeführt. Die Bedeutung des Gebiets der Kationenerkennung lässt sich auch durch die Verleihung des Chemienobelpreises 1987 an *Pederson*^[1.10], *Lehn*^[1.11] und *Cram*^[1.12] erkennen.

Die bisher vorgestellten Wirtsmoleküle zur Komplexierung von Metallkationen unterscheiden sich in der Art und Anzahl der Donoratome, in der Größe und Form des Hohlraums, im Grad der Präorganisation der Donoratome und in der Starrheit des Moleküls. Die Fähigkeit zur Kationenkomplexierung ergibt sich bei den erwähnten Substanzklassen durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der positiven Ladung des Kations und den freien Elektronenpaaren der Donoratome des Wirtsmoleküls. Bei den Donoratomen handelt es sich meistens um Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Wirtsmoleküle, die hauptsächlich Sauerstoffatome als Donoratome besitzen, eignen sich eher zur Komplexierung „harter“ Metallkationen, während schwefelhaltige eher „weiche“ Metallkationen bevorzugen. Die Anzahl der Donoratome sollte möglichst der bevorzugten Koordinationszahl des zu komplexierenden Kations entsprechen, während die Größe des Hohlraums nahe dem Ionenradius des entsprechenden Ions liegen sollte. Je besser die Donoratome für die Koordination eines Metallkations präorganisiert sind und je starrer das Wirtsmolekül ist, desto bereitwilliger und selektiver bildet sich der entsprechende Komplex mit dem gewünschten Metallkation. Bei der Komplexierung von Metallkationen durch Kronenether (I) und Cryptanden (II) wird die Beweglichkeit der Wirtsmoleküle stark eingeschränkt und ist damit immer mit einem großen Entropieverlust verbunden. Außerdem müssen diese flexiblen Wirtsmoleküle sich erst reorganisieren, um ein Metallkation aufzunehmen, da die Donoratome im freien Zustand nicht die passende geometrische Anordnung aufweisen. Bei Sphäranden (III) und Cavitanden (IV) hingegen werden bereits bei der Synthese starre Hohlräume gebildet, in denen die Donoratome eine passende geometrische Anordnung zueinander ausweisen. Dies führt zu wesentlich besseren Selektivitäten und zu stabileren Metallkomplexen. Außerdem sind Calixarene durch die sterisch anspruchsvollen Alkylreste hydrophober als Kronenether (I) oder Cryptanden (II), was sie für viele Anwendungen geeigneter macht.^[1.13]

Eine weitere Strategie zur Komplexierung von Kationen ist die Ausnutzung von Kationen- π -Elektronen-Wechselwirkungen. Künstlich hergestellte Rezeptoren, bei denen

die Kationenkomplexierung durch ein solches Konzept verfolgt wird, eignen sich meist zur Komplexierung von Tetraalkylammoniumsalzen.^[1.14]

In biologischen Systemen sind Kationen- π -Wechselwirkungen sehr häufig.^[1.15] So wird z.B. die Selektivität von Kaliumkanälen auf die Wechselwirkungen von Kaliumkationen mit den π -Elektronen der aromatischen Seitenketten von Aminosäuren zurückgeführt.^[1.16] Ein weiteres Beispiel ist die Wechselwirkung des Neurotransmitters Acetylcholin mit aromatischen Seitenketten von Aminosäuren.^[1.17]

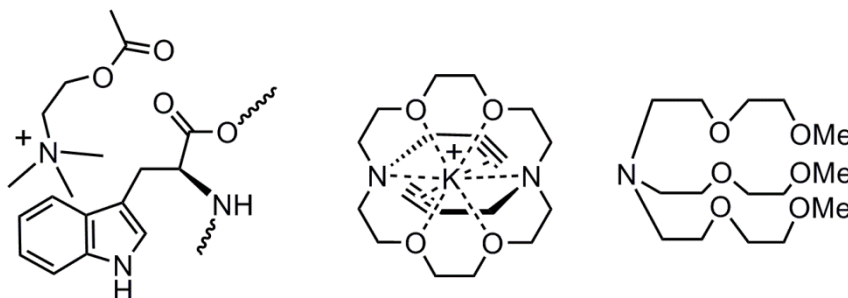


Abbildung 1.2: Wechselwirkung von Acetylcholin mit der aromatischen Seitenkette von Tryptophan^[1.17] (links). Komplexierung eines Kaliumkations durch einen Lariat-Ether, durch den das Kation sowohl durch freie Elektronenpaare als auch durch π -Elektronen komplexiert wird^[1.18] (Mitte). Beispiel für einen offenkettigen Kationenrezeptor^[1.20c] (rechts).

Außerdem sind in der Literatur auch Beispiele für die Kationenkomplexierung durch eine Kombination von Wechselwirkungen der Kationen mit freien Elektronenpaaren und π -Elektronen bekannt. Ein Beispiel für eine solche Kombination in Form eines Lariat-Ethers ist in Abbildung 1.2 (Mitte) dargestellt.^[1.18] Unter Lariat-Ethern^[1.19] versteht man Kronenetherderivate, die über eine oder mehrere funktionalisierte Seitenketten verfügen.

Desweiteren sind auch viele offenkettige Moleküle, die als Kationenrezeptoren verwendet werden können, bekannt.^[1.20] Acyclische Rezeptoren haben den Vorteil, dass sie leichter als Macrocyclen in großen Mengen zu synthetisieren sind. Die gebildeten Komplexe weisen allerdings meistens geringere Stabilitätskonstanten auf als die der entsprechenden cyclischen Moleküle.

Obwohl die ersten Anionenrezeptoren^{[1.21][1.22]} in etwa zeitgleich zu den ersten Kronenethern publiziert wurden, entwickelte sich das Gebiet der Anionenerkennung zunächst um einiges langsamer als das der Kationenerkennung. Die langsamere Entwicklung dieses Forschungsfelds lässt sich mit der größeren Herausforderung, die die Anionenkomplexierung im Vergleich zur Kationenkomplexierung an das Design der Wirtsmoleküle stellt, erklären. Die größeren Herausforderungen ergeben sich daraus,

dass selbst einfache Anionen, von wenigen Ausnahmen (z.B. Halogenide, Sulfid) abgesehen, eine größere Strukturvielfalt aufweisen und aus mehreren Atomen bestehen. Die Ladungsdichte von Anionen ist bedingt durch den größeren Radius im Vergleich zu den isoelektronischen Kationen und die Tatsache, dass die Ladung bei vielen Anionen über mehrere Atome verteilt ist, kleiner. Des Weiteren hat das Lösungsmittel bei Anionen bedingt durch deren bessere Polarisierbarkeit und die zum Teil recht hohen Solvatationsenergien^{[1.23][1.24]} einen größeren Einfluss auf die Komplexierung durch Rezeptormoleküle. Dieses gilt besonders, wenn hydrophile Anionen wie z.B. Sulfat in wässriger Umgebung komplexiert werden sollen. In den letzten Jahren ist eine große Zahl von Anionenrezeptoren veröffentlicht worden^{[1.24][1.25]}, die unterschiedliche Strategien oder eine Kombination aus mehreren Strategien zur Anionenerkennung nutzen. Die rasante Entwicklung, die dieses Forschungsgebiet in den letzten Jahren erfahren hat, lässt sich mit einem besseren Verständnis der zugrundeliegenden Wechselwirkungen und den zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten für Anionenrezeptoren erklären. So konnten in den letzten Jahren neutrale Rezeptoren entwickelt werden, die selektiv Anionen in wässrigen Lösungen komplexieren^[1.26] oder biologisch relevante Anionen *in vivo* binden und detektieren können^[1.27]. Ebenso wurden Verbindungen entwickelt, die Anionen selektiv, sogar gegen die Tendenzen der Hofmeister-Reihe, aus wässrigen in organische Phasen transportieren können^[1.28] oder die das Ausfallen eines bestimmten Salzes aus einer Mischung von verschiedenen Salzen hervorrufen^[1.29]. Die Erkenntnisse, dass a) Anionen neutrale Wirtsmoleküle, die NH- oder OH-Gruppen enthalten, deprotonieren können, dass b) der pK_a -Wert von an Rezeptoren gebundenen protonierten Oxoanionen im Vergleich zu den freien Anionen verändert ist und c) dass die meisten enzymatischen Kofaktoren anionischer Natur sind, führten zu der Überlegung, dass die an Rezeptoren gebundenen anionischen Spezies als Organokatalysatoren genutzt werden können.^[1.30]

Die ersten Anionenrezeptoren nutzten die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen positiv geladenen Wirtsmolekülen und der negativen Ladung der Anionen und bzw. oder Wasserstoffbrückenbindungen. Beispiele dafür sind die von *Simmons et al.* 1968 veröffentlichte bicyclische Diammoniumverbindung **V**^[1.22], die von *Lehn* in den siebziger und achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelten Polyammoniummacrocyklen^[1.31], wie der macrotricyclische Azakronenether **VI**^[1.32], oder das 1977 von *Schmittchen et al.* publizierte tricyclische, quartäre Ammoniumsalz **VII**^[1.33]. Die meisten Polyammoniummacrocyklen sind mehrfach protoniert, was nur bei niedrigen pH-Werten realisierbar ist und die Einsetzbarkeit der entsprechenden Verbindungen stark einschränkt.

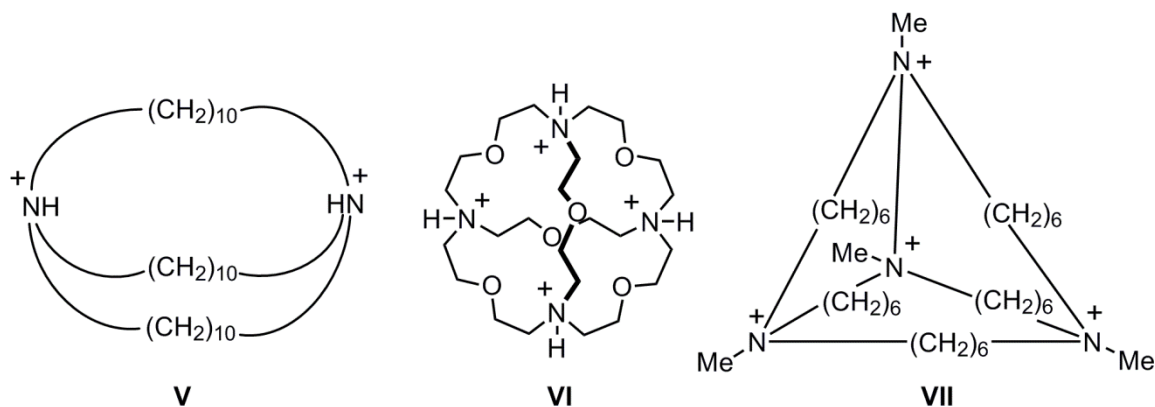


Abbildung 1.3: Ausgewählte kationische Wirtsmoleküle für Anionen.

Aktuelle Beispiele, bei denen das Anion über gerichtete N-H-Wasserstoffbrücken komplexiert wird, sind das amidhaltige Cyclophan **VIII**^[1.34], der harnstoffbasierende tripodale Ligand **IX**^[1.35] oder der pyrrolbasierende Rezeptor **X**^[1.36]. Es gibt auch zahlreiche Anionenrezeptoren, bei denen das Anion nicht über eine N-H-Wasserstoffbrücke, sondern über O-H- oder C-H-Wasserstoffbrücken komplexiert wird. Beispiele hierfür sind das 1,3-Disiloxan-1,3-diol **XI**^[1.37] oder der triazolbasierende Rezeptor **XII**^[1.38].

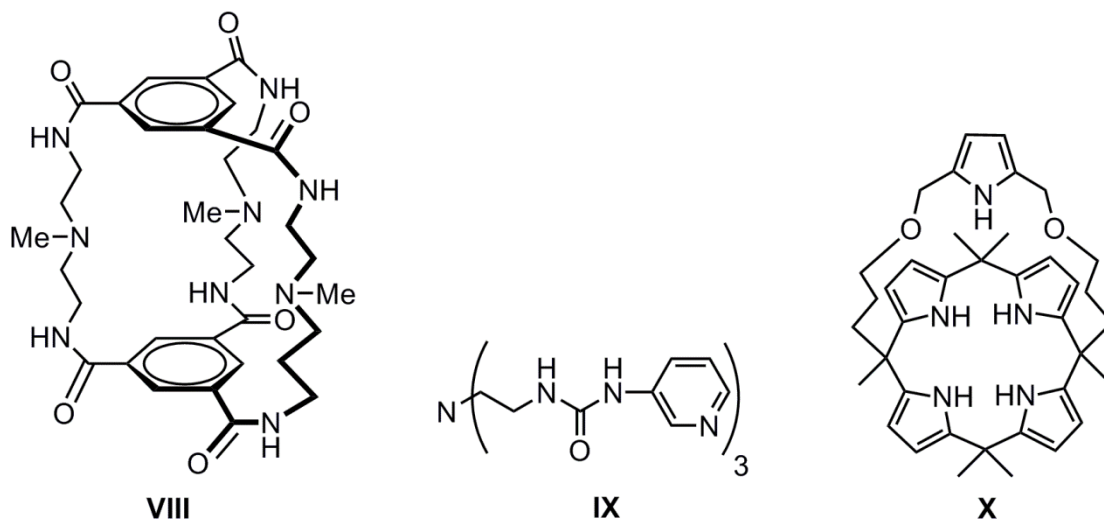


Abbildung 1.4: Beispiele für neutrale Anionenrezeptoren, die gerichtete N-H-Wasserstoffbrücken Donoren enthalten.

Eine Klasse von Sensoren, die in den letzten Jahren eine Renaissance erfahren hat, sind Chemodosimeter. Chemodosimeter reagieren mit dem zu detektierenden Anion unter Ausbildung von kovalenten Bindungen oder unter Deprotonierung, was eine Veränderung der optischen Eigenschaften des Sensors hervorruft, anstatt das Anion über nichtkovalente Wechselwirkungen zu binden. Ein Beispiel für diese Substanzklasse ist das naphthalinfunktionalisierte Phosphoniumsalz **XIII**^[1.39].

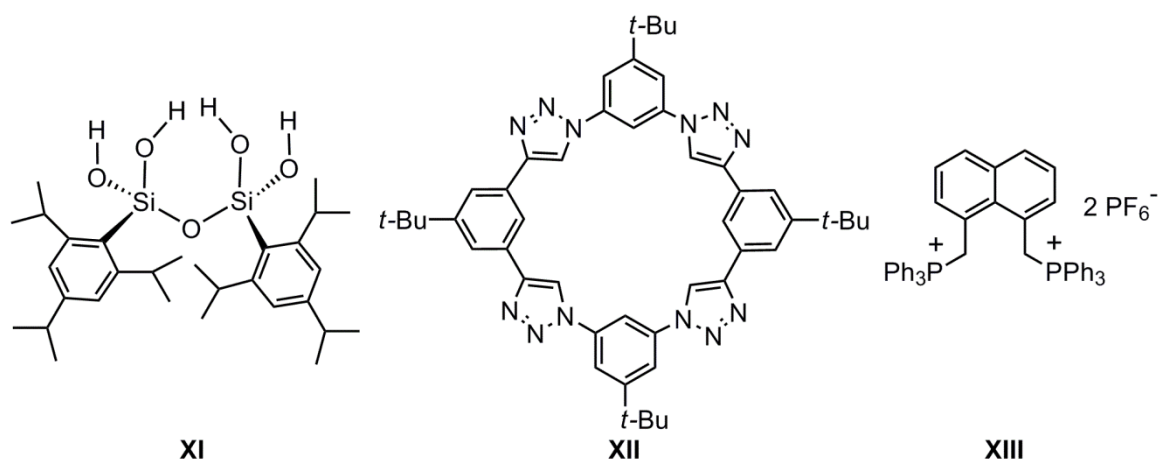


Abbildung 1.5: 1,3-Disiloxan-1,3-diol **XI** und triazolbasierender Macrocyclus **XII** als Beispiele für Rezeptoren, die O-H- bzw. C-H-Wasserstoffbrücken Donoren enthalten und das naphthalinfunktionalisiertes Phosphoniumsalz **XIII** als Beispiel für ein Chemodosimeter.

Eine ganze Reihe von Rezeptoren für unterschiedliche Anionen basieren auf der Wechselwirkung des Anions mit Lewis-sauren Molekülfragmenten bzw. Lewis-sauren Metallzentren. Die Zn(II)-Komplexe von funktionalisierten Dipicolylaminen (**XIV**)^[1.40] oder das amidfunktionalisierte Uranylsalen **XV**^[1.41] sind beispielsweise gute Sensoren für das biologisch relevante Phosphatanion. Im Fall des Uranylsalens **XV** sind sowohl die Koordination des Lewis-basischen Anions an das Lewis-saure Metallzentrum als auch Wasserstoffbrückenbindungen für die Komplexierung des Phosphats verantwortlich. Interessant ist auch das aus zwei unterschiedlichen borfunktionalisierten Ferrocenderivaten bestehende Sensorsystem **XVI**^[1.42], das durch Farbänderung Cyanid und Fluorid sowohl nachweisen als auch unterscheiden kann.

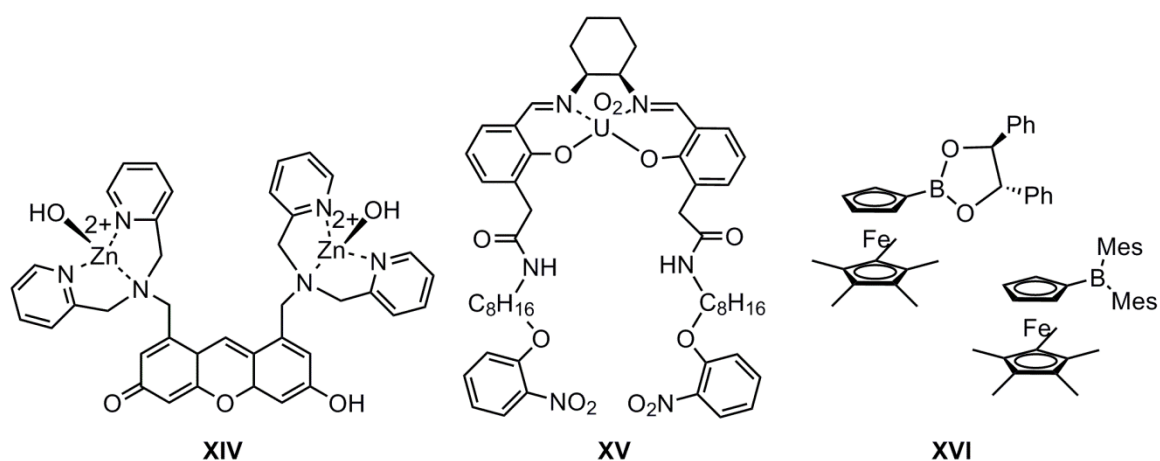


Abbildung 1.6: Ausgewählte Beispiele für Anionenrezeptoren, bei denen das Anion an ein Lewis-saures Zentrum koordiniert.

In Abbildung 1.7 sind einige Beispiele für Wirtsmoleküle gezeigt, in denen Gruppe 14-Elemente als Lewis-acide Zentren dienen. Im Fluorosilan **XVII**^[1.43] werden Fluoridanionen sowohl durch das Lewis-acide Siliciumatom als auch durch die positive Ladung der Sulfoniumgruppe gebunden. Der Germamacrocyclus **XVIII**^[1.44] bevorzugt Chlorid vor Bromid und transportiert Anionen schneller durch organische Membranen, als das entsprechende offenkettige Molekül.

Stannamacrocyclen wie **XIX**^[1.45], können Chloridanionen in Acetonitril binden, wobei die Affinität zu Chlorid im Vergleich zu offenkettigen Molekülen nur leicht erhöht ist. Deutlich bessere Selektivitäten zeigen bicyclische Stannamacrocyclen^[1.46], die hier nicht abgebildet sind. Die *o*-phenylenverbrückten, bidentaten Lewis-Säuren **XX**^[1.47] und **XXI**^[1.48] sind, bedingt durch den Chelateffekt und das starre Phenyrrückrat, wesentlich bessere Halogenidrezeptoren als macrocyclische Moleküle wie **XVIII** und **XIX**.

Abgesehen von elektrostatischen Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen, gibt es auch Rezeptoren, die hydrophobe Effekte^[1.49] oder Anionen- π -Wechselwirkungen^[1.50] zur Komplexierung von Anionen bzw. zum Transport von Anionen durch Lipid-Doppelschichten nutzen.

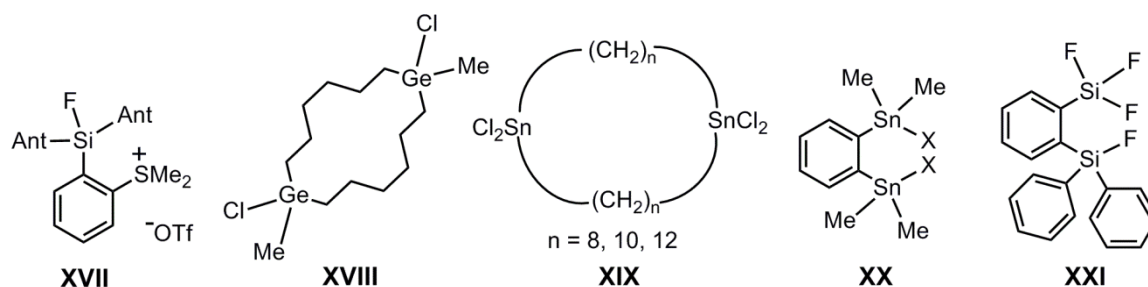


Abbildung 1.7: Ausgewählte Beispiele für Anionenrezeptoren in denen Gruppe-14-Elemente als Lewis-acide Zentren zur Anionenkomplexierung genutzt werden.

Die Entwicklung von künstlichen ditopen Rezeptoren begann erst ca. 25 Jahre nach der Veröffentlichung der ersten Kationen- bzw. Anionenrezeptoren. Die Anzahl der Veröffentlichungen über ditope Rezeptoren, ist im Vergleich zu den Rezeptoren für einzelne Ionen und Moleküle, immer noch relativ übersichtlich^[1.51]. Dies ist zum einen auf die synthetische Herausforderung bei der Herstellung der Rezeptoren und zum anderen auf Schwierigkeiten bei der Untersuchung von Mehrkomponentensystemen, die beim Einsatz der Rezeptoren entstehen, zurückzuführen. Trotzdem beschäftigt sich eine steigende Anzahl von Arbeitsgruppen mit der Entwicklung und Untersuchung von ditopen Rezeptoren, da bei monotopen Rezeptoren beobachtet wurde, dass deren Assoziationskonstanten oft von der Rezeptorkonzentration, der Art und der Konzentration des Gegenions und von der Anwesenheit anderer Ionen stark beeinflusst

werden. Die Wechselwirkung des Wirts mit dem Gastion wird also durch Ionenpaarungseffekte behindert. Durch Ionenpaarrezeptoren sollten sich diese Probleme reduzieren lassen. Es wird davon ausgegangen, dass Ionenpaar-Rezeptoren höhere Affinitäten und bessere Selektivitäten als monotopere Rezeptoren aufweisen, was zur besseren Ionenpaarerkenntnis, selektiverer Extraktion oder effektiverem Membrantransport führen sollte. Die höhere Effektivität der ditopen gegenüber den monotopen Rezeptoren wird im Allgemeinen auf kooperative bzw. allosterische Effekte zurückgeführt. Diese Schlussfolgerung scheint aber nicht immer richtig zu sein, da die Bindungskonstante eines Ions zu einem Rezeptor nicht ohne weiteres mit der Bindungskonstante eines Ionenpaars zu einem Rezeptor verglichen werden kann. Der Grund für die schlechte Vergleichbarkeit ist, dass die Einheiten der Konstanten bei ternären Gemischen andere Dimensionen aufweisen als bei binären Gemischen. Außerdem werden in den meisten Publikationen, bei denen Ionenaffinitäten und Bindungskonstanten von ditopen Rezeptoren mit Ionenpaaren berechnet werden, die experimentellen Daten an 1:1-Assoziationsmodelle angepasst, was bei Systemen, die aus einer ganzen Reihe von Gleichgewichten und Spezies bestehen, zu großen Fehlern führt. Bei Verwendung korrekter Algorithmen zur Bewertung der Affinität und Selektivität von ditopen Rezeptoren, scheinen kooperative Effekte nicht bei allen Systemen eine Rolle zu spielen und bei manchen Systemen wirkt die Komplexierung des einen Ions der Komplexierung des anderen Ions sogar entgegen.^[1.52]

Die meisten Ionenpaarrezeptoren verwenden Lewis-acide Zentren, Wasserstoffbrücken-Donoren oder positiv geladene Polyammoniumgruppen als Anionenbindungsstellen und freie Elektronenpaar- bzw. π -Elektronendonoren als Kationenbindungsstellen, die in den meisten Fällen über kovalente Bindungen miteinander verbunden sind.

Einer der ersten künstlichen ditopen Rezeptoren wurde 1991 von *Reetz et al.* vorgestellt. Der Boronsäureester-funktionalisierte Kronenether **XXII**^[1.53] ermöglicht das Lösen von Kaliumfluorid in Dichlormethan, was weder der Kronenether noch ein Arylboronsäureester allein ermöglichen. Von *Reinhoudt et al.* wurden Lewis-acide Uranylsalopheneinheiten mit Kronenethern und Calixarenen kombiniert, wodurch selektiv Kalium^[1.54]- und Natriumdihydrogenphosphat^[1.55] bzw. Cäsiumchlorid^[1.56] komplexiert werden können. Der Benzo[15]-kronen-5-substituierte Rezeptor **XXIII**^[1.54], der Kaliumkationen durch die beiden Kronenetherringe *sandwichartig* komplexiert, während das Dihydrogenphosphatanion mit der Lewis-aciden Uranyleinheit wechselwirkt, ist als Beispiel für diese Rezeptoren in Abbildung 1.8 dargestellt.

Wie in den von *Reinhoudt* vorgestellten Uranylsalophen-basierenden Wirtsmolekülen, wird in den meisten bisher veröffentlichten ditopen Rezeptoren, bei denen die Anionenbindungsstelle auf einem Lewis-aciden Metallatom basiert, dieses Metallatom

durch freie Elektronenpaare des Wirtsmoleküls fixiert.^{[1.57]-[1.64]} Ausnahmen stellen die auf Lewis-aciden Zinneinheiten basierenden Rezeptoren von *Willem et al.*^[1.65] und *Jurkschat et al.*^{[1.66]-[1.70]}, auf die im nächsten Kapitel näher eingegangen wird, und die Boronsäureester^[1.53]- bzw. Aluminiumphenolat^[1.71]-substituierten Kronenether von *Reetz et al.* dar.

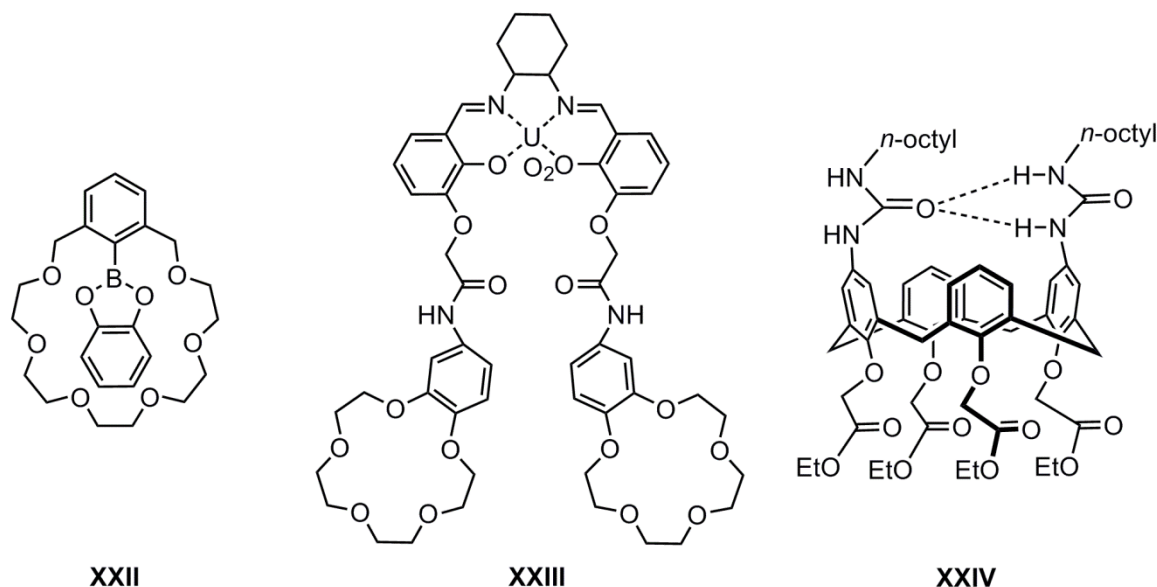


Abbildung 1.8: Beispiele für ditope Rezeptoren.

Durch Funktionalisierung des oberen Rands eines Calix[4]arens mit Harnstoffgruppen gelang der Arbeitsgruppe um *Reinhoudt* im Jahr 1996 die Synthese des ersten ditopen Rezeptors bei dem das Anion durch eine Harnstoffgruppe komplexiert wird^[1.72]. Diese mit zwei oder mit vier Harnstoffgruppen funktionalisierten Calixarene sind dazu in der Lage, Natriumchlorid, -bromid und -iodid, und im geringeren Maße auch die entsprechenden Kaliumsalze, in Chloroform zu lösen. Es wird postuliert, dass der Rezeptor **XXIV** in Abwesenheit von Kationen, die in die Kavität des Calixarens passen, nicht mit Anionen wechselwirken kann, da die intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Harnstoffgruppen erst durch die konformellen Änderungen, die die Komplexierung eines Kations verursacht, aufgebrochen werden können. In den letzten 15 Jahren ist eine große Anzahl an ditopen Rezeptoren, deren Anionenbindungsstellen auf Harnstoff^{[1.73]-[1.86]}- oder auf Amidgruppen^{[1.87]-[1.109]} basieren, veröffentlicht worden.

Bei niedrigen pH-Werten erwiesen sich auch einige mit Kronenethern oder Calixarenen substituierte protonierte Ammoniumverbindungen^{[1.110]-[1.115]}, wie das tripodale Azakronenether-substituierte Calix[4]aren **XXV**^[1.110], als gute Rezeptoren für Ionenpaare. Der chirale, guanidiniumsubstituierte Monoazakronenether **XXVI**^[1.114] kann zur enantioselektiven Erkennung von Phenylalanin und Tryptophan genutzt werden.

Desweiteren wurden Rezeptoren entwickelt, die beispielsweise auf Phosphin- bzw. Sulfoxidgruppen^[1.116], auf Halogen-Anionenwechselwirkungen^[1.117], Hydroxyl-^[1.118], Indol-^[1.119] oder Pyrrol-^{[1.120]-[1.122]} Gruppen zur Anionenerkennung und auf freie Elektronenpaardonoren zur Kationenkomplexierung basieren.

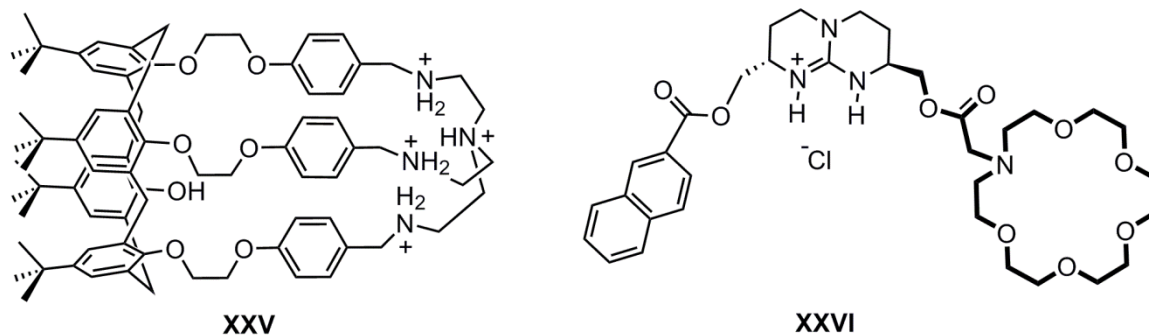


Abbildung 1.9: Beispiele für ditope Rezeptoren, die positiv geladene Gruppen zur Anionenerkennung nutzen.

Synthetisch leichter zugänglich sind binäre Systeme zur Ionenpaarererkennung, die aus jeweils einem Anionen- und einem Kationenrezeptor bestehen. So konnte von *Cafeo et al.* gezeigt werden, dass eine Mischung aus einem *p-tert*-Butylcalix[5]aren und einem Calix[6]pyrrol *n*-Butylammoniumchlorid in Dichlormethan wesentlich besser bindet als die jeweiligen Rezeptoren allein.^[1.123]

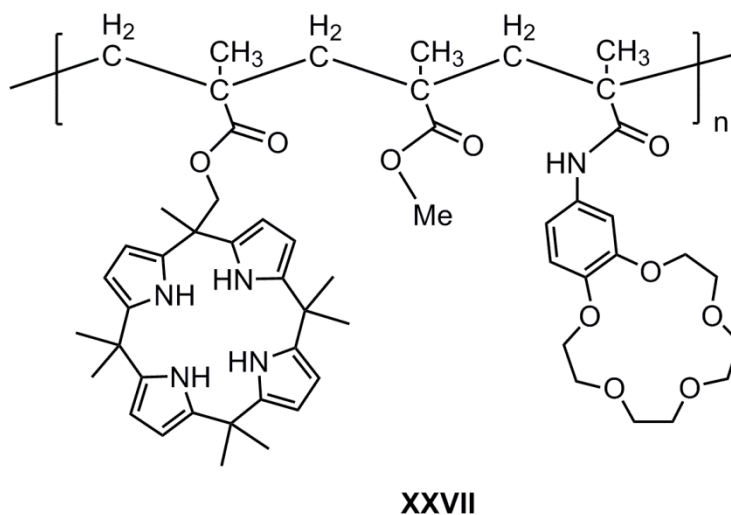


Abbildung 1.10: Funktionalisiertes Polymer, das Alkalimetallhalogenide von wässrigen in organische Phasen extrahieren kann.

Einen vergleichsweise neuen Ansatz zu Ionenpaarererkennung stellen funktionalisierte Polymere dar. Im Jahre 2008 bewiesen *Sessler, Bielawski et al.*, dass das mit

Calix[4]pyrrol und Benzo-[15]Krone-5 funktionalisierte Methylmethacrylatcopolymer **XXVII** dazu in der Lage ist, Kaliumchlorid und Kaliumfluorid aus einer wässrigen in eine Dichlormethan-Phase zu extrahieren.^[1.124] Vergleichspolymere, die entweder Calix[4]pyrrol oder Benzo-[15]Krone-5 enthalten, oder die entsprechenden, nicht an ein Polymer gebundenen Ionenrezeptoren, sind unter den gleichen Bedingungen nicht dazu fähig harte Alkalihalogenidsalze zu extrahieren.

Literatur zu Kapitel 1:

- [1.1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89 (10), 2495.
[1.2] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89 (26), 7017.
[1.3] G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2723.
[1.4] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10 (34), 2885.
[1.5] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10 (34), 2889.
[1.6] K. N. Trueblood, C. B. Knobler, E. Maverick, R. C. Helgeson, S. B. Brown, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103 (18), 5594.
[1.7] J. R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5826.
[1.8] a) M. Koebner, *Angew. Chem.* **1933**, 46, 251. b) A. Zinke, R. Kretz, E. Leggewie, K. Hössinger, *Monatsh. Chem.* **1952**, 83, 1213.
[1.9] C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3782.
[1.10] C. J. Pederson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1021.
[1.11] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 89.
[1.12] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1009.
[1.13] B. Mokhtari, K. Pourabdollah, N. Dallali, *J Radioanal. Nucl. Chem.* **2011**, 287, 921.
[1.14] M. Cametti, M. Nissinen, A. D. Cort, L. Mandolini, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **2003**, 2420.
[1.15] S. L. De Wall, E. S. Meadows, L. J. Barbour, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5613.
[1.16] R. A. Kumpf, D. A. Dougherty, *Science*, **1993**, 261, 1708.
[1.17] M. M. Gromiha, C. Santosh, S. Ahmad, *Int. J. Bio. Macrom.* **2004**, 203.
[1.18] J. Hu, G. W. Gokel, *Chem. Commun.* **2003**, 2536.
[1.19] G. W. Gokel, D. M. Dishong, C. J. Diamond, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1053.
[1.20] a) F. Sancenón, A. B. Descalzo, J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, M. J. Seguí, J. Soto, *Polyhedron*, **2002**, 1397. b) J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, M. Padilla-Tosta, T. Pardo, J. Soto, M. J. L. Tendero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3657. c) G. Soula, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3717. d) F. Vögtle, W. M. Müller, W. Wehner, E. Buhleier, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 548. e) F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 753.
[1.21] D. F. Shriver, M. J. Biallas, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1078.
[1.22] a) H. E. Simmons, C. H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90 (9), 2428. b) C. H. Park, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 9, 2429. c) C. H. Park, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2431.
[1.23] Philip W. Schultz, Georg E. Leroi, Alexander I. Popov, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10735.
[1.24] F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1609.
[1.25] P. A. Gale, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3746.
[1.26] S. Kubrik, R. Kirchner, D. Nolting, J. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12752.
[1.27] A. Ojida, I. Takashima, T. Kohira, H. Nonaka, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12095.
[1.28] C. J. Fowler, T. J. Haverlock, B. A. Moyer, J. A. Shriver, D. E. Gross, M. Marquez, J. L. Sessler, M. A. Hossain, K. Bowman-James, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14386.
[1.29] R. Custelcean, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2009**, 13, 68.
[1.30] a) Z. Zhang, P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1187. b) P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 289. c) A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5713. d) Y. Takemoto, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 4299. e) P. M. Pihko, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2062. f) M. S. Taylor, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1520. g) S. J. Connon, *Chem.-Eur. J.* **2006**, 12, 5418. h) S. J. Connon, *Chem. Commun.* **2008**, 2499. i) X. H. Yu, W. Wang, *Chem.-Asian J.*, **2008**, 3, 516. j) T. Akiyama, J. Itoh, K. Fuchibe, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 999. k) A. Berkessel, H. Gröger, *Asymmetric Organocatalysis: From Biomimetic Concepts to Applications in*

- Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**. l) P. I. Dalko, *Enantioselective Organocatalysis: Reactions and Experimental Procedures*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- m) H. Pellissier, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 9267.
- [1.31] a) B. Dietrich, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, R. B. Sessions, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1282. b) B. Dietrich, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, R. B. Session, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1262. c) J. M. Lehn, E. Sonveaux, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4914. d) B. Dietrich, J. Guilhem, J. M. Lehn, C. Pascard, E. Sonveaux, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 91. e) M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 749.
- [1.32] a) E. Graf, J. M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *98*, 6403. b) E. Graf, J. M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1040.
- [1.33] a) F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 751. b) F. P. Schmidtchen, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 864.
- [1.34] a) S. O. Kang, V. W. Day, K. Bowman-James, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2677. b) S. O. Kang, V. W. Day, K. Bowman-James, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3654.
- [1.35] R. Custelcean, P. Remy, P. V. Bonnesen, D. Jiang, B. A. Moyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1866.
- [1.36] D. W. Yoon, D. E. Gross, V. M. Lynch, J. L. Sessler, B. P. Hay, C. H. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5038.
- [1.37] S. Kondo, N. Okada, R. Tanaka, M. Yamamura, M. Unno, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2754.
- [1.38] Y. J. Li, A. H. Flood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2649.
- [1.39] a) H. M. Yeo, B. J. Ryu, K. C. Nam, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2931. b) C. Caltagirone, G. W. Bates, P. A. Gale, M. E. Light, *Chem. Commun.* **2008**, 61.
- [1.40] S. Tamaru, I. Hamachi, *Structure and Bonding: Recognition of Anions*, Springer-Verlag Berlin, Berlin, **2008**, 129, 95. b) A. Ojida, I. Takashima, T. Kohira, H. Nonaka, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12095.
- [1.41] H. C. Visser, D. Rudkevich, W. Verboom, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11554.
- [1.42] A. E. J. Broomsgrove, D. A. Addy, C. Bresner, I. A. Fallis, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 7525.
- [1.43] Y. Kim, M. Kim, F. P. Gabbaï, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 600.
- [1.44] K. Ogawa, S. Aoyagi, Y. Takeuchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 2389. b) S. Aoyagi, K. Tanaka, Y. Takeuchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1549.
- [1.45] a) K. Jurkschat, H. G. Kuivila, S. Liu, J. A. Zubieta, *Organometallics* **1989**, *8*, 2755. b) K. Jurkschat, A. Rühlemann, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, C53. c) M. Newcomb, A. M. Madonik, M. T. Blanda, J. K. Judice, *Organometallics* **1987**, *6*, 45. d) Y. Azuma, M. Newcomb, *Organometallics*, **1984**, *3*.
- [1.46] M. Newcomb, M. T. Blanda, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4261.
- [1.47] R. Altmann, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **1998**, *17*, 5858.
- [1.48] K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, *J. Org. Chem.* **1996**, *506*, 85.
- [1.49] M. Comes, E. Aznar, M. Moragues, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, L. Gil and P. Amoros, *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 9024.
- [1.50] A. Perez-Velasco, V. Gorteau and S. Matile, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 921.
- [1.51] S. K. Kim, J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3784.
- [1.52] S. Roelens, A. Vacca, O. Francesconi, C. Venturi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8296.
- [1.53] M. T. Reetz, C. M. Niemeyer and K. Harms, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1472.
- [1.54] D. M. Rudkevich, Z. Brzozka, M. Palys, H. C. Visser, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 467.
- [1.55] D. M. Rudkevich, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3683.
- [1.56] D. M. Rudkevich, J. D. Mercer-Chalmers, W. Verboom, R. Ungaro, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6124.

- [1.57] M. Cametti, M. Nissinen, A. D. Cort, L. Mandolini, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **2003**, 2420.
- [1.58] M. Cametti, M. Nissinen, A. D. Cort, L. Mandolini, K. Rissanen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3831.
- [1.59] M. Cametti, M. Nissinen, A. D. Cort, L. Mandolini, K. Rissanen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 364.
- [1.60] T. Nagasaki, H. Fujishima, M. Takeuchi, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1995**, 1883.
- [1.61] D. M. Rudkevich, A. N. Shivanyuk, Z. Brzozka, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2124.
- [1.62] Y.-H. Kim, J.-I. Hong, *Chem. Commun.* **2002**, 512.
- [1.63] H. Liu, X.-B. Shao, M.X. Jia, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, G.-J. Chen, *Tetrahedron* **2005**, 61, 8095.
- [1.64] P. Gunning, A. C. Benniston, R. D. Peacock, *Chem. Commun.* **2004**, 2226.
- [1.65] M. Kemmer, M. Biesemans, M. Gielen, J. C. Martins, V. Gramlich, R. Willem, *Chem.-Eur. J.* **2001**, 13, 4686.
- [1.66] G. Reeske, G. Bradtmöller, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Chem.-Eur. J.* **2007**, 13, 10239.
- [1.67] G. Reeske, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics* **2007**, 26, 4170.
- [1.68] G. Reeske, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2008**, 3398.
- [1.69] A. C. Tagne Kuate, G. Reeske, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics* **2008**, 27, 5577.
- [1.70] A. C. Tagne Kuate, L. Iovkova, W. Hiller, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **2010**, 29, 5456.
- [1.71] M. T. Reetz, B. M. Johnson, K. Harms, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2525.
- [1.72] J. Scheerder, J. P. M. van Duynhoven, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1090.
- [1.73] L. A. J. Christoffels, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, S. Sovelli, L. Gazzola, A. Casnati, R. Ungaro, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10142.
- [1.74] S. O. Kang, K. C. Nam, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, 23, 640.
- [1.75] J. M. Oh, E. J. Cho, B. J. Ryu, Y. J. Lee, K. C. Nam, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 1538.
- [1.76] P. R. A. Weber, P. D. Beer, *Dalton Trans.* **2003**, 2249.
- [1.77] Tumcharren, T. Tuntulani, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. D. Kilburn, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 4971.
- [1.78] T. Nabeshima, T. Saiki, J. Iwabuchi, S. Akine, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5507.
- [1.79] D. Garozzo, G. Gattuso, A. Notti, A. Pappalardo, S. Pappalardo, M. F. Parisi, M. Perez, I. Pisagetti, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 4892.
- [1.80] L. Pescatori, A. Arduini, A. Pochini, A. Secchi, C. Massera, F. Ugozzoli, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 9, 3698.
- [1.81] F. P. Ballistreri, A. Notti, S. Pappalardo, M. F. Parisi, I. Pisagatti, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 1071.
- [1.82] C. Gargiulli, G. Gattuso, C. Liotta, A. Notti, M. F. Parisi, I. Pisagatti, S. Pappalardo, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 4350.
- [1.83] T. Tozawa, Y. Misawa, S. Tokita, Y. Kubo, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 5219.
- [1.84] S. Nishizawa, K. Shigemori, N. Teramae, *Chem. Lett.* **1999**, 1185.
- [1.85] N. J. Jeon, H. M. Yeo, K. C. Nam, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, 29, 663.
- [1.86] M. Barboiu, G. Vaughan, A. van der Lee, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3073.
- [1.87] S. S. Flack, J.-L. Chaumette, J. D. Kilburn, G. J. Langley, M. Webster, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 399.
- [1.88] a) M. J. Deetz, M. Shang, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6201. b) J. M. Mahoney, A. M. Beatty, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5847. c) J. M. Mahoney, A. M. Beatty, B. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7617. d) J. M. Mahoney, G.

- U. Nawaranta, A. M. Beatty, P. J. Duggan, B. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5902. e) J. M. Mahoney, K. A. Stucker, H. Jiang, I. Carmichael, N. R. Brinkmann, A. M. Beatty, B. C. Noll, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2922.
- [1.89] J. M. Mahoney, R. A. Marshall, A. M. Beatty, B. D. Smith, S. Camiolo, P. A. Gale, *J. Supramol. Chem.* **2001**, *1*, 289.
- [1.90] C. Suksai, P. Leeladee, D. Jainuknan, T. Tuntulani, N. Muangsin, O. Chailapakul, P. Kongsaree, C. Pakavatchai, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2765.
- [1.91] a) M. D. Lankshear, I. M. Dudley, K.-M. Chan, P. D. Beer, *New. J. Chem.* **2007**, *31*, 684. b) M. D. Lankshear, A. R. Cowley, P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2006**, 612. c) M. D. Lankshear, I. M. Dudley, K.-M. Chan, A. R. Cowley, S. M. Santos, V. Felix, P. D. Beer, *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 2248.
- [1.92] P. D. Beer, M. G. B. Drew, R. J. Knuble, M. I. Ogden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3117.
- [1.93] J. Evans, P. D. Beer, *Dalton Trans.* **2003**, 4451.
- [1.94] I. Stibor, D. S. M. Hafeed, P. Lhoták, J. Hodačová, J. Koča, M. Cajan, *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 673.
- [1.95] E. Redman, P. D. Beer, S. W. Dent, M. G. B. Drew, *Chem. Commun.* **1998**, 231.
- [1.96] H. Uppadine, J. E. Redman, S. W. Dent, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2860.
- [1.97] P. D. Beer, P. K. Hopkins, J. D. McKinney, *Chem. Commun.* **1999**, 1253.
- [1.98] a) J. B. Cooper, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 392. b) J. B. Cooper, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2721.
- [1.99] S. Le Gac, I. Jabin, *Chem.-Eur. J.*, **2008**, *14*, 548.
- [1.100] a) M. Hamon, M. Ménard, S. Le Gac, M. Luhmer, V. Dalla, I. Jabin, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7076. b) S. Le Gac, M. Ménard, I. Jabin, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5195.
- [1.101] a) J. L. Atwood, A. Szumna, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10646. b) J. L. Atwood, A. Szumna, *Chem. Commun.* **2003**, 940.
- [1.102] A. Frontera, M. Orell, C. Garau, D. Quiñonero, E. Molins, I. Mata, J. Morey, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1437.
- [1.103] S. Kubik, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5846.
- [1.104] S. Kubik, R. Goddard, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9475.
- [1.105] J. Gong, B. C. Gibb, *Chem. Commun.* **2005**, 1393.
- [1.106] J. A. Wisner, P. D. Beer, N. G. Berry, B. Tompatanaget, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *40*, 4983.
- [1.107] J. A. Wisner, P. D. Beer, M. G. B. Drew, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3606.
- [1.108] R. Sambrook, P. D. Beer, J. A. Wisner, R. L. Paul, A. R. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15364.
- [1.109] D. Lankshear, N. H. Evans, S. R. Bayly, P. D. Beer, *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 3861.
- [1.110] T. Tuntulani, S. Poompradub, P. Thavornyutikarn, N. Jaiboon, V. Ruangpornvisuti, N. Chaichit, Z. Asfari, J. Vicens, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5541.
- [1.111] E. A. Arafa, K. I. Kinnear, J. C. Lackhart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 61.
- [1.112] D. J. White, N. Laing, H. Miller, S. Parsons, S. Coles, P. A. Tasker, *Chem. Commun.* **1999**, 2077.
- [1.113] F. P. Schmidtchen *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5161.
- [1.114] A. Galán, D. Andreu, A. M. Echavarren, P. Prados, J. de Menzoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1511.
- [1.115] P. de Silva, G. D. McClean, S. Pagliari, *Chem. Commun.* **2003**, 2010.
- [1.116] a) P. B. Savage, S. K. Holmgren, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7900. b) P. B. Savage, S. K. Holmgren, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4069.

- [1.117] A. Mele, P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14972.
- [1.118] A. Arduini, G. Giorgi, A. Pochini, A. Secchi, F. Ugozzoli, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 8302.
- [1.119] M. K. Chae, J.-I. Lee, N.-K. Kim, K.-S. Jeong, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6624.
- [1.120] R. Custelcean, L. H. Delmau, B. A. Moyer, J. L. Sessler, W.-S. Cho, D. Gross, G. W. Bates, S. J. Brooks, M. E. Light, P. A. Gale, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2537.
- [1.121] M. P. Wintergerst, T. G. Levitskaia, B. A. Moyer, J. L. Sessler, L. H. Delmau, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4129.
- [1.122] C. Tong, R. Quesada, J. L. Sessler, P. A. Gale, *Chem. Commun.* **2008**, 6321.
- [1.123] G. Cafeo, G. Gattuso, F. H. Kohnke, A. Notti, S. Occhipinti, S. Pappalardo, M. F. Parisi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2122.
- [1.124] A. Aydogan, D. J. Coady, S. K. Kim, A. Akar, C. W. Bielawski, M. Marquez, J. L. Sessler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9648.

2 Motivation und Aufgabenstellung

Der erste ditope Rezeptor, der ein Zinnatom als Lewis-acides Zentrum enthält, wurde 1999 von *Willem et al.* publiziert. Der stannylsubstituierte Kronenether **A**^{[2.1]-[2.3]} bildet sowohl im Festkörper als auch in Lösung einen Komplex mit Natriumthiocyanat. Die Anbindung der Anionen- an die Kationenbindungsstelle erfolgt in dieser Verbindung über eine kinetisch labile Acetatbindung, wodurch die Anwendbarkeit als Ionenpaarrezeptor stark eingeschränkt ist. Von *Blanda et al.* wurde 2000 das tetrazinnsubstituierte Calixaren **B**^[2.4] vorgestellt. Die Untersuchungen über dessen Affinität zu Chlorid zeigten, dass die vier Triorganochlorstannan-Einheiten jeweils ein Chloridanion komplexieren anstatt gemeinsam ein Anion zu binden. Die Affinität zu Natriumionen ist relativ niedrig. Dementsprechend eignet sich Calixaren **B** nicht als Ionenpaarrezeptor.

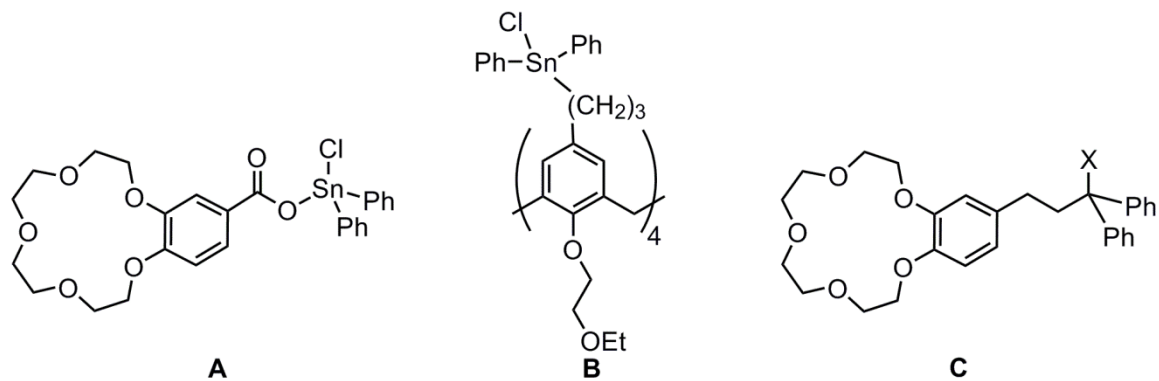


Abbildung 2.1: Ditope Rezeptoren, bei denen ein Lewis-acides Zinnatom als Anionenbindungsstelle dient.

2005 wurden von *Jurkschat et al.* Verbindungen des Typs **C**^[2.5] und 2007 Verbindungen des Typs **D**^[2.6] veröffentlicht. Hier ist, im Gegensatz zu Verbindung **A**, die Anbindung der Anionen- an die Kationenbindungsstelle durch eine inerte Zinn-Kohlenstoffbindung realisiert. Es wurde gezeigt, dass das Triorganochloridostannan des Typs **C** Natriumthiocyanat wesentlich schneller aus einer wässrigen Phase durch eine Dichlormethan-Schicht transportiert, als es der entsprechende Kronenether oder Triphenylzinnchlorid allein vermögen. Der entsprechende ditope Natriumthiocyanat-Komplex konnte durch NMR-Experimente eindeutig nachgewiesen werden. Auch mit Verbindungen des Typs **D** wurden Natriumthiocyanat-Komplexe in Lösung nachgewiesen. Die Komplexierung von Salzen mit höheren Gitterenergien, wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumfluorid gelang jedoch auf diese Weise nicht. Das Konzept wurde auch auf Kronenether, die zur Komplexierung von anderen Alkalimetallkationen geeignet sind, ausgedehnt.^{[2.7][2.8]} Mit diesen Rezeptoren gelang die Komplexierung von sowohl Lithiumchlorid als auch Kalium- und Cäsiumfluorid, die etwas geringere

Gitterenergien als die entsprechenden Natriumsalze aufweisen. Die Komplexierung von Natriumfluorid wurde durch Verbindung **E**^{[2.9][2.10]} erreicht, die ein zweites Lewis-acides Zinnatom enthält. Durch diese Kombination eines Kronenethers mit einer bizentrischen Lewis-Säure gelang erstmals die ditope Komplexierung von Natriumfluorid. Die Komplexierung wurde sowohl in Lösung als auch im Festkörper nachgewiesen. Die analogen Verbindungen mit einem [13]-Krone-4-^[2.8] bzw. einem [19]-Krone-6^[2.7]-Ether sind entsprechend dazu in der Lage, Lithium- bzw. Kaliumfluorid zu komplexieren.

Die Erhöhung der Lewis-Acidität des Zinnatoms durch das Einbringen von mehr elektronenziehenden Substituenten führt zu einer größeren Affinität des Zinnatoms zu den Halogenidanionen. Für Verbindungen des Typs **F** wurden ditope Komplexe mit mehreren Alkalimetallhalogeniden nachgewiesen.^{[2.8][2.11][2.12]}

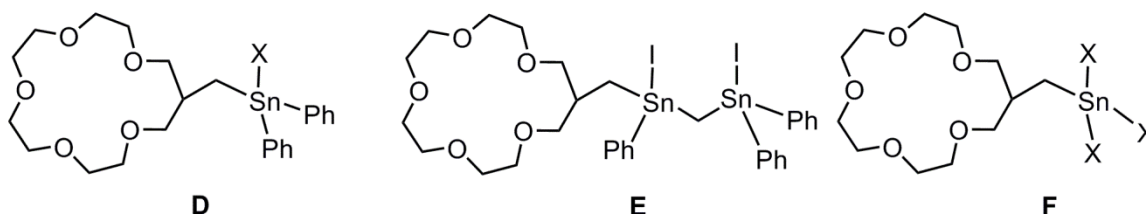


Abbildung 2.2: Stannyli-substituierte Kronenether **D** bis **F**.

Es wurde gezeigt, dass Verbindungen des Typs **C** bis **F** dazu in der Lage sind, Alkalimetallhalogenide aus einer wässrigen in eine organische Phase zu transportieren, dass sie also den Enthalpieverlust durch die Dehydratisierung der Ionen kompensieren können. Die Untersuchung der Bindungsaffinität der Rezeptoren in Wasser gelang jedoch bis jetzt nicht, da keine der Verbindungen ausreichend wasserlöslich ist.

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung von *wasserlöslichen*, stannyli-substituierten Kronenethern. Die verbesserte Wasserlöslichkeit soll durch die Einführung eines zweiten Kronenetherrings in ein Rezeptormolekül erreicht werden, wodurch man zu Rezeptoren des Typs **G** gelangt. Neben der besseren Wasserlöslichkeit werden von diesen Verbindungen auch interessante Komplexe erwartet. Es besteht die Möglichkeit, dass die Wirtsmoleküle nicht nur ein sondern jeweils zwei Anionen und Kationen aufnehmen, oder dass beide in einem Rezeptor befindlichen Kronenether kooperativ zur Komplexierung eines größeren Kations eingesetzt werden können. Die Darstellung, die Strukturen im Festkörper und in Lösung und das Verhalten dieser Verbindungen gegenüber unterschiedlichen Salzen in unterschiedlichen Lösungsmitteln ist in Kapitel 3 dieser Arbeit beschrieben.

Die stannyli-substituierten Kronenether des Typs **G** bieten Zugang zu neuen, intramolekular stabilisierten Diorganozinnkationen (**H**). Stabilisierte Diorganozinn-

kationen sind von Interesse, da die Lewis-Acidität der Zinnatome in den Kationen gegenüber den neutralen Verbindungen erhöht ist und sie so als Katalysatoren eingesetzt werden können. Die Darstellung und die Struktur solcher intramolekular stabilisierten Diorganozinnkationen sind in Kapitel 4 dargelegt.

Alle bisher veröffentlichten, zinnhaltigen ditopen Rezeptoren basieren ausschließlich auf Kationenbindungsstellen, die selektiv für die Aufnahme von Alkalimetallionen sind. Um dieses zu ändern, sollen ditope Rezeptoren auf der Basis von stickstoffhaltigen Kronenethern, von denen Komplexe von Erdalkali- bzw. Übergangsmetalle bekannt sind, dargestellt werden. Kapitel 5 befasst sich mit der Darstellung und der Struktur von stannylsubstituierten, stickstoffhaltigen Kronenethern (**I** und **J**).

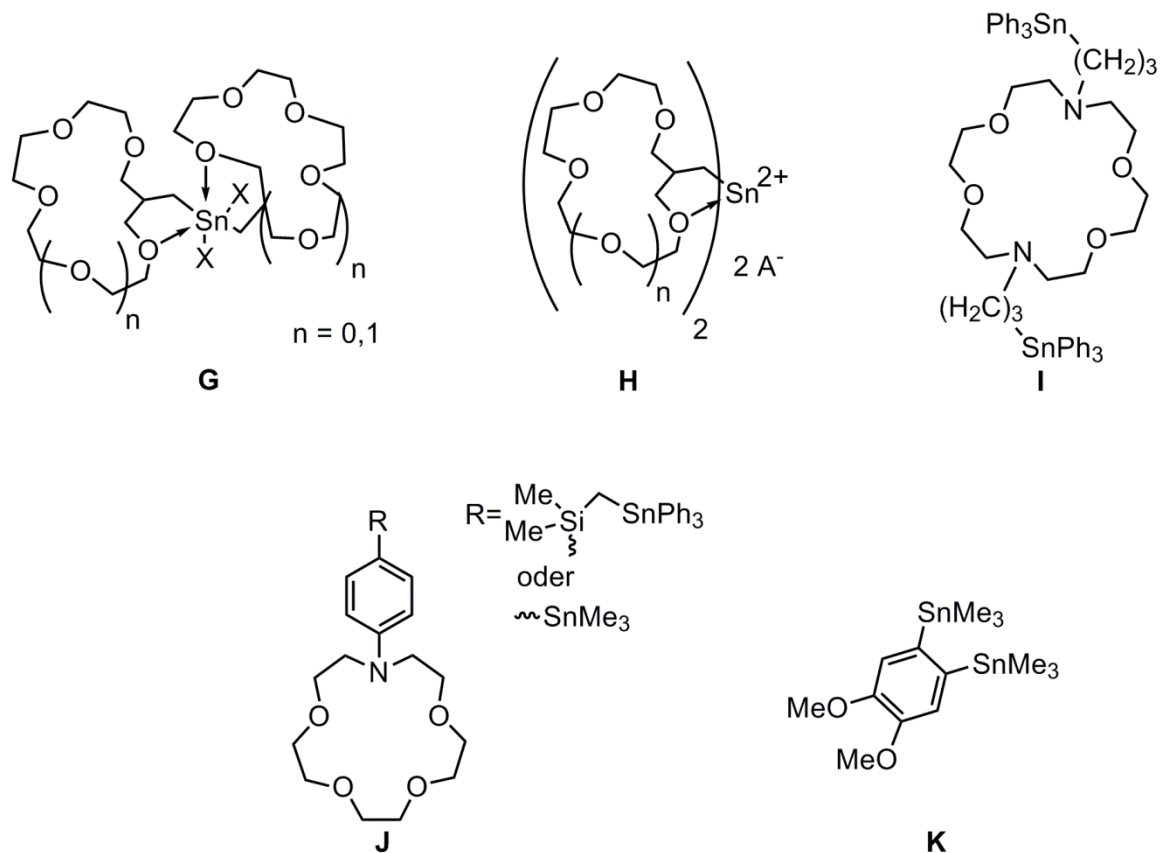


Abbildung 2.3: Zinnhaltige ditope Rezeptoren bzw. Vorstufen zu zinnhaltigen ditopen Rezeptoren.

Zinnhaltige, bizenrische Lewis-Säuren, bei denen die beiden Lewis-sauren Zentren über ein Phenylenrückgrat verknüpft sind^[2.13], sind wesentlich bessere Anionenrezeptoren, als die, bei denen die beiden Zinnatome über eine Alkylkette verbunden sind.^[2.14] Aus diesem Grund, sollen ditope Rezeptoren dargestellt werden, bei denen die Anionenbindungsstelle aus einem *ortho*-bisstannylsubstituierten Phenylring besteht. Die Bemühungen, solche Verbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren, sind in Kapitel 6 dieser Arbeit beschrieben (**K**).

Literatur zu Kapitel 2:

- [2.1] M. Kemmer, L. Ghys, M. Gielen, M. Biesemans, E. R. T. Tiekink, R. Willem, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 2, 195.
- [2.2] M. Kemmer, M. Biesemanns, M. Gielen, J. C. Martins, V. Gramlich, R. Willem, *Chem.-Eur. J.* **2001**, 21, 4686.
- [2.3] R. Vivas-Reyes, F. De Proft, M. Bieseman, R. Willem, P. Geerlings, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 7, 1315.
- [2.4] M. T. Blanda, M. A. Herren, *Chem. Commun.* **2000**, 343.
- [2.5] G. Reeske, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2881.
- [2.6] G. Reeske, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2007**, 26, 4170.
- [2.7] A. C. Tagne Kuate, G. Reeske, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2008**, 27, 5577.
- [2.8] A. C. Tagne Kuate, L. Iovkova, W. Hiller, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2010**, 29, 5456.
- [2.9] G. Reeske, G. Bradtmöller, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Chem.-Eur. J.* **2007**, 13, 10239.
- [2.10] G. Reeske, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2008**, 3398.
- [2.11] Verena Arens, *Neue stannylsubstituierte Kronenether und deren Komplexierungseigenschaften gegenüber Salzen*, Diplomarbeit, Dortmund, **2008**.
- [2.12] A. C. Tagne Kuate, *Organotin-substituted crown ethers: syntheses, structures and behaviour towards inorganic salts*, Doktorarbeit, Dortmund, **2009**.
- [2.13] R. Altmann, M. Schürmann, K. Jurkschat, D. Dakternieks, A. Duthie, *Organometallics* **1998**, 17, 5858.
- [2.14] D. Dakternieks, K. Jurkschat, H. Zhu, E. R. T. Tiekink, *Organometallics* **1995**, 14, 2512.

3 Intramolekular koordinierte organostannylsubstituierte Kronenether zur simultanen Komplexierung von Kationen und Anionen

Die bisher bekannten zinnhaltigen ditopen Rezeptoren^{[3.1]-[3.9]} sind alle schlecht wasserlöslich. Daher wurde ihr Komplexierungsverhalten in Wasser bisher nicht untersucht. Da Kronenether sich sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln lösen, sollen Rezeptoren hergestellt werden, die zwei Kronenetherreste enthalten. Das Einbringen von zwei Kronenethern in einen Rezeptor sollte die Wasserlöslichkeit stark genug erhöhen, um Komplexierungsstudien in diesem Lösungsmittel durchführen zu können.

Ein Molekül mit zwei Kronenethern hätte das Potential zur Komplexierung von zwei Kationen. Es stellt sich die Frage, ob ein solcher Rezeptor tatsächlich ein zweites Kation komplexiert und wenn ja, ob der Rezeptor dabei gleichzeitig über das Lewis-acide Zinnatom mit einem zweiten Anion wechselwirkt.

Durch das Einbringen eines zweiten Kronenethers in den Rezeptor befinden sich wesentlich mehr Koordinationsstellen in unmittelbarer Nähe zueinander, als es bei nur einem Kronenether der Fall ist. Beide Kronenether zusammen könnten die Möglichkeit bieten größere Kationen oder Kationen, die mehr Koordinationsstellen bevorzugen, zu komplexieren.

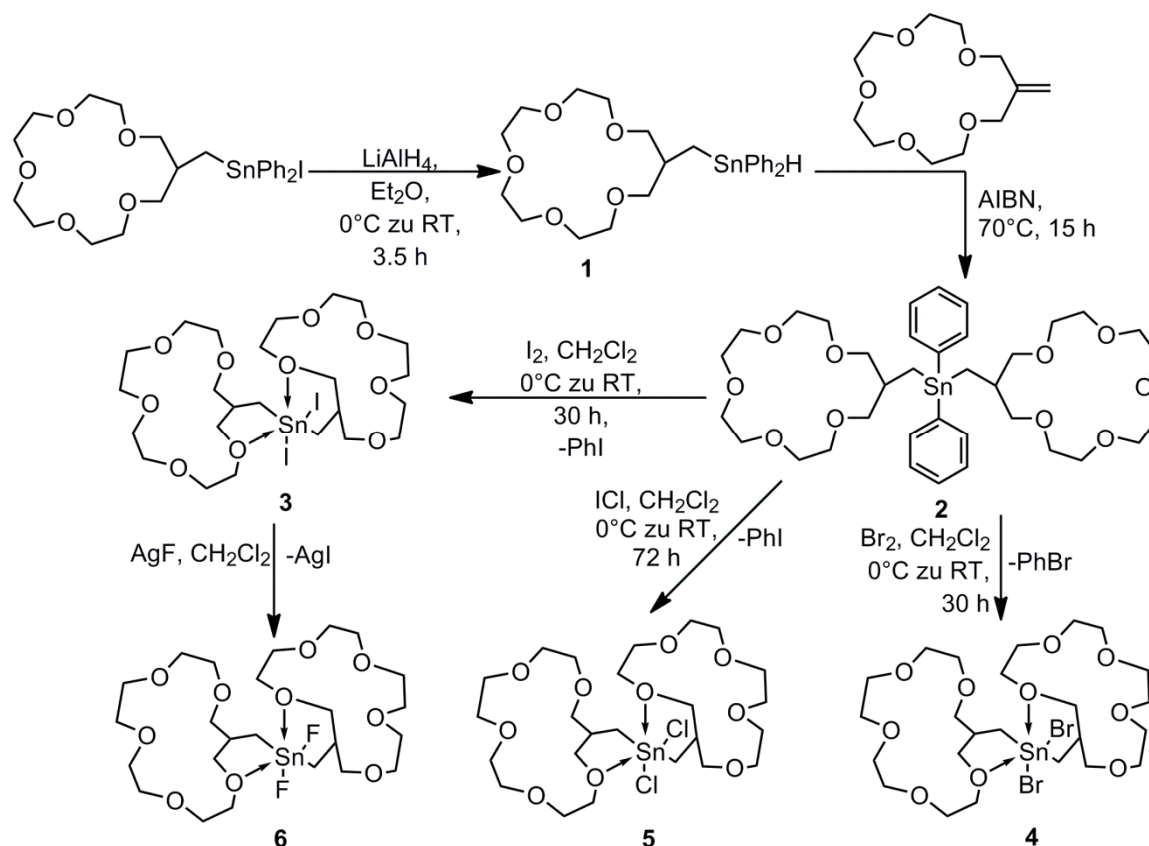
3.1 Die Synthese der Verbindungen 1-14

3.1.1 Die Verbindungen 1-6

Die Verbindungen **1** bis **6** wurden wie in Schema 3.1 zu sehen dargestellt. Iodido(1,4,7,10,13-pentaoxahexadec-15-ylmethyl)diphenylstannan wurde nach einer Vorschrift von G. Reeske synthetisiert.^[3.3]

Die Hydrierung von Iodido(1,4,7,10,13-pentaoxahexadec-15-ylmethyl)diphenylstannan mit Lithiumaluminiumhydrid führt in moderaten Ausbeuten zum Triorganozinnhydrid **1**. Bei diesem Schritt entsteht immer auch ein gewisser Anteil des Distannans {SnPh₂(-CH₂-[16]-Krone-5)}₂ (**1a**), dessen Bildung sich weder durch die Variation der Lösungsmittelmenge, der Reaktionstemperatur, der Reaktionszeit noch durch die Menge an Reduktionsmittel unterdrücken ließ. Das Entfernen des Distannans **1a** aus dem Reaktionsgemisch erwies sich als schwierig, da keines der beiden Produkte kristallisierte

und der Siedepunkt für eine Destillation zu hoch ist. Auch durch den Einsatz von Bromido(1,4,7,10,13-pentaoxa-hexadec-15-ylmethyl)-diphenylstannan anstelle des Iodido-Derivats ließ sich die Bildung des Distannans **1a** nicht verhindern.



Schema 3.1: Schema zur Darstellung von Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-diiodidostannan (**3**), Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-dibromidostannan (**4**), Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-dichloridostannan (**5**) und Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-difluoridostannan (**6**).

Um dieses Problem zu umgehen, wurde versucht das Tetraorganostannan **2** direkt durch Hydrostannierung von 15-Methylen-1,4,7,10,13-pentaoxacyclohexadecan mit Diphenylstannan darzustellen. Diese Reaktion führt zwar mit guten Ausbeuten zu laut NMR-Spektren sauberem Tetraorganostannan **2**, aber bei der Funktionalisierung des auf diese Weise hergestellten Tetraorganostannans kam es zu Nebenreaktionen. Es gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht, die entstandenen Nebenprodukte zu entfernen.

Die Hydrostannierung von 15-Methylen-1,4,7,10,13-pentaoxacyclohexadecan mit dem Triorganozinnhydrid **1** führt in guten Ausbeuten zum Tetraorganostannan **2**. Hierbei wurde der Kronenether immer in einem kleinen Überschuss eingesetzt, um zu gewährleisten, dass das über mehrere Stufen hergestellte Triorganozinnhydrid **1** vollständig zum Tetraorganostannan **2** abreagiert und nicht noch mehr Distannan **1a** gebildet wird. Es wurde auch auf dieser Stufe versucht das Distannan **1a** abzutrennen,

aber eine Reinigung mittels Säulenchromatographie war aufgrund der ähnlichen Polaritäten des Distannans **1a** und des Tetraorganostannans **2** unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich. Die Trennung durch Umkristallisation scheiterte daran, dass keines der Produkte kristallisierte. Es wurde ein Produktgemisch aus dem Distannan $\{\text{SnPh}_2(-\text{CH}_2-[16]\text{-Krone-5})\}_2$ (**1a**), dem Tetraorganostannan **2** und etwas nicht abreagierten 15-Methylen-1,4,7,10,13-pentaoxacyclohexadecan für die Funktionalisierung eingesetzt.

Die Diorganozinndihalogenidderivate **3-5** wurden ausgehend von dem Diphenylderivat **2** durch Umsetzung mit elementarem Iod (zum Diiodidderivat **3**), mit Brom (zum Dibromidderivat **4**) oder mit Iodmonochlorid (zum Dichloridderivat **5**) in Dichlormethan bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Dabei wurden neben den gewünschten Verbindungen **3-5** durch die Spaltung und Halogenierung des Distannans **1a** auch die mit einem Kronenether substituierten Derivate des Typs $\text{PhX}_2\text{SnCH}_2\text{-[16]-Krone-5}$ erhalten, die bereits G. Reeske in seiner Dissertation^[3.11] untersucht hat. Da sich sämtliche Derivate dieses Typs in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nur mäßig lösen, wurden sie durch Umkristallisation aus Ethanol entfernt. Die Abtrennung des gebildeten Iodbenzols und des halogenierten Kronenethers, der durch die Halogenierung von nicht abreagiertem 15-Methylen-1,4,7,10,13-pentaoxacyclohexadecan entstand, erwies sich als schwierig, da sich die Verunreinigungen im Vakuum nicht vollständig entfernen ließen und die Kristallisation behinderten.

Das Entfernen der Verunreinigungen erwies sich besonders im Fall des Dichloridderivats **5** als problematisch (keine passende Elementaranalyse, kein reproduzierbarer Schmelzpunkt). Alternativ wurde auch die Darstellung der Verbindung **5** durch die Reaktion der Diiodidospezies **3** mit einem Überschuss Silberchlorid in Dichlormethan untersucht. Hierbei ergaben sich jedoch Probleme mit der Abtrennung des überschüssigen, sehr fein verteilten Silberchlorids, so dass Verbindung **5** auch auf diese Weise nicht in größeren Mengen isoliert wurde.

Die Difluoridospezies **6** wurde durch die Umsetzung des Iodidderivats **3** mit Tetrabutylammoniumfluorid in Dichlormethan, Kaliumfluorid in einem Dichlormethan/Wasser-Gemisch oder Silberfluorid in Dichlormethan mit wenig Wasser erhalten. Die Reaktion mit Silberfluorid erwies sich dabei als die praktikabelste Variante, da das Fluorierungsmittel in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wird und das bei der Synthese innerhalb von wenigen Minuten entstehende Silberiodid leicht durch Filtrieren zu entfernen ist. Bei den anderen beiden Methoden müssen die bei der Reaktion entstehenden Salze und das überschüssige Fluorierungsmittel durch mehrfaches Waschen entfernt werden. Zudem verläuft die Reaktion mit Silberfluorid aufgrund der

Schwerlöslichkeit des entstehenden Silberiodids wesentlich schneller als die anderen beiden Varianten.

Die Verbindung **3** und **5** wurden nicht sauber isoliert. Es handelte sich um rötliche Öle, die nach mehreren Wochen Standzeit an der Luft fest wurden. Mehrere Versuche den rötlichen Rückstand umzukristallisieren, scheiterten an der guten Löslichkeit der Verbindungen **3**, **5** und den Verunreinigungen in allen verwendeten Lösungsmitteln (Dichlormethan, Chloroform, Toluol, Hexan, Heptan, Ethanol, Methanol, Acetonitril...). Es konnten keine reproduzierbaren Schmelzpunkte bestimmt werden, und im Fall von Verbindung **5** auch keine passende Elementaranalyse erhalten werden. Da in den NMR-Spektren keine anderen Verbindungen zu erkennen waren, wurden die verunreinigten Produkte für NMR-Komplexierungsstudien und für die Synthese der Difluoridospezies **6** eingesetzt. Von Verbindung **5** wurden durch die Extraktion mit heißem Hexan farblose Kristalle erhalten, die sich aber nur schwer aus dem rötlichen, viskosen Öl entfernen ließen.

Verbindungen **4** und **6** sind farblose, scharf schmelzende Feststoffe. Das Dibromidderivat **4** löst sich gut in Chloroform, Dichlormethan, Toluol und Hexan, während die Löslichkeit in Acetonitril und Alkoholen mäßig ist. Erwähnenswert ist, dass diese eingeschränkte Löslichkeit erst auftritt, wenn die Verbindung sauber ist. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des Brombenzols erhaltene Rohprodukt löst sich sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln sehr gut. Die Difluoridospezies **6** löst sich gut in allen verwendeten organischen Lösungsmitteln; die Löslichkeit in Wasser reicht gerade noch aus, um ein ^1H -NMR-Spektrum aufnehmen zu können.

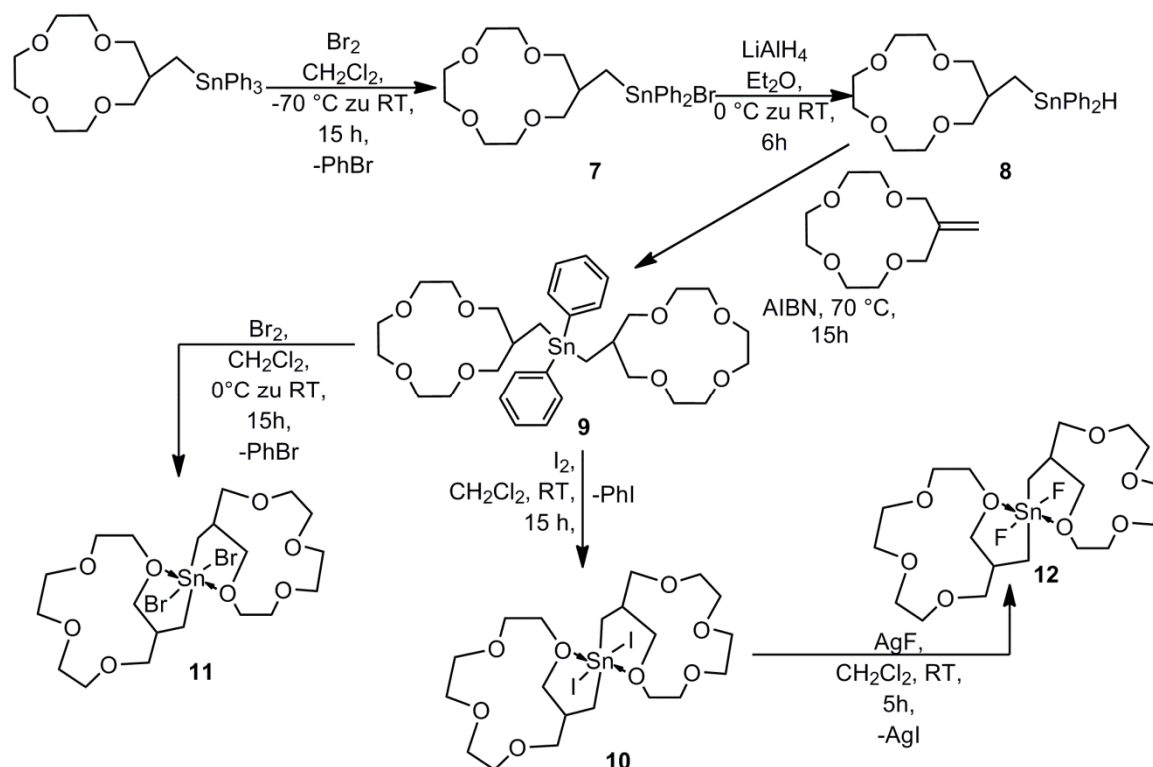
3.1.2 Die Verbindungen 7-12

Die Verbindungen **7-12** wurden gemäß Schema 3.2 dargestellt. (1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)diphenylstannan wurde nach einer Vorschrift von A. C. *Tagne Kuate* hergestellt.^[3.9]

Die Bromierung von (1,4,7,10-Tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)diphenylstannan in Dichlormethan bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Äquivalent Brom führt in guten Ausbeuten zum Triorganozinnbromid **7**. Bei der Verbindung **7** handelt es sich um einen feinkristallinen Feststoff mit einem scharfen Schmelzpunkt bei $110\text{ }^\circ\text{C}$, der sich gut in Dichlormethan und Chloroform löst. Die Löslichkeit in Alkoholen ist eingeschränkt.

Mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether lässt sich aus Verbindung **7** das Triorganozinnhydrid **8** herstellen. Bei diesem Syntheseschritt entsteht, ebenso wie bei der Darstellung von Triorganozinnhydrid **1**, neben dem gewünschten Produkt auch

immer eine gewisse Menge des Distannans **8a**. Da eine Aufreinigung zu aufwendig war, wurde das Rohprodukt der Reaktion direkt mit 12-Methylen-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecan und AIBN zum Tetraorganostannan **9** umgesetzt. Das dabei erhaltene Produkt besteht zu ca. 60% aus **9**, zu ca. 25% aus **8a** und mehreren nicht weiter charakterisierten Verbindungen. Da auch in diesem Fall eine Isolierung der reinen Verbindung nur mit großem Aufwand möglich war, wurde das Produktgemisch ohne weitere Reinigung zur Funktionalisierung eingesetzt.



Schema 3.2: Synthesewege zu Bromido(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-diphenylstannan (**7**), Hydrido(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)diphenylstannan (**8**), Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-diphenylstannan (**9**), Bis(1,4,7,10-tetra-oxacyclotridec-12-ylmethyl)-diiodidostannan (**10**), Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-dibromidostannan (**11**), Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-difluoridostannan (**12**).

Die Verbindungen **8** und **9** sind farblose, viskose Öle, die sich gut in Benzol und Chloroform lösen, wobei **8** in Chloroform schnell zu dem bereits von A. C. Tagne Kuate beschriebenen Triorganozinnchlorid $\text{ClPh}_2\text{Sn-CH}_2\text{-[13]-Krone-4}$ ^[3,9] abreagiert.

Tetraorganostannan **9** wurde in Dichlormethan mit zwei Äquivalenten Iod zum Diiododerivat **10** und mit zwei Äquivalenten Brom zum Dibromidoderivat **11** umgesetzt. Sowohl **10** als auch **11** wurden durch Extraktion mit heißem Toluol und anschließendem mehrfachen Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt. Die für diese Art Reaktion schlechten Ausbeuten (**10**: 52%, **11**: 44%) lassen sich auf Schwierigkeiten bei der Abtrennung der durch Halogenierung des Distannans **8a** entstehenden Verbindungen

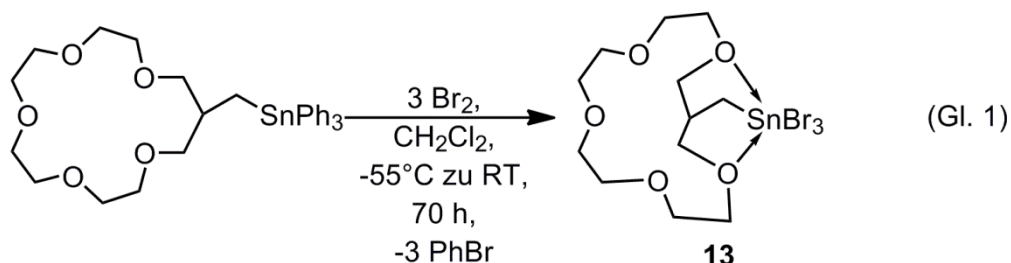
des Typs $X_3\text{Sn-CH}_2\text{-[13]-Krone-4}$, $X_2\text{PhSn-CH}_2\text{-[13]-Krone-4}$ und $X\text{Ph}_2\text{Sn-CH}_2\text{-[13]-Krone-4}$ erklären.

Die Verbindung **10** ist ein hellgelber, feinkristalliner Feststoff, der bei 146 °C scharf schmilzt. Die Verbindung **11** ist ein feinerkristalliner, farbloser Feststoff mit einem scharfen Schmelzpunkt bei 129 °C. Beide Verbindungen lösen sich gut in Dichlormethan, Chloroform und Toluol. Die Löslichkeit in Acetonitril ist mäßig und in Alkoholen und Hexan schlecht.

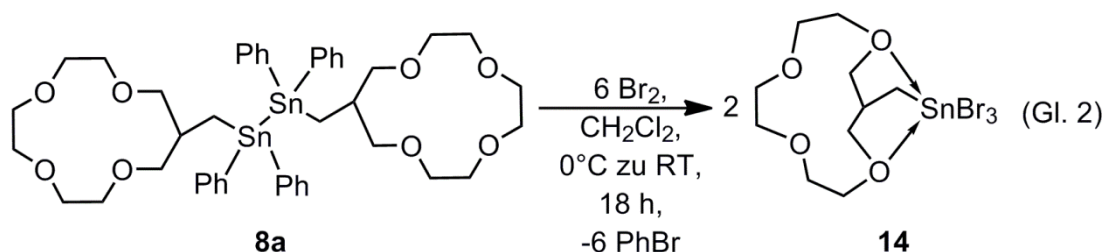
Das Difluoridderivat **12** wurde durch die Umsetzung des Diiodids **10** mit zwei Äquivalenten Silberfluorid in Dichlormethan, dem zwei Tropfen Wasser zur besseren Löslichkeit des Silberfluorids beigefügt wurden, dargestellt. Dabei wird **12** in sehr guten Ausbeuten als feinkristalliner, farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 131 °C erhalten. Die Verbindung **12** löst sich gut in Dichlormethan, Chloroform und Acetonitril, die Löslichkeit in Hexan, Wasser und Methanol ist schlecht.

3.1.3 Die Verbindungen **13** und **14**

Das Organotribromid **13** wird durch die Umsetzung von (1,4,7,10,15-Pentaoxacyclohexadec-15-ylmethyl)-triphenylstannan mit 3.5 Äquivalenten Brom in Dichlormethan bei -55 °C gemäß Gl. 1 dargestellt.



Organotribromid **14** wurde als Nebenprodukt bei der Synthese der Dibromidospezies **11** isoliert. Es ist durch die Umsetzung von Distannan **8a** mit sechs Äquivalenten Brom in Dichlormethan bei 0 °C entstanden (Gl. 2).



Bei beiden Verbindungen handelt es sich um feinkristalline, farblose Feststoffe, die sich gut durch Umkristallisation aus Ethanol reinigen lassen. Verbindung **13** weist einen scharfen Schmelzpunkt bei 89 °C auf, während sich Verbindung **14** beim Schmelzen

zersetzt. Beide Verbindungen lösen sich gut in Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril und Toluol, während die Löslichkeit in Ethanol und Hexan schlecht ist.

3.2 Die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen 1-14 im Festkörper und in Lösung

3.2.1 Einkristallröntgenstrukturen von Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-dibromidostannan (**4**), Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-dichloridostannan (**5**) und Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-difluoridostannan (**6**)

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung **4** wurden durch das langsame Abdampfen einer Toluol-Lösung von Verbindung **4** erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.3 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabelle 3.4 und 3.5 zusammengefasst.

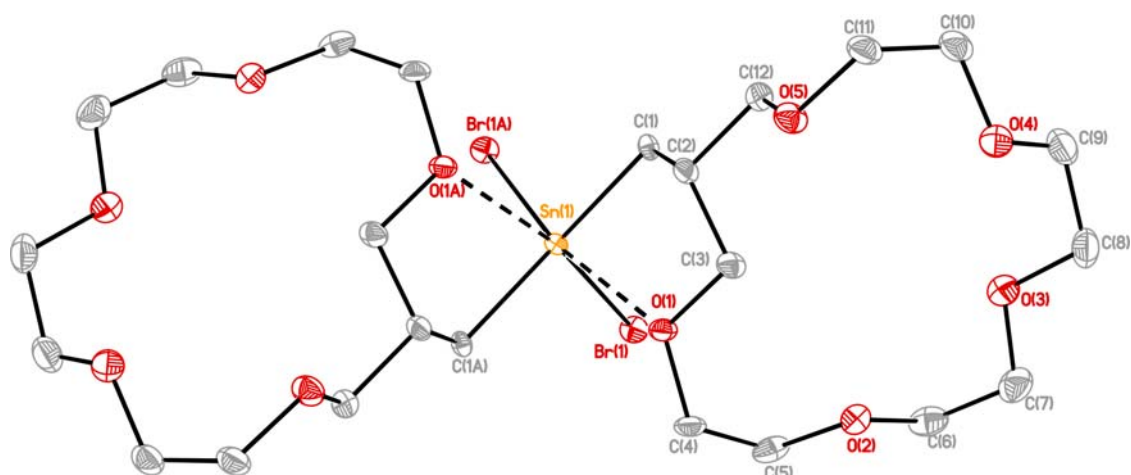


Abbildung 3.3: Molekülstruktur von $\text{Br}_2\text{Sn}(\text{-CH}_2\text{-[16]-Krone-5})_2$ (**4**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrieoperation zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome A: $-x, y, -z+1/2$).

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Verbindungen **4**, **5** und **6**.

	Bindungslängen (Å)		
	4 (X = Br)	5 (X = Cl)	6 (X = F)
Sn(1)-C(1)	2.135(2)	2.117(2)	2.101(2)
Sn(1)-X(1)	2.5552(6)	2.4065(8)	1.961(2)
Sn(1)-O(1)	2.575(2)	2.560(2)	2.567(2)
C(1)-C(2)	1.514(5)	1.525(3)	1.508(3)
C(2)-C(3)	1.490(3)	1.500(3)	1.496(3)
C(2)-C(12)	1.531(6)	1.511(3)	1.512(3)
O(1)-C(3)	1.436(5)	1.436(2)	1.422(3)
O(1)-C(4)	1.443(3)	1.441(3)	1.429(2)
O(5)-C(12)	1.414(4)	1.420(2)	1.413(3)
O(5)-C(11)	1.414(5)	1.423(2)	1.413(3)

Tabelle 3.5: Ausgewählte Bindungswinkel (°) der Verbindungen **4**, **5** und **6**.

	Bindungswinkel (°)		
	4 (X = Br)	5 (X = Cl)	6 (X = F)
C(1A)-Sn(1)-C(1)	141.7(2)	142.7(1)	144.5(1)
C(1A)-Sn(1)-X(1A)	107.96(8)	107.43(6)	105.91(7)
C(1)-Sn(1)-X(1A)	98.29(8)	98.13(6)	98.40(7)
X(1A)-Sn(1)-X(1)	92.77(3)	92.99(4)	92.81(10)
C(1)-Sn(1)-O(1A)	82.91(9)	83.13(7)	84.31(7)
C(1A)-Sn(1)-O(1A)	72.7(1)	72.97(7)	72.39(7)
X(1)-Sn(1)-O(1)	84.33(4)	84.49(4)	85.71(7)
X(1)-Sn(1)-O(1A)	169.07(6)	169.41(3)	169.78(6)
O(1A)-Sn(1)-O(1)	100.41(6)	99.80(7)	97.51(5)

Das Zinnatom in Verbindung **4** ist verzerrt oktaedrisch von zwei Sauerstoff-, zwei Brom- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben. Ein Kronenetherring und ein Bromatom werden durch eine zweizählige Achse, die durch das Zinnatom geht, erzeugt. Die Bromatome und die Sauerstoffatome der Kronenetherringe stehen jeweils *cis* zueinander, was aus sterischen Gründen unerwartet ist und dem Molekül ein schmetterlingsartiges Aussehen verleiht, wenn man die Kronenetherringe als Flügel und die Halogenatome als Fühler betrachtet.

Die koordinierenden Sauerstoffatome liegen nur 0.47 Å oberhalb bzw. unterhalb von einer von Sn(1), Br(1) und Br(1A) aufgespannten Ebene und die Kohlenstoffatome C(1) und C(1A) besetzen die axialen Positionen. Während die Bindungswinkel O(1)-Sn(1)-Br(1A), O(1)-Sn(1)-Br(1), Br(1)-Sn(1)-Br(1A) und O(1)-Sn(1)-O(1A) mit 169.07(5)°, 84.33(4)°, 92.77(1)° und 100.41(6)° nie mehr als 10% von den für ein Oktaeder idealen Werten von 180° bzw. 90° abweichen, ist der C(1)-Sn(1)-C(1A)-Winkel mit 141.7(1)° mehr als 20% vom idealen Wert entfernt. Die Verzerrung ist auf das starre Gerüst des Kronenetherrings zurückzuführen, das dem C(1)-Kohlenstoff und dem O(1)-Sauerstoff nicht beliebige Beweglichkeit zueinander einräumt.

Der Sn(1)-C(1)-Abstand ist mit 2.134(4) Å in etwa genauso lang wie in (H₃COOCC₂H₄)₂SnBr₂ (2.139(4) Å)^[3.10] und etwas länger als in X₂PhSn-CH₂-[16]-Krone-5 (mit X = Cl, I) (2.109(2) Å / 2.109(5) Å)^[3.11].

Der Abstand der koordinativen Sn(1)-O(1)-Bindung liegt mit 2.575(2) Å zwar deutlich unterhalb der Summe der van der Waals Radien von Zinn (2.17 Å^[3.12]) und Sauerstoff (1.50 Å^[3.12]), ist aber ein wenig länger als in Verbindungen des Typs X₂PhSn-CH₂-[16]-Krone-5 (mit X = Cl, I) (2.469(1) Å – 2.5116(1) Å)^[3.11] und in (H₃COOCC₂H₄)₂SnBr₂ (2.529(3) Å / 2.533(3) Å)^[3.10]. Im Vergleich zu Verbindungen mit intermolekularer Sn-O-Koordination wie Me₂SnBr₂·2 NMP (*N*-Methylpyrrolidin) fällt auf, dass in diesen Fällen die Sn-O-Bindungen deutlich kürzer sind (2.323(6) Å / 2.345(6) Å)^[3.13].

Die Sn(1)-Br(1)-Bindungslänge beträgt 2.5552(6) Å. Die Bindung ist damit wie erwartet deutlich kürzer als die Zinn-Brom-Bindung in der Verbindung BrPh₂Sn-CH₂-[16]-Krone-5 (2.6088(4) Å^[3.3]). Vergleichbare Zinn-Brom-Abstände findet man für (H₃COCC₂H₄)₂SnBr₂ (2.551(1) Å/2.567(1) Å^[3.10]). Im Vergleich zu Diorganodibromidostannanen ohne Koordination ist die Zinn-Brom-Bindung etwas aufgeweitet (z.B. 2.516(2) Å und 2.492(3) Å in Dicyclohexyl-dibromidostannan^[3.14]), im Vergleich zu hexakoordinierten Diorganodibromidostannanen mit intermolekularer Koordination ist die Bindung jedoch deutlich kürzer (z.B. 2.674(1) Å und 2.676(1) Å in Me₂SnBr₂·2 N-Methylpyrrolidin^[3.13]).

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung **5** wurden durch das langsame Abdampfen einer mit Hexan überschichteten Dichlormethan-Lösung der Verbindung **5** erhalten. Das Diorganozinnchlorid **5** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.6 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 3.4 und 3.5 zusammengefasst.

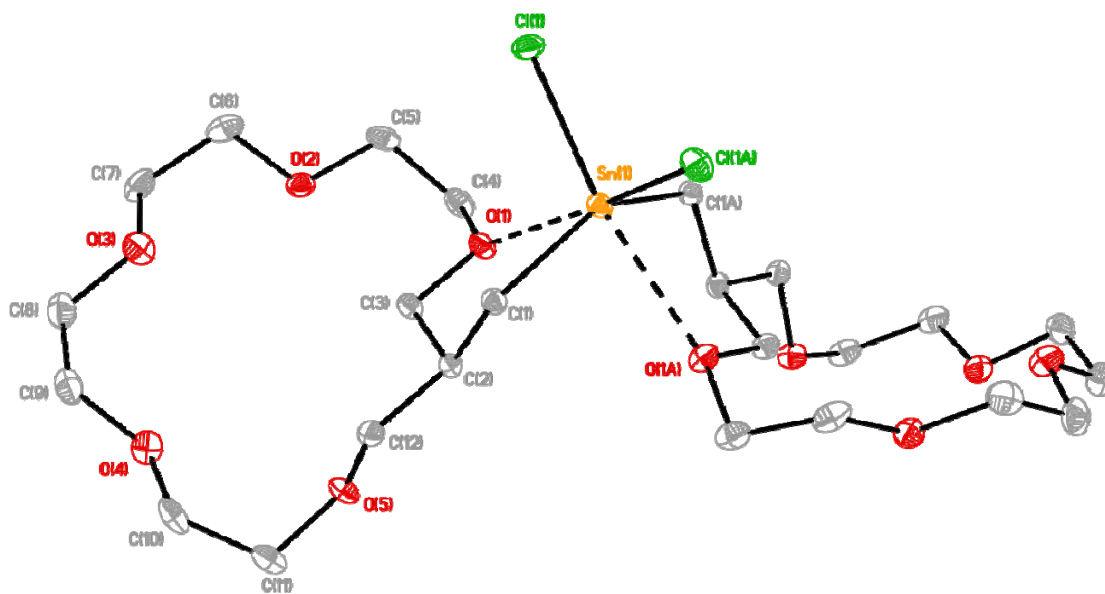


Abbildung 3.6: Molekülstruktur des Diorganozinnchlorids **5**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrieeoperation zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome A: $-x+1, y, -z+3/2$).

Das Zinnatom in Verbindung **5** ist verzerrt oktaedrisch von je zwei Chlor-, zwei Sauerstoff- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben, wobei die Chlor- und die Sauerstoffatome die äquatorialen und die beiden Kohlenstoffatome die axialen Positionen besetzen. Die beiden Sauerstoffe sind nur um 0.46 Å aus der von Cl(1), Cl(1A) und Sn(1) aufgespannten Ebene verschoben. Wie in Verbindung **4**, wird auch in Verbindung **5** die Hälfte des Moleküls durch

eine C_2 -Achse erzeugt und die Anordnung der beiden Kronenetherringe und der beiden Chloratome verleiht dem Molekül ein schmetterlingsartiges Aussehen.

Die Bindungswinkel in Verbindung **5** weichen nur wenig von denen in Verbindung **4** ab. Der Cl(1)-Sn(1)-Cl(1A)-Winkel ist mit $92.99(4)^\circ$ etwas größer als der Br(1)-Sn(1)-Br(1A)-Winkel ($92.77(3)^\circ$). Der O(1)-Sn(1)-O(1A)-Winkel in Verbindung **5** ist mit $99.80(7)^\circ$ etwas kleiner als der in Verbindung **4** ($100.41(6)^\circ$). Durch das starre Gerüst des Kronenethers weicht auch in Verbindung **5** der C(1)-Sn(1)-C(1A)-Winkel mit $142.7(1)^\circ$ stark von dem für ein Oktaeder idealen Wert von 180° ab.

Die koordinative Sn(1)-O(1)-Bindung ist mit $2.560(2) \text{ \AA}$ etwas kürzer als die in Verbindung **4**, aber länger als die in Verbindung Cl₂PhSn-CH₂-[16]-Krone-5^[3,3] gefundenen Sn-O-Abstände. Diese Beobachtung weist auf eine schwächere Sn-O-Wechselwirkung im Vergleich zu Cl₂PhSn-CH₂-[16]-Krone-5 hin, was sich auch in der kürzeren Sn-Cl-Bindung in Verbindung **5** im Vergleich zu Cl₂PhSn-CH₂-[16]-Krone-5 widerspiegelt.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Diorganozinndifluorids **6** wurden durch das Stehenlassen einer übersättigten Schmelze von **6** an der Luft erhalten. Verbindung **6** kristallisiert, wie Verbindungen **4** und **5**, monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es befindet sich nur die Hälfte des Moleküls in der asymmetrischen Einheit, da die andere Hälfte des Moleküls durch eine C_2 -Achse erzeugt wird. Die Molekülstruktur von Diorganozinndifluorid **6** ist in Abbildung 3.7 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 3.4 und 3.5 zusammengefasst.

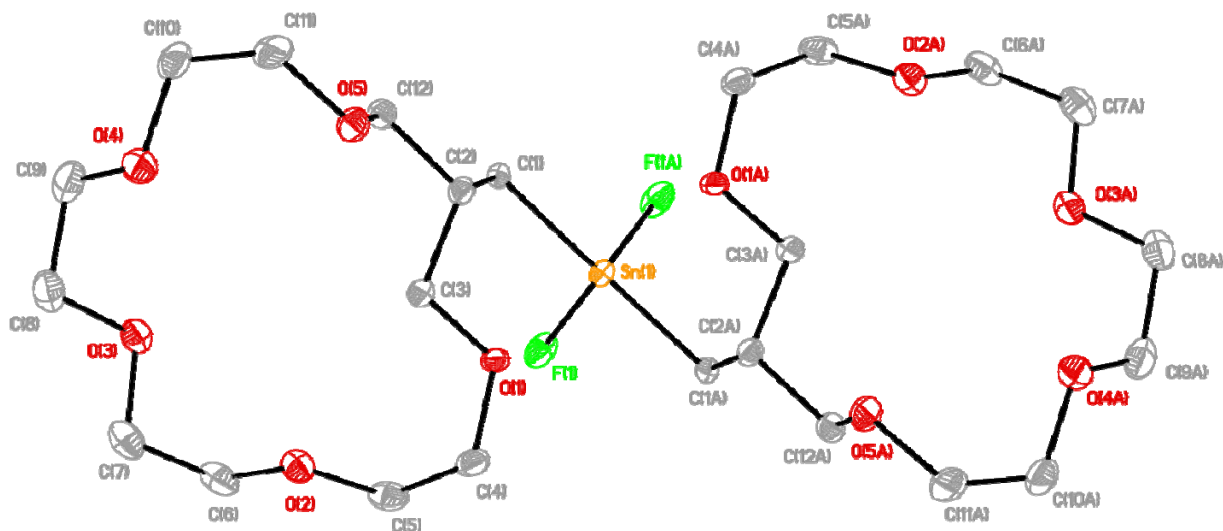


Abbildung 3.7: Molekülstruktur des Diorganozinndifluorids **6**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrioperation zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome A: $-x, y, -z+1/2$).

Die Molekülstruktur von Verbindung **6** ist isostruktuell zu denen der Verbindungen **4** und **5**. Das Zinnatom ist verzerrt oktaedrisch von zwei Kohlenstoff-, zwei Sauerstoff- und zwei Fluoratomen umgeben, wobei die Bindungswinkel etwas näher an den idealen Oktaederwinkeln liegen, als die in den anderen beiden Verbindungen. Der intramolekulare Sn-O-Abstand liegt mit 2.567(2) Å zwischen den für **4** und **5** gefundenen Abständen.

3.2.2 Einkristallröntgenstrukturen von Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-diiodidostannan (**10**), Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-dibromidostannan (**11**), Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-difluoridostannan (**12**)

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Diorganozinndihalogenide **10-12** wurden durch langsames Abdampfen einer mit Hexan überschichteten Dichlormethan-Lösung der entsprechenden Verbindung erhalten. Die Verbindungen **10** und **11** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung **12** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle.

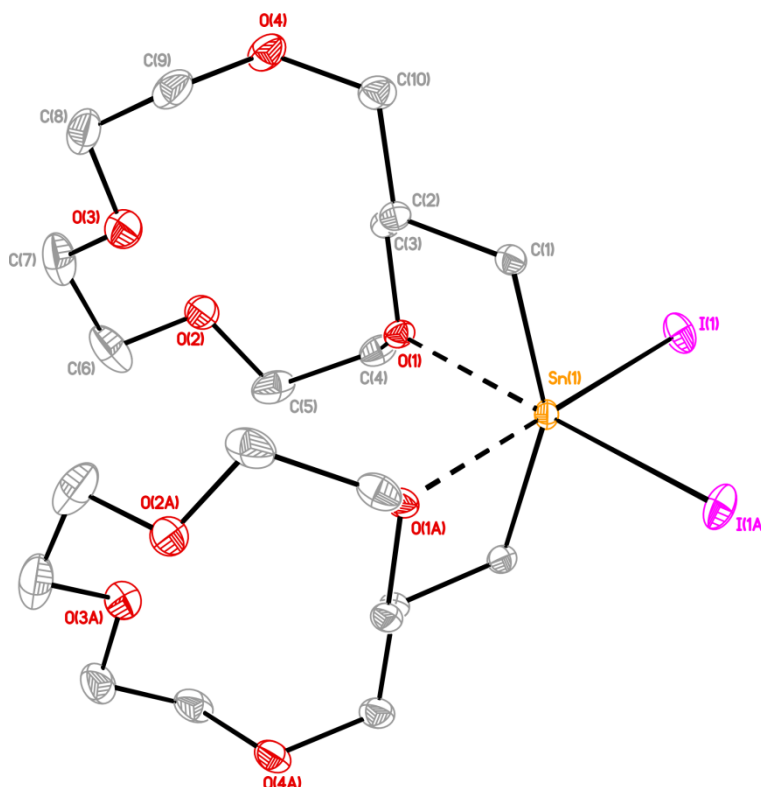


Abbildung 3.8: Molekülstruktur des Diorganozinndiodids **10**. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrieeoperation zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome A: $-x+1, y, -z+1/2$).

Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 3.8 (**10**), Abbildung 3.9 (**11**) und Abbildung 3.12 (**12**) dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 3.10 und 3.11 zusammengefasst. Die Verbindungen **10** und **11** weisen im Gegensatz zu Verbindung **12** eine C_2 -Symmetrie auf.

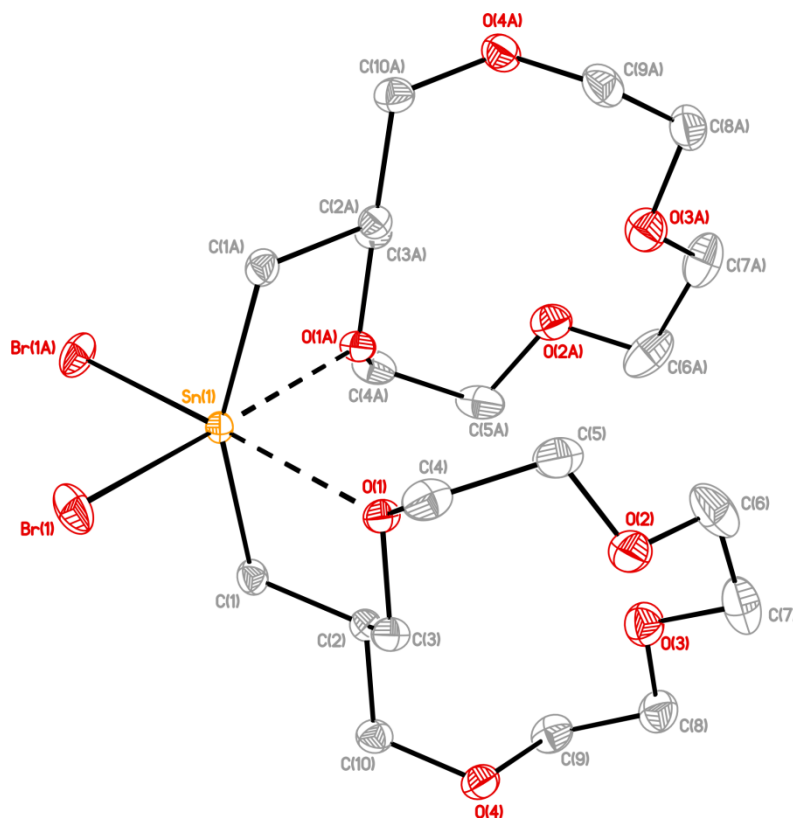


Abbildung 3.9: Molekülstruktur des Diorganozinn dibromids **11**. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Fehlordnung der Schweratome nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrieoperation zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome A: $-x+1, y, -z+1/2$).

In Verbindung **11** ist die Sn-Br-Einheit mit einem Besetzungsverhältnis von 97:3 fehlgeordnet. Zur besseren Übersichtlichkeit und da die Position der zugehörigen leichteren Atome nicht über die Elektronendichte gefunden werden konnten, ist die Fehlordnung weder in den Tabellen 3.10 und 3.11 aufgeführt noch in dem Bild der Molekülstruktur (Abbildung 3.9) dargestellt.

In allen drei Verbindungen ist das Zinnatom hexakoordiniert durch je zwei Sauerstoff- zwei Halogen- und zwei Kohlenstoffatome, wobei eine verzerrt oktaedrische *cis-cis-trans*-Konfiguration eingenommen wird. Dabei werden die axialen Positionen von den beiden Kohlenstoffatomen besetzt. Die Verzerrung ist auf das relativ starre Gerüst des Kronenethers zurückzuführen und am stärksten bemerkbar durch (i) die Verkleinerung des C(1)-Sn(1)-C(1A)/C(101)-Winkels von 180° auf $153.4(2)^\circ$ (**10**), $155.6(1)^\circ$ (**11**) bzw. $145.7(1)^\circ$ (**12**), (ii) die Verkleinerung des C(1)-Sn(1)-O(1A)/O(101)-Winkels von 90° auf $75.4(1)^\circ$ in Verbindung **10**,

75.7(1)° in Verbindung **11** und 74.0(1)° in Verbindung **12** und (iii) die Vergrößerung der X(1)-Sn(1)-X(1A)-Winkel von 90° auf 97.8(0)° (**10**) bzw. 98.8(1)° (**11**). Der F(1)-Sn(1)-F(2)-Winkel in Verbindung **12** liegt mit 89.0(1)° relativ nahe am idealen Wert von 90°. Die intramolekularen Zinn-Sauerstoffabstände sind mit 2.474(2) Å (**10**), 2.480(2) Å (**11**) bzw. 2.507(2)/2.527(2) Å (**12**) etwas kürzer als in den entsprechenden Verbindungen I₂PhSn-CH₂-[16]-Krone-5^[3,3] bzw. X₂Sn-(CH₂-[16]-Krone-5)₂ **4** (X = Br) und **6** (X = F), aber etwas länger als in I₂PhSn-CH₂-[13]-Krone-4^[3,9]. Wie erwartet ist der Zinn-Sauerstoffabstand im Falle des Fluorderivats **12** am längsten.

Tabelle 3.10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Verbindungen **10**, **11** und **12**.

	Bindungslängen (Å)		
	10 (X = I)	11 (X = Br)	12 (X = F)
Sn(1)-C(1)	2.126(4)	2.133(2)	2.120(3)
Sn(1)-C(101)	-	-	2.108(3)
Sn(1)-O(1)	2.474(2)	2.480(2)	2.507(2)
Sn(1)-O(101)	-	-	2.527(2)
Sn(1)-X(1)	2.807(1)	2.6097(4)	2.004(2)
Sn(1)-X(2)	-	-	1.992(2)
C(1)-C(2)	1.526(5)	1.529(3)	1.531(4)
C(2)-C(3)	1.501(5)	1.516(4)	1.506(4)
C(2)-C(10)	1.517(5)	1.530(3)	1.520(4)
O(1)-C(3)	1.442(4)	1.458(3)	1.422(4)
O(1)-C(4)	1.433(4)	1.434(3)	1.425(4)
O(4)-C(9)	1.415(5)	1.420(3)	1.431(4)
O(4)-C(10)	1.423(4)	1.426(3)	1.414(4)

Tabelle 3.11: Ausgewählte Bindungswinkel (°) der Verbindungen **10**, **11** und **12**.

	Bindungswinkel (°)		
	10 (X = I)	11 (X = Br)*	12 (X = F)
C(1A)/C(101)-Sn(1)-C(1)	153.4(2)	155.6(1)	145.7(1)
C(1)-Sn(1)-O(1A)/O(101)	85.6(1)	86.74(8)	87.4(1)
C(1)-Sn(1)-O(1)	75.4(1)	75.65(8)	74.0(1)
O(1A)/O(101)-Sn(1)-O(1)	88.6(1)	87.59(9)	115.14(7)
C(1A)/C(101)-Sn(1)-X(1)	99.4(1)	97.07(7)	101.1(1)
C(1)-Sn(1)-X(1)	98.1(1)	98.72(7)	103.7(1)
O(1A)/O(101)-Sn(1)-X(1)	173.4(5)	171.27(4)	164.58(7)
O(1)-Sn(1)-X(1)	87.00(7)	87.18(5)	78.68(7)
X(1)-Sn(1)-X(1A)/X(2)	97.79(4)	98.83(2)	89.00(7)

Im Gegensatz zu den [16]-Krone-5-Derivaten **4-6**, in denen die beiden Kronenetherringe wie die ausgebreiteten Flügel eines Schmetterlings zueinander stehen, liegen die beiden Kronenether in den [13]-Krone-4-Derivaten **10-12** direkt übereinander. Dabei liegen die Abstände der jeweils nächsten Atome in den beiden Ringen in etwa in der Größenordnung

des Kronenetherdurchmessers, was auf die Möglichkeit zur Komplexierung eines Kations zwischen den beiden Ringen hindeutet.

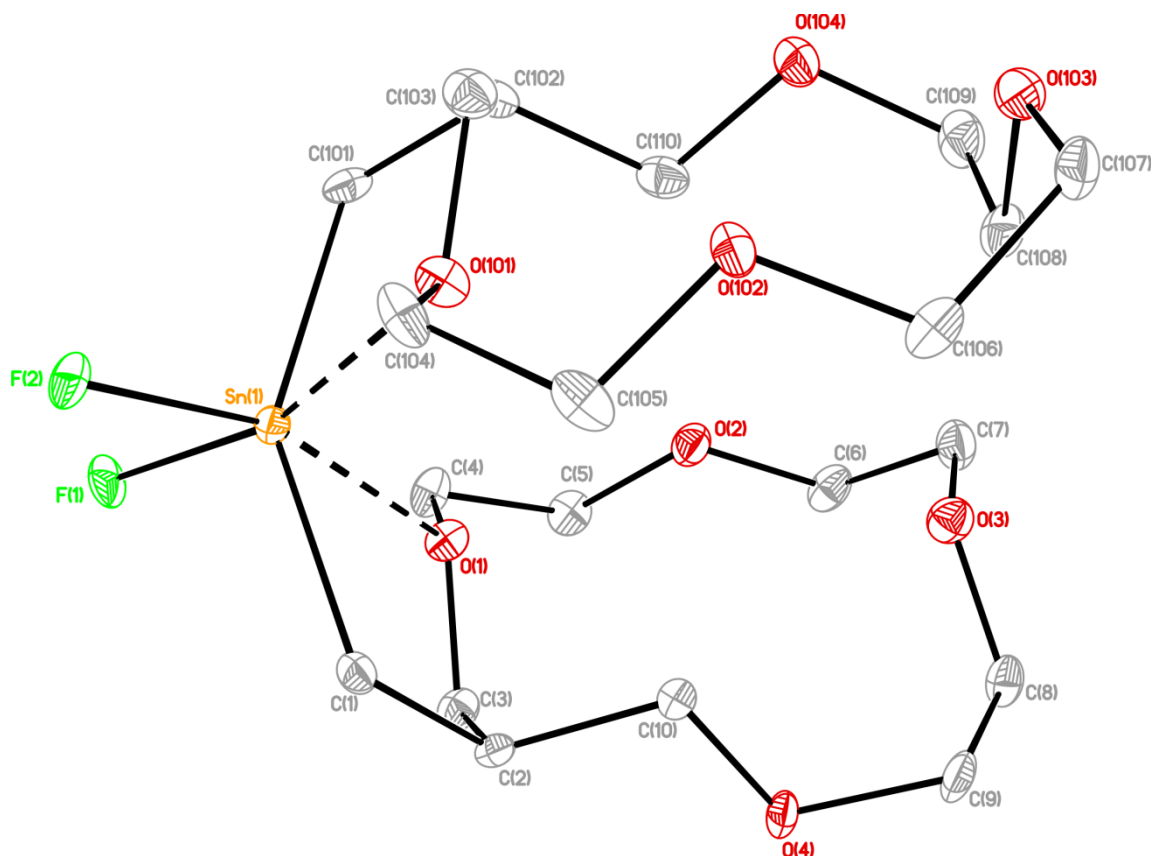


Abbildung 3.12: Molekülstruktur des Diorganozinn difluorids **6**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2.3 Einkristallröntgenstrukturen von (1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-tribromidostannan (**13**) und (1,4,7,10-Tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-tribromidostannan (**14**)

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Organotribromidostannans **13** wurden durch das langsame Abdampfen einer mit Hexan überschichteten Dichlormethan-Lösung von **13** erhalten. Von Verbindung **14** wurden geeignete Kristalle durch das langsame Abkühlen einer heiß gesättigten Ethanol-Lösung von **14** erhalten. Verbindung **13** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle während Verbindung **14** monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen sind in Abbildung 3.15 (**13**) und 3.16 (**14**) dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabellen 3.13 und 3.14 zusammengefasst.

Die Verbindung **13** liegt im Festkörper als Monohydrat **13**·H₂O vor, wobei das Sauerstoffatom des Wassers eine der sechs Koordinationsstellen des Zinns besetzt und über beide Protonen Wasserstoffbrücken zu einem zweiten Kronenether gebildet werden. Die Verbindung liegt, genauso wie es für Cl₃Sn-CH₂-[16]-Krone-5^[3,5] gefunden wurde, als Kopf-Schwanz verknüpftes Dimer vor.

Tabelle 3.13: Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Verbindungen **13** und **14**.

	Bindungslängen (Å)	
	13 (R = [16]-Krone-5)	14 (R = [13]-Krone-4)
Sn(1)-C(1)	2.139(4)	2.118(4)
Sn(1)-O(1)	2.397(3)	2.378(2)
Sn(1)-O(1W)	2.258(3)	-
Sn(1)-Br(1)	2.5064(8)	2.5427(4)
Sn(1)-Br(2)	2.5421(9)	2.4983(6)
Sn(1)-Br(3)	2.5915(7)	-
C(1)-C(2)	1.509(6)	1.528(6)
C(2)-C(3)	1.516(6)	1.503(4)
O(1)-C(3)	1.443(5)	1.446(4)
O(1)-C(4)	1.459(5)	1.442(4)
C(2)-C(12)	1.533(6)	-
C(11)-O(5)	1.433(5)	-
C(12)-O(5)	1.426(5)	-

Tabelle 3.14: Ausgewählte Bindungswinkel (°) der Verbindungen **13** und **14**.

	Bindungswinkel (°)	
	13 (R = [16]-Krone-5)	14 (R = [13]-Krone-4)
C(1)-Sn(1)-O(1A)/O1W	83.9(2)	74.1(1)
C(1)-Sn(1)-O(1)	76.8(2)	-
O(1A)/O(1W)-Sn(1)-O(1)	81.5(1)	74.0(1)
C(1)-Sn(1)-Br(2)	98.5(1)	155.2(1)
O(1)-Sn(1)-Br(2)	169.53(7)	86.24(5)
C(1)-Sn(1)-Br(1)	161.4(1)	102.16(8)
O(1A)/O(1W)-Sn(1)-Br(1)	84.98(8)	166.39(6)
O(1W)-Sn(1)-Br(2)	88.83(9)	-
O(1W)-Sn(1)-Br(3)	169.73(9)	-
O(1)-Sn(1)-Br(1)	86.90(7)	92.43(6)
O(1)-Sn(1)-Br(3)	88.62(7)	-
Br(2)-Sn(1)-Br(1)	96.14(3)	93.44(1)
Br(2)-Sn(1)-Br(3)	101.25(3)	-
C(1)-Sn(1)-Br(1A)/Br(3)	96.5(1)	102.16(8)
Br(1)-Sn(1)-Br(1A)/Br(3)	91.91(3)	101.16(2)
C(4)-O(1)-C(3)	112.4(3)	113.2(3)
C(2)-C(1)-Sn(1)	112.6(3)	105.7(3)
C(3)-O(1)-Sn(1)	106.7(3)	112.0(2)
C(4)-O(1)-Sn(1)	122.7(2)	134.3(2)

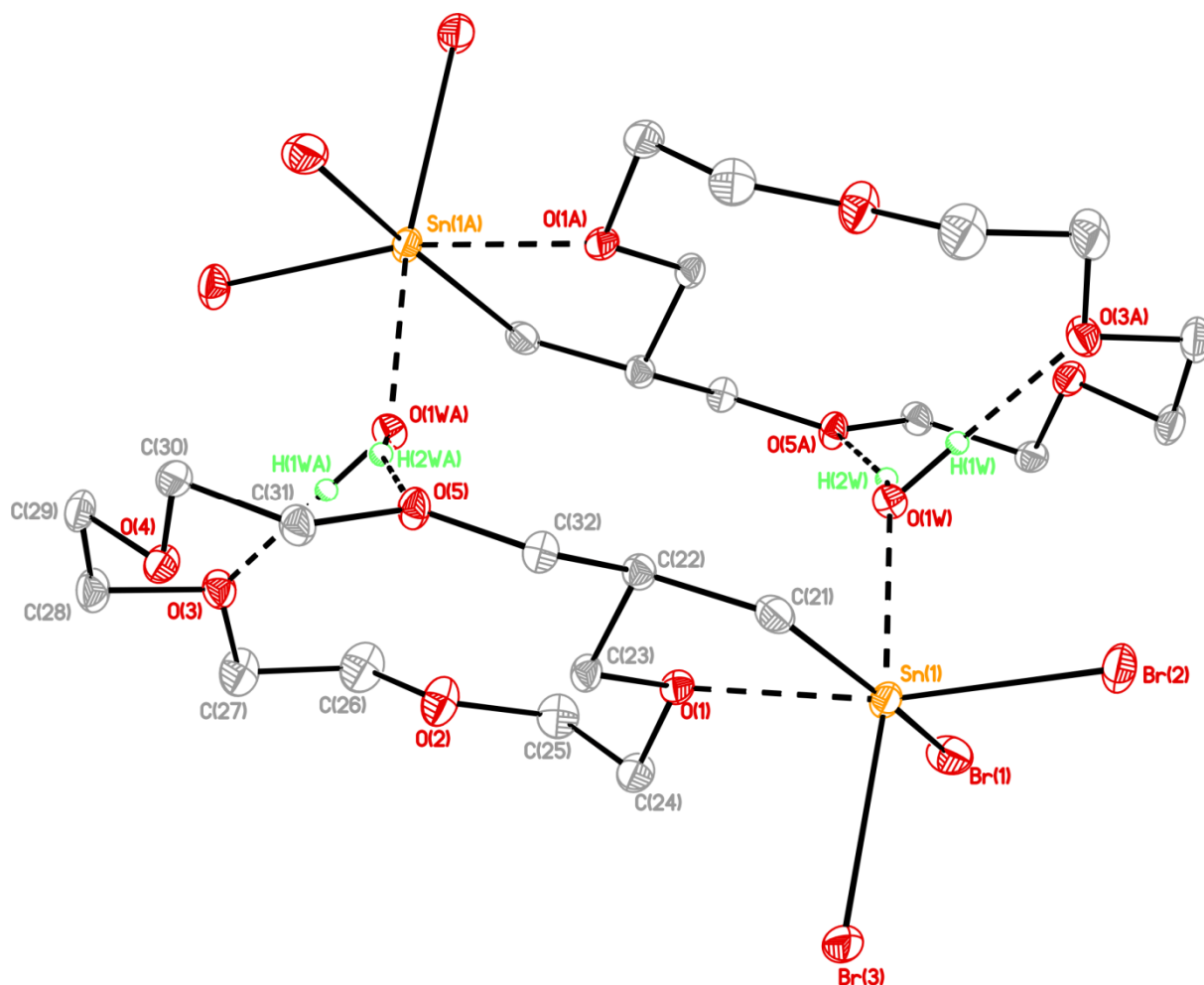


Abbildung 3.15: Molekülstruktur des Organotribromidostannans **13**. Die Verbindung liegt durch die Verbrückung über ein Wassermolekül pro Molekül als Dimer vor. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, die sich nicht in Wasserstoffbrückenbindungen befinden, nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrieoperation zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome A: $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$).

In der Verbindung **14** wird die Hälfte des Moleküls durch eine Spiegelebene erzeugt, die durch Sn(1), Br(2), C(1) und C(2) geht. Die Kohlenstoffatome C(5) und C(6) sind über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis 50:50 fehlgeordnet, dabei erzeugt die Spiegelebene die zweite Position der Fehlordnung.

Sowohl in der Verbindung **13** als auch in der Verbindung **14** ist das Zinnatom durch drei Brom-, zwei Sauerstoffatome und ein Kohlenstoffatom verzerrt oktaedrisch umgeben. Dabei nehmen im Fall von Verbindung **13** ein Bromatom und das Sauerstoffatom des verbrückenden Wassermoleküls die axialen Positionen und zwei Bromatome, ein Kronenethersauerstoffatom und ein Kohlenstoffatom die äquatorialen Positionen ein. In Verbindung **14** werden die axialen Positionen von dem Kohlenstoff- und einem Bromatom und die äquatorialen Positionen von je zwei Kronenethersauerstoffatomen und den restlichen beiden Bromatomen eingenommen. Die Verzerrung kommt durch die Ringspannung des

durch die intramolekularen Zinn-Sauerstoff-Wechselwirkungen erzeugten Fünfrings in Kombination mit dem starren Gerüst des Kronenethers zustande und ist in der Verbindung **14** (durch die Koordination von zwei Kronenethersauerstoffatomen) stärker ausgeprägt als in der Verbindung **13**.

Die Verzerrung zeigt sich in Verbindung **13** am deutlichsten in der Verkleinerung des O(1W)-Sn(1)-Br(3)-Winkels von 180° auf $169.7(1)^\circ$, der Verkleinerung des O(1)-Sn(1)-C(1)-Winkels von 90° auf $76.8(2)^\circ$ und in der Vergrößerung des Br(1)-Sn(1)-Br(2)-Winkels von 90° auf $96.1(0)^\circ$. In Verbindung **14** ist die Verzerrung am stärksten durch die Verkleinerung des C(1)-Sn(1)-Br(2)-Winkels von 180° auf $155.2(1)^\circ$, die Verkleinerung des O(1)-Sn(1)-O(1A)-Winkels von 90° auf $74.0(1)^\circ$ und die Vergrößerung des Br(1)-Sn(1)-Br(1A)-Winkels von 90° auf $101.2(0)^\circ$ zu erkennen. Der Zinn-Kronenethersauerstoffabstand ist in der Verbindung **13** mit $2.397(3)$ Å etwas länger als in der Verbindung **14** ($2.378(2)$ Å) und wie zu erwarten deutlich kürzer als in den Diorganodibromidostannanen **4** und **11**. Die Zinn-Brom-Abstände sind ebenfalls kürzer als in den Verbindungen **4** und **11**.

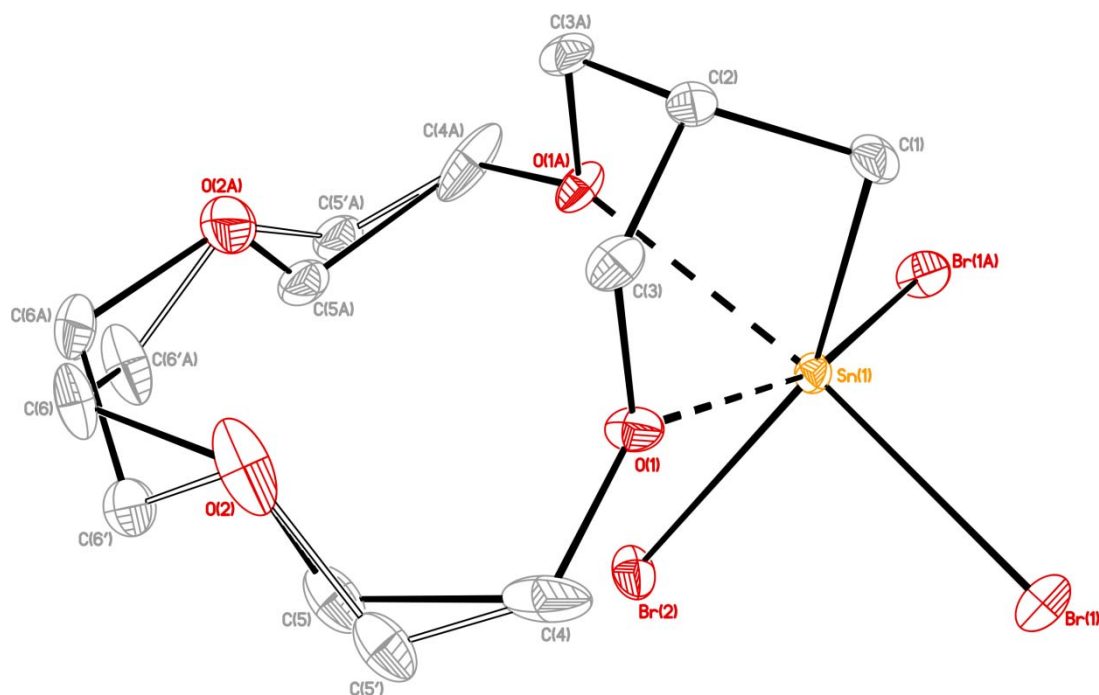


Abbildung 3.16: Molekülstruktur des Organotribromidostannans **14**. Die Kohlenstoffe C5 und C6 sind über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 50:50 fehlgeordnet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Symmetrieoperation zur Erzeugung der symmetrieäquivalenten Atome A: $x, -y+1/2, z$).

3.2.4 Die Verbindungen 1-6 in Lösung

Das protonengekoppelte ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Triorganozinnhydrids **1** zeigt ein Dublett von Multipletts bei $\delta -147$ mit $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1903$ Hz (siehe Abbildung 3.17). Diese Verschiebung und die 1J -Kopplungskonstante sind den für intramolekular koordinierte Triorganozinnhydride berichteten Werten sehr ähnlich ($\delta -137$ bzw. $\delta -166$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1920$ bzw. 1904 Hz^[3.15]), andererseits unterscheiden sie sich nicht stark von der für Triphenylzinnhydrid gefundenen Verschiebung und Kopplungskonstante ($\delta -148$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1936$ Hz^[3.16]). Aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum allein lassen sich also keine Rückschlüsse ziehen, ob das Zinnatom in Verbindung **1** in Lösung tetrakoordiniert ist, oder ob eine Penta- bzw. Hexakoordination durch ein oder zwei der Kronenethersauerstoffe an das Zinnatom vorliegt.

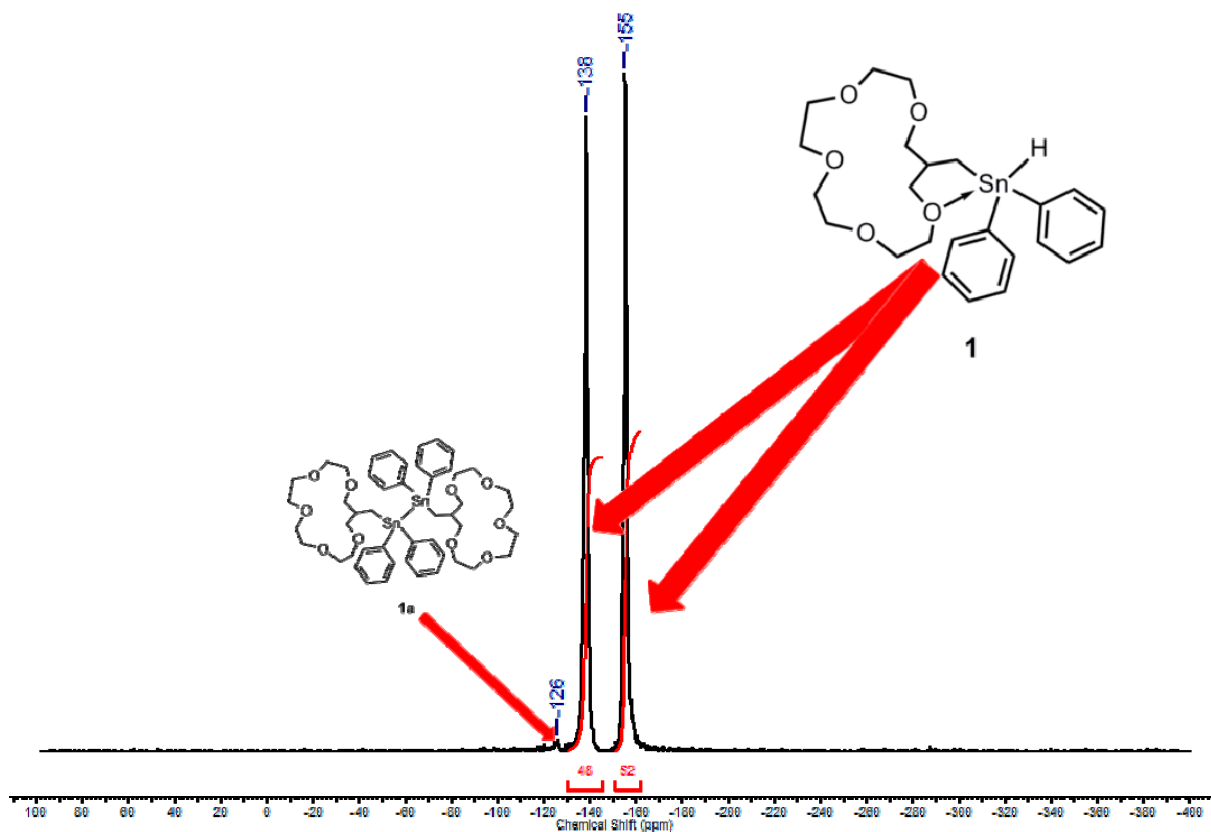


Abbildung 3.17: Protonengekoppeltes ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Triorganozinnhydrid **1** mit Verunreinigung durch Distannan **1a** in Benzol- d_6 (Messfrequenz 111.92 MHz, 298 K).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, dass die Resonanz für zwei Protonen in Form eines dd aus dem komplexen Aufspaltungsmuster der restlichen Kronenethersignale verschoben ist (siehe Abbildung 3.19). Dieses wurde ebenfalls in den Protonenspektren der Verbindungen des Typs $\text{XPh}_2\text{SnCH}_2$ -[16]-Krone-5 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) beobachtet, deren Verhalten in Lösung bereits von G. Reeske in seiner Arbeit untersucht wurden.^[3.11] Das dd kommt dadurch zustande, dass O1 und O5 im gleichen Maße an das Zinnatom koordinieren, wodurch die

Protonen H3A und H3B bzw. H12A und H12B diastereotop zueinander werden (geminale Kopplung: $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9 \text{ Hz}$, vicinale Kopplung zu H2: $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$), während H3A und H12A bzw. H3B und H12B chemisch und magnetisch äquivalent bleiben. Das zweite *dd*, das durch H3B und H12B zustande kommt, liegt unter dem komplexen Aufspaltungsmuster der restlichen 16 Kronenetherprotonen.

Es ist also davon auszugehen, dass das Zinnatom in Verbindung **1** in Lösung penta- oder hexakoordiniert vorliegt, wobei entweder sowohl O1 als auch O5 gleichzeitig an das Zinn koordinieren, oder ein auf der ^1H -NMR-Zeitskala schnelles Gleichgewicht entsprechend Abbildung 3.18 zwischen der Koordination durch O1 und O5 vorliegt.

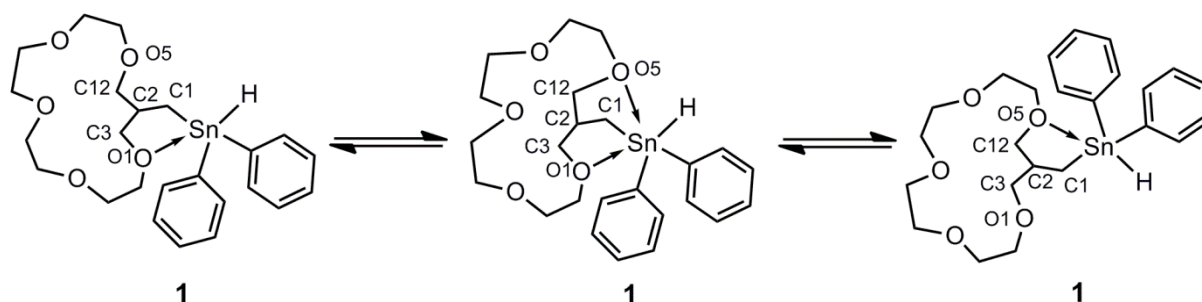


Abbildung 3.18: Angenommenes Gleichgewicht zwischen verschiedenen Koordinationsmodi am Zinn durch die Kronenethersauerstoffe O1 und O5.

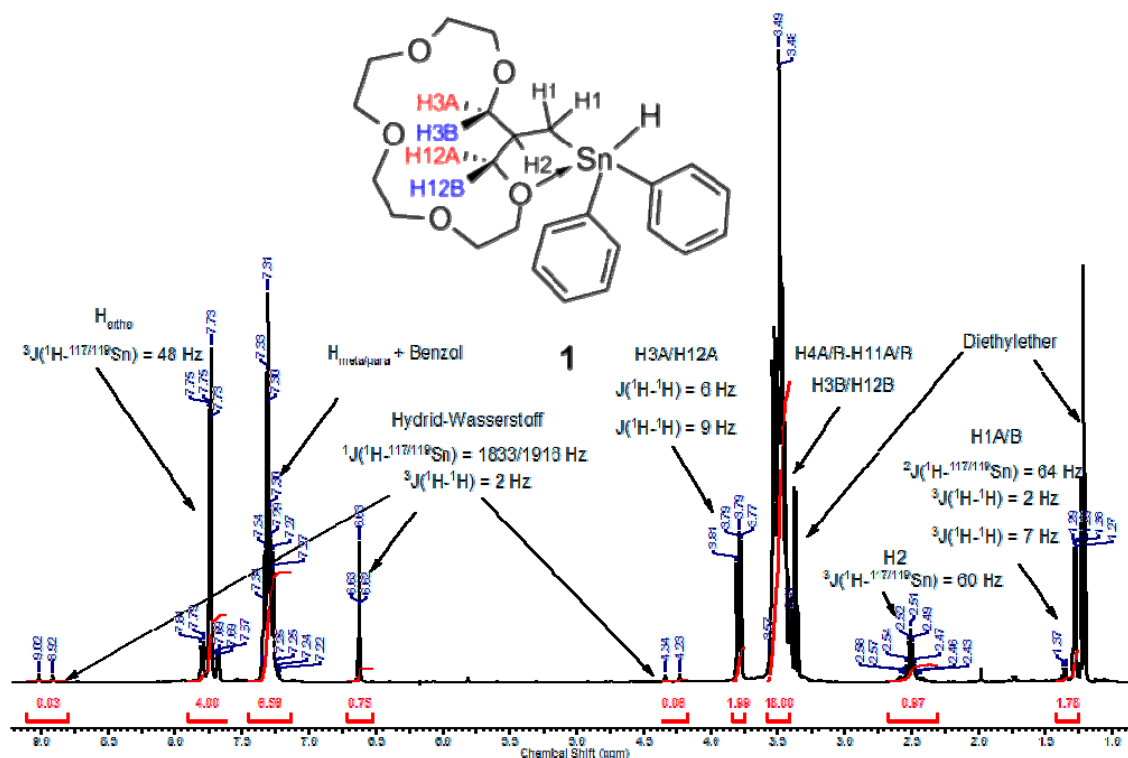


Abbildung 3.19: ^1H -NMR-Spektrum von Triorganozinnhydrid **1** in Benzol-*d*₆ (Messfrequenz 400.13 MHz, 298 K).

Die ^{119}Sn -Verschiebung des Tetraorganostannans **2** (Chloroform-*d*, 298 K) wird bei $\delta -82$ ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 398/447 \text{ Hz}$) gefunden, was zwischen den für Dineohexyldiphenylstannan (δ

$-64^{[3.17]}$) und Dicyclohexyldiphenylstannan ($\delta -107^{[3.17]}$) angegebenen Verschiebungen liegt. Auch das ^1H -NMR-Spektrum gibt keine Hinweise auf eine stärkere Wechselwirkung der Kronenethersauerstoffe mit dem Zinnatom. Die Resonanzen für alle 40 Kronenetherprotonen geben ein komplexes Aufspaltungsmuster zwischen δ 3.22 und δ 3.69. Für H1A/B (d , ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 57$ Hz) und für H2 (m) ist jeweils nur eine Resonanz zu erkennen, was zeigt, dass beide Kronenether äquivalent zueinander sind.

Für die halogenierten Derivate **3-6** werden in Lösung (Chloroform- d , 298 K) ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen von $\delta -221$ (**3**), $\delta -137$ (**4**), $\delta -112$ (**5**) und $\delta -236$ (**6**) gefunden. Im Vergleich zu tetrakoordinierten Diorganozinndihalogeniden (z.B. Dimethyldiodidostannan: $\delta -159$, Di- t Butyldibromidostannan: $\delta +77$, Di- t Butyldichloridostannan: $\delta +56$)^[3.16] sind die Resonanzen zum hohen Feld verschoben, was darauf hinweist, dass die Zinnatome in den Verbindungen **3-6** hyperkoordiniert sind. Die ^{119}Sn -NMR-Signale der Verbindungen **3-5** sind scharfe Singulets, während das Spektrum der Difluoridospzies **6** ein scharfes Triplett ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2854$ Hz) zeigt. Das ^{119}Sn - und das ^{19}F -NMR-Spektrum von Verbindung **6** sind in Abbildung 3.20 abgebildet. Die Tatsache, dass sowohl im ^{119}Sn - als auch im ^{19}F -NMR-Spektrum eine 1J -Kopplungen zu dem jeweils anderen Kern zu sehen ist, zeigt, dass die Zinn-Fluor-Bindung kinetisch inert auf der NMR-Zeitskala ist. Die Schärfe der Signale der anderen drei Derivate deutet an, dass deren Zinn-Halogen-Bindungen ebenfalls inert auf der NMR-Zeitskala sind.

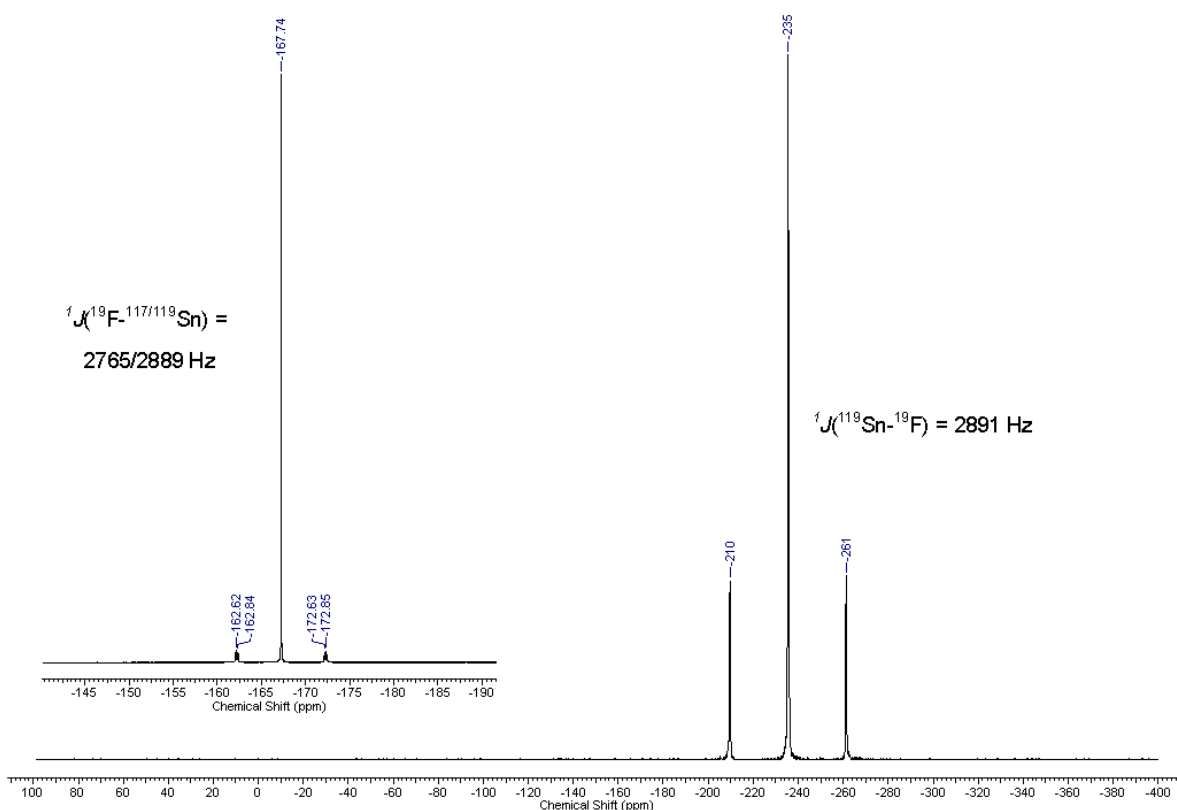


Abbildung 3.20: ^{119}Sn - NMR-Spektrum (unten rechts) und ^{19}F -NMR-Spektrum (oben links) des Difluoridodiorganostannans **6** (Chloroform- d , 111.92 bzw. 282.40 MHz, 298 K).

Die Koordination der Kronenethersauerstoffatome an das Zinnatom lässt sich in den ^1H -NMR-Spektren belegen. Beispielhaft soll hier das Spektrum der Difluoridospezies **6** diskutiert werden, wobei die gewonnenen Erkenntnisse auf die halogenierten Derivate **3-5** übertragbar sind.

Es rücken zwei dd mit je vier Protonen aus dem komplexen Aufspaltungsmuster der Kronenetherprotonen heraus. Eins der dd verschiebt sich zu hohem Feld (δ 3.41, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz), das andere zu tiefem Feld (δ 3.76, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz). Es fällt auf, dass eine der beiden Kopplungen der beiden dds jeweils gleich ist. Es ist davon auszugehen, dass diese Kopplung durch zwei diastereotope Protonen erzeugt wird, während die zweite Kopplungskonstante durch die Kopplung zu einem einzelnen anderen Proton (H2) zustande kommt. Die Inäquivalenz von zwei Protonen am gleichen Kohlenstoffatom kann in diesem Fall nur durch die Koordination des benachbarten Sauerstoffs an das Zinn erzeugt werden. Da die Integration der beiden dd jeweils vier beträgt und für H1A/B und für H2 nur jeweils eine Resonanz vorhanden ist, muss davon ausgegangen werden, dass beide Kronenetherringe in Lösung äquivalent sind und dass O1 und O5, anders als im Festkörper, im gleichen Maße an der Koordination beteiligt sind. Dieses Verhalten ist nur möglich, wenn man von einem auf der NMR-Zeitskala schnellen Bilden und Brechen der Zinn-Sauerstoff-Koordination ausgeht oder das Zinnatom in Lösung oktakoordiniert ist. Es ist unwahrscheinlich, dass das Zinnatom in Lösung eine höhere Koordinationszahl als im Festkörper hat, da kein Beispiel dafür in der Literatur gefunden wurde. Es liegt vermutlich ein Gleichgewicht entsprechend Abbildung 3.21 vor.

Diese These wird auch durch das ^{13}C -NMR-Spektren unterstützt. In diesem Spektrum sind für die 24 Kohlenstoffatome des Moleküls nur sieben Signale zu erkennen, von denen zwei eindeutig C1/C1' (δ 19.98) und C2/C2' (δ 35.21) zugeordnet werden können. Die restlichen 20 Kohlenstoffe zeigen also nur fünf Signale, was für eine symmetrische Struktur in Lösung spricht. Bemerkenswert ist, dass sowohl für das Signal bei δ 73.97 welches C3/C3' bzw. C12/C12' zugeordnet wurde, als auch für das Signal bei δ 70.59, Zinn-Kopplungen $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 29$ Hz) gefunden werden. Letzteres kann unter Vorbehalt C4/C4' und C11/C11' zugeordnet werden. Es handelt sich also entweder um eine 5J -Kopplung, wenn man den Weg der „normalen“ Bindungen betrachtet, oder um eine 2J -Kopplung über den koordinierenden Sauerstoff. Wenn man allerdings von einer 2J -Kopplung über den koordinierenden Sauerstoff ausgeht, würde das heißen, dass die Koordination aller vier in Frage kommenden Kronenethersauerstoffe zur gleichen Zeit inert auf der ^{13}C -NMR-Zeitskala wäre. In diesem Fall wäre das Zinnatom achtfach koordiniert.

DFT-Rechnungen, um nähere Erkenntnisse über den Mechanismus und den Übergangszustand des in Abbildung 3.21 dargestellten Gleichgewichts in den Diorganozinn-dihalogeniden **3-6** zu gewinnen, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht

durchgeführt. Für den Übergangszustand sind mehrere Möglichkeiten denkbar. Eine Möglichkeit ist z.B. der Verlauf über ein siebenfach koordiniertes Zinnatom. In diesem Fall würde erst ein drittes Kronenethersauerstoffatom an das Zinnatom koordinieren, bevor eine der anderen Koordinationen gebrochen wird. Ein anderer möglicher Übergangszustand verläuft über ein fünffach koordiniertes Zinnatom, bei dem erst eine der Koordinationen gebrochen wird, bevor ein anderes Sauerstoffatom an das Zinnatom koordiniert. Eine dritte Möglichkeit ist ein konzertierter Ablauf, bei dem sich ein Sauerstoffatom im gleichen Maße an das Zinnatom annähert, wie sich ein anderes entfernt.

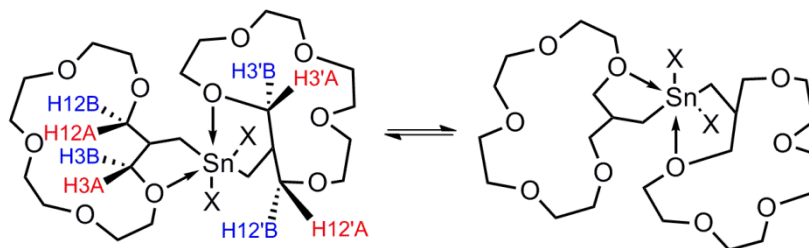


Abbildung 3.21: Verhalten der Diorganozinn-dihalogenide **3-6** in Lösung.

Weder die ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen noch die Form bzw. Aufspaltungsmuster der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale verändern sich signifikant bei einem Wechsel des Lösungsmittels, auch wenn stärker koordinierende Lösungsmittel wie Acetonitril- d_3 oder Wasser- d_2 verwendet werden. Das ist ein Hinweis darauf, dass die intramolekulare Zinn-Sauerstoff-Wechselwirkung relativ stark ist.

3.2.5 Die Verbindungen **7-12** in Lösung

Das Triorganozinnbromid $\text{Ph}_2\text{BrSn-CH}_2$ -[13]-Krone-4 (**7**) weist im ^{119}Sn -NMR-Spektrum in Chloroform- d eine scharfe Resonanz bei $\delta -96$ auf. Diese Verschiebung ist im Vergleich zu tetrakoordinierten Triorganobromidostannanen (z.B. Ph_3SnBr $\delta -60$, Et_3SnBr $\delta +148$ ^[3.16]) zum hohen Feld verschoben, was auf eine Erhöhung der Koordinationszahl hinweist. Außerdem liegt diese Verschiebung im gleichen Bereich wie sie für $\text{Ph}_2\text{BrSn-CH}_2$ -[19]-Krone-6 ($\delta -93$ ^[3.6]) und $\text{Ph}_2\text{BrSn-CH}_2$ -[16]-Krone-5 ($\delta -96$ ^[3.3]) gefunden wurden, für die eine intramolekulare Koordination der Kronenethersauerstoffe an das Zinn nachgewiesen wurde. Die intramolekulare Koordination kann auch in den ^1H -NMR-Spektren durch das Herausrücken einzelner Signalgruppen aus dem komplexen Aufspaltungsmuster der Kronenetherprotonen beobachtet werden, auch wenn sich in diesem Fall nicht so klar erkennbare Dubletts von Dubletts ausbilden, wie es für andere stannylsubstituierte Kronenether beobachtet wurde (z.B. Verbindungen **2** bis **6**). Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind für die Kronenetherkohlenstoffe nur vier Signale zu erkennen, was heißt, dass O1 und O4 im gleichen Maße an der Koordination beteiligt sein müssen.

Das Triorganozinnhydrid **8** zeigt im (protonenentkoppelten) ^{119}Sn -NMR-Spektrum in Benzol-*d*₆ ein scharfes Singulett bei $\delta -147$. Diese Verschiebung entspricht der von Triorganozinnhydrid **2**, man kann also ebenfalls von einer Erhöhung der Koordinationszahl des Zinnatoms durch intramolekulare Koordination eines Kronenethersauerstoffatoms ausgehen.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Tetraorganostannans **9** ist ein scharfes Singulett bei $\delta -78$ zu sehen. Diese Verschiebung deutet auf eine Tetrakoordination des Zinns hin, da sie nahe an für z.B. Ph_2SnMe_2 ($\delta -60$ ^[3.18]), Verbindung **2** ($\delta -82$) oder $\text{Ph}_3\text{Sn-CH}_2$ -[19/16/13]-Krone-6/5/4 ($\delta -105$, $\delta -110$, $\delta -107$, in diesen drei Fällen leichte Hochfeldverschiebung, da ein aromatischer Substituent mehr am Zinn ist^{[3.6][3.3][3.9]}) berichteten Werten liegt.

Für Diorganodiiodidostannan **10**, Diorganodibromidostannan **11** und Diorganodifluoridostannan **12** werden in Chloroform-*d* ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen von $\delta -227$ (**10**), $\delta -135$ (**11**) und $\delta -235$ (**12**) gefunden. Diese Verschiebungen sind den für die Verbindungen **3**, **4** und **6** gefundenen Werten sehr ähnlich. Die Resonanzen der iodido- und bromido-substituierten Derivate **10** und **11** sind scharfe Singuletts, während das Fluoridderivat ein scharfes Triplett mit einer 1J -Kopplungskonstante zum Fluor von 2834 Hz aufweist. Im ^1H -NMR-Spektrum kann, wie bei den [16]-Krone-5 substituierten Derivaten, ein Herausschieben von zwei Dubletts von Dubletts, welche laut Integration je vier Protonen entsprechen, aus dem komplexen Aufspaltungsmuster der Kronenetherprotonen beobachtet werden. Für H1 und H2 ist jeweils nur eine Resonanz zu erkennen. Die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen geben ebenfalls keinen Hinweis auf eine Inäquivalenz der Kronenetherringe zueinander. Es wurde auch im Fall von Verbindungen **10-12** keine signifikante Änderung der Spektren bei der Verwendung von stärker koordinierenden Lösungsmitteln beobachtet.

Die im Abschnitt 3.2.4 gemachten Aussagen über das schnelle Bilden und Brechen der intramolekularen Zinn-Sauerstoff-Koordination in Verbindungen **3** bis **6** in Lösung, können auf Verbindungen **10** bis **12** übertragen werden.

3.2.6 Die Verbindungen **13** und **14** in Lösung

Für die Verbindungen **13** und **14** wurden ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen von $\delta -421$ (**13**) und $\delta -367$ (**14**) in Chloroform-*d* gefunden. Im Gegensatz zu Verbindungen **3-6** und **10-12** wird im Fall von Verbindungen **13** eine deutliche Veränderung der ^{119}Sn -NMR-Verschiebung und eine Signalverbreiterung bei der Aufnahme des Spektrums in Acetonitril-*d*₃ ($\delta -478$) beobachtet. (Für Verbindung **14** kann darüber keine Aussage gemacht werden, da nur Spektren in Chloroform-*d* aufgenommen wurden.) Diese Resonanzen sind im Vergleich zu

tetrakoordinierten Organozinntribromiden^[3.19] zum hohen Feld verschoben, was auf eine Hyperkoordination des Zinnatoms in Lösung hinweist.

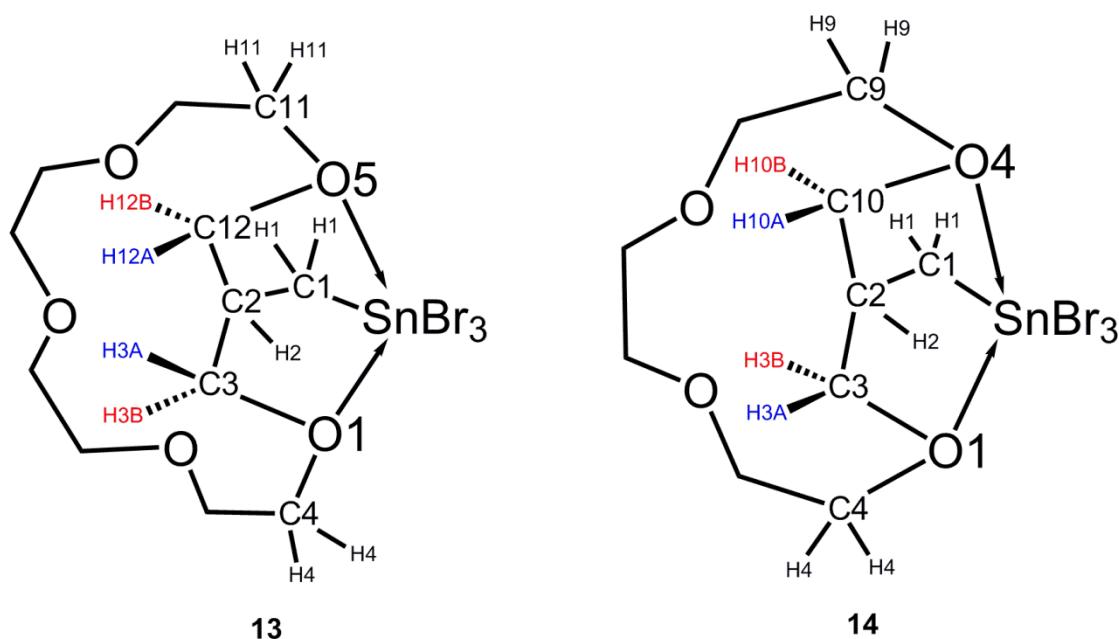


Abbildung 3.22: Benennung der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome in den Organotribromiden **13** und **14**.

In den ¹H-NMR-Spektren wird für beide Verbindungen eine Aufspaltung der Kronenetherprotonen in drei Multipletts beobachtet, welche in einem Flächenverhältnis von 4:2:14 (**13**) bzw. 4:2:10 (**14**) zueinander stehen. Unter Vorbehalt werden die Multipletts mit den vier Protonen H4/H11 bzw. H4/H9 und die Multipletts mit den zwei Protonen (bei denen es sich vermutlich um zwei übereinanderliegende Dubletts von Dubletts handelt) H3A/H12A bzw. H3A/H10A zugeordnet. Die Multipletts der entsprechenden diastereotopen Protonen H3B/H12B bzw. H3B/H10B lägen demzufolge unter dem komplexen Aufspaltungsmuster der restlichen Kronenetherprotonen. Dieses deutet darauf hin, dass sowohl O1 als auch O5 (bzw. O4) in Lösung gleichzeitig an das Zinn koordinieren. In den ¹³C-NMR-Spektren sind fünf bzw. vier Signale für die zehn bzw. acht Kronenetherkohlenstoffe zu finden. Das zeigt, dass im zeitlichen Mittel beide Seiten des Kronenethers in Lösung identisch sind. Die Schärfe der Signale gibt keinen Hinweis auf Gleichgewichte, deren Geschwindigkeit in der Größenordnung der NMR-Zeitskala liegt. Man kann also davon ausgehen, dass das Zinnatom in Verbindungen **13** und **14** in Chloroform-*d* ebenso wie im Festkörper durch zwei Kronenethersauerstoffe hexakoordiniert wird.

3.3 Das Verhalten der Verbindungen 3, 4, 6, 10, 11, 12 und 13 gegenüber Anionen, Kationen und Salzen

Die in Verbindungen den **3-6** bzw. **10-12** enthaltenen Kronenether [16]-Krone-5 bzw. [13]-Krone-4 sind zur Komplexierung von Natrium- bzw. Lithiumkationen geeignet. Die intramolekulare Zinn-Sauerstoffkoordination kann aber so stark sein, dass diese erhalten bleibt, und somit das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms nicht mit einem Kation wechselwirken kann. Dadurch wäre sowohl die Zahl der Donoratome als auch der Ringdurchmesser des Kronenethers reduziert. Desweiteren spielt bei der Untersuchung des Verhaltens gegenüber Salzen die Wahl des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle, da immer eine Konkurrenz zwischen der Solvatisierung, der Koordination eines Ions zu einem Wirtsmolekül und Ionenpaarungsenergien besteht.

3.3.1 Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-diiodidostannan (**3**)

Verhalten gegenüber Anionen

Bei Zugabe von einem bzw. zwei Äquivalenten Ph_4PI zu einer Lösung von Verbindung **3** in CDCl_3 sind weder im ^1H - noch im ^{13}C - oder ^{119}Sn -NMR-Spektrum signifikante Veränderungen im Vergleich zu den Spektren von reinem Diorganodiiiodidostannan **3** zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass Iodid allein die Koordinationssphäre des Zinns nicht verändern kann, weil die Wechselwirkungen der Kronenethersauerstoffe mit dem Zinn stärker sind.

Der Versuch zur Bildung eines Stannat-Komplexes durch Reaktion von Verbindung **3** mit zwei Äquivalenten $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu bilden, führt quantitativ zur Bildung des Difluorido-Derivats **6**. Diese Austauschreaktion ist so schnell, dass sie innerhalb weniger Minuten vom Abfüllen der Probe bis zum Messen der NMR-Spektren vollständig ist. In den NMR-Spektren ist keine signifikante Verbreiterung der Signale zu beobachten, woraus sich schließen lässt, dass Verbindung **6** keine Wechselwirkungen mit in der Lösung befindlichen Iodidionen eingeht.

Verhalten gegenüber Salzen

Bei der Zugabe von zwei Äquivalenten Natriumiodid zu einer Lösung von **3** in Acetonitril- d_3 verschiebt sich das ^{119}Sn -NMR-Signal von $\delta -220$ auf $\delta -207$ ppm und die Breite des Signals nimmt deutlich zu. Diese Veränderung ist wesentlich weniger ausgeprägt als man sie bei der Aufnahme eines zusätzlichen Iodids an das Zinn erwartet. Außerdem sollte sich durch die Aufnahme eines zusätzlichen Halogenids die Verschiebung eher zum hohen als zum tiefen

Feld verändern. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt, dass **3** eine Wechselwirkung mit Natriumiodid eingeht, aber nicht ob es sich um einen homotopen oder einen ditopen Komplex handelt oder ob die Veränderung einfach nur auf die Änderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels durch den Einfluss des Salzes zurückzuführen ist.

Die ^1H -NMR-Spektren von **3** in Acetonitril- d_3 ohne, mit einem und mit zwei Äquivalenten Natriumiodid sind in Abbildung 3.23 und 3.24 dargestellt. Wie man klar erkennen kann, verändern sich die Spektren in Abhängigkeit von der Natriumiodid-Konzentration.

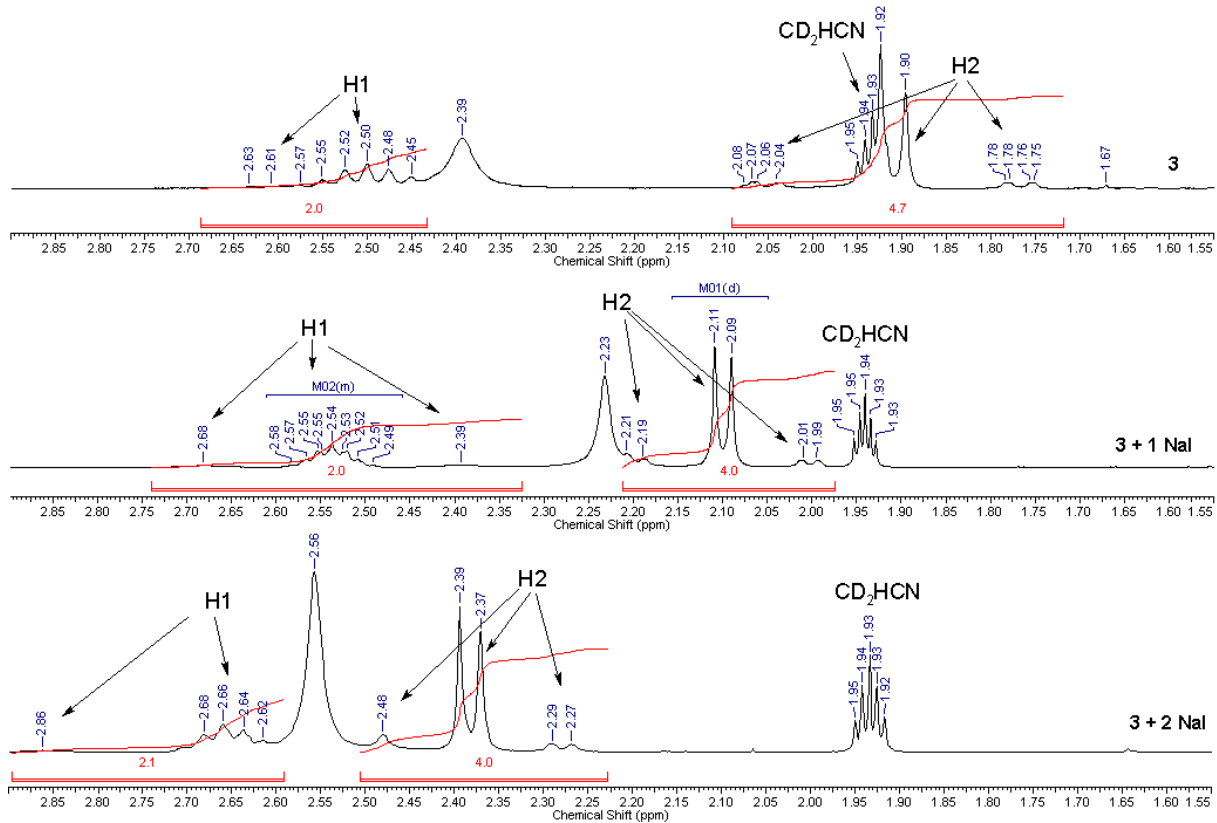


Abbildung 3.23: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren des Diorganodiiodidostannans **3** (oben), Diorganodiiodidostannan **3** mit einem Äquivalent Natriumiodid (Mitte) und Diorganodiiodidostannan **3** mit zwei Äquivalenten Natriumiodid (unten) in Acetonitril- d_3 .

Das komplexe Aufspaltungsmuster der Kronenetherprotonen schiebt sich durch die Zugabe von Natriumiodid auf einen kleineren Verschiebungsbereich zusammen. Von den dd , die H3 und H12 zugeordnet wurden, ist nur noch eins zu erkennen, das andere liegt vermutlich unter den Signalen der restlichen 32 Protonen. Von den zwei Kopplungen, die das dd verursachen, bleibt eine in etwa gleich ($J = 9.3\text{ Hz}$ zu $J = 9.5\text{ Hz}$), die andere ändert sich sehr stark (von $J = 6.8\text{ Hz}$ zu $J = 1.8\text{ Hz}$). Die Tatsache, dass eine der Kopplungskonstanten identisch bleibt, unterstützt die Annahme, dass es sich hierbei um eine geminale Kopplung handelt, da der Winkel zwischen zwei Protonen am gleichen Kohlenstoff, im Vergleich zu denen an benachbarten Kohlenstoffen, fixiert ist. Der Mittelpunkt des Multipletts, das durch H2 verursacht wird, verschiebt sich von $\delta 2.52$ auf $\delta 2.67$ und das H1-Dublett von $\delta 1.93$

($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.4 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 84/87 \text{ Hz}$) auf δ 2.39 ($^1J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 64 \text{ Hz}$). Außerdem sind die Signale der reinen Substanz etwas schärfer als die des Komplexes, so kann man beispielsweise in dem Spektrum der reinen Substanz eine Kopplungskonstante zu ^{117}Sn und eine zu ^{119}Sn ablesen, während im Spektrum des Komplexes nur gemittelte Satelliten zu beobachten sind.

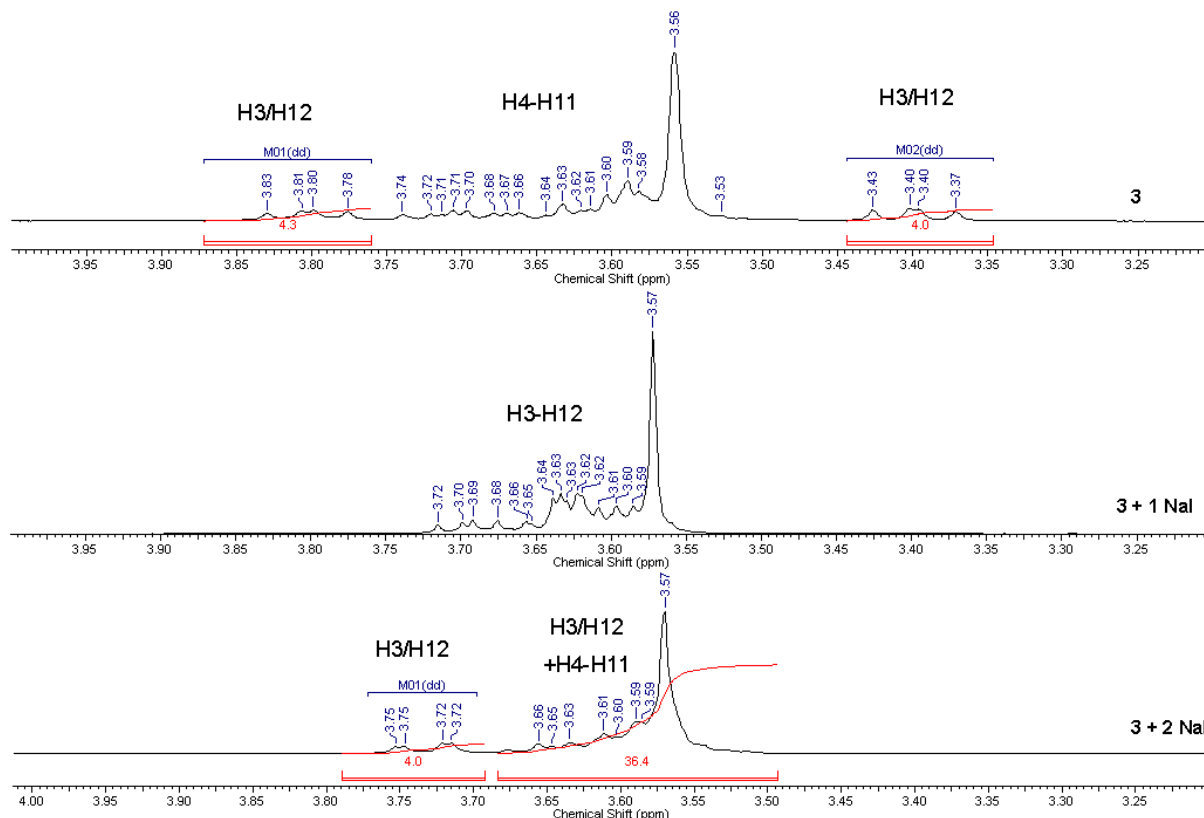


Abbildung 3.24: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren des Diorganodiiodidostannan **3** (oben), Diorganodiiodidostannan **3** mit einem Äquivalent Natriumiodid (Mitte) und Diorganodiiodidostannan **3** mit zwei Äquivalenten Natriumiodid (unten) in Acetonitril- d_3 .

Die ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **3** ohne und mit Natriumiodid sind in Abbildung 3.25 dargestellt. Die Spektren zeigen vor und nach der Zugabe von Natriumiodid fünf Signale für die Kronenetherkohlenstoffe, die nach der Zugabe über einen größeren Verschiebungsbereich verteilt sind. Das Signal für C3/C3' und C12/C12' liegt in der reinen Substanz bei δ 73.94 ($^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 102/106 \text{ Hz}$) und die anderen vier Signale zwischen δ 71.39 und δ 70.98 (C4-C11); im Natriumiodid-Komplex ist das C3/C12-Signal bei δ 77.64 ($^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 78/80 \text{ Hz}$) und die anderen vier Signale zwischen δ 71.03 und δ 69.57 (C4-C11) zu finden.

Die Verschiebung des Signals für C2/C2' ändert sich nur unwesentlich (von δ 38.42 mit $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 36 \text{ Hz}$ auf δ 39.08 mit $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 34/36 \text{ Hz}$), während sich das Signal für C1/C1' deutlich von δ 34.78 auf δ 40.58 verschiebt. Das C1/C1'-Signal ist im Spektrum der reinen Substanz wesentlich breiter als nach der Zugabe von Natriumiodid. Aus keinem der beiden Spektren ist eine 1J -Kopplungskonstante zum Zinn bestimmbar.

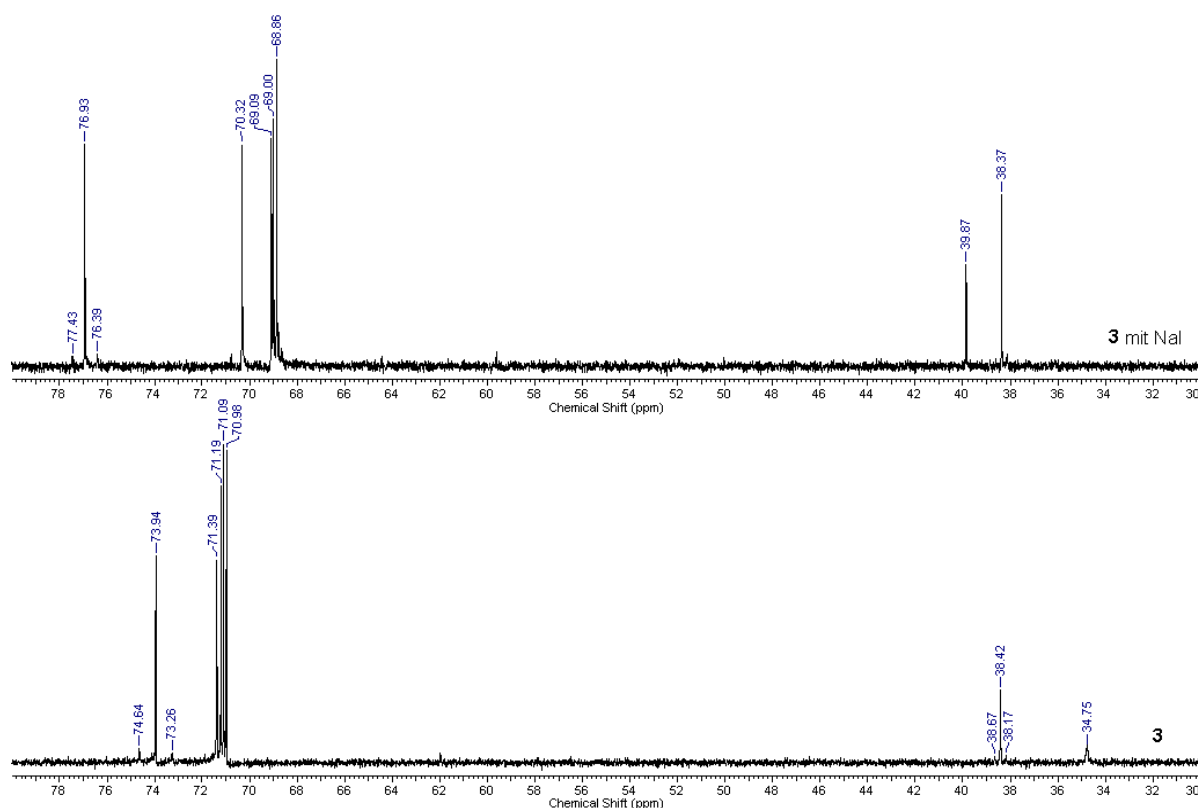


Abbildung 3.25: ^{13}C -NMR-Spektren von Diorganodiiodidostannan **3** in Acetonitril- d_3 (unten) und Diorganodiiodidostannan **3** mit zwei Äquivalenten Natriumiodid in Acetonitril- d_3 (oben).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, dass die Symmetrie innerhalb des Moleküls auch durch die Komplexbildung eines Salzes in Lösung nicht aufgehoben wird. Außerdem verschwinden die Hinweise auf eine Wechselwirkung der Kronenethersauerstoffe mit dem Zinnatom nicht vollständig (z.B. Signal für H3A/H12A bleibt ein dd , die C3/C12-Signale sind deutlich tieffeldverschoben zu anderen ^{13}C -Signalen). Daraus lässt sich schließen, dass nach der Zugabe von zwei Äquivalenten Natriumiodid zu einer Acetonitril- d_3 -Lösung von Verbindung **3** ein sehr schnelles Gleichgewicht zwischen dem Komplex mit einem und mit zwei Natriumkationen und dem freien Wirtsmolekül vorliegt. Außerdem gibt die Tieffeldverschiebung des ^{119}Sn -NMR-Signals einen Hinweis darauf, dass das Anion vermutlich nicht an das Zinn gebunden wird, sondern sich einfach nur in der Nähe des Kations aufhält, sich also nur ein homotoper Komplex ausbildet. Für ein solches Verhalten von Iodid konnten mehrere Beispiele in der Literatur gefunden werden.^[3,24]

Bei Zugabe von einem Überschuss Natriumiodid zu einer Lösung von Diiodidderivat **3** in Wasser- d_2 lässt sich ebenfalls eine deutliche Änderung der ^1H -NMR-Spektren (siehe Abbildung 3.26) beobachten. ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit der Verbindung in Wasser nicht aufgenommen.

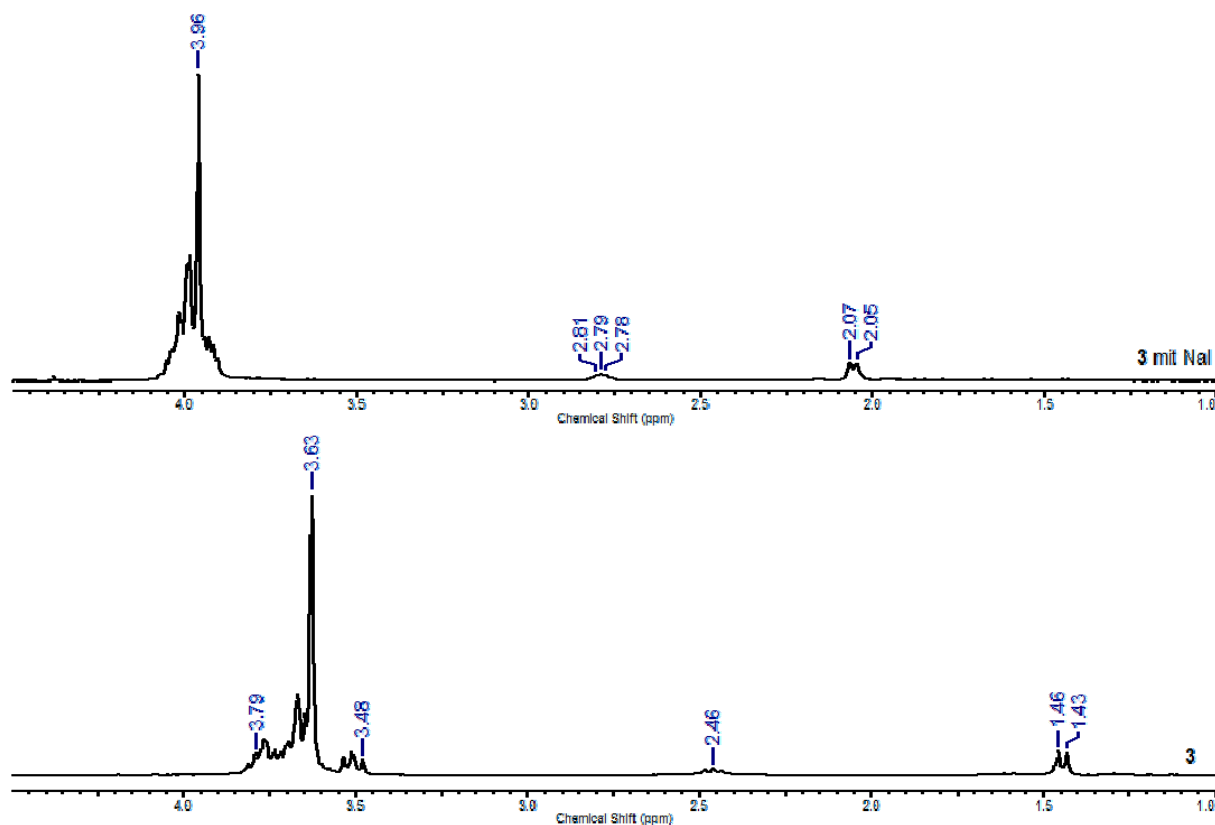


Abbildung 3.26: ^1H -NMR-Spektren von Diorganodiiodidostannan **3** (unten) und Diorganodiiodidostannan **3** mit einem Überschuss Natriumiodid (oben) in Wasser- d_2 .

Im Spektrum der reinen Substanz sind, wie in Chloroform- d und Acetonitril- d_3 auch, die Resonanzen für H3A/H12A und H3B/H12B deutlich aus dem Multipllett der anderen Kronenetherprotonen (δ 3.79 bis δ 3.56) herausgeschoben, während für H2 ein Multipllett bei δ 2.46 und für H1 ein Dublett bei δ 1.44 ($^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 94$ Hz) zu finden sind. Nach der Zugabe von Natriumiodid finden sich alle Resonanzen der Kronenetherprotonen (H3-H12) in einem komplexen Aufspaltungsmuster zwischen δ 4.07 und δ 3.90, das Multipllett für H2 liegt bei δ 2.79 und das Dublett für H1 bei δ 2.06 ($^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = \text{ca. } 80$ Hz). Es sind also sämtliche Signale im Vergleich zu dem Spektrum der reinen Substanz tieffeldverschoben. Außerdem ändern sich die Kopplungskonstanten, die in beiden Spektren ablesbar sind, und im Falle des Multiplletts für H3-H12, auch die Signalform. Das Diorganodiiodidostannan **3** scheint also Natriumiodid auch in reinem Wasser Wechselwirkungen einzugehen.

Bei der Umsetzung des Diiodidoderivats **3** mit einem Überschuss Kaliumfluorid in Chloroform wurde, im Gegensatz zu der Umsetzung von **3** mit $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, keine vollständige Umsetzung zum Difluoridderivat **6** beobachtet. Die Protonenresonanzen im ^1H -NMR-Spektrum entsprechen weder den Signalen von Verbindung **3** noch denen von Verbindung **6**. Das in allen anderen Spektren der Verbindungen **1-14** zu beobachtende Dublett der H1-Protonen ist nicht mehr vorhanden. Stattdessen sind in dem erwarteten Verschiebungsbereich mehrere sehr breite Singulettts zu finden. Für H2 ist ein Multipllett zu

finden, das tieffeldverschoben im Vergleich zu den entsprechenden Multipletts in den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **3** und **6** ist. Die Kronenetherprotonen zeigen zwei *dd*, deren Kopplungskonstanten kaum verändert zu denen in Verbindung **3** und **6** sind und deren Integration jeweils vier Protonen entspricht, und ein Multiplett, das 32 Protonen entspricht. Die Resonanzen der Kronenetherprotonen sind ebenfalls leicht tieffeldverschoben und über einen etwas kleineren Bereich verteilt, als in den reinen Substanzen. In dem zugehörigen ^{19}F -NMR-Spektrum ist bei Raumtemperatur kein Signal zu beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass Verbindung **3** in Chloroform mit Kaliumfluorid wechselwirkt, wobei die Koordination der Sauerstoffatome an das Zinnatom erhalten bleibt, also die Kronenether mit dem Kaliumkation scheinbar kaum wechselwirken. Da kein ^{19}F -Signal zu beobachten ist, kann man davon ausgehen, dass sich keine inerte Zinn-Fluor-Bindung ausbildet. Vermutlich tauschen Fluorid- und Iodidanionen schnell aus. Da sich Alkalimetall-Iodide aufgrund ihrer höheren Lipophilie besser in Chloroform lösen als Alkalimetall-Fluoride, blieben die dabei gebildeten kleinen Mengen an Kaliumiodid als Ionen in Lösung. So kann wieder ein Iodid mit einem an das Zinn gebundenen Fluorid austauschen, wobei wieder Kaliumfluorid gebildet wird, welches dann ausfällt, da sich in der Zwischenzeit „neues“ Kaliumfluorid in Lösung befindet und somit dessen Löslichkeitsprodukt überschritten wird.

3.3.2 *Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-dibromidostannan (4)*

Verhalten gegenüber Anionen

Bei Zugabe von sowohl einem als auch zwei Äquivalenten Tetraphenylphosphoniumbromid (Ph_4PBr) zu einer Lösung von Verbindung **4** in Chloroform-*d* lassen sich keine signifikanten Änderungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beobachten.

Daraus lässt sich schließen, dass Bromidionen allein die Koordinationssphäre des Zinns nicht verändern können, weil die intramolekulare Koordination der Kronenethersauerstoffe an das Zinnatom durch den Chelateffekt zu stark ist.

Verhalten gegenüber Kationen

Bei der schrittweisen Zugabe von Natriumperchlorat zu einer Lösung aus 87 mg (113 μmol) **4** in 500 μl Chloroform, zeigt sich, dass sich bis zu zwei Äquivalente (27.6 mg, 225 μmol) des Salzes lösen lassen. Bei der Zugabe von bis zu zwei Äquivalenten Natriumperchlorat reichen wenige Sekunden Rühren aus, um das Salz zu lösen, nach der Zugabe des dritten Äquivalents kann auch nach mehreren Tagen Rühren bei Raumtemperatur kein vollständiges Lösen beobachtet werden. Das zeigt, dass beide Kronenetherringe des

Moleküls dazu in der Lage sind jeweils ein Natriumkation zu komplexieren. Diese Wechselwirkung scheint jedoch nicht inert zu sein, wie man anhand der Signaltbreite in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sehen kann.

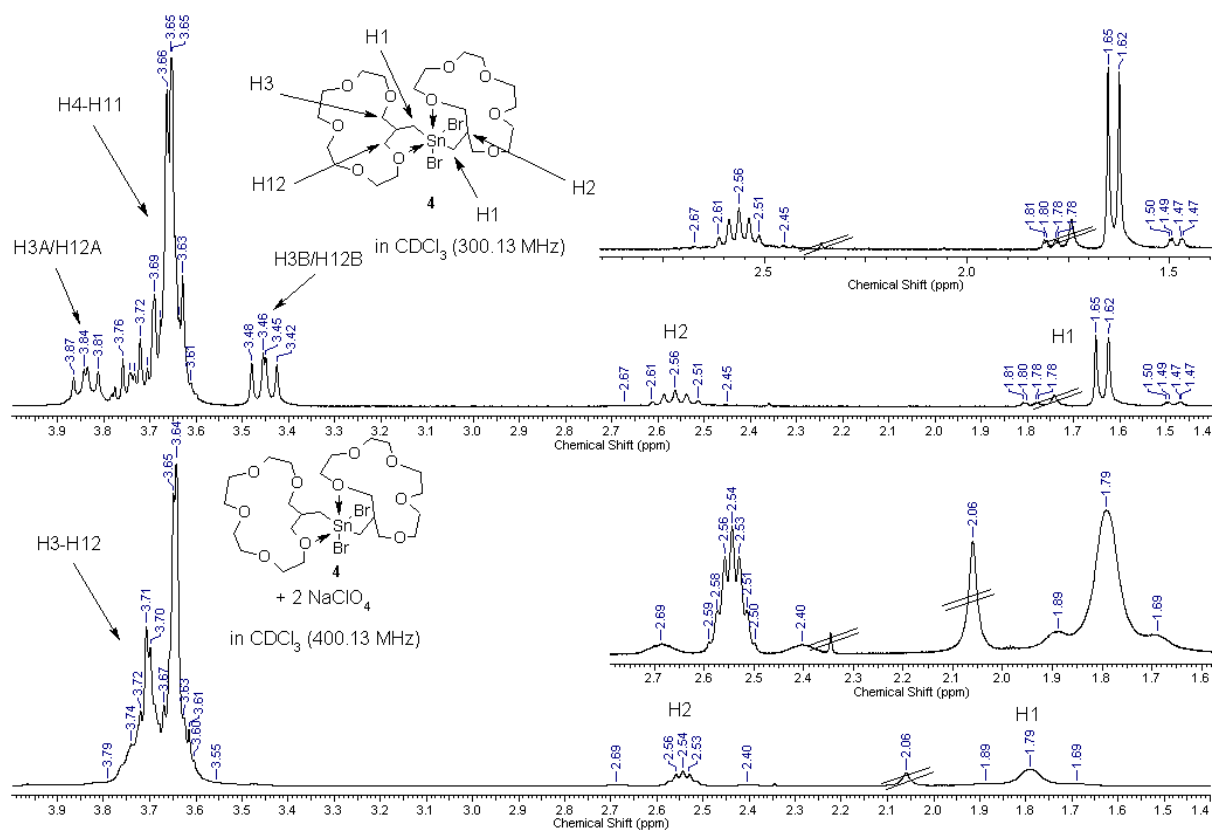


Abbildung 3.27: ^1H -NMR-Spektren von Diorganozinn dibromid **4** (oben) und **4** mit zwei Äquivalenten Natriumperchlorat (unten) in Chloroform-*d*.

Die ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **4** mit und ohne Natriumperchlorat sind in Abbildung 3.27 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass alle 40 Kronenetherprotonen auf einen im Vergleich zu dem Spektrum der reinen Substanz kleinen Bereich zusammenrücken. Es sind keine einzelnen Multipletts für H3/H12 mehr zu identifizieren, die sich aus dem komplexen Muster der Kronenetherprotonen herauschieben. Für H2 ist ein Multiplett vorhanden, dessen Signalförmigkeit sich etwas von der der reinen Substanz unterscheidet und die Zinn-Kopplungen sind deutlich größer (von $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 75 \text{ Hz}$ zu $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 116 \text{ Hz}$). Der größte Unterschied macht sich bei dem Signal von H1 bemerkbar. Statt eines Dubletts ist nach der Natriumperchlorat-Zugabe ein breites Singulett zu sehen. Die $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante verkleinert sich von 93 Hz auf 80 Hz.

In den ^{13}C -NMR-Spektren sind die Unterschiede ebenfalls deutlich zu erkennen. Ausschnitte aus den Spektren sind in Abbildung 3.28 abgebildet. Das C3/C12-Signal verschiebt sich zum tiefen Feld und wird deutlich breiter. Von den im Spektrum der reinen Substanz vier in etwa gleich großen Signalen (die C4-C11 zugeordnet wurden) schieben sich drei näher

zusammen und die Linienbreite der Signale nimmt deutlich zu. Das Signal für C2 (im nicht abgebildeten Teil des Spektrums) verändert sich unerwarteterweise kaum (Tiefeldverschiebung um 0.3 ppm, keine Signalverbreiterung), während das Signal für C1 komplett verschwindet.

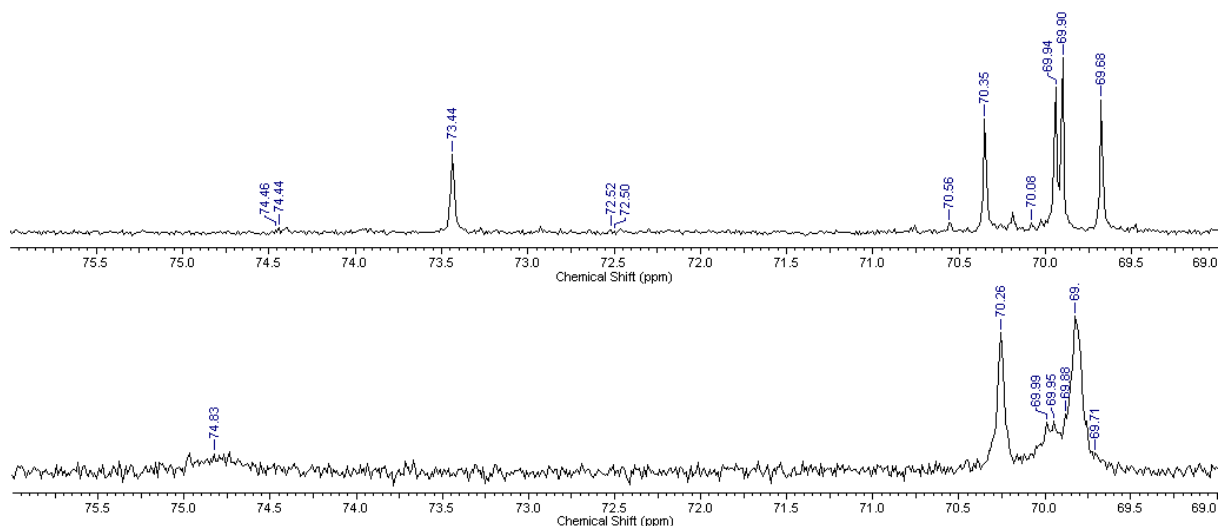


Abbildung 3.28: Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren von Diorganozinndibromid **4** (oben) und **4** mit zwei Äquivalenten Natriumperchlorat (unten) in Chloroform-*d*.

Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass die Kronenether mit den Natriumkationen Wechselwirkungen eingehen. Ein Hinweis darauf, dass die Natriumkationen wirklich in den Kronenether gehen und damit alle fünf Sauerstoffe an der Koordination beteiligt sind, gibt die leichte Tiefeldverschiebung der Signale.^[3.20] Die Signalverbreiterungen und das Verschwinden des C1-Signals lassen darauf schließen, dass sich kein inerter Komplex ausbildet, sondern ein Gleichgewicht zwischen $\mathbf{4}\cdot\text{Na}^+$ und $\mathbf{4} + \text{Na}^+$ vorliegt, dessen Geschwindigkeit in etwa in der Größenordnung der NMR-Zeitskala liegt. Der Grund dafür ist vermutlich die Konkurrenz zwischen der intramolekularen Koordination der Ethersauerstoffatome an das Zinnatom und den Wechselwirkungen der Sauerstoffatome mit den Natriumkationen.

Bei der Zugabe von einem und zwei Äquivalenten Zinktriflat zu einer Lösung von **4** in Chloroform-*d* (mit ca. 50 μl Acetonitril- d_3 , zur besseren Löslichkeit des Salzes) lassen sich deutliche Änderungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beobachten. Außerdem lösen sich durch die Anwesenheit von **4** nach kurzem Erwärmen der Probe sowohl ein als auch zwei Äquivalente Zinktriflat in Chloroform-*d*, die auch nach dem Abkühlen der Probe nicht wieder ausfallen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **4** mit und ohne Zinktriflat sind in Abbildung 3.29 und 3.30 dargestellt. Es ist in allen vier Spektren nach der Zugabe des Salzes eine deutliche Signalverbreiterung zu beobachten. Diese lässt keine Aussagen über die Multiplizität der Protonensignale und deren Kopplungskonstanten zum Zinn zu.

Diese Beobachtungen zeigen, dass **4** mit Zinkkationen wechselwirken kann. Die Veränderungen der Signale sind stärker als bei der Zugabe von Natriumperchlorat zu einer Lösung von **4**.

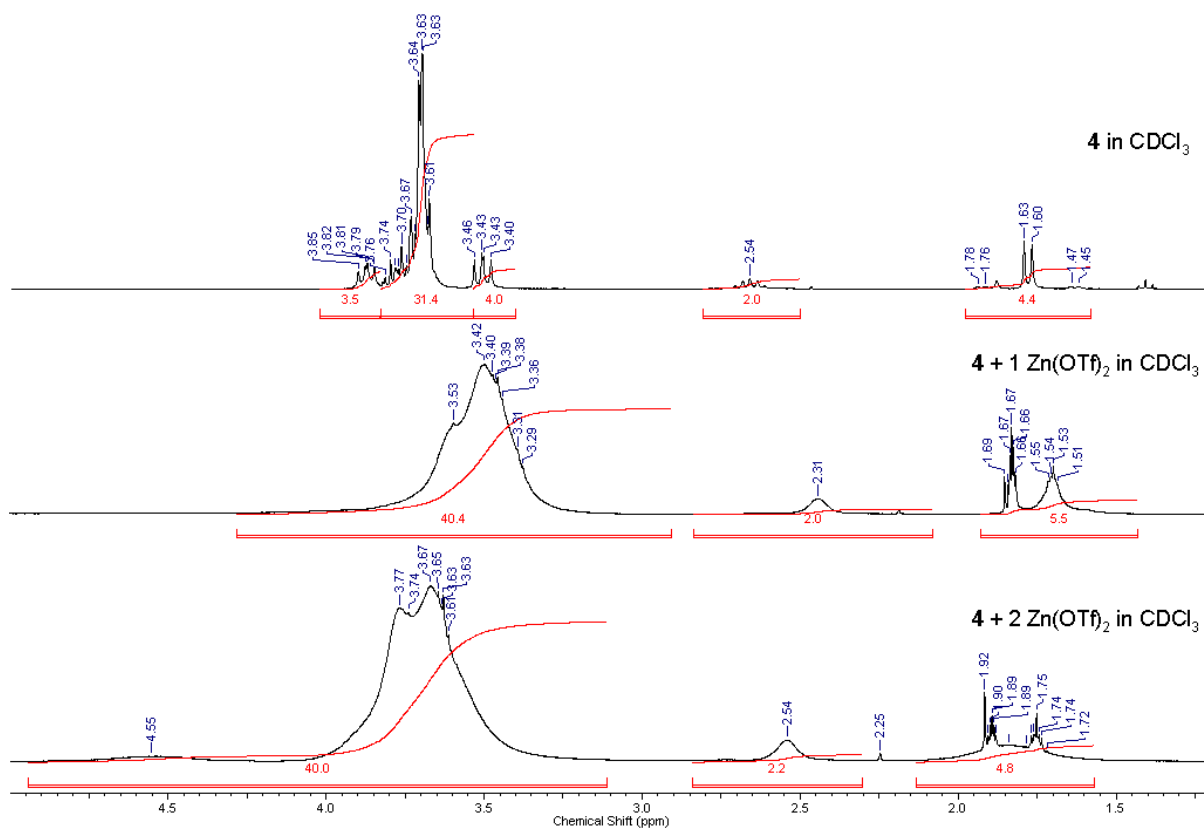


Abbildung 3.29: ¹H-NMR-Spektren von Diorganozinndibromid **4** in Chloroform-*d* (oben), **4** mit einem Äquivalent Zinktriflat in Chloroform-*d*/Acetonitril-*d*₃ 10/1 (Mitte) und **4** mit zwei Äquivalenten Zinktriflat in Chloroform-*d*/Acetonitril-*d*₃ 10/1 (unten).

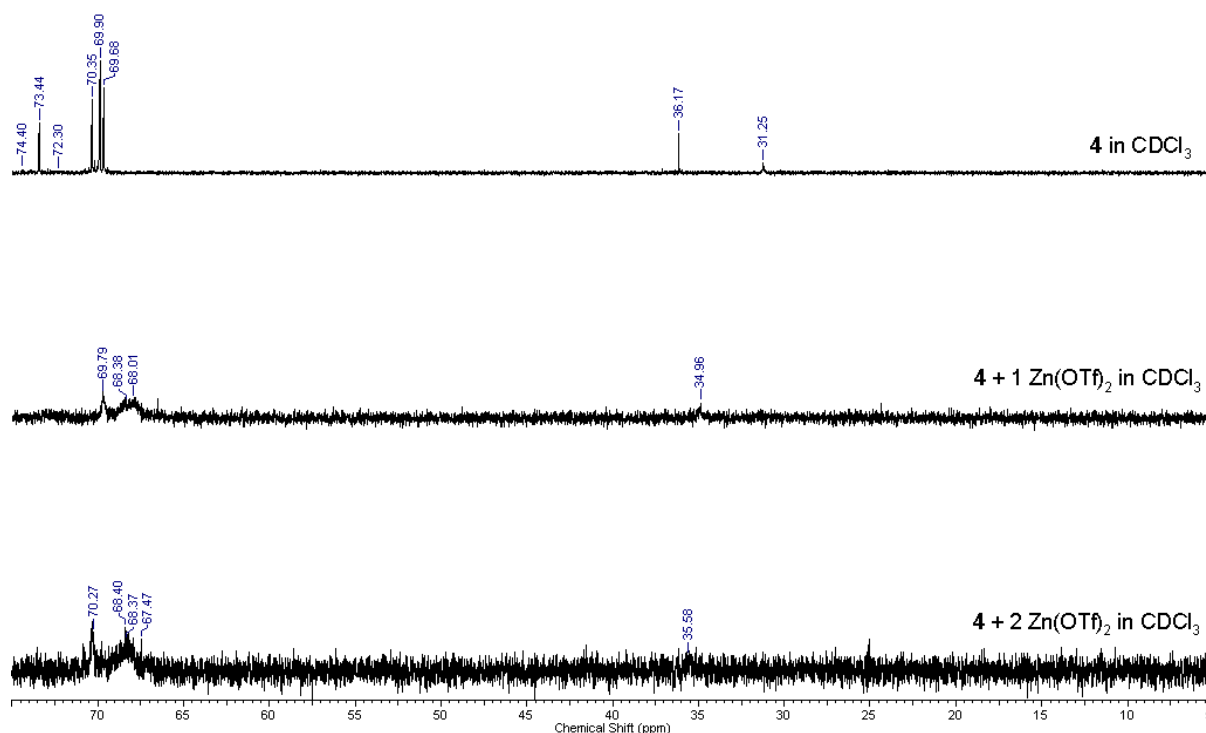


Abbildung 3.30: ^{13}C -NMR-Spektren von Diorganozinndibromid **4** in Chloroform- d (oben), **4** mit einem Äquivalent Zinktriflat in Chloroform- d /Acetonitril- d_3 10/1 (Mitte) und **4** mit zwei Äquivalenten Zinktriflat in Chloroform- d /Acetonitril- d_3 10/1 (unten). Alle drei Spektren wurden mit 320 Scans bei Raumtemperatur aufgenommen.

Verhalten gegenüber Salzen

Die Zugabe von Natriumbromid zu einer Chloroform- d -Lösung von Verbindung **4** führt zu keiner Veränderung der NMR-Signale. Um auszuschließen, dass es sich um einen kinetischen Effekt handelt, und die Komplexbildung einfach nur sehr langsam ist, wurde eine Lösung von Verbindung **4** in Chloroform- d vier Tage zusammen mit einem Äquivalent Natriumbromid gerührt, aber auch nach dieser Zeit ließ sich weder das Lösen des Salzes in der Chloroform-Lösung noch eine Veränderung der NMR-Signale beobachten.

Bei Zugabe von Natriumbromid zu einer Lösung von **4** in Acetonitril- d_3 ist eine deutliche Verschiebung der ^1H - und ^{119}Sn -Signale zu beobachten. Auffällig ist auch, dass sich eine Mischung aus **4** und einem Äquivalent Natriumbromid wesentlich besser in Acetonitril löst, als das Salz^[3.21] oder das Wirtsmolekül allein. Das ^{119}Sn -Signal verschiebt sich bei Zugabe von einem Äquivalent Natriumbromid von $\delta -142$ auf $\delta -178$, wobei das Signal der reinen Verbindung deutlich schärfer ist als das von **4** mit Natriumbromid (obwohl sich die reine Verbindung schlecht löst und das NMR-Röhrchen bei der Messung einen Bodensatz enthielt).

In den ^1H -NMR-Spektren lassen sich die Wechselwirkungen an mehreren Signalen belegen. Die Ringprotonen schieben sich alle auf einen relativ kleinen Bereich zusammen (zwischen δ 3.55 und δ 3.69), während sie bei dem reinen Wirtmolekül zwischen δ 3.36 und δ 3.95 verteilt sind. Außerdem sind keine Dubletts vom Dublett, die durch die Koordination von einem Sauerstoff an das Zinn erzeugt werden, mehr zu erkennen. Der Schwerpunkt des Multipletts für die H2-Protonen wandert von δ 2.47 zu δ 2.72 und das Dublett für die H1-Protonen von δ 1.61 zu δ 1.86. Die $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante zum Zinn ändert sich allerdings nicht stark (von 91/95 Hz zu 89/92 Hz). Auffällig ist, dass trotz der Zugabe von nur einem Äquivalent Salz keine Inäquivalenz der Kronenetherprotonen in den Spektren zu beobachten ist. Es gibt weiterhin nur jeweils eine Resonanz für die H1- und die H2-Protonen. Diese Beobachtungen zeigen, dass es Wechselwirkungen von **4** mit Natriumbromid in Acetonitril gibt. Da das ^{119}Sn -Signal nach der Zugabe von Natriumbromid deutlich breiter wird und die Zugabe von einem Äquivalent Natriumbromid nicht zur Inäquivalenz der Kronenetherringe führt, kann man davon ausgehen, dass entweder ein schnelles Gleichgewicht zwischen dem Komplex und dem freien Wirtmolekül vorliegt, wodurch beide Ringe im Mittel zu gleichen Teilen an der Komplexierung beteiligt sind, oder dass die beiden Kronenetherringe mit einem Natriumkation in Form eines sandwichartigen Komplexes gleichzeitig wechselwirken.

Ein Gemisch aus in etwa der gleichen Menge **5** mit zwei Äquivalenten Natriumbromid löst sich nicht vollständig in 600 μl Acetonitril, weswegen in diesem Fall auf die Aufnahme von NMR-Spektren verzichtet wurde. Die Tatsache, dass sich das zweite Äquivalent Salz nicht löst ist ein Hinweis darauf, dass **4** nur dazu in der Lage ist, *ein* Natriumbromid aufzunehmen und das möglicherweise beide Kronenether an der Koordination des Kations beteiligt sind.

Ähnliche Beobachtungen wie für die Spektren in Acetonitril können bei der Zugabe von Natriumbromid zu einer Lösung von **4** in Methanol gemacht werden. Das Diorganozinndibromid **4** löst sich durch die Zugabe von Natriumbromid wesentlich besser in Methanol als ohne. Das ^{119}Sn -Signal von **4**·NaBr ist bei δ -114 zu finden, während in dem Spektrum der reinen Verbindung aufgrund der schlechten Löslichkeit kein Signal beobachtet wird. Die Veränderungen der ^1H -NMR-Spektren mit und ohne Natriumbromid sind mit denen in Acetonitril- d_3 vergleichbar.

In der Hoffnung, dass es möglich ist die zueinander gerichtete Anordnung der beiden Kronenetherringe auszunutzen, wurde **4** auch mit LaBr_3 und MgBr_2 umgesetzt. Die ^1H - ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren zeigen nach der Zugabe von etwa zwei Äquivalenten $\text{LaBr}_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$

bzw. einem Äquivalent MgBr_2 jedoch keine signifikanten Änderungen. In beiden Fällen lösen sich die eingewogenen Substanzen nicht vollständig.

3.3.3 Bis(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-difluoridostannan (**6**)

Verhalten gegenüber Anionen

Im Gegensatz zum Diiodidderivat **3** (siehe Kapitel 3.3.1) und Dibromidderivat **4** (siehe Kapitel 3.3.2) lässt sich in den NMR-Spektren der Difluoridospezies **6** eine Veränderung durch die Zugabe einer entsprechenden Anionenquelle beobachten. So verschiebt sich in Acetonitril- d_3 das H1-Dublett von δ 1.05 bei der Zugabe von einem Äquivalent $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf δ 0.84 und bei der Zugabe eines zweiten Äquivalents auf δ 0.79. Dabei wird die $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante etwas größer (von ca. 101 Hz zu 107 bzw. 108 Hz) und die $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante zu H2 etwas kleiner (von 8 Hz zu 7 Hz). Die H2-Multipletts und die Dubletts vom Dublett für H3B/H12B verschieben sich ebenfalls etwas zum hohen Feld. Die restlichen Kronenethersignale rücken etwas näher zusammen. In den ^{19}F -NMR-Spektren ist das Signal der reinen Substanz nach der Zugabe von $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nicht mehr vorhanden. Stattdessen sind mehrere neue Signale zu finden, von denen nach der Zugabe von einem Äquivalent, bis auf ein sehr breites Singulett (δ -132, $\nu_{1/2} = 570$ Hz) und zwei breiten Singuletts (δ -129, $\nu_{1/2} = 55$ Hz, δ -136, $\nu_{1/2} = 50$ Hz), alle identisch mit den Signalen eines ^{19}F -NMR-Spektrums des verwendeten Et_4NF s sind. Durch Zugabe des zweiten Äquivalents verschiebt sich das sehr breite Singulett etwas (δ -129, $\nu_{1/2} = 500$ Hz) und aus den breiten Singuletts werden ein Dublett (δ -129, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 2599/2720$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 16$ Hz) und ein Quintett (δ -136, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 1170$ Hz, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 16$ Hz), die eine Kopplung zum Zinn aufweisen. Eine Integration der Signale zueinander ist kaum möglich, da das Dublett in dem breiten Singulett liegt. Im ^{119}Sn -NMR Spektrum ist nach Zugabe eines Äquivalents $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kein Signal mehr eindeutig zu erkennen (möglicherweise sehr breites Signale ca. δ -340), während nach der Zugabe eines zweiten Äquivalents ein breites Singulett bei δ -330 ($\nu_{1/2} = 700$ Hz) zu finden ist.

Die Veränderungen der NMR-Signale weisen darauf hin, dass **6** mit zusätzlichem Fluorid über das Zinnatom wechselwirkt. Die Tatsache, dass für H3B/H12B auch nach der Zugabe einer gut löslichen Fluoridquelle ein Dublett von Dubletts im ^1H -NMR zu finden ist, zeigt jedoch dass die Koordination der Kronenethersauerstoffatome an das Zinnatom erhalten bleibt. Auch das Verbreitern bzw. fluoridionenkonzentrationsabhängige Verschwinden der Heterokernsignale weist darauf hin, dass ein bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala schnelles Gleichgewicht zwischen mehreren Spezies in Lösung vorliegt, dessen Lage durch die Fluoridionenkonzentration verschoben wird. Es kann mit diesen Daten keine sichere Aussage darüber gemacht werden, ob ein oder zwei zusätzliche Fluoridanionen

zwischenzeitlich an das Zinnatom binden. Nur das Dublett und das Quintett mit Zinn-Satelliten im ^{19}F -NMR-Spektrum nach der Zugabe von zwei Äquivalenten Fluorid passt nicht in diese Interpretation.

Um weitere Aussagen über das Verhalten von **6** gegenüber Fluorid machen zu können, wurden NMR-Spektren in Dichlormethan- d_2 bei tieferen Temperaturen (-50°C bis -60°C) aufgenommen. Die entsprechenden ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-Spektren sind in Abbildung 3.31 und 3.32 dargestellt.

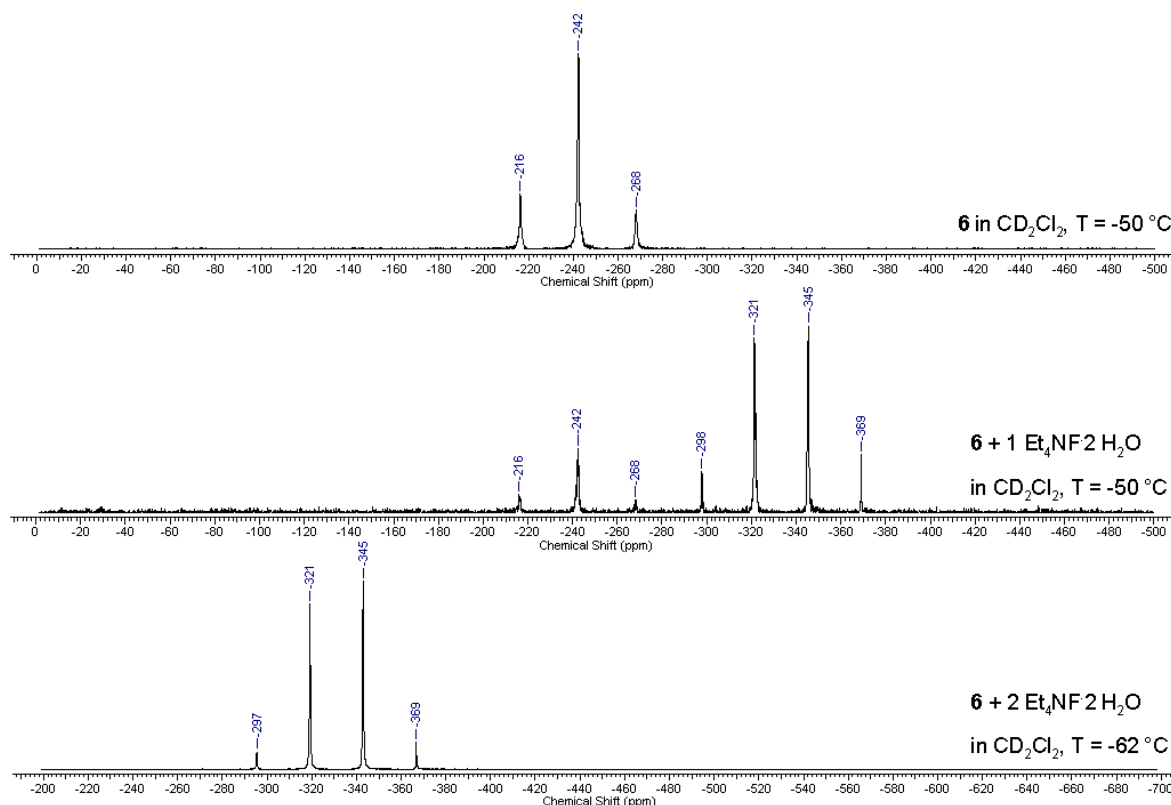


Abbildung 3.31: ^{119}Sn -NMR-Spektren von Difluoridderivat **6** bei -50°C (oben), **6** mit einem Äquivalent $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei -50°C (Mitte) und **6** mit zwei Äquivalenten $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei -62°C (unten).

Nach der Zugabe von einem Äquivalent $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu einer Lösung von **6** in Dichlormethan- d_2 werden bei -50°C im ^{19}F -NMR-Spektrum drei Signale mit Zinn-Satelliten beobachtet. Die restlichen Signale sind auf Verunreinigungen in dem verwendeten $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bzw. „freies“ Fluorid zurückzuführen. Das Signal bei $\delta -164$ ($^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 2840 \text{ Hz}$) kann **6** zugeordnet werden. Es ist verbreitert ($\nu_{1/2} = 155 \text{ Hz}$) im Vergleich zu dem Signal der reinen Verbindung **6** in Dichlormethan- d_2 bei -50°C ($\nu_{1/2} = 34 \text{ Hz}$). Bei den Signalen bei $\delta -160$ ($^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 2593/2689 \text{ Hz}$) und $\delta -118$ ($^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 2522/2645 \text{ Hz}$) handelt es sich um ein Triplett bzw. ein Dublett. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum können ein Triplett bei $\delta -242$ ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2890 \text{ Hz}$) (kann **6** zugeordnet werden) und ein Quartett bei $\delta -334$ ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2660 \text{ Hz}$) gefunden werden. Nach Zugabe eines zweiten Äquivalents $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sind sowohl im ^{19}F -NMR- als auch im ^{119}Sn -NMR-Spektrum die Signale der

reinen Verbindung nicht mehr vorhanden. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist ein Triplett bei $\delta -160$ ($^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = \text{ca. } 20 \text{ Hz}$) und ein Dublett bei $\delta -118$ ($^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = \text{ca. } 20 \text{ Hz}$) zu sehen. Die Kopplungskonstanten zum Zinn bleiben nahezu unverändert. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ist nur noch ein Quartett bei $\delta -333$ ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2660 \text{ Hz}$) zu finden, dessen Linien im Vergleich zu denen des Spektrums von **6** mit einem Äquivalent Fluorid wesentlich schärfer sind.

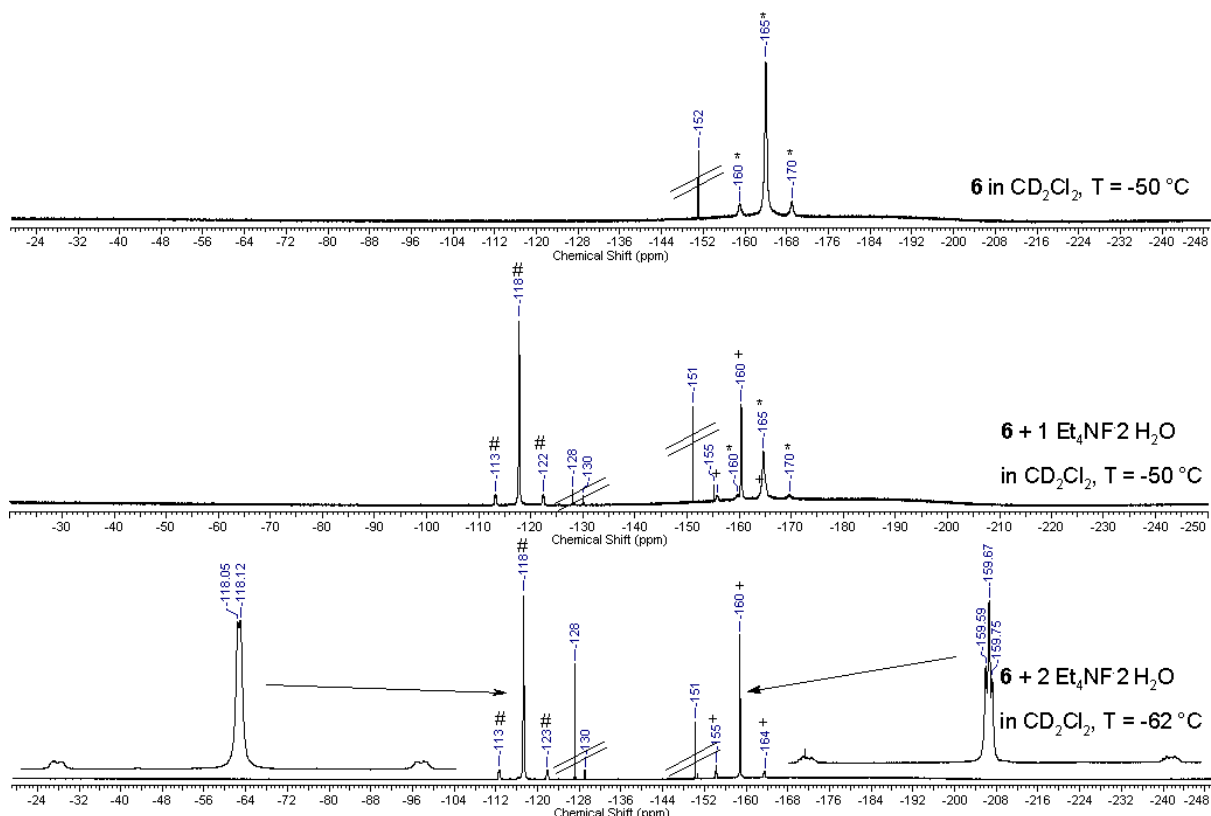


Abbildung 3.32: ^{19}F -NMR-Spektren von Difluoridderivat **6** bei -50°C (oben), **6** mit einem Äquivalent $\text{Et}_4\text{NF}\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei -50°C (Mitte) und **6** mit zwei Äquivalenten $\text{Et}_4\text{NF}\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei -62°C (unten).

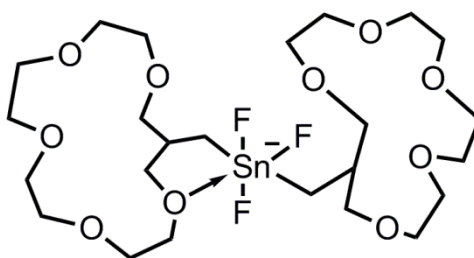


Abbildung 3.32a: Strukturvorschlag des Stannatkomplexes, der sich bei Zugabe von Fluoridanionen zu Verbindung **6** ausbildet.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass Verbindung **6** nur ein Fluorid anion aufnehmen kann und sich ein Komplex entsprechend Abbildung 3.32a ausbildet. Von den drei Fluoriden am Zinn sind zwei chemisch und magnetisch äquivalent (Signal bei $\delta -118$, Dublett durch Kopplung mit einem anderen Fluor) und eines unterscheidet sich von diesen (Signal bei $\delta -160$, Triplett durch Kopplung mit den beiden identischen Fluoriden). Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum

müsste ein Dublett von Triplets zu finden sein, dass in diesem Fall wie ein Quartett aussieht, da die Kopplungskonstanten beider „Fluoridsorten“ zum Zinn nahezu identisch sind. Außerdem scheint die Affinität von **6** zu Fluorid nicht groß genug zu sein, um alles vorhandene Fluorid an sich zu binden, so ist nach der Zugabe von einem Äquivalent Fluorid immer noch freies **6** vorhanden. Erst durch die Zugabe des zweiten Äquivalents Fluorid kann das Gleichgewicht nahezu vollständig auf die Seite des Stannatkomplexes getrieben werden. Die Lage des Gleichgewichtes ist temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur liegen auch nach Zugabe von zwei Äquivalenten Fluorid beide Verbindungen (im schnellen Wechsel) nebeneinander vor. Dies kann anhand der bei Raumtemperatur gemessenen Protonen- und Kohlenstoff-NMR-Spektren der gleichen Proben gezeigt werden, da keine Inäquivalenz der beiden Kronenether zueinander beobachtet wird. In Abbildung 3.33 sind beispielhaft die ^{13}C -NMR-Spektren der Difluoridospezies **6** mit einem und mit zwei Äquivalenten $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Dichlormethan- d_2 bei Raumtemperatur abgebildet.

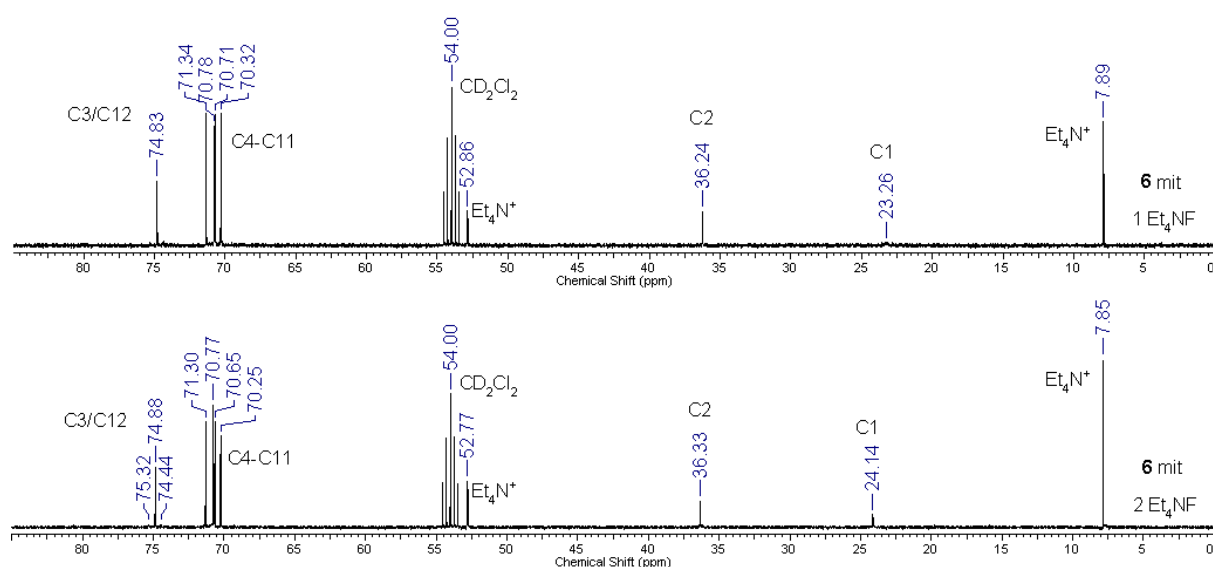


Abbildung 3.33: ^{13}C -NMR-Spektren des Diorganodifluoridostannan **6** mit einem (oben) und zwei (unten) Äquivalenten $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Dichlormethan- d_2 bei 298 K.

Verhalten gegenüber Salzen

Das Verhalten von Verbindung **6** gegenüber Lithiumfluorid, Natriumfluorid, Cäsiumfluorid und Silberfluorid wurde in verschiedenen Lösungsmitteln getestet.

Keine signifikante Änderung der NMR-Spektren wurde nach Zugabe von einem Überschuss Lithiumfluorid zu einer Lösung von **6** in Chloroform- d und nach der Zugabe von einem und zwei Äquivalenten Natriumfluorid zu einer Lösung von **6** in Acetonitril- d_3 beobachtet.

Die Zugabe von einem Äquivalent Cäsiumfluorid zu einer Lösung von **6** in Acetonitril-*d*3 führt zu kleinen Änderungen im ^1H -NMR-Spektrum. So ist das H2-Signal um etwa 0.1 ppm zu hohem Feld verschoben und die Signalform des komplexen Aufspaltungsmuster der Kronenetherprotonen ist etwas verändert. Die Dubletts von Dubletts, die durch H3/H12 verursacht werden, bleiben jedoch erhalten. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist das Signal der Substanz nicht mehr zu beobachten, stattdessen gibt es eine Resonanz bei $\delta -151$, die freiem Fluorid zugeordnet wurde. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ist kein Signal mehr zu finden. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Kronenether zwar mit dem Cäsiumkation wechselwirken, die Zinn-Sauerstoff-Koordination aber dadurch scheinbar nicht gebrochen wird. Die sehr großen Kationen befinden sich möglicherweise zwischen den beiden Kronenethern, wobei nur mit vier der fünf Sauerstoffatome eines Kronenethers mit dem Kation wechselwirken. Die dadurch in Lösung gebrachten Fluoridanionen könnten dann sehr schnell mit den am Zinnatom gebundenen Fluoridanionen austauschen, wodurch bei Raumtemperatur weder ein ^{119}Sn - noch ein ^{19}F -Signal in den Spektren zu beobachten ist.

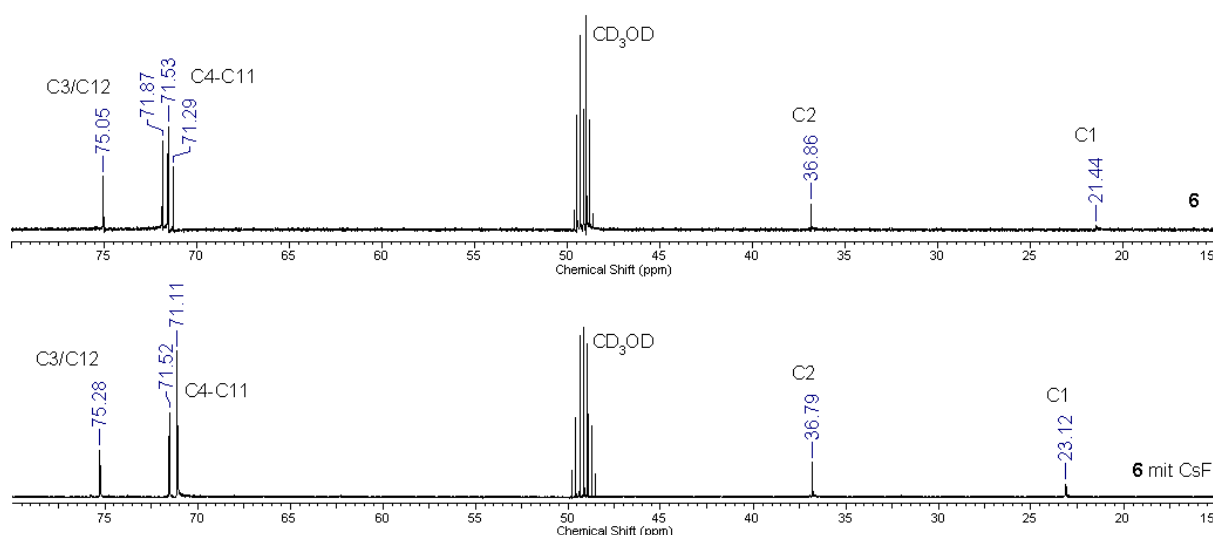


Abbildung 3.34: ^{13}C -NMR-Spektren des Difluoridderivats **6** (oben) und des Difluoridderivats **6** mit Cäsiumfluorid (unten) in Dichlormethan-*d*2 bei 298 K.

Da Tieftemperatur-NMR-Messungen in Acetonitril aufgrund dessen Schmelzpunktes nicht sinnvoll sind, wurde dieses Experiment in Methanol-*d*4 wiederholt. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **6** mit einem Äquivalent Cäsiumfluorid in Methanol-*d*4 bei $-61\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt mehrere Signale, von denen keins mehr dem von reinem **6** entspricht. Zwei der Signale weisen möglicherweise Zinn-Satelliten auf (Kopplungskonstanten ca. 2500 Hz und 2720 Hz), die Qualität des Spektrums ist allerdings so schlecht, dass sich keine definitiven Aussagen machen lassen. Das ^{119}Sn -NMR zeigt unter den gleichen Bedingungen ein Triplett bei $\delta -255$ ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2920\text{ Hz}$) und eine Resonanz, bei der es sich um ein Quartett handeln könnte, bei $\delta -337$ ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2680\text{ Hz}$). Diese Beobachtungen zeigen, dass ein

Abkühlen auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht ausreicht, um das Gleichgewicht, das zwischen **6** und **6**·CsF besteht, genügend zu verlangsamen, um sowohl Verbindung **6** als auch den Komplex nebeneinander beobachten zu können. Allerdings zeigen diese Spektren (in Kombination mit den entsprechenden bei Raumtemperatur aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, siehe Abbildung 3.34), dass eine Wechselwirkung zwischen **6** und Cäsiumfluorid eingegangen wird und dass die Veränderung der Spektren nicht allein auf der Koordination der Kronenethersauerstoffe an das Cäsiumkation beruht, sondern auch eine Koordination von zusätzlichem Fluorid an das Zinn vorhanden ist.

Nach der Zugabe von Silberfluorid zu einer Lösung von **6** in Acetonitril- d_3 kann ebenfalls eine Veränderung der NMR-Spektren beobachtet werden. In dem ^1H -NMR-Spektrum von **6** mit Silberfluorid sind die Resonanzen der Kronenetherprotonen auf einen kleineren Bereich zusammengeschoben. Das zum hohen Feld aus dem komplexen Aufspaltungsmuster der Kronenetherprotonen verschobene Dublett von Dubletts ist noch deutlich zu erkennen, während das zum tiefen Feld verschobene Dublett von Dubletts nicht mehr zu erkennen ist, sondern sich vermutlich unter den restlichen Resonanzen befindet. Die Verschiebung des Multipletts für H2 verändert sich kaum, das H1-Dublett ist um ca. 0.07 ppm zum hohen Feld verschoben.

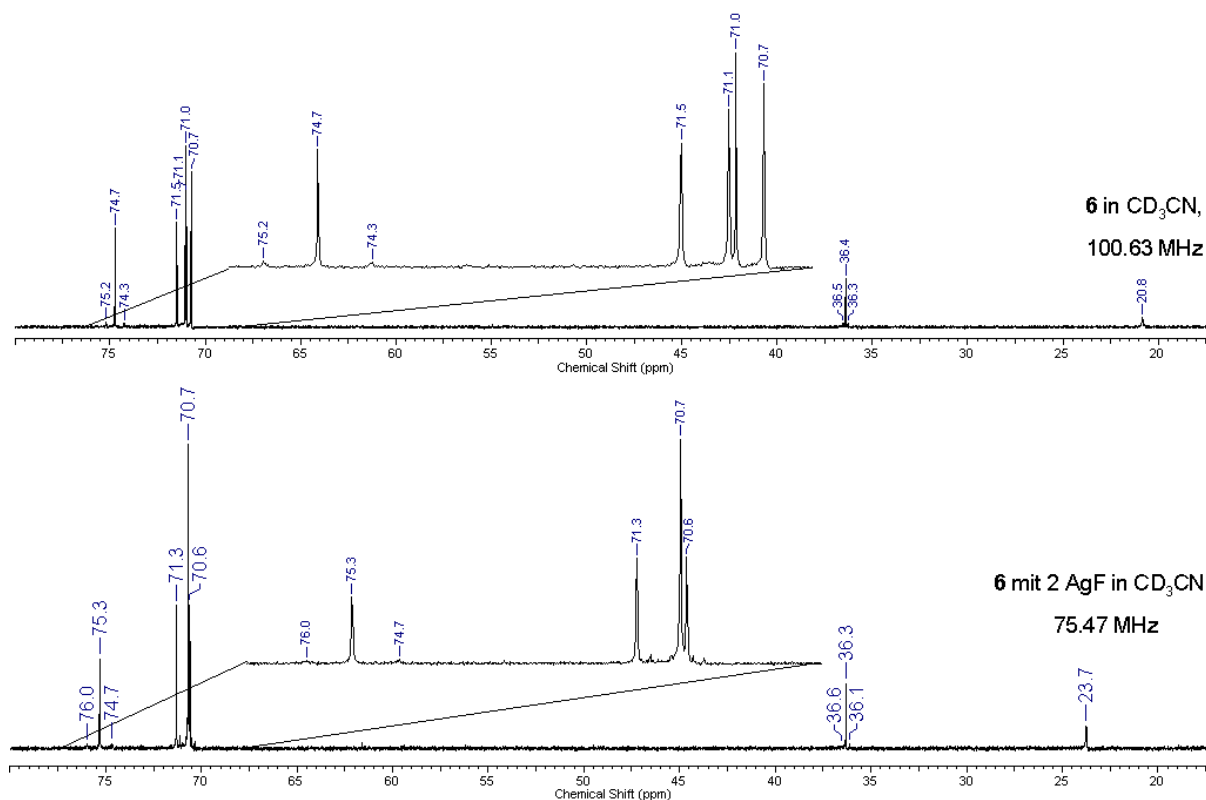


Abbildung 3.35: ^{13}C -NMR-Spektren des Difluoridderivats **6** (oben) und **6** mit zwei Äquivalenten Silberfluorid (unten) in Acetonitril- d_3 bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In Abbildung 3.35 sind exemplarisch die ^{13}C -NMR-Spektren von **6** und von **6** mit zwei Äquivalenten Silberfluorid in Acetonitril- d_3 abgebildet. Drei der fünf Kronenethersignale schieben sich deutlich näher zusammen, während das C3/C12-Signal etwas zum tiefen Feld verschoben ist. Das C1-Signal ist um fast 3 ppm zum tiefen Feld verschoben und deutlich schärfer als in dem Spektrum von reinem **6**. Kaum eine Veränderung ist auch hier bei dem Signal für C2 festzustellen. Die Kopplungskonstanten zum Zinn ändern sich ebenfalls nicht signifikant.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum einer Lösung von **6** zu der zwei Äquivalente Silberfluorid zugegeben wurden zeigt eine breite Resonanz bei $\delta -138$ ($\nu_{1/2} = 1200$ Hz) und eine scharfe Resonanz bei $\delta -130$. Die scharfe Resonanz wurde „freiem“ Fluorid aus dem Silberfluorid zugeordnet, das breite Signal kann unter Vorbehalt einem Komplex von **6** mit Silberfluorid zugeordnet werden. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum der gleichen Probe zeigt kein Signal, allerdings wurde auch nur ein begrenzter Verschiebungsbereich vermessen.

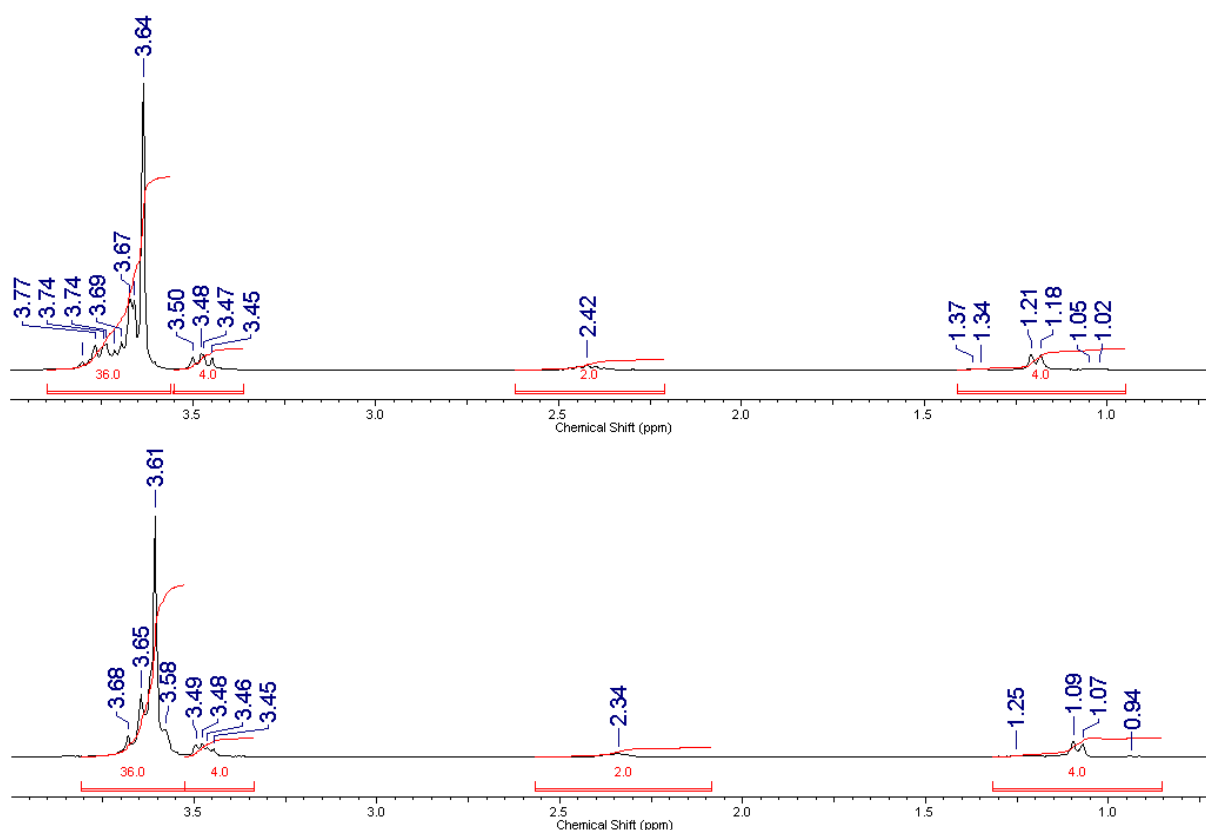


Abbildung 3.36: ^1H -NMR-Spektren der Difluoridospezies **6** in D_2O (oben) und **6** mit Natriumfluorid in D_2O (unten) bei 23°C .

Die Verbreiterung des ^{19}F -NMR-Signals und das Verschwinden des ^{119}Sn -NMR-Signals zeigen, dass das Difluorid **6** mit Silberfluorid durch die Koordination weiterer Fluoridanionen an das Zinn wechselwirkt, wobei sich **6** und der Komplex in einem bei Raumtemperatur auf der ^{19}F - und ^{119}Sn -NMR-Zeitskala schnellen Gleichgewicht zueinander befinden. Es lässt

sich allerdings keine Aussage darüber treffen, wie viele Fluoridanionen an das Zinn koordiniert werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, dass auch eine Wechselwirkung der Kronenether mit den Silberionen besteht. Dabei bleibt die Koordination der Kronenethersauerstoffe an das Zinn scheinbar aber zumindest zeitweise bestehen, entweder weil beide Kronenether an der Komplexierung eines Silberions beteiligt sind oder weil ein schnelles Gleichgewicht zwischen komplexierenden und nicht komplexierenden Kronenethern vorliegt.

Auch bei der Zugabe eines Überschusses Natriumfluorid zu einer Lösung von **6** in Wasser kann in den entsprechenden NMR-Spektren ein Einfluss des Salzes auf die Verbindung beobachtet werden. Zudem setzt die Zugabe des Salzes die Löslichkeit von **6** in Wasser herab. Die ^1H -NMR-Spektren mit und ohne Natriumfluorid sind in Abbildung 3.36 abgebildet. Durch die Zugabe des Salzes verschieben sich die Signale zu hohem Feld, außerdem ist die Signalform der Kronenether-Resonanzen verändert. Die ^{119}Sn -NMR-Spektren der Proben zeigt weder ohne noch mit Natriumfluorid ein Signal, während in den ^{19}F -NMR-Spektrum der beiden Proben lediglich Signale, die „freiem“ Fluorid zugeordnet wurden, zu finden sind. Die Veränderung der NMR-Signale und der Löslichkeit kann entweder auf die Komplexierung von Natriumfluorid durch **6** verursacht werden oder sie ist auf das Erhöhen der Dielektrizitätskonstante des Wassers durch das Lösen des Salzes zurückzuführen.

3.3.4 Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-diiodidostannan (**10**)

Das Verhalten von Verbindung **10** wurde gegenüber Lithium-, Natrium- und Cäsiumiodid getestet. Dabei zeigte sich, dass die Zugabe von Natrium- und Cäsiumiodid keine Änderung der ^1H - und ^{13}C -Spektren hervorruft, während mit Lithiumiodid eine deutliche Veränderung der Spektren zu beobachten ist.

Das ^{119}Sn -Signal verschiebt sich von $\delta -226$ ($\nu_{1/2} = 31$ Hz) zu $\delta -216$ ($\nu_{1/2} = 243$ Hz) und wird dabei deutlich breiter. Diese Beobachtung ist vergleichbar mit der, die bei der Zugabe von Natriumiodid zu einer Lösung von Verbindung **3** gemacht wird. Durch die Aufnahme eines zusätzlichen Iodids wird eigentlich eine *Hochfeld*verschiebung des Signals erwartet, welche mehr als 10 ppm ausmachen sollte. Um genauere Aussagen über die Natur der Wechselwirkung von **10** mit Lithiumiodid machen zu können, wurden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren betrachtet. In Abbildung 3.37 sind die ^1H -NMR-Spektren von Diorganozinndiiodid mit und ohne Lithiumiodid abgebildet.

Sämtliche Signale des Spektrums erfahren durch die Zugabe des Salzes eine Tieffeldverschiebung. Das Dublett von Dubletts für H3A/H10A kann weiterhin beobachtet werden; das für H3B/H10B schiebt sich vermutlich unter das komplexe Aufspaltungsmuster

der restlichen Kronenetherprotonen. Die geminale Kopplungskonstante ändert sich kaum, die vicinale Kopplungskonstante zu H2 wird deutlich kleiner (von 7 Hz zu 3 Hz). Die 2J -Kopplungskonstante zum Zinn wird ebenfalls deutlich kleiner (von 83/87 Hz auf 70 Hz). Im ^{13}C -NMR sind weiterhin vier Signale für die Kronenetherkohlenstoffatome zu erkennen. Das Signal für C3/C10 verschiebt sich um vier ppm zum tiefen Feld, während die Signale für C4-C9 um etwa zwei ppm zum hohen Feld verschoben werden. Das C2-Signal verändert sich kaum, während C1 eine Tieffeldverschiebung um 5 ppm erfährt und deutlich breiter wird. Die NMR-Spektren zeigen eindeutig, dass Verbindung **10** Lithiumkationen aufnehmen kann. Der dabei entstehende Komplex ist, wie das Erhalten des Dubletts von Dubletts für H3/H10, die Signalverbreiterung des C1-Signals und des ^{119}Sn -Signals zeigen, nicht inert auf der NMR-Zeitskala. Der Grund dafür ist vermutlich die Konkurrenz zwischen der intramolekularen Zinn-Sauerstoffkoordination und der Aufnahme eines Lithiumkations. Da keine Hinweise auf das Aufnehmen von Iodid gefunden werden konnten, wird angenommen, dass **10** einen homotopen Komplex mit den Lithiumkationen bildet und die Iodidanionen durch die elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Kationen in Lösung gehalten werden. Diese Erkenntnis wird auch durch das ESI-MS-Spektrum einer Lösung von Verbindung **10**, der Lithiumiodid zugefügt wurde, bestätigt. Im negativen Modus wird kein Massencluster, der $10+I^-$ entspricht, gefunden.

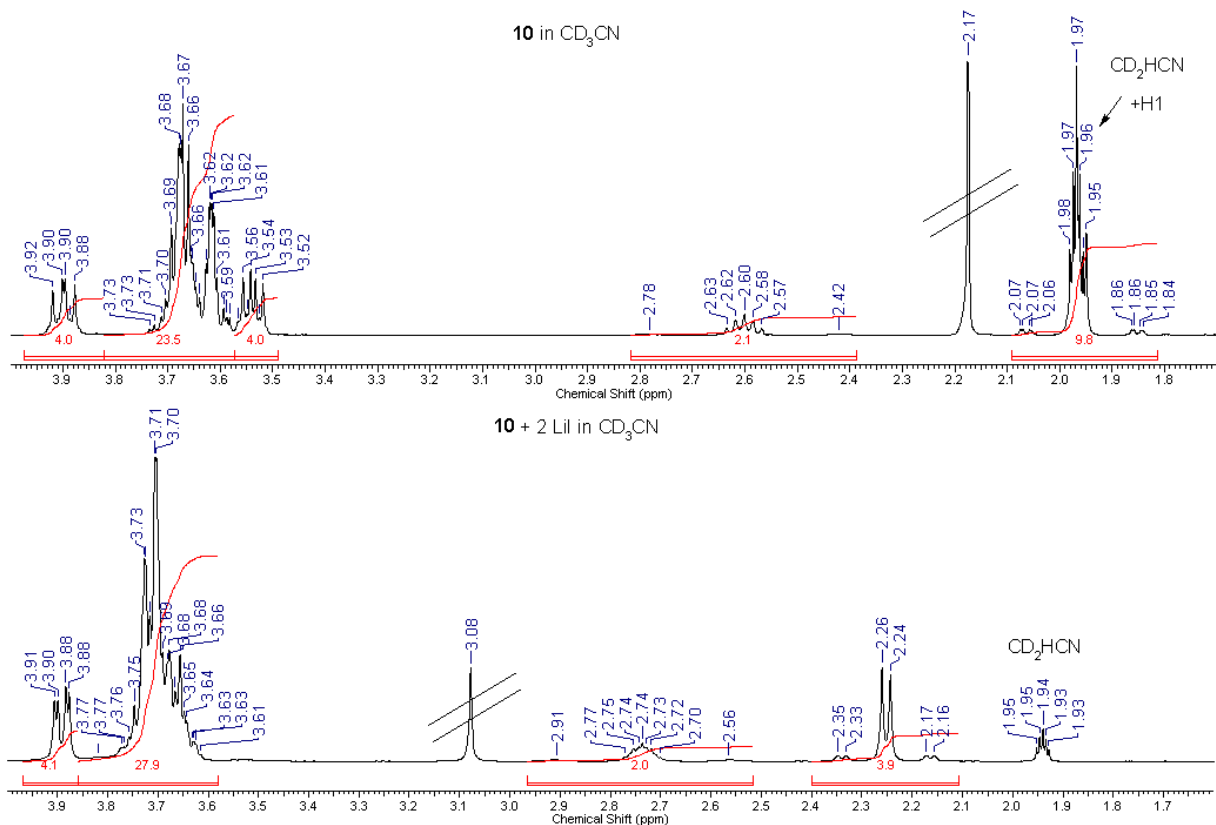


Abbildung 3.37: ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **10** (oben) und der Verbindung **10** mit zwei Äquivalenten Lithiumiodid (unten) in Acetonitril- d_3 .

3.3.5 Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-dibromidostannan (**11**)

Verhalten gegenüber Kationen

Da in der Struktur im Festkörper beide Kronenetherringe übereinander angeordnet sind und bekannt ist, dass zwei [13]-Krone-4-Ringe ein Cäsiumkation in einer Art *Sandwich*-Struktur komplexieren^[3,2] können, wurde das Verhalten von **11** gegenüber Cäsiumperchlorat untersucht. Es wurde ein Salz mit einem schwach koordinierendem Anion ausgewählt, da durch die Koordination eines oder zweier Anionen an das Zinn die Anordnung der Kronenether zueinander nicht mehr möglich wäre.

Nach der Zugabe von einem Äquivalent Cäsiumperchlorat lassen sich jedoch weder im ¹H- noch im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum Veränderungen, die auf ein Wechselwirken von **11** mit Cäsiumkationen schließen lassen, feststellen. Möglicherweise ist dieses Verhalten auf die schlechte Löslichkeit von Cäsiumperchlorat zurückzuführen.

Desweiteren wurde das Verhalten von Verbindung **11** gegenüber Eisen(II)-Triflat, Eisen(II)chlorid und Nickelacetylacetonat getestet, da sowohl für Eisen als auch Nickel Komplexe mit sechs bis acht Sauerstoffdonatoren bekannt sind.

Bei der Zugabe von allen drei Salzen wurde beobachtet, dass sich **11** besser in Acetonitril löst als vorher. Im Fall der Eisensalze fand trotz Arbeiten in der *Glovebox* eine Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) statt.

Durch die Anwesenheit der paramagnetischen Eisen(III)kationen sind aus dem Vergleich der NMR-Spektren mit und ohne Eisentriflat keine verlässlichen Informationen zu gewinnen, da die beobachtete Signalverbreiterung vermutlich hauptsächlich durch die ungepaarten Elektronen des Eisens verursacht werden.

Es konnten keine für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle eines Eisen- oder Nickelkomplexes von Verbindung **11** erhalten werden. Nach dem langsamen Abdampfen der Lösungen von **11** mit den Eisensalzen konnte als einziges kristallines Material reines **11** isoliert werden, während in der Nickelprobe zwei Sorten von Kristallen wuchsen, von denen aber nur eine für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet war und bei der es sich ebenfalls um reines **11** handelte. Die andere Kristallsorte wurde mittels ESI-MS untersucht. Das ESI-MS-Spektrum weist mehrere Massencuster auf, von denen eins $C_{24}H_{46}Br_2NaO_{10}Sn^+$ und eines $C_{34}H_{60}Br_2NaNi_2O_{14}Sn^+$ entspricht.

Verhalten gegenüber Salzen

Das Verhalten von Verbindung **11** gegenüber Lithiumbromid wurde in Acetonitril-*d*3 und Methanol-*d*4 getestet.

In Acetonitril- d_3 verschiebt sich bei Zugabe von einem Äquivalent Lithiumbromid das ^{119}Sn -NMR-Signal von $\delta -147$ auf $\delta -172$, wobei die Breite des Signals deutlich zunimmt (von $\nu_{1/2} = 24$ Hz auf $\nu_{1/2} = 233$ Hz).

In den Protonenspektren bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 3.38) ist zu beobachten, dass die Resonanzen der Kronenetherprotonen auf einen kleineren Bereich zusammenrücken und die durch die intramolekulare Zinn-Sauerstoff-Koordination erzeugten Dubletts von Dubletts verschwinden. Außerdem verschiebt sich der Schwerpunkt des H2-Multipletts von $\delta 2.59$ auf $\delta 2.76$ und das H1-Dublett von $\delta 1.65$ auf $\delta 1.80$. Beim Vermessen der gleichen Probe bei -20°C ist, abgesehen von einer leichten Verbreiterung aller Signale, keine Veränderung des Spektrums im Vergleich zu dem bei Raumtemperatur festzustellen. Trotz der Zugabe von nur einem Äquivalent Salz ist in keinem der beiden Spektren eine Inäquivalenz der beiden Kronenether zueinander erkennbar. Außerdem ist zu beobachten, dass sich die Löslichkeit von **11** durch die Anwesenheit von Lithiumbromid deutlich erhöht; ohne Salzzugabe lassen sich bei Raumtemperatur nicht mal 30 mg der Substanz in 600 μl Acetonitril- d_3 lösen, durch die Zugabe des Salzes ließen sich die für diese Probe eingewogenen 55 mg leicht lösen.

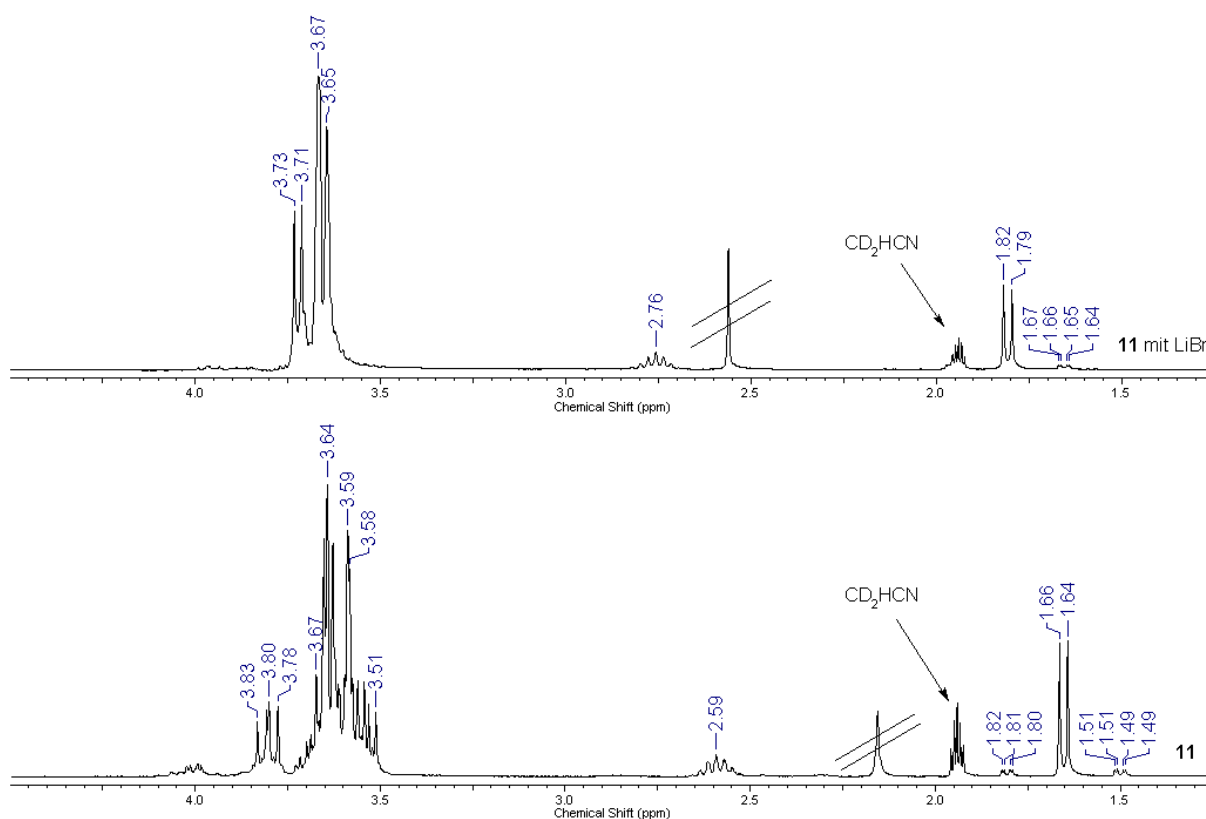


Abbildung 3.38: ^1H -NMR-Spektren von Diorganodibromidostannan **11** (unten) und Diorganodibromidostann **11** mit Lithiumbromid (oben) in Acetonitril- d_3 .

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass **11** Lithiumbromid in Acetonitril komplexieren kann, wobei entweder ein Gleichgewicht zwischen **11**, **11**·LiBr und **11**·2 LiBr vorliegt oder

beide Kronenether im gleichen Maße an der Koordination eines Kations beteiligt sind. Es lassen sich sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -20°C nur gemittelte Signale beobachten. Die Lage des ^{119}Sn -Signals weist darauf hin, dass das Gleichgewicht eher auf der Seite der reinen Verbindung liegt.

In Methanol-*d*₄ ist in dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum von reinem Diorganodibromidostannan **11** aufgrund der schlechten Löslichkeit kein Signal zu erkennen, weswegen auf die Aufnahme eines ^{119}Sn -NMR-Spektrums mit Lithiumbromid verzichtet wurde. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren fällt als erstes auf, dass durch die Zugabe des Salzes die Signale der Verbindung im Vergleich zu den Lösungsmittelsignalen wesentlich größer werden (es wurden in beiden Fällen gesättigte Lösungen bei Raumtemperatur vermessen). So sind z.B. im ^1H -NMR-Spektrum der reinen Substanz die Kopplungen zum Zinn nicht eindeutig zu bestimmen und im ^{13}C -NMR-Spektrum kein Signal für C1 zu erkennen. Dies ist auf die wesentlich bessere Löslichkeit von **11** in Anwesenheit von Lithiumbromid zurückzuführen. Interessanterweise ändert sich die Verschiebungen der Signale weder im ^1H - noch im ^{13}C -NMR-Spektrum signifikant, wobei die Erhöhung der Löslichkeit eindeutig auf einen Einfluss des Salzes auf das Verhalten von **11** hinweist.

3.3.6 Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-difluoridostannan (**12**)

Das Verhalten von Difluoridderivat **12** wurde gegenüber Lithium-, Cäsium- und Silberfluorid getestet.

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung einer Lösung von **12** in Acetonitril-*d*₃, der ein Überschuss Lithiumfluorid zugefügt wurde, wird keine Veränderung der Spektren im Vergleich zu denen der reinen Substanz beobachtet, während nach der Zugabe eines Überschusses Cäsiumfluorid zu einer Lösung von **12** in Chloroform-*d* eine Veränderung des ^1H -NMR-Spektrums und das Verschwinden der ^{19}F -Signale beobachtet wird. Die Veränderung des ^1H -NMR-Spektrums macht sich sowohl durch kleine Änderungen der chemischen Verschiebungen aller Signale als auch durch die Signalverbreiterung der H1- und H2-Signale bemerkbar. Difluoridderivat **12** scheint also mit Cäsiumfluorid Wechselwirkungen einzugehen. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt, welcher Natur diese Wechselwirkungen sind. Entweder bildet **12** mit Cäsiumfluorid einen labilen ditopen Komplex oder es findet nur ein schneller Austausch zwischen dem Fluorid des Wirtmoleküls und dem des Salzes statt.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von **12** in Acetonitril-*d*₃, der ein Äquivalent Silberfluorid zugefügt wurde, weist auf eine Wechselwirkung von **12** mit Silberfluorid hin. Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **12** mit und ohne Silberfluorid sind in Abbildung 3.39 gezeigt. Die H1- und H2-Signale sind leicht zum hohen Feld verschoben,

während die Signale der Kronenetherprotonen auf einen etwas kleineren Bereich zusammen geschoben sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind für die Kronenetherkohlenstoffatome wesentlich mehr Signale zu beobachten als im Spektrum der reinen Substanz. Dieses zeigt deutlich, dass die Kronenether mit den Silberkationen wechselwirken. Für C2 werden zwei Signale beobachtet. Das zeigt, dass in diesem Fall die beiden Kronenetherringe nicht äquivalent zueinander sind. Die deutliche Hochfeldverschiebung des C1-Signals (von δ 20.5 auf δ 24.1) und dass im ^{19}F -NMR-Spektrum das Signal der reinen Verbindung nicht mehr vorhanden ist, weisen darauf hin, dass ein drittes Fluoridion an das Zinnatom koordiniert.

Die Tatsache, dass das Difluoridderivat **12** sowohl mit Cäsium- als auch mit Silberfluorid wechselwirkt, jedoch nicht mit Lithiumfluorid, war zunächst unerwartet, da der in der Verbindung enthaltene [13]-Krone-4-Kronenether Lithiumionen am besten komplexieren sollte. Die Beobachtung lässt sich jedoch mit der höheren Gitterenergie und schlechteren Löslichkeit von Lithiumfluorid im Vergleich zu den beiden anderen Salzen erklären.

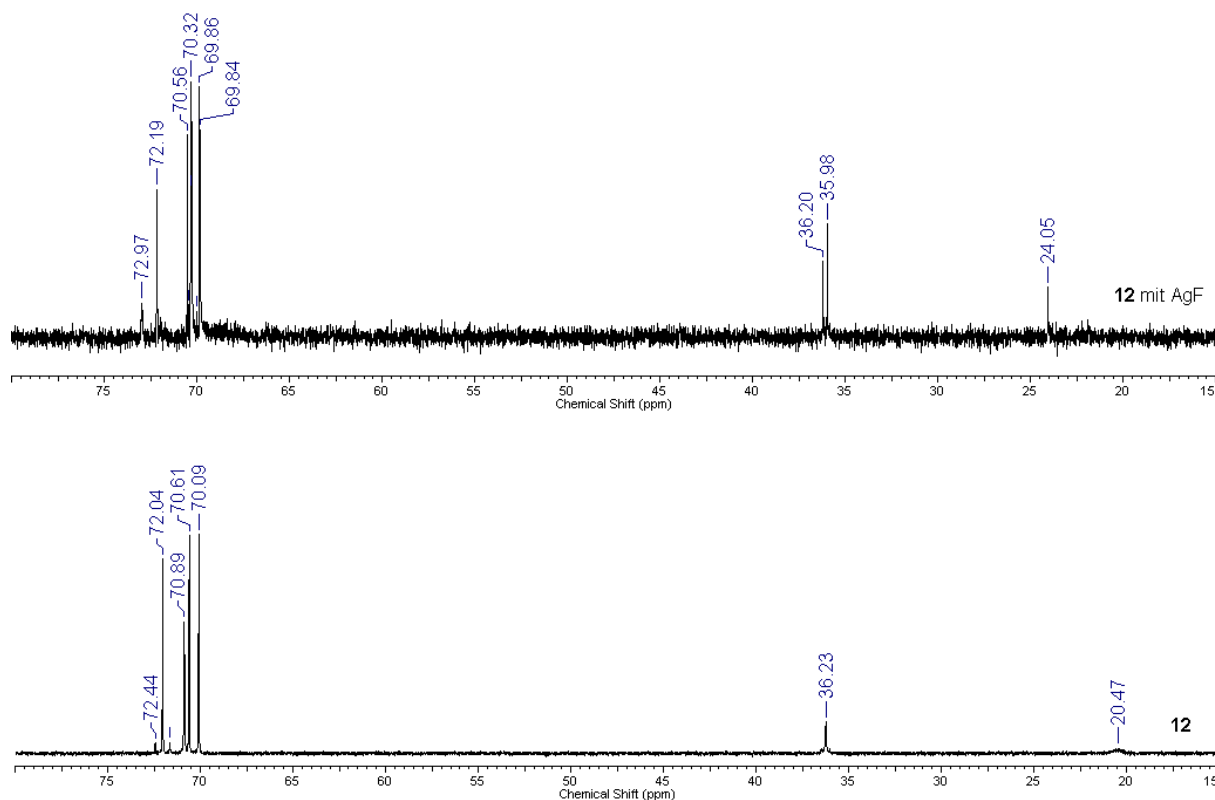


Abbildung 3.39: ^{13}C -NMR Spektren von Diorganodifluoridostannan **12** (unten) und Diorganodifluoridostannan **12** mit einem Äquivalent Silberfluorid (oben) in Acetonitril- d_3 .

3.3.7 (1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-tribromidostannan (**13**)

Das Verhalten des Organotribromidostannans **13** wurde gegenüber Tetraphenylphosphonium- Lithium- und Natriumbromid getestet. Nach der Zugabe von Tetraphenylphosphoniumbromid als Bromidquelle zu einer Lösung von **13** in Acetonitril- d_3 wird im ^{119}Sn -NMR-Spektrum eine deutliche Hochfeldverschiebung des Signals von δ -478

zu $\delta -655$ beobachtet. Das Signal ist mit einer Halbwertsbreite von $\nu_{1/2} = 134$ Hz im Vergleich zu dem Signal der reinen Substanz ($\nu_{1/2} = 76$ Hz) etwas verbreitert. Die ^{119}Sn -NMR-Spektren des Organotribromidostannans **13** mit und ohne Tetraphenylphosphoniumbromid sind in Abbildung 3.40 dargestellt. Auch dem ^1H -NMR-Spektrum ist eine deutliche Veränderung der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten zum Zinn zu entnehmen. Diese Beobachtungen zeigen, dass ein Stannatkomplex ausgebildet wird. Die leichte Signalverbreiterung weist darauf hin, dass der Komplex bei Raumtemperatur labil ist.

Auch nach der Zugabe eines Überschusses von Natrium- bzw. Lithiumbromid zu einer Lösung von **13** in Acetonitril- d_3 , sind deutliche Veränderungen der ^1H - und ^{119}Sn -NMR-Spektren zu erkennen. Das ^{119}Sn -NMR-Signal verschiebt sich durch die Zugabe von Natriumbromid von $\delta -478$ ($\nu_{1/2} = 76$ Hz) auf $\delta -547$ ($\nu_{1/2} = 270$ Hz) und durch die Zugabe von Lithiumbromid auf $\delta -619$ ($\nu_{1/2} = 125$ Hz). Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale der Kronenetherprotonen auf einen wesentlich kleineren Bereich zusammen geschoben und der Schwerpunkt des Signals ist ein wenig hochfeldverschoben, während die Signale für H1 und H2 eine Tieffeldverschiebung erfahren. Die ^1H -NMR-Spektren von Organotribromidostannan **13**, **13** mit einem Überschuss Natriumbromid und **13** mit einem Überschuss Lithiumbromid sind in Abbildung 3.41 dargestellt.

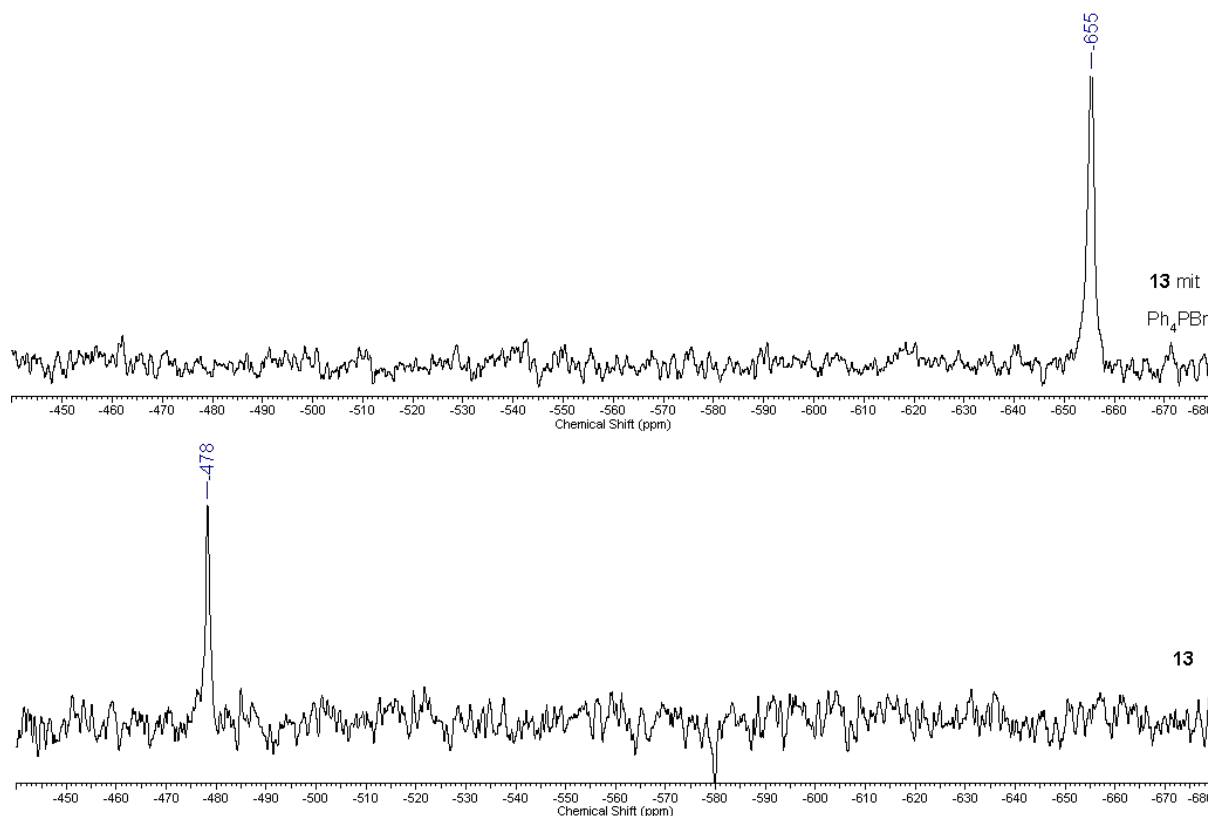


Abbildung 3.40: ^{119}Sn -NMR-Spektren des Organotribromidostannans **13** (unten) und des Organotribromidostannans **13** mit einem Äquivalent Tetraphenylphosphoniumbromid (oben) in Acetonitril- d_3 .

Organotribromidostannan **13** bildet sowohl mit Lithium- als auch Natriumbromid einen bei Raumtemperatur labilen ditopen Komplex aus. Dass das ^{119}Sn -Signal nach der Zugabe von Lithiumbromid stärker hochfeldverschoben und weniger stark verbreitert ist, als nach der Zugabe von Natriumbromid, weist darauf hin, dass der Rezeptor eine höhere Präferenz für Lithium- als für Natriumkationen hat, obwohl der [16]-Krone-5-Ether selektiv für Natrium sein sollte. Der Grund für die Präferenz von Lithiumkationen ist vermutlich, dass bei der Aufnahme eines Lithiumkations durch den Kronenether die intramolekulare Zinn-Sauerstoffkoordination erhalten bleiben kann und damit keine Konkurrenz zur Aufnahme der Ionen darstellt.

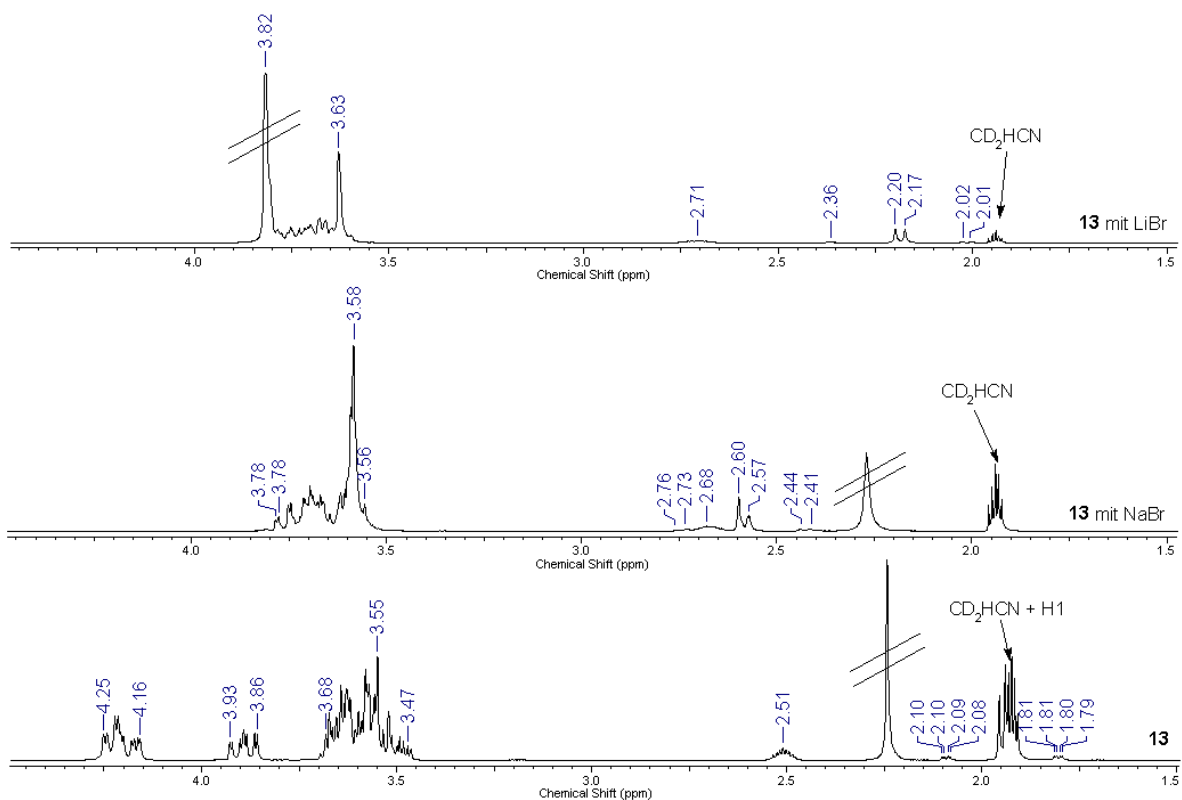


Abbildung 3.41: ^1H -NMR-Spektren des Organotribromidostannans **13** (unten), des Organotribromidostannans **13** mit vier Äquivalenten Natriumbromid (Mitte) und des Organotribromidostannans **13** mit vier Äquivalenten Lithiumbromid (oben) in Acetonitril- d_3 .

3.3.8 Zusammenfassung der Reaktivität der Ionophore gegenüber Ionen und Salzen

- Es konnte keine Wechselwirkung von Verbindungen **3** mit Iodid- bzw. **4** mit Bromidionen festgestellt werden.
- Die Umsetzung des Fluoridderivats **6** mit einer Fluoridquelle führt zu dem Stannatkomplex $\mathbf{6}\cdot\text{F}^-$, der bei Raumtemperatur labil und bei tiefen Temperaturen (ca. -50°C) inert ist.

- Die Reaktion der Verbindung **3** mit Natriumiodid in Acetonitril-*d*₃ und Wasser-*d*₂ führt zu homotopen, kinetisch labilen Natriumkomplexen.
- Bei der Umsetzung von **4** mit Natriumbromid, Natriumperchlorat und Zinktriflat wird ein labiler Komplex gebildet, während das Zufügen von Lanthantribromid oder Magnesiumdibromid zu keiner Reaktion führt.
- Die Umsetzung von Difluoridderivat **6** mit Lithium- und Natriumfluorid in Chloroform-*d* und Acetonitril-*d*₃ führt zu keiner Reaktion, während sich bei der Zugabe von Cäsium- und Silberfluorid labile Komplexe bilden.
- Durch die Zugabe von Lithium-, Natrium- und Cäsiumiodid zu Lösungen von Verbindung **10** in Acetonitril-*d*₃ wurde eine deutliche Präferenz von Verbindung **10** für Lithiumionen im Vergleich zu Natrium- und Cäsiumionen gezeigt.
- Das Dibromidderivat **11** bildet mit Lithiumbromid kinetisch labile Komplexe. Die Komplexierung von Eisentriflat und Eisenchlorid konnte nicht eindeutig bewiesen werden. Keine Reaktion wurde nach der Zugabe von Cäsiumperchlorat zu einer Lösung von **11** in Acetonitril beobachtet.
- Während bei der Zugabe von Lithiumfluorid zu einer Lösung des Difluoridderivats **12** in Acetonitril-*d*₃ keine Komplexierung beobachtet wurde, führte die Zugabe von Silber- und Cäsiumfluorid zu einem kinetisch labilen Komplex.
- Die Umsetzung von Triobromidoorganostannan **13** mit Tetraphenylphosphoniumbromid führt zu einem Stannatkomplex, während die Umsetzung mit Natrium- und Lithiumbromid zu einem labilen ditopen Komplex führt.

3.4 Verbindungen 4 und 11 in ionenselektiven Elektroden

Die Dibromidodiorganostannane **4** und **11** wurden auf ihre Eignung als Ionophore in ISEs (Ion-Selective Electrodes) getestet. ISEs sind von Interesse, weil sie eine schnelle, günstige und robuste Methode zur Bestimmung der Konzentration von Ionen in verschiedenen Medien darstellen. Potentiometrische Messungen erlauben auch die Bestimmung von Ionenkonzentrationen in getrübbten oder gefärbten Lösungen, wodurch aufwendige Probenpräparationen entfallen. Sie können z.B. für die Untersuchung der Belastung von Trinkwasser durch Schwermetallionen oder toxischen Anionen verwendet werden. Für viele Ionen sind entsprechende selektive Elektroden kommerziell erhältlich. Das bekannteste Beispiel stellt die pH-Glaselektrode dar, die selektiv auf die Protonenkonzentration einer Lösung reagiert. Viele der kommerziell erhältlichen ISEs sind jedoch anfällig für Störionen und für viele Ionen sind entsprechende Elektroden (noch) nicht erhältlich.

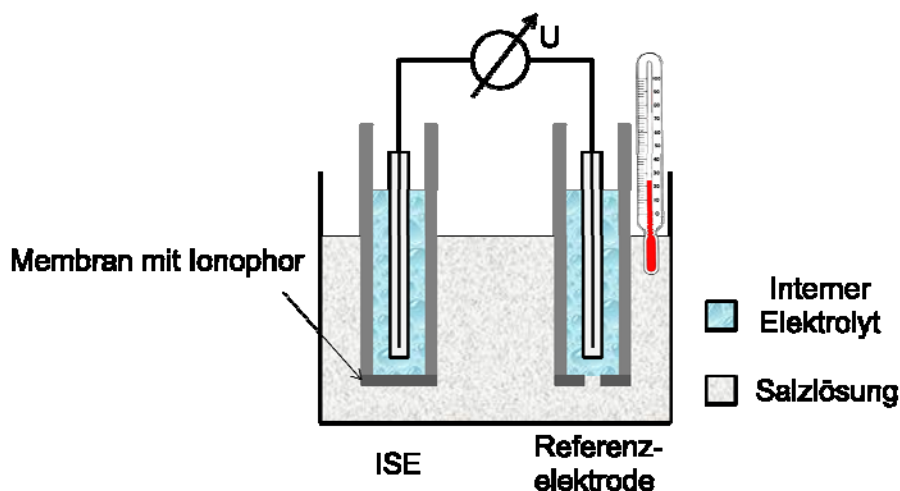


Abbildung 3.42: Schematischer Aufbau des Potentiometers.

Der Aufbau des Potentiometers ist schematisch in Abbildung 3.42 dargestellt. Die Membran der ISE besteht aus einem Weichmacher, PVC und dem Ionophor. Sie wird durch das langsame Abdampfen einer THF-Lösung der drei Komponenten erhalten. Als Referenzelektrode wird eine Silber/Silberchlorid-Elektrode verwendet. Die Referenzelektrode ist mit gesättigter, die Arbeitselektrode mit 10^{-2} M Kaliumchlorid-Lösung gefüllt. Die Messzelle wird zu Beginn jeder Messung mit 100 ml einer 10^{-3} M 2-(*N*-Morpholino)ethansulfonsäure (MES)-Pufferlösung gefüllt und auf 25 °C temperiert. Wenn sowohl die Temperatur der Lösung als auch das Potential zwischen den Elektroden konstante Werte erreicht haben, wird, zur Messung einer Kalibrierkurve, die Salzkonzentration in der Messzelle durch Zugabe einer konzentrierten Salzlösung sukzessive um eine Zehnerpotenz erhöht und das Potential zwischen den beiden Elektroden in Abhängigkeit von der Salzkonzentration bestimmt. Entsprechend der *Nernst*-Gleichung (Gl. 3) bzw. der für ionenselektive Elektroden

entwickelten *Nicolsky-Eisenman*-Gleichung (Gl. 4), sollte sich ein linearer Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft der Zelle und dem Logarithmus der Aktivität des zu bestimmenden Ions ergeben.

$$E = E^\circ + \frac{2.303 \cdot RT}{zF} \log a \quad (\text{Gl. 3})$$

$$E = E^\circ + \frac{2.303 \cdot RT}{z_A F} \log [a_A + K_{A,B}^{pot} (a_B)^{\frac{z_A}{z_B}} + K_{A,C}^{pot} (a_C)^{\frac{z_A}{z_C}} + \dots] \quad (\text{Gl. 4})$$

Dabei steht E für das experimentell bestimmte Potential der Zelle, E° für eine Konstante, die das Standardpotential der Referenz- und der Arbeitselektrode und das Grenzpotential beinhaltet, R für die ideale Gaskonstante, T für die Temperatur (in K), F für die *Faraday*-Konstante, a_A für die Aktivität des zu analysierenden Ions, a_B und a_C für die Aktivität der Störionen, z_A , z_B und z_C für die Ladung der entsprechenden Ionen und $K_{A,B}^{pot}$ bzw. $K_{A,C}^{pot}$ für den potentiometrischen Selektivitätsquotienten. Aus der Gleichung folgt, dass umso kleiner der Selektivitätskoeffizient $K_{A,B}^{pot}$ für das Ion B ist, dieses die Konzentrationsbestimmung für das Ion A umso weniger stört. Zur Bestimmung des potentiometrischen Selektivitätsquotienten können verschiedene Ansätze verwendet werden.^{[3,22][3,23]} In dieser Arbeit wurde eine „separate solution“-Methode angewendet. Dafür wird die Zellspannung mit Lösungen unterschiedlicher Salze bei gleicher Konzentration gemessen und in Gl. 5 eingesetzt.

$$\log K_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A) \cdot z_A F}{2.303 \cdot RT} + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) \log a_A \quad (\text{Gl. 5})$$

Dabei stehen E_A und E_B für die Potentiale zwischen einer ionenselektiven Elektrode und einer Referenzelektrode mit zwei unterschiedlichen Salzlösungen, von denen eine das Ion A mit der Aktivität a_A (aber kein Ion B) und die andere das Ion B mit der Aktivität $a_B = a_B$ (aber kein Ion A) enthält. Diese Methode wurde eingesetzt, weil sie am leichtesten durchzuführen ist, obwohl sie von der IUPAC nur begrenzt empfohlen wird. Sie ist nur anwendbar, wenn die Elektrode gegenüber den Ionen ein „*Nernst*-Verhalten“ zeigt. Außerdem werden die Bedingungen einer realen Messung bei dieser Methode nicht gut repräsentiert. Von „*Nernst*-Verhalten“, bzw. idealem Verhalten, spricht man, wenn eine Auftragung der EMK gegen die Ionenaktivität (Ionenkonzentration) eines einwertigen Ions eine Gerade mit einer Steigung von $59.16/z_A$ mV/log aufweist. Die tatsächliche Steigung, die man als Steilheit einer Elektrode bezeichnet, ist bei den meisten Elektroden in der Praxis geringer. Umso geringer die Steilheit einer Elektrode ist, umso ungenauer sind die Konzentrationsbestimmungen.

Messungen

Die Elektrode, deren Membran $\text{Br}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{-[16]-Krone-5})_2$ (**4**) enthält (im folgenden Abschnitt Membran I genannt), wurde gegenüber Natriumbromid, Natriumchlorid, Natriumfluorid und Kaliumfluorid getestet. Die Elektrode, deren Membran $\text{Br}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{-[13]-Krone-4})_2$ (**11**) (im folgenden Abschnitt Membran II genannt) enthält, wurde gegenüber Lithiumbromid, Natriumchlorid und Natriumfluorid getestet. In Abbildung 3.43-3.3.45 sind die Kalibrierkurven der beiden Membranen für unterschiedliche Salze abgebildet. Für alle Salze kann bei höheren Salzkonzentrationen ein linearer Zusammenhang zwischen der Spannung und dem dekadischen Logarithmus der Konzentration beobachtet werden. Die Steigung der Geraden ist in allen Fällen wesentlich niedriger als 59 mV pro Dekade.

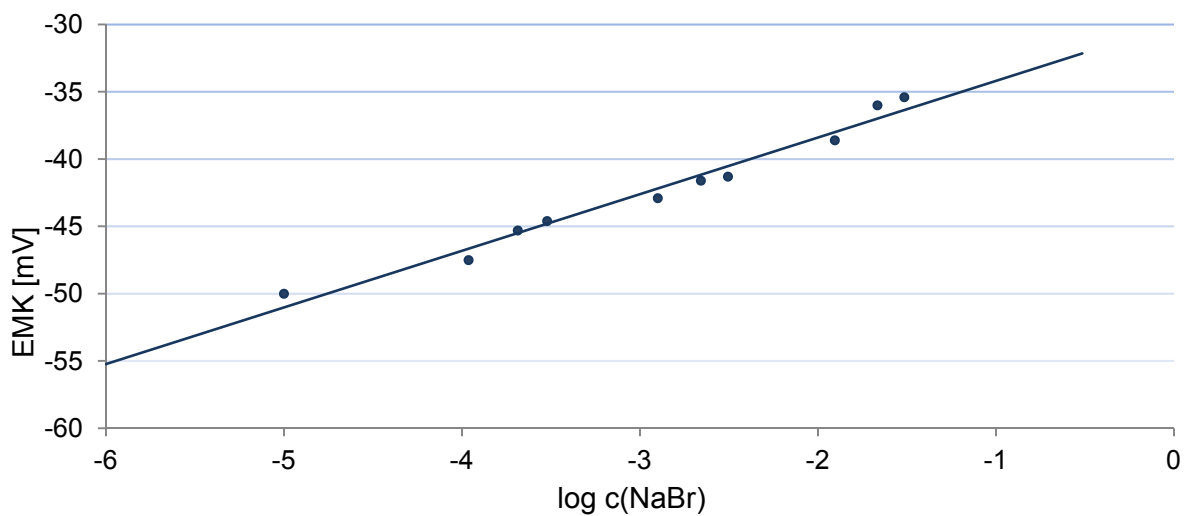


Abbildung 3.43: Kalibrierkurve der Membran I mit Natriumbromid.

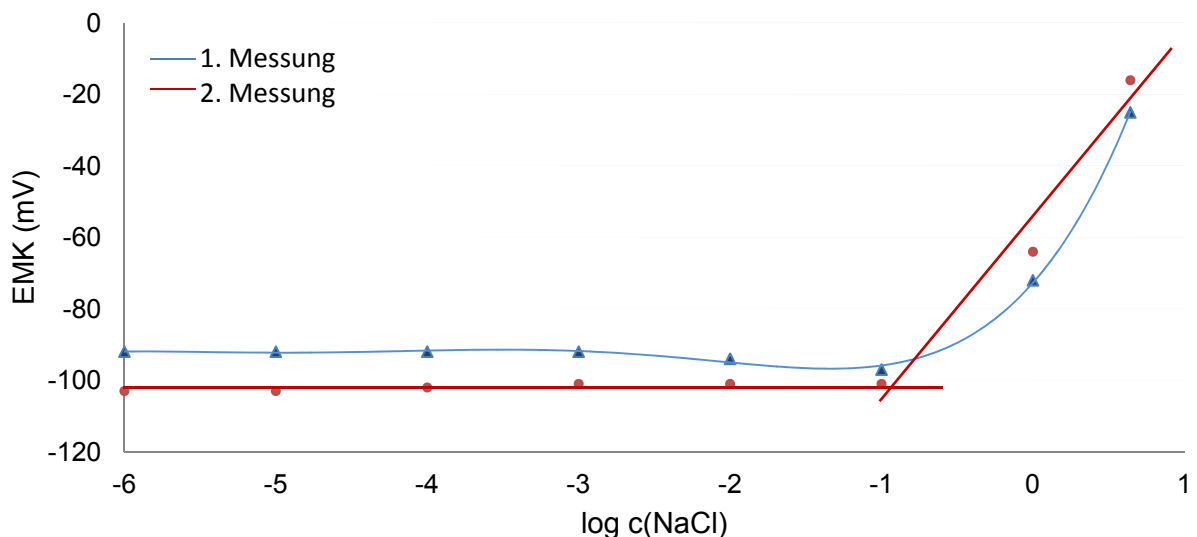


Abbildung 3.44: Kalibrierkurve der Membran I mit Natriumchlorid.

Auffällig ist, dass bei der jeweils ersten Messung mit der Membran I, mit Natriumchlorid bzw. Natriumfluorid zunächst ein Ansteigen des Potentials mit steigender Salzkonzentration

beobachtet werden kann, welches bei einer zweiten Messung mit der gleichen Membran nicht mehr zu beobachten ist. Es wird angenommen, dass dieser Potentialanstieg auf einen Anionenaustausch innerhalb des Ionophors zurückzuführen ist, der durch eine Veränderung des Potentials beobachtet werden kann. Wenn das gleiche Salz mit der gleichen Membran ein zweites Mal vermessen wird, ist dieser Vorgang bereits vollständig abgeschlossen und das System zeigt nur noch den Ionentransport an. Desweiteren fällt auf, dass die Startpotentiale, die für ein System (gleiche Elektroden, gleiche Membran, gleiche Pufferlösung, gleiche Temperatur) immer identisch sein sollten, mit jeder Messung, die mit einer Membran durchgeführt wird, steigen. Dieser Effekt ist vermutlich durch das Auswaschen des Ionophors aus der Membran zu erklären. Für die Membran II ist das Ansteigen des Startpotentials nicht so deutlich zu beobachten, was mit der schlechteren Wasserlöslichkeit von **11** im Vergleich zu der von **4** zu erklären ist.

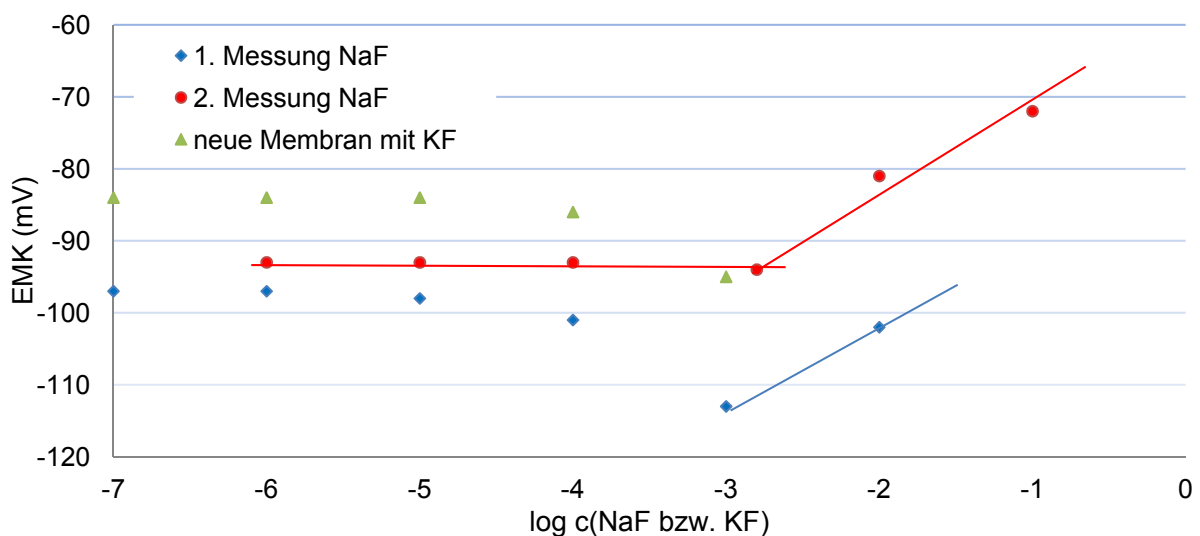


Abbildung 3.45: Kalibrierkurve der Membran I mit Natrium- bzw. Kaliumfluorid.

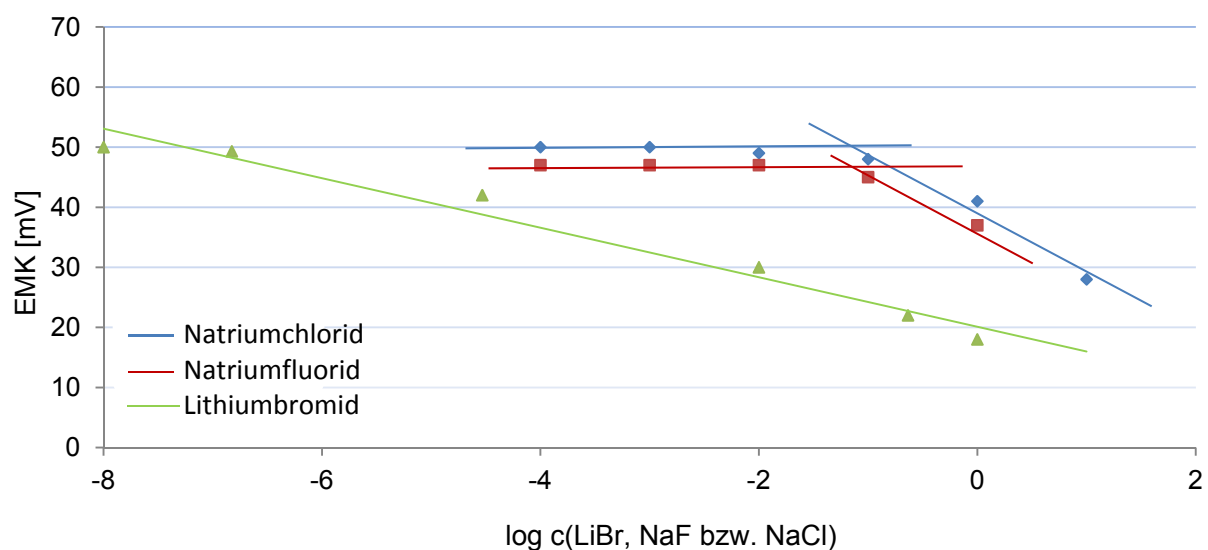


Abbildung 3.46: Kalibrierkurven der Membran II mit Lithiumbromid, Natriumchlorid und Natriumfluorid.

Die Tatsache, dass bei den Messungen mit der einen Membran die Startpotentiale negativ und bei der anderen positiv sind, lässt sich damit erklären, dass unterschiedliche Elektroden zur Messung verwendet wurden.

Die Detektionsminima für Natrium- bzw. Lithiumbromid sind mit ca. 10^{-5} mol/l die niedrigsten, die mit diesem Experiment gemessen wurden. Die Membran **I** reagiert ab einer Konzentration von ca. 10^{-1} mol/l auf Natriumchlorid und ab einer Konzentration von ca. 10^{-3} mol/l auf Natrium- und Kaliumfluorid. Die Membran **II** reagiert sowohl auf Natriumfluorid als auch auf Natriumchlorid ab einer Salzkonzentration von ca. 10^{-1} mol/l. Ob die deutliche Präferenz für Bromid allein durch die Selektivität des Ionophors oder durch die höhere Lipophilie von Bromid im Vergleich zu Chlorid und Fluorid erklärbar ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt. Auf das Experiment, nach der Messung der Chloride und Fluoride nochmals ein Bromid zu vermessen, um zu überprüfen, ob die so konditionierten Ionophore immer noch selektiv auf Bromid reagieren, wurde verzichtet. Von diesem Experiment wurde abgesehen, da im Diaphragma der Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode schon nach der ersten Messung mit einem Bromid Silberbromidreste entdeckt wurden, die mühsam durch das Kochen des Diaphragmas in Ammoniak wieder entfernt werden mussten. Aus dem gleichen Grund wurde auf die Vermessung von Iodiden verzichtet.

Die nach Gl. 5 berechneten Selektivitätskoeffizienten für Membran **I** betragen $K_{Br,Cl}^5 = 0.08$ und $K_{Br,F}^5 = 0.24$, die Selektivitätskoeffizienten für Membran **II** betragen $K_{Br,Cl}^4 = 0.36$ und $K_{Br,F}^4 = 0.41$. Die Werte wurden jeweils für eine Konzentration von 10^{-1} mol/l berechnet und aus jeweils einmaligen Messungen bestimmt. Da die Startpotentiale bei den einzelnen Messungen nicht identisch waren, sind die Koeffizienten nicht geeignet, um mit ihnen und der *Nicolsky-Eisenman*-Gleichung (Gl. 4) die Konzentration von Bromid-, Chlorid- und Fluorid-Gemischen zu bestimmen.

Die Messergebnisse zeigen, dass Verbindungen **4** und **11** aus mehreren Gründen keine geeigneten Ionophore in ISEs sind.

- Ein geeignetes Ionophor sollte während der Messung keine chemische Reaktion mit dem zu analysierenden Ion/Salz eingehen. Eine solche Reaktion kann aber für Verbindung **4** mit Chlorid und Fluorid nachgewiesen werden.
- Eine Elektrode sollte über mehrere Messungen hinweg reproduzierbare Spannungen liefern. Dies ist bei beiden Elektroden schon bei der zweiten Messung nicht mehr der Fall, obwohl die Elektroden zwischen den Messungen in den gleichen Salzlösungen über mehrere Tage konditioniert wurden. Da der Effekt bei der besser wasserlöslicheren Verbindung **4** stärker ausgeprägt ist als bei Verbindung **11**, wird dies auf das Auswaschen des Ionophors aus der Membran zurückgeführt.

- Die Steilheit einer Elektrode sollte idealerweise bei 59 mV/log liegen, davon sind beide Elektroden, mit Steilheiten zwischen 6 und 39 mV/log, weit entfernt. Die Steilheit der Elektrode könnte mit geeigneten Membranzusätzen erhöht werden. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht getestet.
- Die Selektivitätskoeffizienten sind relativ groß, so dass die Elektroden nicht verwendet werden könnten, um die Konzentration von Bromid in einer Lösung, in der außerdem Chlorid und Fluorid vorliegen, zu bestimmen.

3.5 Literatur zu Kapitel 3:

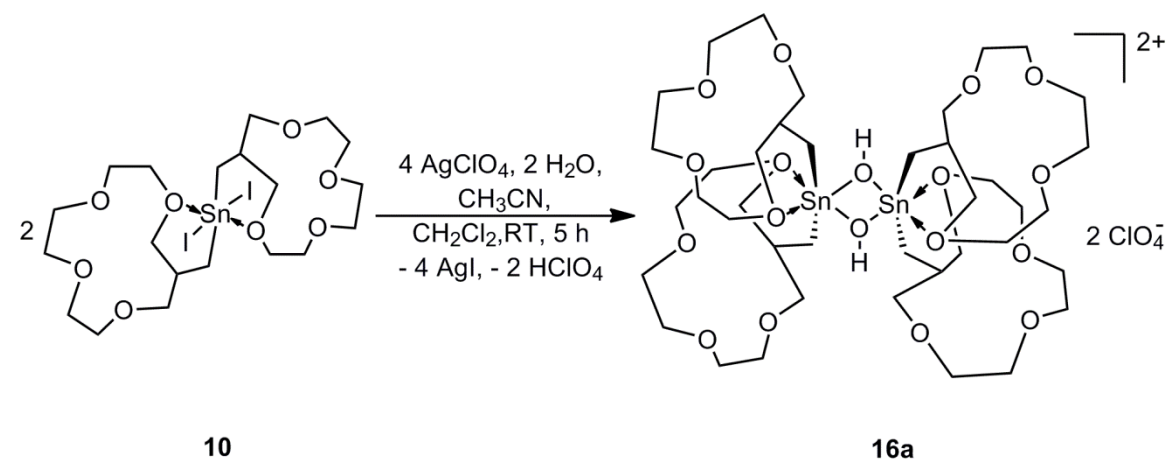
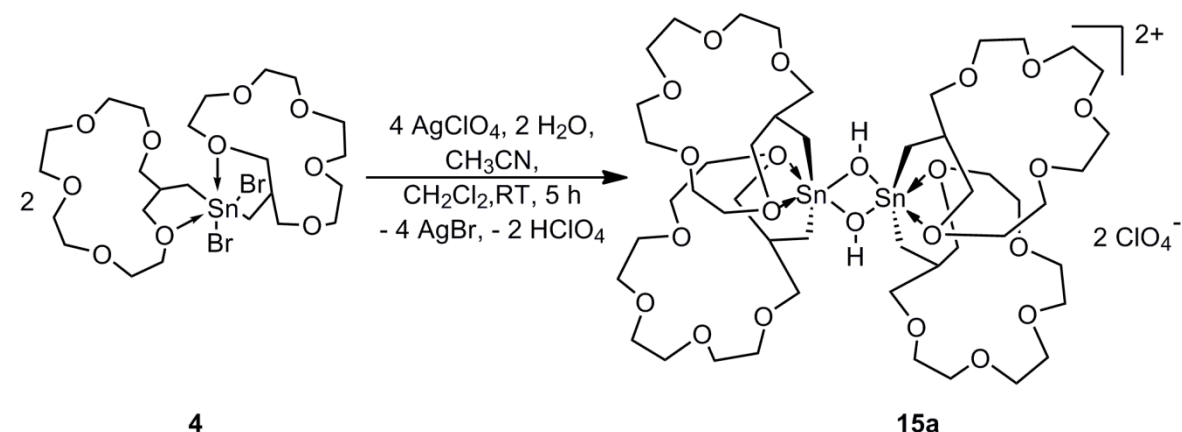
- [3.1] M. Kemmer, L. Ghys, M. Gielen, M. Biesemans, E. R. T. Tiekink, R. Willem, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *2*, 195.
- [3.2] G. Reeske, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2881.
- [3.3] G. Reeske, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2007**, *26*, 4170.
- [3.4] G. Reeske, G. Bradtmöller, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 10239.
- [3.5] V. Arens, *Neue stannylsubstituierte Kronenether und deren Komplexierungseigenschaften gegenüber Salzen*, Diplomarbeit, Dortmund, **2008**.
- [3.6] A. C. Tagne Kuate, G. Reeske, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2008**, *27*, 5577.
- [3.7] G. Reeske, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2008**, 3398.
- [3.8] A. C. Tagne Kuate, *Organotin-substituted crown ethers: syntheses, structures and behaviour towards inorganic salts*, Doktorarbeit, Dortmund, **2009**.
- [3.9] A. C. Tagne Kuate, L. Iovkova, W. Hiller, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2010**, *29*, 5456.
- [3.10] S. Schlecht, R. Dinnebier, K. Friese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 725.
- [3.11] G. Reeske, *Organostannylsubstituierte Kronenether zur simultanen Komplexierung von Kationen und Anionen*, Doktorarbeit, Dortmund, **2004**.
- [3.12] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [3.13] U.-C. König, M. Berkei, F. Neikes, H. Preut, T. N. Mitchell, *Acta Cryst* **2000**, *C56*, 324.
- [3.14] P. Ganis, G. Valle, D. Furlani, G. Tagliavini, *J. Organomet. Chem* **1986**, *302*, 165.
- [3.15] D. Dakternieks, K. Dunn, C. H. Schiesser, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem* **2000**, *605*, 209.
- [3.16] ¹¹⁹Sn-Parameters, B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **1985**, *16*, 73-186.
- [3.17] X. Kong, T. C. Grindley, P. K. Bakashi, T. S. Cameron, *Organometallics* **1993**, *12*, 4881.
- [3.18] B. K. Hunter, L. W. Reeves, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1399.
- [3.19] a) W. McFarlane, J. C. Maire, M. Delmas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1862. b) W. McFarlane, R. J. Wood, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, C17.
- [3.20] M. Grotjahn, S. Lehmann, J. Aurich, H.J. Holdt, E. Kleinpeter, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 43.
- [3.21] N. K. Bhattacharyya, T. J. Coffy, W. Quintana, T. A. Salupo, J. C. Bricker, T. B. Shay, M. Payne, S. G. Shore, *Organometallics* **1990**, *9*, 2368.
- [3.22] „Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes“ *Pure & Appl. Chem.* **1976**, *48*, 127.
- [3.23] Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1851.
- [3.24] J. W. Nicholson, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 263.

4 Intramolekular koordinierte Diorganozinnkationen

Die in Kapitel 3 vorgestellten Organozinnhalogenide weisen jeweils zwei intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen auf. Durch das Entfernen der Halogenidsubstituenten können donorstabilisierte Organozinnkationen gebildet werden. Stabilisierte Organozinnkationen sind von Interesse, weil einige dieser Verbindungen katalytische Aktivität für diverse Reaktionen aufweisen.^{[4.1]-[4.7]} Diese katalytische Aktivität lässt sich auf die Erhöhung der Lewis-Acidität der Zinnatome im Vergleich zu neutralen Molekülen zurückführen.

4.1 Synthese der Diorganozinnkationen 15a/15b und 16a/16b

Die Salze **15a** und **16a** wurden entsprechend den Reaktionsgleichungen 4.1 und 4.2 durch das Umsetzen des Dibromidderivats **4** und des Diiodidderivats **10** mit jeweils zwei Äquivalenten Silberperchlorat in einem Acetonitril/Dichlormethan-Gemisch unter Lichtausschluss dargestellt.



Gleichung 4.2

Die Darstellung der analogen Verbindungen **15b** und **16b** (siehe Abbildung 4.3) gelang durch die Umsetzung der Diorganozinndihalogenide **4** und **10** mit je zwei Äquivalenten Silbertriflat. Die Reaktion von **10** mit Silberperchlorat und Silbertriflat führt ausschließlich zu den Diorganozinnsalzen **16a** und **16b**, während das Produkt bei der Umsetzung von **4** mit fünf Äquivalenten Silberperchlorat bzw. zwei Äquivalenten Silbertriflat aus zwei verschiedenen Verbindungen besteht, deren Identität im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt wurde.

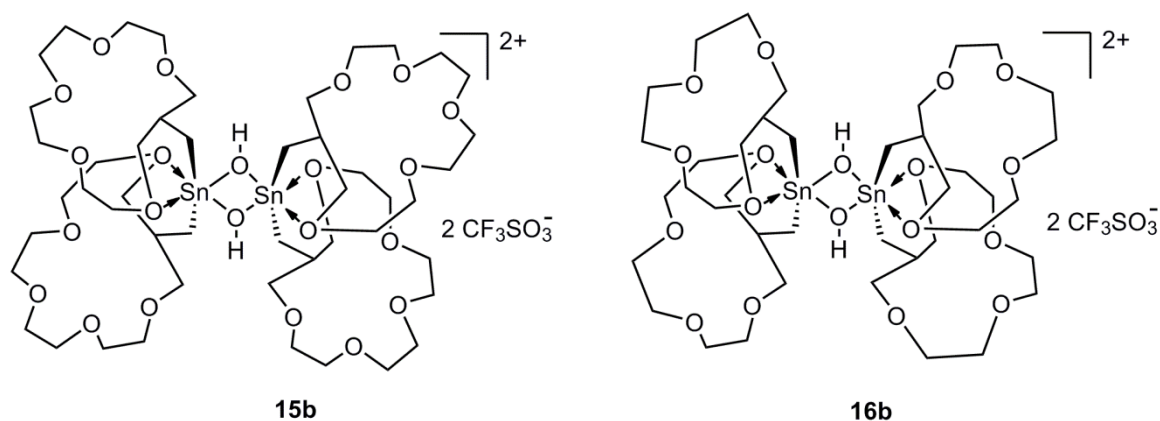
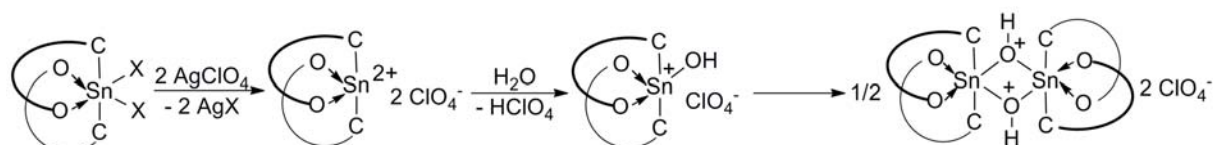


Abbildung 4.3: Verbindungen **15b** und **16b**.

Bei diesen Reaktionen entstehen vermutlich zunächst Diorganozinndikationen, welche durch das im Reaktionsgemisch anwesende Wasser partiell hydrolysiert werden, so dass ein hydroxidoverknüpftes Dimer entsteht (siehe Schema 4.4). Die zweite positive Ladung wird durch die intramolekulare Koordination der Kronenethersauerstoffe genügend stabilisiert, um inert gegenüber Wasser zu sein.



Schema 4.4: Postulierter Reaktionspfad zu Diorganozinnkationen **15a/15b** und **16a/16b**.

Die Verbindungen **16a** und **16b** wurden als luftstabile, farblose Feststoffe isoliert. Das Produktgemisch, in dem sich die Salze **15a** und **15b** befinden, konnte nicht getrennt werden und wurde als grau-weißer, amorpher Feststoff erhalten. Alle vier (bzw. sechs) Verbindungen sind gut in Acetonitril und Dichlormethan löslich. Verbindungen **16a** und **16b** weisen scharfe Schmelzpunkte bei Temperaturen über 200 °C auf.

4.2 Strukturelle Charakterisierung der Verbindungen 15a/15b und 16a/16b im Festkörper und in Lösung

4.2.1 Verhalten in Lösung

Für die Diorganozinnnsalze **15a/15b** und **16a/16b** werden im ^{119}Sn -NMR Spektrum in Acetonitril- d_3 scharfe Signale bei δ -272 (**15a**), δ -282 (**15b**) und δ -344 (**16a/16b**) gefunden. Diese chemischen Verschiebungen sind vergleichbar mit denen von bereits bekannten μ -hydroxidoverknüpften Diorganozinnkationen.^{[4.6]-[4.11]}

Wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, liegt neben den Verbindungen **15a** und **15b** jeweils noch eine weitere Verbindung vor, die im ^{119}Sn -NMR-Spektrum in Acetonitril- d_3 Resonanzen bei δ -384 (neben **15a**) und δ -383 (neben **15b**) aufweisen. Da diese beiden Verschiebungen sich kaum unterscheiden, wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um ähnliche Verbindungen handelt. Die chemischen Verschiebungen der beiden Nebenprodukte sind der Verschiebung des heptakoordinierten Zinnatoms in $[(\text{Bu}_2\text{Sn})_3\text{O}(\text{aliz})_2]$ (δ -402 in CDCl_3 , Zinnatom von zwei Alkylresten und fünf Sauerstoffatomen koordiniert) sehr ähnlich.^[4.12] Bemerkenswert ist, dass das Produktgemisch nach der Umsetzung mit Silberperchlorat nur zu ca. 10% aus **15a** besteht, während das nach der Umsetzung mit Silbertriflat zu etwa 80% aus **15b** besteht.

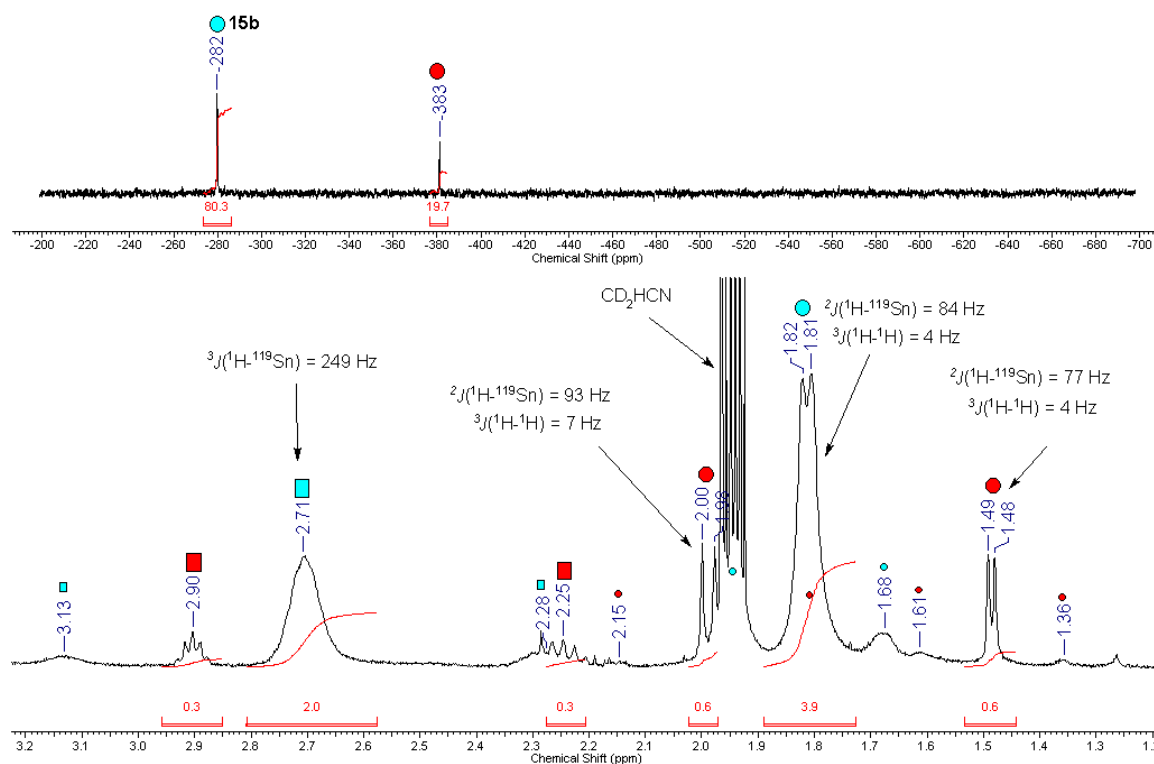


Abbildung 4.5: ^{119}Sn -NMR-Spektrum (oben) und ein Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches nach der Umsetzung von Diorganodibromidostannan **4** mit Silbertriflat.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind für die Produktgemische, die **15a** und **15b** enthalten, jeweils drei Sätze von Signalen für H1 und H2 zu sehen (siehe Abbildung 4.5). Die Integration zeigt, dass jeweils ein Signal davon zu **15a** bzw. **15b** gehört, während die anderen beiden von *einer* anderen Verbindung verursacht werden, der auch das zweite Zinn-Signal zugeordnet werden kann. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass in dieser Verbindung die Kronenetherringe in Lösung inäquivalent zueinander sind. Es könnte sich um eine Verbindung handeln, bei der das Zinnkation mit allen fünf Sauerstoffen des einen Kronenethers wechselwirkt (wofür auch die ^{119}Sn -NMR-Verschiebung sprechen würde), während der andere Ring nicht an der Koordination beteiligt ist.

Der Grund für die so unterschiedlichen Mengenverhältnisse der Verbindungen in den Produktgemischen könnte in den unterschiedlichen Mengen Wasser in den Reaktionsgemischen begründet sein. Während der Ansatz mit dem Silberperchlorat unter inerten Bedingungen durchgeführt wurde, und das Produkt erst bei der Aufarbeitung mit Luftfeuchtigkeit in Berührung kam, wurde der Ansatz mit dem Silbertriflat unter nicht inerten Bedingungen durchgeführt. Das ist eine Erklärung dafür, dass sich in dem letzteren Produktgemisch mehr Hydrolyseprodukt befindet als in dem ersten.

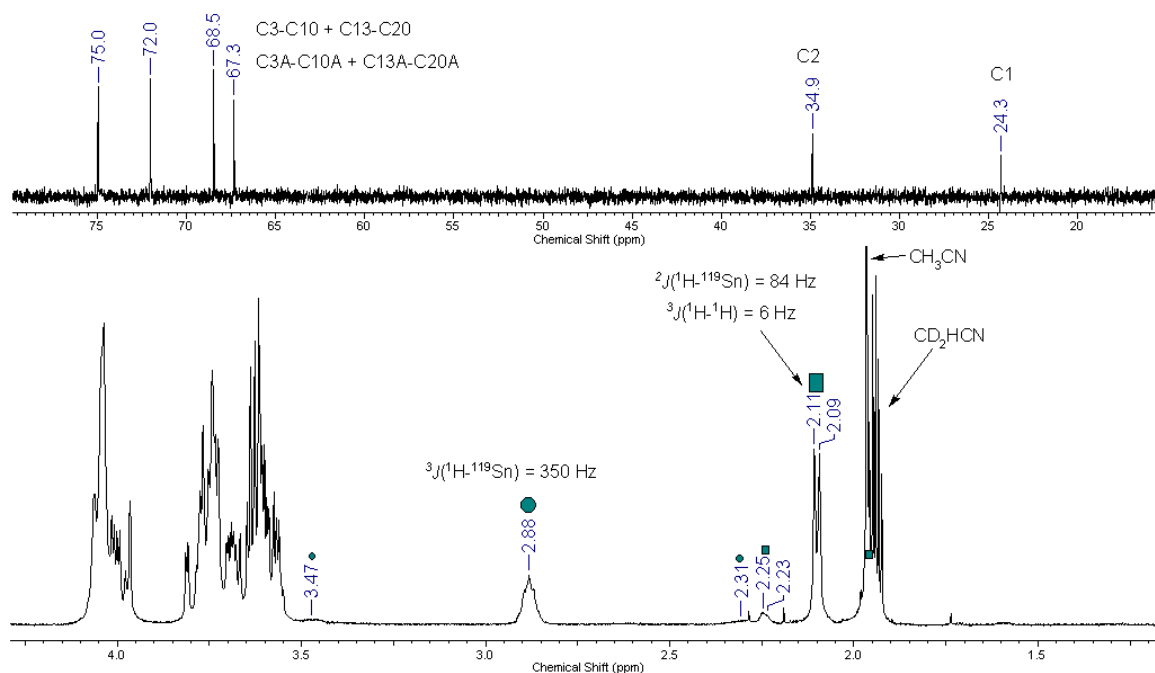


Abbildung 4.6: ^{13}C - (oben) und ^1H - (unten) NMR-Spektrum des Diorganozinnsalzes **16a** in Acetonitril- d_3 .

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **16a** und **16b** zeigen wie erwartet nur einen Satz von Signalen für H1 und H2, wobei die $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante für H2 mit 350 Hz im Vergleich zu den in vorherigen Kapiteln besprochenen halogenierten

Derivaten sehr groß ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt insgesamt nur sechs Signale (siehe Abbildung 4.6 oben), von denen zwei eindeutig C1 und C2 zugeordnet werden können. Von den restlichen 16 Kohlenstoffatomen sind also in Lösung jeweils vier chemisch und magnetisch äquivalent. Nach der Struktur im Festkörper würde man zwanzig Kohlenstoffsignale erwarten, da die Struktur zwei verschiedene Kronenethereinheiten mit jeweils zehn unterschiedlichen Kohlenstoffatomen enthält. Diese Beobachtungen weisen auf einen dynamischen Prozess in Lösung hin.

4.2.2 Verbindung **16a** im Festkörper

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung **16a**·2 CH_3CN als Acetonitrilsolvat wurden durch das Aufbewahren einer Lösung von **16a** in Acetonitril/Diethylether bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Verbindung **16a**·2 CH_3CN kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4.7 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den Tabellen 4.8 und 4.9 zusammengefasst. Die asymmetrische Einheit besteht aus der Hälfte des Moleküls. Die Atome C(6), O(3) und C(8) sind über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 60:40 fehlgeordnet. Die Fehlordnung ist zur besseren Übersichtlichkeit weder in der Abbildung 4.7 noch in den Tabellen 4.8 und 4.9 aufgeführt. Die Molekülstruktur besteht aus einem dimeren Diorganozinnkation, zwei Perchlorat-Gegenionen und zwei Acetonitril-Molekülen. Die beiden Diorganozinnkationen sind über einen zentralen $\text{Sn}_2(\mu\text{-OH})_2$ -Vierring miteinander verknüpft. Dieses Strukturmotiv ist in Diorganozinnkationen sehr häufig anzutreffen.^{[4.1]-[4.11]}

Die Zinnatome in Verbindungen **16a** sind stark verzerrt oktaedrisch von vier Sauerstoff- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben, wobei letztere *trans* zueinander stehen. Die Verzerrung wird vermutlich durch das starre Gerüst des Kronenethers hervorgerufen, das C(1) und C(11) nicht beliebige Beweglichkeit zu O(1) und O(11) einräumt. Da bei Verbindung **16a** die Sn(1)-O(1)- bzw. Sn(1)-O(11)-Bindungen deutlich kürzer sind, als die intramolekularen Zinn-Sauerstoffbindungen, die in den halogenierten Derivaten **4-6** und **10-12** gefunden wurden, ist die Verzerrung im Fall des Kations stärker und macht sich besonders durch (i) die Verkleinerung der C(1)-Sn(1)-C(11)-, O(10)-Sn(1)-O(1)- und O(10A)-Sn(1)-O(11)-Winkel von 180° auf 144.6° , 153.8° bzw. 153.3° , (ii) die Aufweitung der O(10A)-Sn(1)-C(1)- und O(1)-Sn(1)-O(11)-Winkel von 90° auf 105.7° bzw. 124.8° und (iii) die Verkleinerung der O(10A)-Sn(1)-O(10)-, C(1)-Sn(1)-O(1)- und C(11)-Sn(1)-O(11)-Winkel von 90° auf 72.9° , 76.7° bzw. 75.0° bemerkbar.

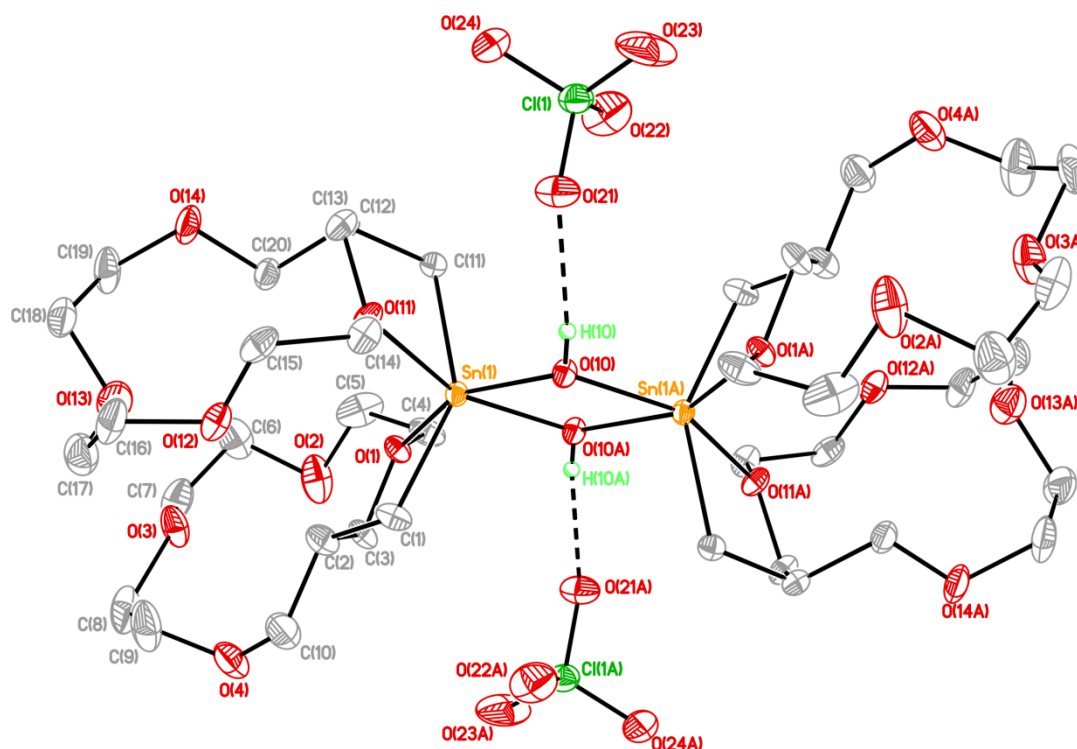


Abbildung 4.7: Molekülstruktur von Diorganozinnkation **16a**. Die in der Struktur enthaltenen zwei Solvatmoleküle, alle CH-Protonen und die Fehlordnung der Atome C(6), O(3) und O(8) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 4.8: Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Verbindung **16a**.

Bindungslänge [Å]	
Sn(1)-O(10A)	2.100(3)
Sn(1)-O(10)	2.109(2)
Sn(1)-C(1)	2.112(3)
Sn(1)-C(11)	2.113(3)
Sn(1)-O(1)	2.379(2)
Sn(1)-O(11)	2.393(2)
O(10)-H(10)...O(21)	2.823(4)
Sn(1)-O(21)	4.124(3)
Sn(1)-O(22)	4.720(4)

Tabelle 4.9: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) der Verbindung **16a**

Bindungs- und Torsionswinkel [°]	
C(1)-Sn(1)-C(11)	144.6(1)
O(10)-Sn(1)-O(1)	153.8(1)
O(10A)-Sn(1)-O(11)	153.3(1)
O(10A)-Sn(1)-C(1)	105.7(1)
O(10)-Sn(1)-C(1)	104.2(1)
O(10A)-Sn(1)-C(11)	103.8(1)
O(10)-Sn(1)-C(11)	102.7(1)
O(1)-Sn(1)-O(11)	124.8(1)
O(10A)-Sn(1)-O(10)	72.9(1)
O(10A)-Sn(1)-O(1)	81.6(1)
C(1)-Sn(1)-O(1)	76.7(1)
C(11)-Sn(1)-O(1)	88.9(1)
O(10)-Sn(1)-O(11)	81.3(1)
C(1)-Sn(1)-O(11)	86.9(1)
C(11)-Sn(1)-O(11)	75.0(1)
Sn(1)-O(10)-Sn(1A)-O(10A)	0.01(1)

Der kleinste Abstand zwischen den Zinnatomen und den Sauerstoffatomen des Perchlorat-Gegenions beträgt 4.12 Å und ist damit deutlich größer als die Summe der van der Waals Radien von Zinn und Sauerstoff (3.67 Å^[4.13]). Allerdings besteht eine Wasserstoffbrücke zwischen O(10) und O(21), die aber mit 2.82 Å relativ lang für eine O-H \cdots O-Wasserstoffbrücke ist (starke O-H \cdots O-Wasserstoffbrücken: zwischen 2.2 und 2.5 Å^[4.14]). Es gibt also nur sehr schwache Wechselwirkungen zwischen dem Kation und dem Anion.

Der zentrale Sn₂O₂-Vierring ist planar, Sn(1) liegt im Rahmen der Genauigkeit der Messung in einer Ebene die durch O(10), O(10A) und Sn(1A) aufgespannt wird. Die Kronenetherringe sind wie in Verbindungen **10-12** übereinander angeordnet, so dass immer noch die Möglichkeit besteht, dass sie gemeinsam ein Kation komplexieren können.

Literatur zu Kapitel 4:

- [4.1] M. S. Nechaev, A. V. Gorokhov, *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.* **2008**, 57, 1364-1373.
- [4.2] T. Sato, Y. Wakahara, J. Otera, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1991**, 9773.
- [4.3] X. Li, A. Kurita, S. Mane, A. Orita, J. Otera, *Organometallics* **2005**, 2567.
- [4.4] T. Sato, J. Otera, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 901.
- [4.5] P. Z. An De Lie, A. Orita, A. Kurita, S. Man-e, K. Ohkubo, X. Li, S. Fukuzumi, J. Otera, *Chem. Eur. J.* **2006**, 1642.
- [4.6] K. Sakamoto, Y. Hamada, H. Akashi, A. Orita, J. Otera, *Organometallics* **1999**, 3555.
- [4.7] B. Kašná, L. Dostál, I. Cisařová, R. Jambor, *Organometallics* **2007**, 4080.
- [4.8] B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, 1374.
- [4.9] K. Sakamoto, H. Ikeda, H. Akashi, T. Fukuyama, A. Orita, J. Otera, *Organometallics* **2000**, 3242.
- [4.10] A. C. Tagne Kuate, *Organotin-substituted crown ethers: syntheses, structures and behaviour towards inorganic salts*, Doktorarbeit, Dortmund, **2009**.
- [4.11] A. C. Tagne Kuate, M. Schürmann, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2010**, 8140.
- [4.12] A. T. de Sousa, K. E. Bessler, Sebastião S. Lemos, J. Ellena, C. C. Gatto, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 106-111.
- [4.13] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [4.14] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 565-573.

5 Versuche zur Darstellung stannylsubstituierter stickstoffhaltiger Kronenether

Die bisher vorgestellten stannylsubstituierten Kronenether enthalten ausschließlich Sauerstoff als Donoratome und eignen sich hauptsächlich zur Komplexierung von Alkalimetallkationen. Um auch andere Metallkationen komplexieren zu können, wurde versucht das Konzept auf stickstoffhaltige Kronenether zu übertragen. Dazu wurden die sowohl stickstoff- als auch sauerstoffhaltigen Kronenether *N*-Phenyl-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclo-pentadecan (**18**) und 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan [4,13-Diaza-[18]-Krone-6] (**27**) (siehe Abbildung 5.1) ausgewählt, und versucht, diese mit Lewis-aciden Zinneinheiten zu funktionalisieren.

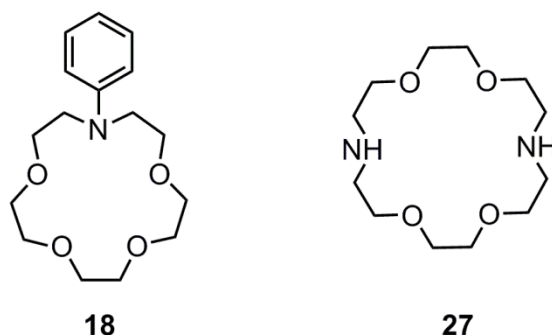


Abbildung 5.1: *N*-Phenyl-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclo-pentadecan (**18**) und 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (4,13-Diaza-[18]-Krone-6) (**27**).

Die beiden Kronenether wurden ausgewählt, weil mit beiden Komplexe von Erdalkali- bzw. Übergangsmetallkationen bekannt sind^{[5.1]-[5.13]} und sie synthetisch verhältnismäßig leicht zugänglich sind.^{[5.14]-[5.16]}

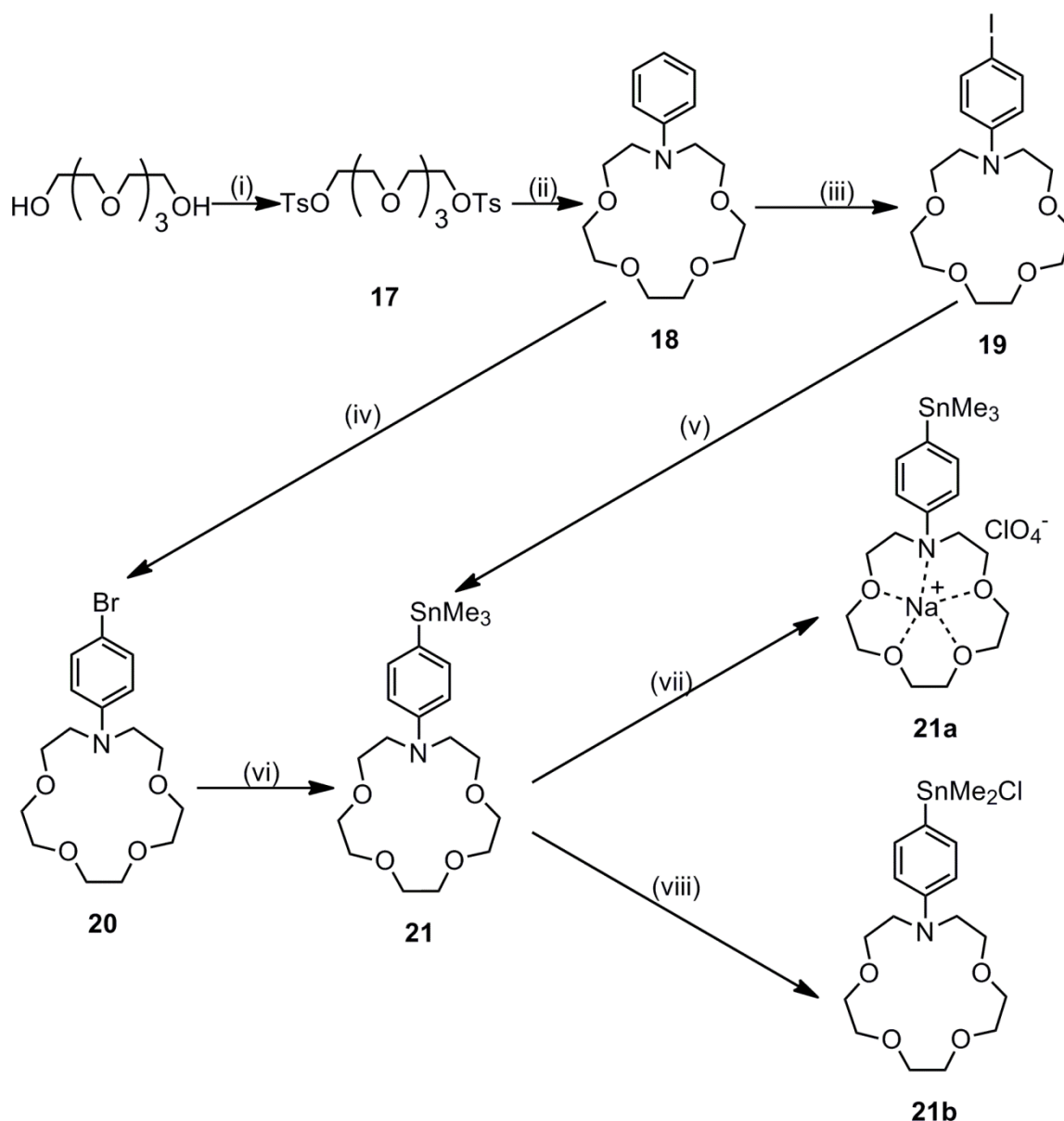
5.1 Auf *N*-Phenyl-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclo-pentadecan (**18**) basierende stannyl-substituierte Kronenether

5.1.1 Die Synthese der Verbindungen **18-26**

Die Verbindung **18** wurde nach bekannten Synthesestrategien ausgehend von 1,8-Ditosyl-3,6-dioxaocctan (**17**) und *N*-Phenyldiethanolamin mit Natriumhydroxid in Dioxan^[5.14] oder mit Natriumhydrid in THF^[5.15] dargestellt. Ausgehend von Verbindung **18** wurden ein Trimethylstannyl (**21**)- und ein Triphenylstannyl-methyl-dimethylsilyl-substituiertes (**24**) Derivat synthetisiert.

Die Verbindungen 18-21

Die Syntheseroute zu Verbindung **21** ist in Schema 5.2 dargestellt.



Schema 5.2: Syntheseroute zu Trimethylstannyl-substituiertem Kronenether **21**. (i) NaOH, p -TsCl, THF/Wasser (ii) N -Phenyldiethanolamin, NaOH, Dioxan oder N -Phenyldiethanolamin, NaH, THF, (iii) BTMAICl₂ (**43**), ZnCl₂, AcOH (iv) Br₂, AcOH (v) 1. n -Buthyllithium oder t -Buthyllithium, 2. Me₃SnCl, THF/Diethylether (vi) 1. n -Buthyllithium, 2. Me₃SnCl, THF (vii) NaClO₄, Ethanol (viii) Me₂SnCl₂.

Die Umsetzung von **18** mit einem Äquivalent Benzyltrimethylammoniumioddichlorid (BTMA ICl₂) (**43**) und Zink(II)chlorid in Essigsäure bei Raumtemperatur führt in moderater Ausbeute (77%) zu N -(4-Iodophenyl)-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclopentadecan (**19**), während die Umsetzung von **18** mit einem Äquivalent Brom in

Essigsäure bei Raumtemperatur in guter Ausbeute (93%) zu *N*-(4-Bromophenyl)-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclo-pentadecan (**20**) führt. In der Literatur sind fünf Reaktionen zur Darstellung von **19**^{[5.17]-[5.21]} und vier Reaktionen zur Darstellung von **20**^{[5.22]-[5.25]} bekannt, aber die hier beschriebenen Reaktionsmethoden wurden bisher nicht zur Synthese der beiden Verbindungen verwendet.

Der Trimethylstannylsubstituent sollte durch einen Metall-Halogen-Austausch und anschließende Transmetallierung eingeführt werden. Bei der Aufarbeitung des ersten Ansatzes wurde festgestellt, dass die Trimethylstannylfunktion durch säulenchromatographische Reinigung wieder abgespalten wird. Auch die Umkristallisation in verschiedenen Lösungsmitteln führte nicht zur Isolierung von reinem *N*-(4-Trimethylstannylphenyl)-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclo-pentadecan (**21**). Deswegen wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet, um den Gehalt an **21** im Produktgemisch auf möglichst 100% zu erhöhen. Die getesteten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Verschieden Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von Verbindung **21** und die Produktverteilung (nach Waschen und Trocknen des Produktgemisches).

	Edukt	Reagenz	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Zusammensetzung Produktgemisch [%]		
						19/20	18	21
1	19	<i>n</i> -BuLi	THF/Ether	-100	15	33	33	33
2	19	<i>n</i> -BuLi	THF/Ether	-90	30	33	33	33
3	19	<i>t</i> -BuLi	THF	-80	60	50	-	50
4	19	<i>t</i> -BuLi	THF	-80	60	(*)2	(*)2	29 ^{(*)1}
5	19	<i>t</i> -BuLi	THF	-85	45	(*)2	(*)2	57 ^{(*)1}
6	19	<i>n</i> -BuLi	THF	-95	60	-	43	57
7 ^{(*)3}	19	<i>n</i> -BuLi	THF	-80	90	20	20	53 ^{(*)1}
8	19	<i>n</i> -BuLi	THF	-80	60	(*)2	(*)2	50 ^{(*)1}
9	20	<i>n</i> -BuLi	THF	-70 bis -90	120	-	30	60 ^{(*)1}
10	20	<i>n</i> -BuLi	THF	-80 bis -90	120	-	33	66

(*)1) zusätzlich andere Verbindungen im Reaktionsprodukt.

(*)2) nicht bestimmbar.

(*)3) Reaktionsgemisch nach Zugabe von Trimethylzinnchlorid erhitzt.

Bei allen zehn verwendeten Reaktionsbedingungen ist es nicht gelungen, den Gehalt an **21** im Produktgemisch auf annähernd 100% zu bringen. Allerdings gibt es mehrere Ansätze, bei denen die einzige zinnhaltige Verbindung das Tetraorganostannan **21** ist. Das Produktgemisch aus Eintrag 9 in Tabelle 5.3 wurde mit Natriumperchlorat in Ethanol umgesetzt, um den Natriumperchlorat-Komplex **21a** zu erhalten. Dieser konnte durch

Umkristallisieren in Diethylether isoliert und mithilfe eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums und einer Elementaranalyse charakterisiert werden. Bei dem Versuch, die Kristalle durch Einkristallröntgenstrukturanalyse zu untersuchen, lösten sich die Kristalle in dem Öl, mit dem die Kristalle an den Glasfaden am Goniometerkopf „geklebt“ werden, auf. Der Natriumperchlorat-Komplex **21a** ist so stabil, dass es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang, das Natriumperchlorat wieder von Verbindung **21** zu trennen; das Erzeugen eines Komplexes scheint also keine geeignete Methode zu sein, um Verbindung **21** zu reinigen.

Zwei der Produktgemische, die Tetraorganostannan **21** als einzige zinnhaltige Verbindung enthielten, wurden in einer Redistributionsreaktion mit Dimethylzinnchlorid umgesetzt, um *N*-4-(Chlorodimethylstannylphenyl)-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclopentadecan (**21b**) zu erhalten. Das Chloridotriorganostannan **21b** sollte besser kristallisieren als das entsprechende Tetraorganostannan **21**, und ist ohnehin die eigentliche Zielverbindung. Beide Versuche führten allerdings nicht zur gewünschten Verbindung **21b**, sondern zur partiellen Hydrolyse des Dimethylzinnchlorids. Die partielle Hydrolyse ist auf die Anwesenheit von Spuren von Wasser und die Tatsache, dass sich Amine im Reaktionsgemisch befinden^{[5.26]-[5.29]}, zurückzuführen.

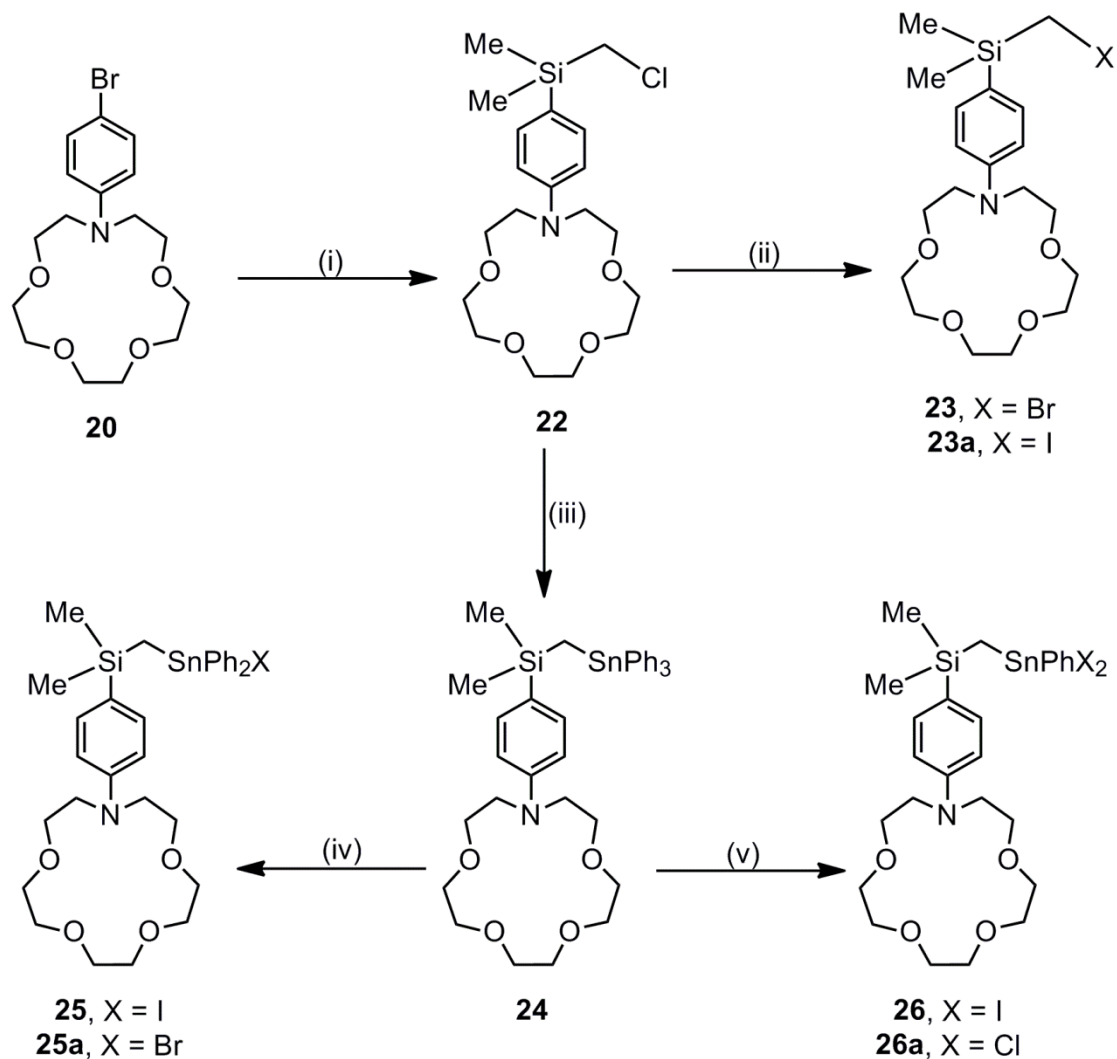
Da es nach mehreren Wochen Arbeit weder gelungen ist, das Tetraorganostannan **21** noch das Chloridotriorganostannan **21b** zu isolieren, und die Verbindung **21** dazu neigt, den Trimethylstannylsubstituenten wieder abzuspalten, wurde dieses Gebiet aufgegeben.

Die Verbindungen 22-26

Da die Verbindung **21** aufgrund der geringen Stabilität nicht isoliert werden konnte, wurde ausgehend vom Kronenether **18** auch ein Triphenylstannylmethyl-dimethylsilyl-substituiertes Derivat (**24**) dargestellt, das sowohl stabiler sein als auch mehr Möglichkeiten zur Funktionalisierung bieten sollte. Die Syntheseroute zu Verbindung **24** bzw. den halogenierten Derivaten **25/25a** und **26/26a** ist in Schema 5.4 dargestellt.

Die Umsetzung des bromsubstituierten Kronenethers (**20**) mit *n*-BuLi und Chloromethyldimethylfluoridosilan führt, nach säulenchromatographischer Reinigung, in sehr guter Ausbeute (96%) zu dem chloromethyldimethylsubstituierten Derivat **22**. Die Verbindung **22** wurde auf drei verschiedenen Wegen versucht, zum Tetraorganostannan **24** umzusetzen. Der Versuch, **24** über eine Grignardreaktion darzustellen, scheiterte daran, dass es nicht gelang, ein Grignardreagenz aus **22** darzustellen. Es wird vermutet, dass der Kronenether die Magnesiumkationen, die zur Bildung des Reagenzes anwesend sein müssen, komplexiert und damit das Reagenz immer wieder zerstört. Die Idee, **24** durch Metallhalogen austausch an dem Bromo- bzw. Iodomethyldimethylsilyl-

substituierten Kronenether **23/23a** darzustellen, wurde aufgegeben, da sich bei der Darstellung von **23/23a** durch eine Finkelsteinreaktion mit Natriumbromid bzw. Natriumiodid verhältnismäßig stabile Natriumkomplexe bildeten. Die Darstellung des Tetraorganostannans **24** in guter Ausbeute (92%) gelang durch die Umsetzung von **22** mit frisch hergestelltem Triphenyllithiumstannid in THF.



Schema 5.4: Syntheseroute zu Tetraorganostannan **24** und versuchte Reaktionen zur Darstellung der halogenierten Derivate **25/25a** und **26/26a**. (i) 1. *n*-BuLi, 2. (ClCH₂)Me₂SiF (hergestellt aus (ClCH₂)Me₂SiCl und Ph₃SnCl), THF (ii) NaBr bzw. NaI, Aceton (iii) Ph₃SnLi, THF (iv) 1 Äq. I₂ bzw. Br₂, Dichlormethan (v) 2 Äq. I₂ bzw. ICl, Dichlormethan.

Die Funktionalisierung von **24** mit einem oder zwei Äquivalenten Iod zum Iodidotriorganostannan **25** oder Diodidodiorganostannan **26**, mit einem Äquivalent Brom zum Bromidotriorganostannan **25a** und zwei Äquivalenten Iodmonochlorid zum Dichloridodiorganostannan **26a** gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht. Keine der Umsetzungen führte zu einem isolierbaren Produkt. Das Produktgemisch, das bei der Reaktion des Tetraorganostannans **24** mit einem Äquivalent Iod entstand, wurde

versucht durch fraktionierte Kristallisation, durch Kristallisation als Natriumperchlorat- oder als Stannatkomplex aus unterschiedlichen Lösungsmitteln zu reinigen. Keine dieser Methoden führte zu **25** oder einem entsprechendem Komplex.

Die Reaktionen mit zwei Äquivalenten Halogenierungsreagenz führten zu einer noch größeren Anzahl an unterschiedlichen Reaktionsprodukten als die Umsetzung mit einem Äquivalent Reagenz.

Die Verbindungen **22** und **24** sind farblose, wachsartige Feststoffe, die scharfe Schmelzpunkte bei 65 °C (**22**) und 89 °C (**24**) aufweisen.

5.1.2 Strukturelle Charakterisierung von 13-(4-((chloromethyl)dimethylsilyl)phenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecane (**22**) und 13-(4-(dimethyl((triphenylstannyl)methyl)silyl)phenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan (**24**) im Festkörper

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Tetraorganosilans **22** und Tetraorganostannans **24** wurden durch das langsame Abdampfen einer mit Ethanol überschichteten Dichlormethan-Lösung von **22** bzw. **24** erhalten. Die Verbindungen kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (**22**) bzw. triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (**24**) mit jeweils vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 5.5 (**22**) und Abbildung 5.8 (**24**) dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabellen 5.6 und 5.7 zusammengefasst. In Verbindung **24** sind die Kohlenstoffatome C(24), C(25) und C(26) über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 50:50 fehlgeordnet. Die Fehlordnung ist zur besseren Übersichtlichkeit weder in Abbildung 5.8 noch in Tabellen 5.6 und 5.7 aufgeführt.

Das Siliciumatom in Verbindung **22** ist tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen umgeben. Die Bindungswinkel um das Siliciumatom liegen zwischen 105.9° und 112.9° und weichen damit nicht stark von dem idealen Tetraederwinkel (109.5°) ab. Auch die Silicium-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich. Es sind keine intermolekularen Wechselwirkungen von Donoratomen zum Silicium festzustellen.

Die Struktur von Verbindung **24** enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, die sich durch sämtliche Bindungslängen- und winkel unterscheiden. Die Siliciumatome in Verbindung **24** sind tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen umgeben. Die Winkel um die Siliciumatome liegen zwischen 107.5° und 111.6° und weichen damit im Mittel noch weniger vom idealen Tetraederwinkel ab, als die in Verbindung **22**. Die Silicium-Kohlenstoffbindungen sind geringfügig länger als

in Verbindung **22**, liegen aber immer noch im erwarteten Bereich. Die Zinnatome in Verbindung **24** sind verzerrt tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen umgeben. Die C-Sn-C-Bindungswinkel liegen zwischen 101.7° und 116.2° , wobei die Abweichungen in dem zweiten kristallographisch unabhängigen Molekül in der asymmetrischen Einheit etwas stärker ausgeprägt sind. Die Zinn-Kohlenstoffbindungs-längen liegen im erwarteten Bereich für eine Zinn-Kohlenstoffbindung, wobei die Bindungslängen in Molekül 2 etwas aufgeweitet sind. Auch in Verbindung **24** lassen sich keine inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Zinn- oder Siliciumatomen und den im Kronenether enthaltenen Donoratomen feststellen.

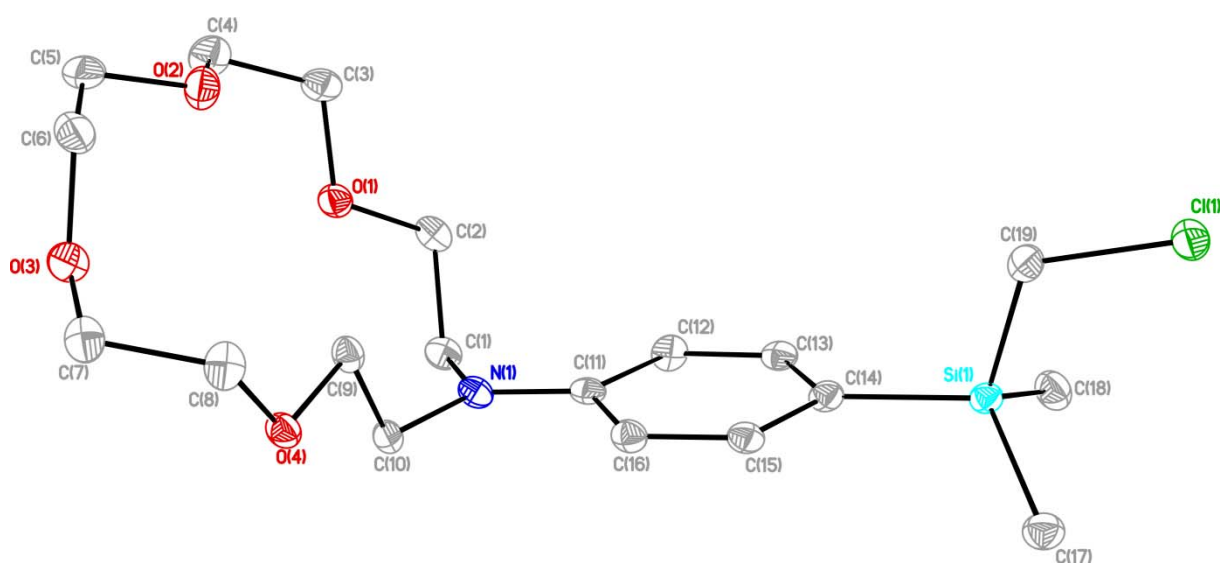


Abbildung 5.5: Die Molekülstruktur des Tetraorganosilans **22**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 5.6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in Verbindungen **22** und **24**.

Bindungslängen [Å]				
	22	24 (Molekül 1)		24 (Molekül 2)
Si(1)-C(19)	1.873(8)	1.851(11)	Si(2)-C(119)	1.825(11)
Si(1)-C(17)	1.846(7)	1.864(10)	Si(2)-C(118)	1.845(13)
Si(1)-C(18)	1.847(8)	1.875(11)	Si(2)-C(117)	1.858(11)
Si(1)-C(14)	1.857(7)	1.889(10)	Si(2)-C(114)	1.888(10)
Sn(1)-C(31)	-	2.127(4)	Sn(2)-C(131)	2.145(5)
Sn(1)-C(21)	-	2.140(6)	Sn(2)-C(121)	2.147(6)
Sn(1)-C(19)	-	2.142(9)	Sn(2)-C(141)	2.151(5)
Sn(1)-C(41)	-	2.158(5)	Sn(2)-C(119)	2.179(10)

Tabelle 5.7: Ausgewählte Bindungswinkel($^\circ$) in Verbindungen **22** und **24**.

	Bindungswinkel [°]			
	22	24 (Molekül 1)	24 (Molekül 2)	
C(17)-Si(1)-C(18)	109.8(4)	108.1(5)	C(119)-Si(2)-C(118)	110.6(6)
C(17)-Si(1)-C(14)	112.9(3)	107.5(5)	C(119)-Si(2)-C(117)	110.4(6)
C(18)-Si(1)-C(14)	110.7(3)	111.1(5)	C(118)-Si(2)-C(117)	108.9(7)
C(17)-Si(1)-C(19)	106.7(3)	108.1(5)	C(119)-Si(2)-C(114)	110.0(5)
C(18)-Si(1)-C(19)	110.7(3)	111.6(5)	C(118)-Si(2)-C(114)	109.6(5)
C(14)-Si(1)-C(19)	105.9(3)	110.3(4)	C(117)-Si(2)-C(114)	107.2(5)
C(31)-Sn(1)-C(21)	-	110.2(3)	C(131)-Sn(2)-C(121)	116.5(3)
C(31)-Sn(1)-C(19)	-	109.2(3)	C(131)-Sn(2)-C(141)	101.7(3)
C(21)-Sn(1)-C(19)	-	108.6(4)	C(121)-Sn(2)-C(141)	104.1(3)
C(31)-Sn(1)-C(41)	-	106.2(3)	C(131)-Sn(2)-C(119)	111.1(4)
C(21)-Sn(1)-C(41)	-	106.4(3)	C(121)-Sn(2)-C(119)	108.0(4)
C(19)-Sn(1)-C(41)	-	116.2(3)	C(141)-Sn(2)-C(119)	115.4(3)

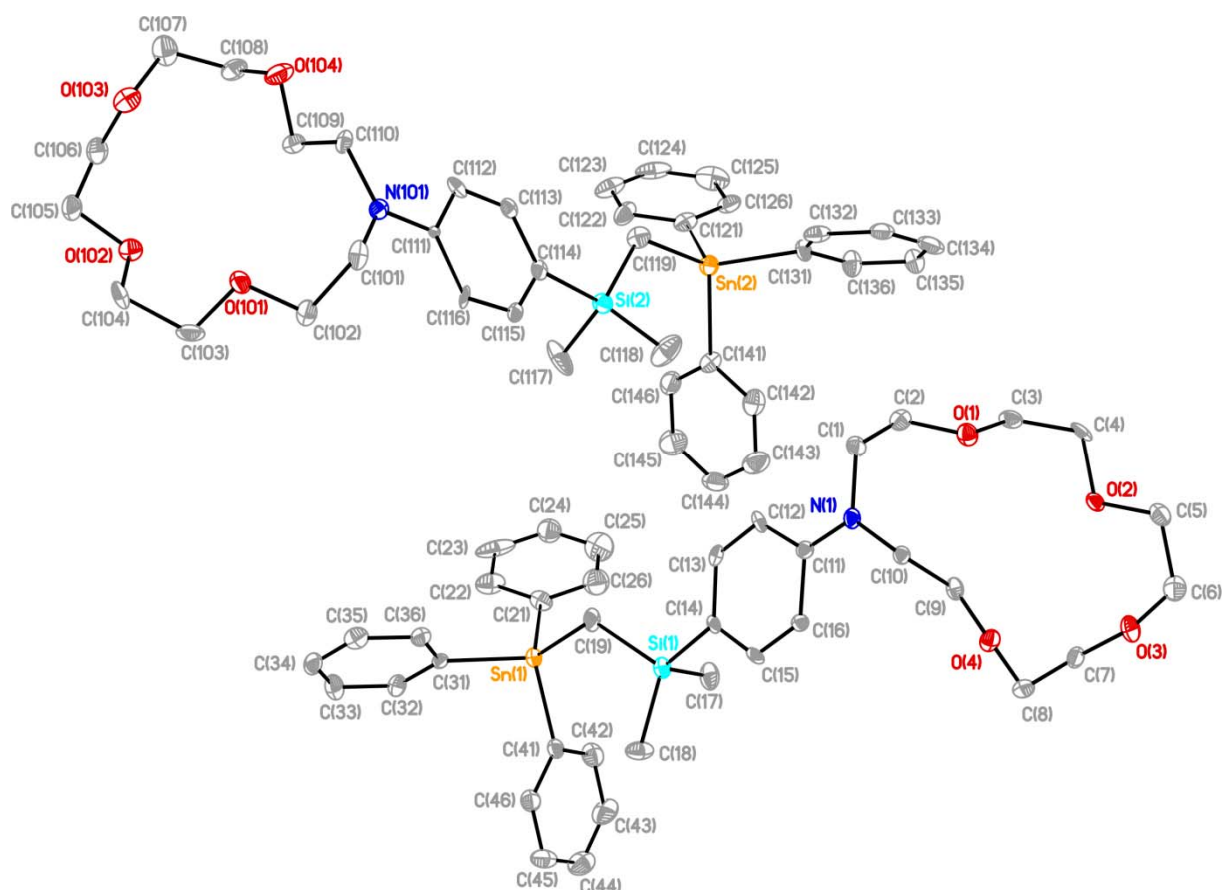


Abbildung 5.8: Molekülstruktur von 13-(4-(dimethyl((triphenylstannyl)methyl)silyl)phenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecane (**24**). Die Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. Die Wasserstoffatome und die Fehlordnung der Atome C(24), C(25) und C(26) sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

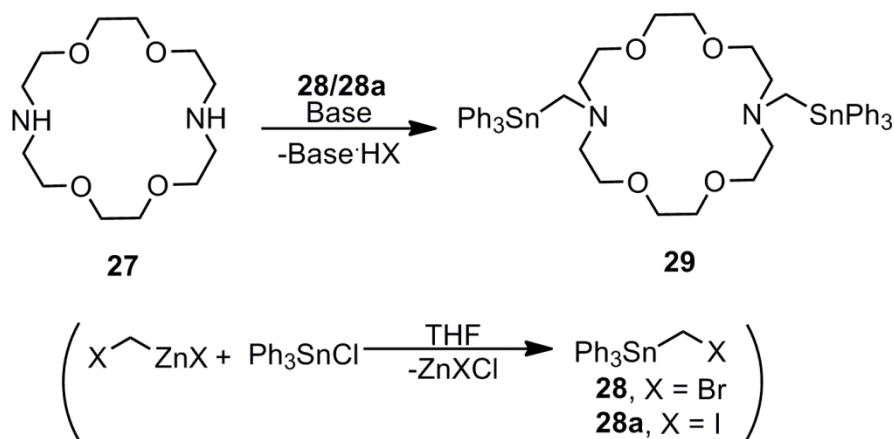
5.2 Auf 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (**27**) basierende stannyl-substituierte Kronenether

5.2.1 Die Synthese der Verbindungen **27-42**

4,13-Diaza-[18]-Krone-6 (**27**) wurde nach einer der bekannten Vorschriften^[5.16] synthetisiert. Die Vorschrift wurde ausgewählt, da sie die wenigsten Stufen von allen bekannten Synthesen beinhaltet und kein Abspalten von Schutzgruppen am Stickstoff unter hohen Wasserstoff-Partialdrücken nötig ist. Sie führt allerdings zu niedrigen Ausbeuten und involviert die Trennmethode der kontinuierlichen Flüssig-Flüssig-Extraktion.

Es wurden verschiedene Methoden getestet, den Kronenether **27** mit Organostannyleinheiten zu funktionalisieren.

Der einfachste Weg zur Funktionalisierung eines sekundären Amins ist die Reaktion des Letzteren mit einem Alkylhalogenid in Gegenwart einer Base als Säurefänger. Deswegen wurde **27** mit den zinnhaltigen Alkylhalogeniden **28** bzw. **28a** umgesetzt, um den stannylsubstituierten Kronenether **29** zu erhalten. Die geplante Synthese ist in Schema 5.9 abgebildet und die verwendeten Reaktionsbedingungen in Tabelle 5.10 zusammengefasst.



Schema 5.9: Geplante Synthese von Verbindung **29**.

Die Synthese der Tetraorganostannane **28**^[5.30] und **28a**^[5.31] erfolgte nach bekannten Synthesevorschriften. Wie Tabelle 5.10 zu entnehmen ist, führte keine der verwendeten Reaktionsbedingungen zu Verbindung **29** bzw. einem Produktgemisch, in dem **29** als Hauptprodukt nachgewiesen wurde. Entweder wurde kein Umsatz oder eine Zersetzung beobachtet. Dieses Ergebnis war zunächst unerwartet, da in der Literatur Beispiele für solche Reaktionen gefunden werden können.^{[5.32]-[5.35]} Bei näherem Hinsehen fällt

allerdings auf, dass bei (fast) allen in der Literatur beschriebenen Reaktionen Alkylhalogenide verwendet werden, die ausschließlich Alkylsubstituenten am Zinn tragen, während Verbindungen **28** bzw. **28a** drei Arylsubstituenten tragen. Die einzige Ausnahme stellt die Reaktion von **28a** mit Methylamin dar^[5.33], von der berichtet wird, dass sie mit steigendem sterischen Anspruch des Amins unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu immer geringeren Umsätzen führt.

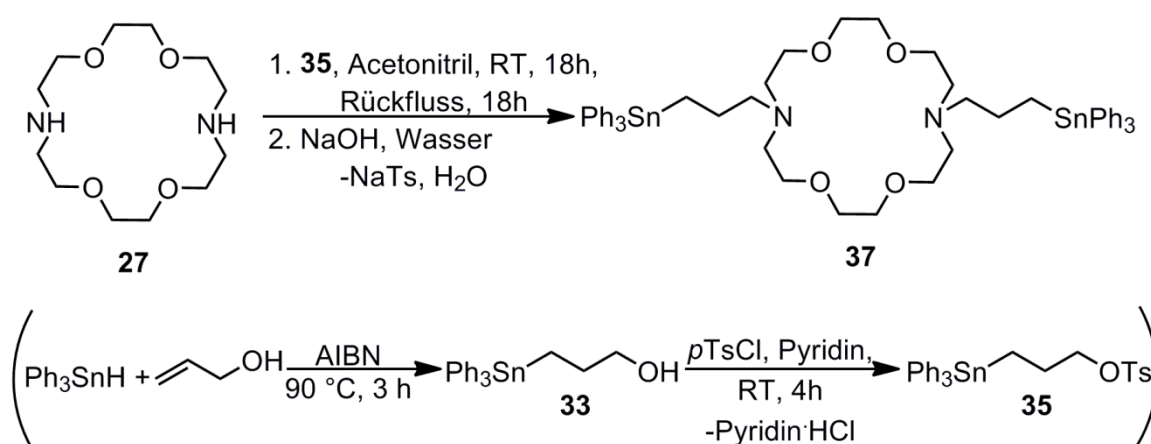
Tabelle 5.10: Getestete Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **29**.

	Edukt	Base	Lösungsmittel	T [°C]	Zeit [h]	Ergebnis
1	28	Na ₂ CO ₃	CH ₃ CN	82	18	Zersetzung
2	28	Na ₂ CO ₃	CH ₃ CN (wasserfrei)	82	18	Zersetzung
3	28	Et ₃ N	CH ₃ CN	RT	15	kein Umsatz
				82	18	Zersetzung
4	28a	Et ₃ N	EtOH/ CH ₂ Cl ₂	0	0.5	Zersetzung
				23	72	Zersetzung
5	28a	Et ₃ N	CH ₃ CN	0	0.5	Zersetzung
				23	72	Zersetzung
6	28a	-	-	85	2	Zersetzung
7	28a	-	CH ₃ CN	RT	1	kein Umsatz
				82	0.5	kein Umsatz
8	28a	-	-	50	15	kein Umsatz
				55	24	Zersetzung

Es wird angenommen, dass die Reaktion von Kronenether **27** mit den Alkylhalogeniden **28** und **28a** aus mehreren Gründen nicht zu dem stannylsubstituierten Kronenether **29** führt: a) Relativ hoher sterischer Anspruch des Amins (und des Alkylhalogenids); b) Zinn-Alkylbindungen sind stabiler als Zinn-Arylbindungen, deswegen überstehen die in der Literatur eingesetzten zinnhaltigen Alkylhalogenide möglicherweise drastischere Reaktionsbedingungen als die triarylsubstituierten Verbindungen **28** und **28a**; c) In einigen Veröffentlichungen wird von Problemen bei der Alkylierung von **27** mit einigen Substraten berichtet;^[5.36] d) Der α -Effekt des Zinns setzt die Reaktivität des Methylene Kohlenstoffs für nukleophile Angriffe herunter.

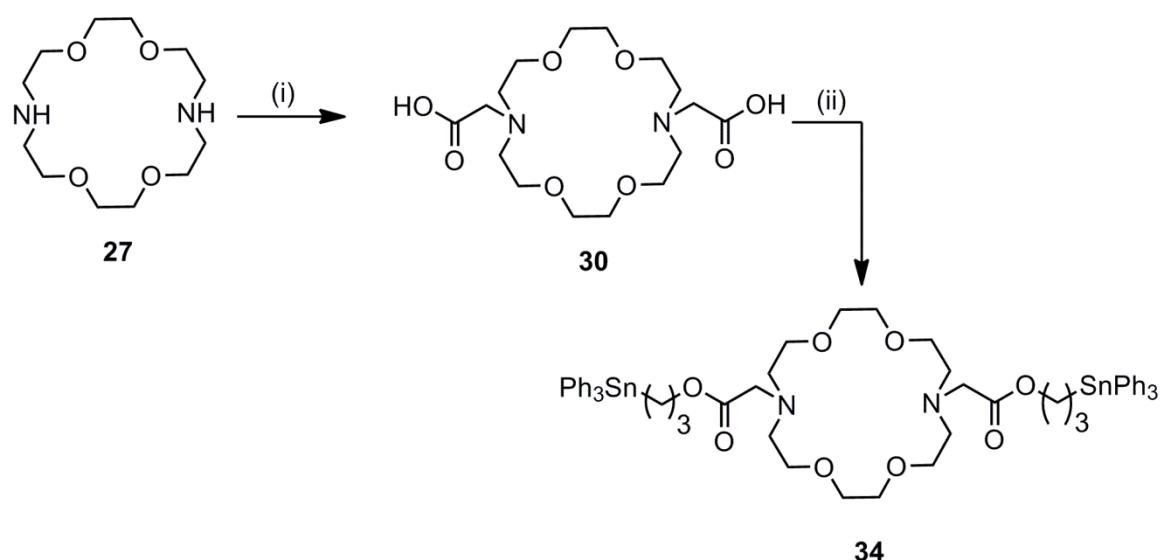
Um den α -Effekt des Zinns zu umgehen und den sterischen Anspruch des zinnsubstituierten Alkyls zu reduzieren, wurde **27** mit dem stannylsubstituierten Alkyltosylat **35**^[5.37] umgesetzt (siehe Schema 5.11). Für diese Umsetzung wurden Reaktionsbedingungen gefunden, die in schlechten Ausbeuten zu dem

stannylsubstituierten Kronenether **37** durch Umsetzung von Kronenether **27** mit **35** und nach Waschen mit Base zu dem stannylsubstituierten Kronenether **37** führten. Da die Isolierung des Produkts aus dem Produktgemisch sehr aufwendig und die Ausbeute sehr niedrig ist, wurde nach einer anderen Methode gesucht, um den Kronenether **27** zu stannylieren.



Schema 5.11: Umsetzung von Kronenether **27** mit stannylsubstituierten Alkyltosylat **35**.

Da die Umsetzung des Kronenethers **27** mit den Alkylhalogeniden **28** und **28a** nicht zum Kronenether **29** und mit dem Alkyltosylat **35** nicht in zufriedenstellenden Ausbeuten zum Kronenether **37** führte, wurde versucht, durch eine Veresterung zu dem stannylsubstituierten Kronenether **34** zu gelangen. Die geplante Syntheseroute zu Verbindung **34** ist in Schema 5.12 dargestellt.



Schema 5.12: Geplante Syntheseroute zu stannylsubstituiertem Kronenether **34**. (i) 1. Ethylbromoacetat, Et₃N, EtOH, Rückfluss, 18h 2. H₂O, Rückfluss, 24h (ii) DMAP, DCC, **33**, CHCl₃, 0°C zu RT, 24h.

Die Carbonsäure **30**^[5.16] und der Alkohol **33**^[5.38] wurden nach bekannten Vorschriften synthetisiert. Zur Darstellung von Alkohol **33** gibt es auch neuere Vorschriften^[5.37], bei der die Hydrostannierung durch $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3$ katalysiert wird. Bei der parallelen Durchführung beider Methoden wurde festgestellt, dass die Reaktion mit AIBN zu wesentlich besseren Ausbeuten führt. Außerdem ist AIBN deutlich kostengünstiger als der genutzte Palladiumkatalysator. Für die Veresterung wurden die Bedingungen der *Steglich*-Veresterung^[5.39] gewählt. Nach einer Reaktionszeit von 24h ließ sich der Ester **34** nicht im Reaktionsgemisch nachweisen. Der Grund für das nicht Ablaufen der Reaktion ist vermutlich die Schwerlöslichkeit der Carbonsäure **30** in Chloroform. Deswegen wurde der Kronenether mit Alkoholfunktionen versehen um ihn mit einer stannylsubstituierten Carbonsäure umzusetzen. Die Alkohole **31**^[5.40] und **32**^[5.41] (siehe Abbildung 5.13) wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. Die Synthese der stannylsubstituierten Carbonsäure gelang nicht. Der Alkohol **33** ließ sich nur zum Aldehyd oxidieren, eine direkte Hydrostannierung an z.B. Acrylsäure verbietet sich aufgrund der Reaktion des Hydridwasserstoffs mit dem Säureproton und der Versuch, einen stannylsubstituierten Ester zu verseifen, führte zur Zersetzung.

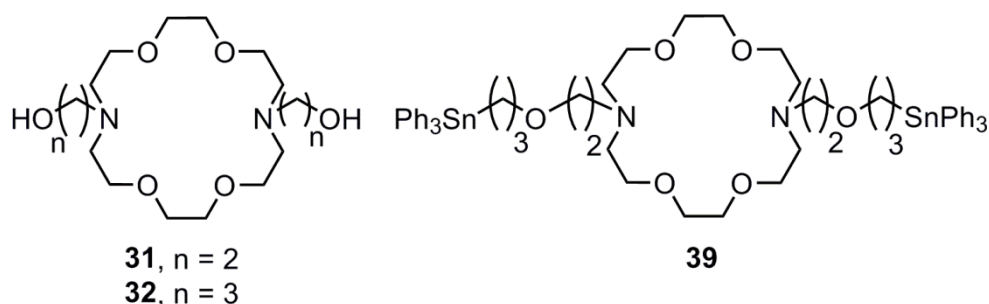
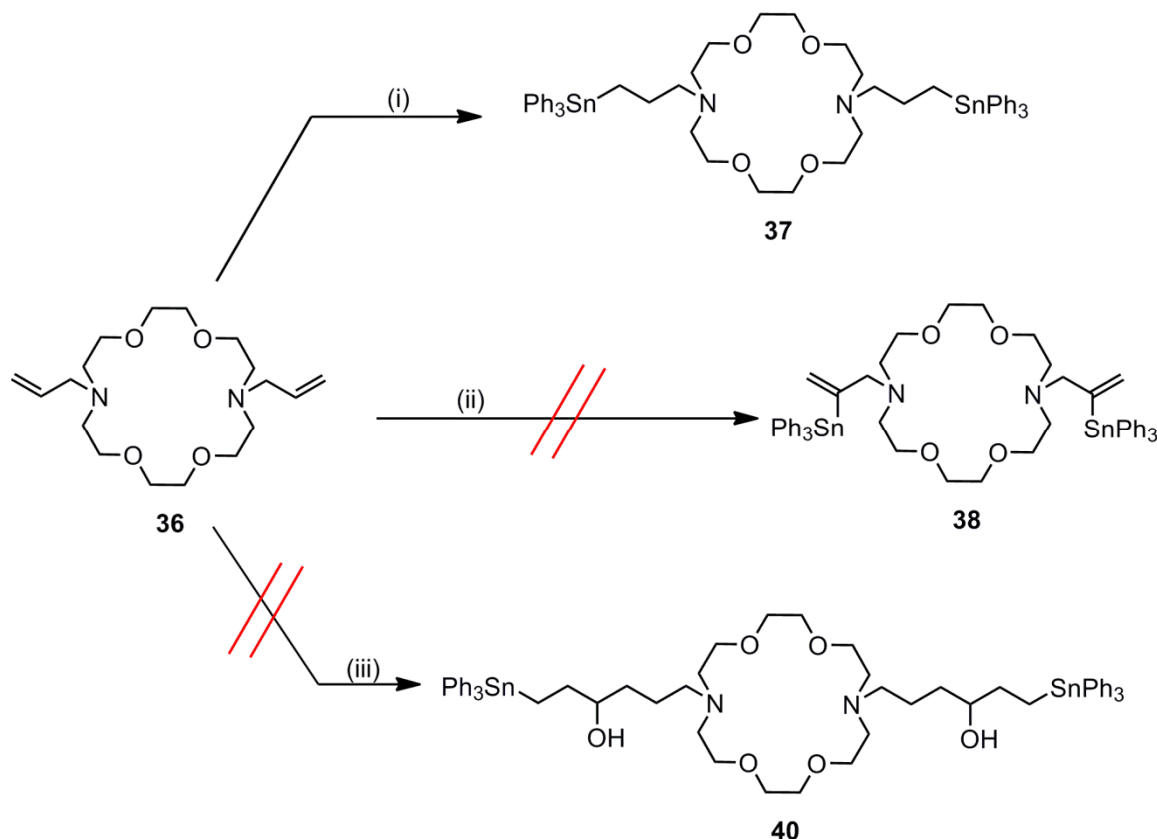


Abbildung 5.13: Alkohole **31** und **32** und Ether **39**.

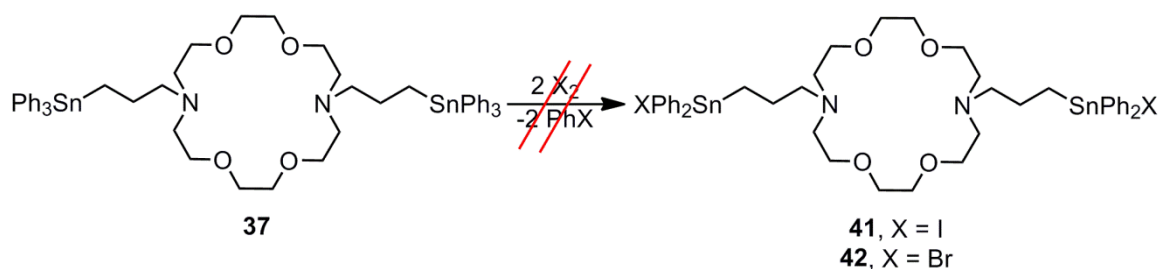
Desweiteren wurde versucht, den Alkohol **31** mit dem stannylsubstituierten Alkylhalogenid **28a** zu dem Ether **39** (siehe Abbildung 5.13) umzusetzen, aber vermutlich ist der Methylenkohlenstoff in Verbindung **28a** auch für den Angriff eines Alkoholats zu stark deaktiviert, da Verbindung **39** nicht im Produktgemisch nachgewiesen wurde.

Als nächstes wurde der doppelbindungssubstituierte Kronenether **36** dargestellt, da dieser mehrere Möglichkeiten zur Verknüpfung des Kronenethers mit einer Stannylgruppe bieten sollte. In Schema 5.14 sind die getesteten Reaktionen dargestellt. Die Hydrostannierung von **36** mit Triphenylzinnhydrid wurde zunächst in einem kleinen Maßstab durchgeführt. Bei diesem Ansatz war das Hauptprodukt Hexaphenyldistannan. Deswegen wurde versucht, **36** mit *t*-Butyllithium und Triphenylzinnchlorid zu Verbindung **38** und mit dem Alkohol **33** mit Eisen(III)chlorid^[5.42] als Katalysator zu

Verbindung **40** umzusetzen. Beide Reaktionen führten nicht in ausreichenden Mengen zu den geplanten Produkten. Unerwartet war, dass die Wiederholung der Hydrostannierung an **36** mit Triphenylzinnhydrid in größerem Maßstab in guter Ausbeute (93%, nach säulenchromatographischer Reinigung) zu Verbindung **37** führt. Der stannylsubstituierte Kronenether **37** wurde als farbloses Öl isoliert.



Schema 5.14: Getestete Reaktionen zur Stannylierung des doppelbindungssubstituierten Kronenethers **36**. (i) Ph_3SnH , AIBN (ii) $t\text{-BuLi}$, Ph_3SnCl , THF (iii) **33**, FeCl_3 , 1,2-Dichlorethan.



Schema 5.15: Versuchte Funktionalisierung des Tetraorganostannans **37** zu Bis(triorganoiodidostannan) **41** und Bis(triorganobromidostannan) **42**.

Die Funktionalisierung des Tetraorganostannans **37** mit zwei Äquivalenten Iod zu Bis(triorganoiodidostannan) **41** in Dichlormethan bei 0°C führt ebenso reproduzierbar zur Bildung zahlreicher, im Rahmen dieser Arbeit nicht näher identifizierten

Verbindungen, wie die Umsetzung zu Bis(triorganobromidostannan) **42** mit zwei Äquivalenten Brom in Dichlormethan bei -55°C . Die einzigen Verbindungen, die aus den entsprechenden Reaktionsgemischen identifiziert werden konnten, waren Triphenylzinniodid bzw. Triphenylzinnbromid.^[5.43] Die Anwesenheit dieser Verbindungen weisen darauf hin, das Iod bzw. Brom eher die Zinn-Alkyl-Bindung als eine der Zinn-Aryl-Bindungen spalten, und so die Triphenylstannylgruppe wieder vom Kronenether abgespalten wird. Dieser Befund war zunächst überraschend, da normalerweise eine Zinn-Arylkohlenstoffbindung wesentlich leichter als eine Zinn-Alkylkohlenstoffbindung durch Iod bzw. Brom gespalten wird. Eine mögliche Erklärung für dieses Reaktionsverhalten ist, dass die Zinn-Alkylbindung durch die Koordination der Donoratome des Kronenethers aktiviert wird. Es sind mehrere Beispiele in der Literatur bekannt, in denen die Koordinationszahl am Zinn in Tetraorganostannanen durch intramolekulare Koordination erhöht wird^[5.44-5.50], teilweise sogar ohne dass die NMR-Daten in Lösung einen Hinweis auf die Hyperkoordination bieten. Durch diese intramolekulare Koordination kann die Spaltung der Zinn-Alkyl- im Vergleich zur Zinn-Arylbindung aus geometrischen Gründen bevorzugt sein^[5.51] (siehe Abbildung 5.16).

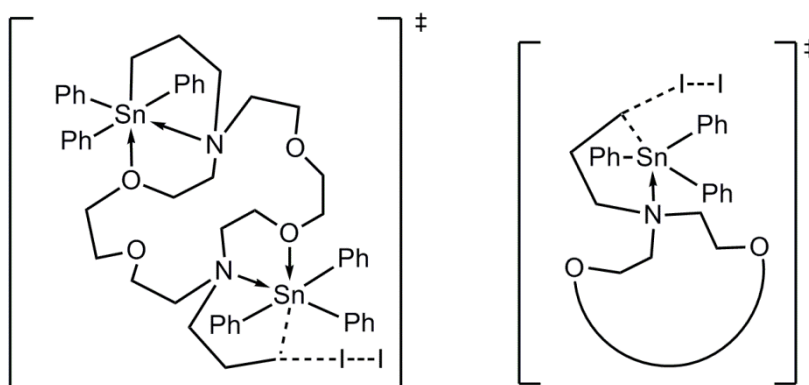


Abbildung 5.16: Mögliche Übergangszustände, die die ungewöhnliche Bevorzugung der Zinn-Alkyl- im Vergleich zur Zinn-Arylbindungsspaltung erklären könnten.

Literatur zu Kapitel 5:

- [5.1] J. Abraham, D. Marji, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, L23.
- [5.2] A. I. Vedernikov, S. N. Dmitrieva, N. A. Kurchavov, S. P. Gromov, L. G. Kuzmina, Y. A. Strelenko, J. A. K. Howard, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, 978.
- [5.3] M. V. Alfimov, A. V. Churakov, Y. V. Fedorov, O. A. Fedorova, S. P. Gromov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2249.
- [5.4] H. F. Brito, O. L. Malta, C. A. Alves de Carvalho, J. F. S. Menezes, L. R. Souza, R. Ferraz, *J. All. Comp.* **1998**, 254.
- [5.5] J. F. Desreux, A. Renard, G. Duyckaerts, *J. of Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 1587.
- [5.6] H.-J. Buschmann, Hans-Jurgen, *J. Sol. Chem.* **1986**, 453.
- [5.7] I. Marolleau, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, F. Arnaud-Neu, M.-J. Schwing-Weill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 367.
- [5.8] F. Arnaud-Neu, R. Yahya, M. J. Schwing-Weill, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Bio.* **1986**, 403.
- [5.9] S. V. Trepalin, A. V. Yarkov, A. F. Solotnov, O. A. Raevsky, *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectros.* **1999**, 1715.
- [5.10] I. A. Kireeva, N. B. Generalova, A. Y. Tsivadze, *Russ. J. Inorg. Chem. (Translation of Zhurnal Neorganicheskoi Khimii)* **1996**, 749.
- [5.11] J. Pickardt, S. Wiese, *Z. Naturforsch., Part B*, **1997**, 847.
- [5.12] G. Farruggia, S. Iotti, L. Prodi, N. Zaccheroni, M. Montalti, P. B. Savage, G. Andreani, V. Trapani, F. I. C. Wolf *Fluoresc.* **2009**, 11.
- [5.13] G. Farruggia, S. Iotti, M. Lombardo, C. Marraccini, D. Petruzzello, L. Prodi, M. Sgarzi, C. Trombini, N. Zaccheroni, *J. Org. Chem.*, **2010**, 6275.
- [5.14] J. P. Dix, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1980**, 457.
- [5.15] Z. Zhou, F. Li, T. Li, C. Huang, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 6633.
- [5.16] S. Kukstad, L. Å. Malmsten, *Acta Chem. Scand. B* **1979**, 469.
- [5.17] M. A. Zolfigol, A. Khazaei, E. Kolvari, N. Koukabi, H. Soltani, M. Behjunia, *Helv. Chim. Acta* **2010**, 587.
- [5.18] A. C. Radutiu, I. Baci, M. T. Caproiu, C. Draghici, A. Beteringhe, G. Ionita, P. Ionita, T. Spataru, N. Spataru, R. D. Baratoiu, *ARKIVOC*, **2009**, 342.
- [5.19] M. A. Zolfigol, A. Khazaei, E. Kolvari, N. Koukabi, H. Soltani, M. Behjunia, V. Khakyzadeh, *ARKIVOC*, **2009**, 200.
- [5.20] D. P. Kennedy, C. Gwizdala, S. C. Burdette, *Org. Lett.* **2009**, 2587.
- [5.21] W.-J. Tang, X.-X. Lu, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *J. Mat. Chem.* **2005**, 2714.
- [5.22] D.-Y. Chen, K.-Y. Cheng, M.-L. Ho, I.-C. Wu, M.-W. Chung, H. Fu, P.-T. Chou, *Chem. Commun.* **2011**, 985.
- [5.23] A. Khazaei, M. A. Zolfigol, E. Kolvari, N. Koukabi, H. Soltani, L. S. Bayani, *Synthetic Commun.* **2010**, 2954.
- [5.24] M. A. Zolfigol, G. Chehardoli, S. Salehzadeh, H. Adams, M. D. Ward, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 7969.
- [5.25] B. S. Muehl, B.-J. Sheu, S. A. Burns, J. E. Fritz, D. A. Tribbett, J. A. Weitgenant, B. N. Storhoff, J. C. Huffman, *J. Coord. Chem.* **1995**, 359.
- [5.26] J. Beckmann, K. Jurkschat, U. Kaltenbrunner, S. Rabe, M. Schurmann, *Organometallics*, **2000**, 4887.
- [5.27] K. M. Lo, V. G. K. Das, S. W. Ng, *Acta Cryst. C* **1999**, 1058.
- [5.28] D. K. Dey, M. K. Saha, S. Mitra, R. K. Bansal, L. Dahlenburg, *Chem. Lett.* **2000**, 1190.
- [5.29] C. Pellerito, M. Scopelliti, T. Fiore, L. Nagy, G. Barone, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 1573.
- [5.30] R. Altmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, *Organometallics*, **1997**, 5716.
- [5.31] D. Seyferth, S. B. Andrews, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 151.

- [5.32] A. K. Prokofev, V. P. Nechiporenko, R. G. Kostyanovskii, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1967**, 765-771. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, **1967**, 794-801.
- [5.33] E. W. Abel, R. J. Rowley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 159.
- [5.34] P. Kostjanovskii, *Bull. Academy Sc. USSR, Div. Chem. Sc. (Engl. Transl.)*, **1965**, 159.
- [5.35] I. Coldham, K. N. Price, R. E. Rathmell, *Org. and Biomol. Chem.* **2003**, 2111.
- [5.36] R. D. Carpenter, A.S. Verkman, *Org. Lett.*, **2010**, 1160.
- [5.37] J. Christoffers, T. Werner, A. Baro, P. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 3550.
- [5.38] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten J. G. Noltes, *Angew. Chem.* **1958**, 298.
- [5.39] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. In. Ed.* **1978**, 522.
- [5.40] V. J. Gatto, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 8240.
- [5.41] A. Annick, C. R. Langick, J.-M. Lehn, K. E. Matthes, D. Parker, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 580.
- [5.42] S.-Y. Zhang, Y.Q. Tu, C.-A. Fan, F.-M. Zhang, L. Shi, *Angew. Chem.* **2009**, 8917.
- [5.43] I. Wharf, A.-M. Lebuis, G. A. Roper, Gillian A., *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 224.
- [5.44] B. Jouseaume, P. Villeneuve, M. Dräger, S. Roller, J. M. Chezau, *J. Organomet. Chem.* **1988**, C1.
- [5.45] A. Tzschach, K. Jurkschat, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 639.
- [5.46] K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 45.
- [5.47] V. G. Kumar Das, K. M. Mo, C. Wei, T. C. W. Mak, *Organometallics* **1987**, 10
- [5.48] V. G. Kumar Das, K. M. Mo, C. Wei, J. J. Blunden, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 163.
- [5.49] R. Crous, C. W. Holzapfel, G. J. Kruger, *Acta Cryst. C* **1998**, 760.
- [5.50] M. Mehring, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics*, **1998**, 1227.
- [5.51] B. Jouseaume, P. Villeneuve, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 513.

6 Versuche zur Darstellung von Rezeptoren ausgehend von Veratrol

o-Bis(chlorodimethylstannyl)benzol (**A**) und *o*-Bis(dichloromethylstannyl)benzol (**B**) (siehe Abbildung 6.1) sind gute Fluoridionen-Akzeptoren, da sie über zwei Lewis-acide Zentren in unmittelbarer Nähe zueinander verfügen, die durch ein starres Phenylenrückrat für die Aufnahme eines Fluoridions präorganisiert sind.^[6.1]

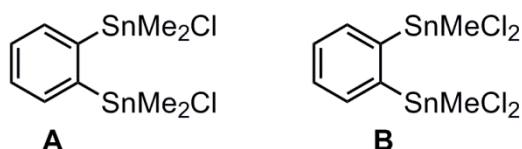


Abbildung 6.1: *o*-Bis(chlorodimethylstannyl)benzol (**A**) und *o*-Bis(dichloromethylstannyl)benzol (**B**).

Durch die Kombination einer geeigneten Kationenbindungsstelle mit diesen oder ähnlichen Verbindungen, sollten sich ditope Rezeptoren darstellen lassen, die sowohl ein Anion als auch ein Kation komplexieren können. Die einfachste Möglichkeit einer Kationenbindungsstelle in einem solchen System ist die Substitution des Benzolrings mit zwei Methoxygruppen (siehe Abbildung 6.2).

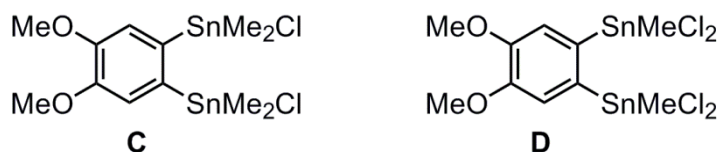


Abbildung 6.2: Kombination von Fluoridrezeptoren **A** bzw. **B** mit einer einfachen Kationenbindungsstelle.

Nach der Etablierung eines Synthesewegs zu Dimethoxybenzol-modifizierten Derivaten könnte man die Dimethoxygruppen durch Benzokronenether ersetzen, um so zu besseren ditopen Rezeptoren zu gelangen. Beispiele für mögliche Rezeptoren sind in Abbildung 6.3 dargestellt.

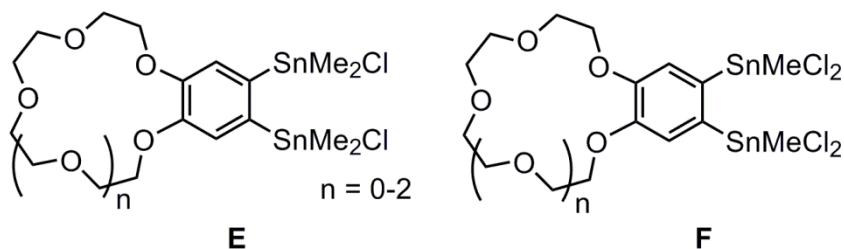
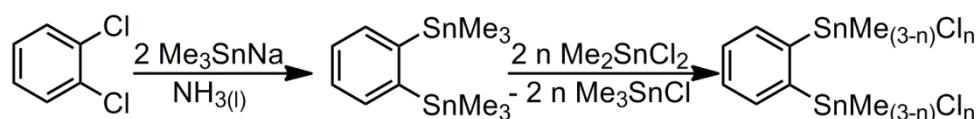


Abbildung 6.3: Mögliche Kombination von Fluoridrezeptoren des Typs **A** bzw. **B** mit Benzokronenethern zu ditopen Rezeptoren.

6.1 Die Synthese der Verbindungen 43 bis 53

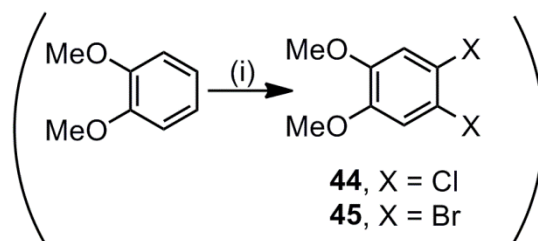
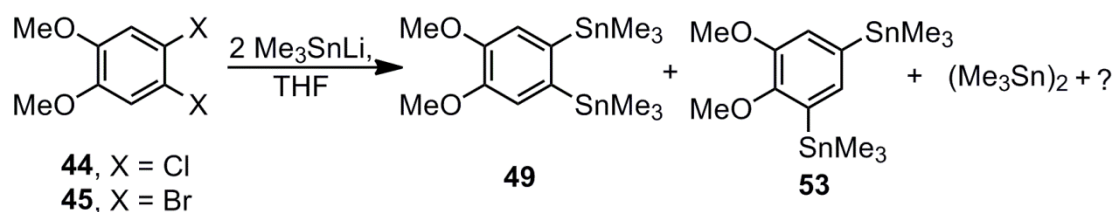
6.1.1 Versuche zur Darstellung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (**49**) durch Reaktionen mit Lithiumstannid

Die Synthese von *o*-Bis(chlorodimethylstannyl)benzol (**A**) und *o*-Bis(dichloromethylstannyl)benzol (**B**) kann in zwei Stufen ausgehend von kommerziell erhältlichem 1,2-Dichlorbenzol erreicht werden^[6.1] (siehe Schema 6.4).



Schema 6.4: Darstellung von *o*-Bis(chlorodimethylstannyl)benzol (**A**) und *o*-Bis(dichloromethylstannyl)benzol (**B**).

Der analoge Syntheseweg ausgehend von 1,2-Dichloro-3,4-dimethoxybenzol (**44**)^[6.2] mit Lithiumstannid führt unter allen verwendeten Reaktionsbedingungen nicht in zufriedenstellenden Ausbeuten zu 1,2-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (**49**), da der Umsatz nicht vollständig ist und Umlagerungen stattfinden (siehe Schema 6.5). Eines der Umlagerungsprodukte, die bei der Umsetzung von **44** mit Trimethylstannyl-Lithium entstehen ist das Bis(tetraorganostannan) **53**. Es konnte isoliert und charakterisiert werden.



Schema 6.5: Umsetzung von 1,2-Dichloro-3,4-dimethoxybenzol (**44**) und 1,2-Dibromo-3,4-dimethoxybenzol (**45**) mit Lithiumstannid und die Darstellung von **44**^[6.2] und **45**^[6.3]. (i) **44**: **43a**^[6.2], AcOH, **45**: Br₂, AcOH.

Das Hauptprodukt ist in allen Fällen Hexamethyldistannan. Weitere Gründe von diesem Syntheseweg abzusehen, sind die Toxizität des Dichlorids **44** (strukturelle Ähnlichkeit mit Dioxin) und das bei der Herstellung von **44** aus Veratrol (1,2-Dimethoxybenzol) und BTMA ICl₄ (**43a**)^[6.2] über 30 g Chlorierungsmittel benötigt werden, um 5 g Veratrol zu chlorieren.

Auch die Umsetzung von 1,2-Dibromo-3,4-dimethoxybenzol (**45**) mit zwei Äquivalenten Lithiumstannid führte nicht in größeren Mengen zu Bis(tetraorganostannan) **49**, sondern hauptsächlich zu Hexamethyldistannan und nicht weiter identifizierten Produkten.

6.1.2 Versuche zur Darstellung von **49** durch Metallhalogenaustausch und anschließender Transmetallierung

Da Verbindung **49** ebenso wie Verbindung **21** (Kapitel 5) dazu neigt, die Trimethylstannylfunktionen unter den Bedingungen einer säulenchromatographischen Reinigung wieder abzuspalten, wurde eine andere Methode zur Darstellung von **49** getestet. Die naheliegendste Methode ist, die Reaktivitäten umzukehren, also lithiiertes Veratrol mit Trimethylzinnchlorid abzufangen. In Tabelle 6.6 sind die getesteten Reaktionsbedingungen zur Synthese von **49** durch Metallhalogenaustausch und anschließende Transmetallierung zusammengefasst.

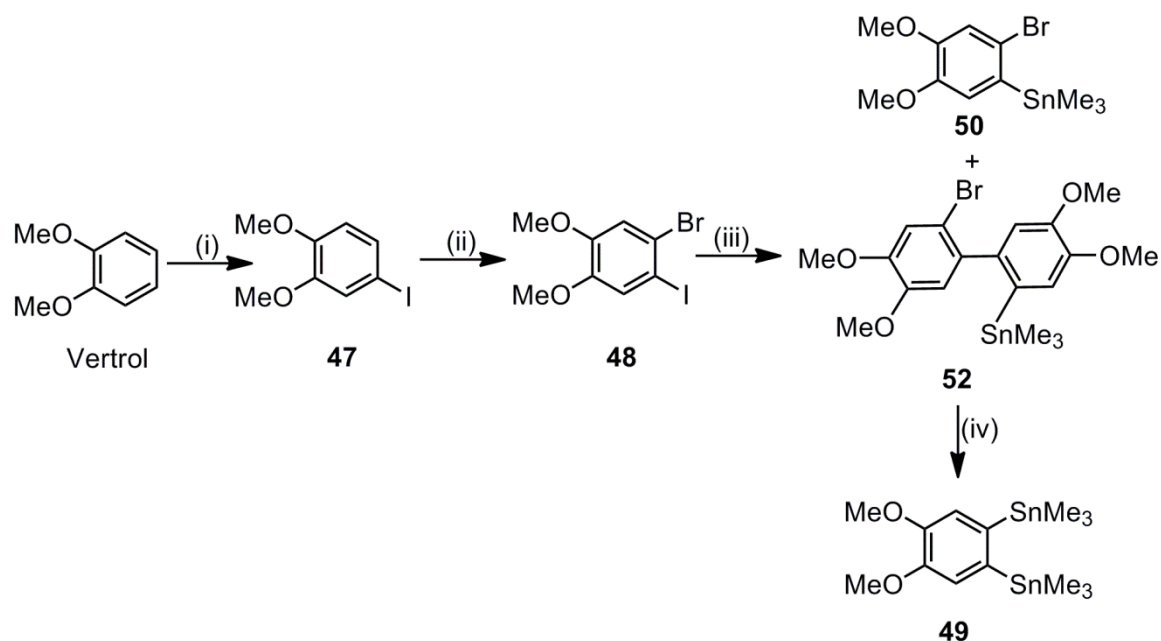
Tabelle 6.6: Getestete Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Verbindung **49** durch Metallhalogenaustausch und anschließende Transmetallierung. Die Reagenzien, Temperaturen und Zeiten beziehen sich auf den Metallhalogenaustausch.

	Edukt	Reagenz	Lösungs- mittel	T (°C)	t (min)	Gehalt an 49 (%)
1	45	<i>t</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-110	150	16
2	45	<i>t</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-110	2 X 60	23
3	50	<i>t</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-100	120	83
4	50	<i>t</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-80	90	84
5	45	<i>n</i> -BuLi	THF	-80	120	14
6	50	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-78	10	28
7	50	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-78	60	10
8	50	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-115	90	4
9	50	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-105	10	4
10	46	<i>t</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-115	15	35

Das Produkt der direkten Umsetzung des Dibromoderivat **45** mit *t*- bzw. *n*-Buthyllithium und dem anschließenden Abfangen mit Trimethylzinnchlorid besteht nur zu höchstens

23% aus **49** (Einträge 1,2 und 5). Die Schwierigkeit bei dieser Reaktion ist, dass sowohl *ortho*-dilithiierte Bezolderivate als auch monolithiierte Benzolderivate, die in *ortho*-Position eine gute Abgangsgruppe aufweisen, sehr instabil sind und nur bei Temperaturen unter $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[6.4] gehandhabt werden können. Bei diesen Temperaturen ist auch der Metallhalogen austausch, der normalerweise eine sehr schnelle Reaktion ist, zu langsam, als dass der Umsatz innerhalb von 2½h abgeschlossen wäre. Durch das Kondensieren von Wasser aus der Umgebung im Kältebad war es nicht möglich, das Reaktionsgemisch länger als 150 Minuten bei Temperaturen unter $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu halten. Auch die Reaktion von Diiodoveratrol **46** mit *t*-Butyllithium, bei der der Metallhalogen austausch deutlich schneller ablaufen sollte, führte nur zu etwa 35% zum Bis(tetraorganostannan) **49** (Tabelle 6.6, Eintrag 10).

Aus diesem Grund wurde als nächstes versucht, Verbindung **49** durch die Einführung der Trimethylstannylgruppen in zwei Stufen, darzustellen (Tabelle 6.6, Einträge 3, 4, 6-9). Dazu wurde zunächst 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (**50**) aus Iodo-2-Bromo-4,5-dimethoxybenzol (**48**)^[6.5], *n*-Butyllithium und Trimethylzinnchlorid dargestellt (Schema 6.7).



Schema 6.7: Syntheseroute zu Bis(tetraorganostannan **49**) durch Metallierung in zwei Stufen. (i) I_2 , HgO , CH_2Cl_2 ^[6.5] oder **43**^[6.6], ZnCl_2 , AcOH (ii) Br_2 , AcOH (iii) Tabelle 6.8 (iv) Tabelle 6.6, Einträge 3,4 und 6-9.

Wie den Einträgen in Tabelle 6.6 zu entnehmen ist, konnten auch auf diese Weise keine Reaktionsbedingungen gefunden werden, die ausschließlich zur Verbindung **49** führten. Die Isolierung von Verbindung **49** gelang auch aus den Produktgemischen, die zu über

80% aus Verbindung **49** bestanden, nicht, da bei sämtlichen Isolierungsversuchen die Trimethylstannylfunktion wieder abgespalten wurde.

6.1.3 Die Darstellung der Verbindungen **50** und **52**

Bei der Umsetzung von Bromiodoveratrol **48** mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium wird nur das Iodatom durch Lithium substituiert, da der Lithiumiodaustausch wesentlich schneller als der Lithiumbromaustausch ist (siehe Schema 6.7). Der Lithiumiodaustausch ist so schnell, dass er bei -110 °C bis -115 °C innerhalb von 15 Minuten vollständig ist. Eine leichte Erhöhung der Temperatur des Reaktionsgemisches führt zur Eliminierung von Lithiumbromid. Das dabei gebildete Arin reagiert mit einem weiteren Molekül **48** zu einer Diarylverbindung, durch dessen Metallierung Verbindung **52** entsteht. In Tabelle 6.8 sind die getesteten Reaktionsbedingungen zu Verbindungen **50** bzw. **52** zusammengefasst.

Tabelle 6.8: Getestete Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Verbindungen **50** und **52**. Die Reagenzien, Temperaturen und Zeiten beziehen sich auf den Metallhalogen austausch, die Produktverhältnisse wurden aus ^{119}Sn -NMR-Spektren bestimmt, die vor dem ersten Versetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser aufgenommen wurden.

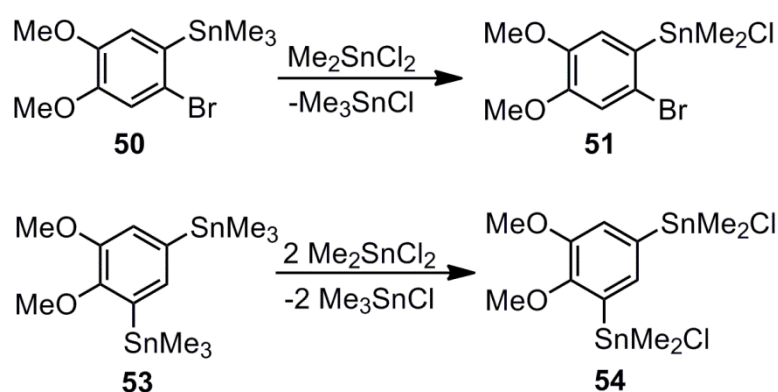
	Edukt	Reagenz	Lösungs- mittel	T (°C)	t (min)	Gehalt an (%)	
						50	52
1	45	<i>t</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-110	90	64	10
2	45	<i>t</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-80 bis -110	120	0	8
3	48	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-90 bis -110	20	77	20
4	48	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-100 bis -110	30	100	0
5	48	<i>t</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-80 bis -115	60	51	20
6	48	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-115	30	43	45
7	48	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-110	20	29	46
8	48	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-115 bis -120	15	92	4
9	48	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-105	15	94	5
10	48	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-90 bis -100	10	55	36
11	48	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-78	10	2	35
12	48	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-115	10	91	2
13	48	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-100	10	93	3
14	48	<i>n</i> -BuLi	THF/Et ₂ O	-80 bis -100	20	2	27

Die unterschiedlichen Bedingungen wurden getestet, um Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen gezielt die Verbindungen **50** oder **52** entstehen. Die gezielte Darstellung von Verbindung **50** gelang durch sehr kurze Reaktionszeiten und das Halten der Reaktionstemperatur bei -100 °C bis -110 °C (z.B. durch das Vorkühlen der

Trimethylzinnchlorid-Lösung). Reaktionsbedingungen, bei denen ausschließlich die Verbindung **52** entsteht, wurden nicht gefunden, da bei etwas höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten immer auch die Verbindung **50** im Produktgemisch enthalten ist und eine stärkere Temperaturerhöhung auch zu höheren Aggregaten führt. Da die Verbindungen **50** und **52** problemlos durch Säulenchromatographie voneinander getrennt werden können, wurde nicht weiter nach geeigneten Bedingungen gesucht, um Verbindung **52** gezielt darzustellen.

6.1.4 Versuche zur Funktionalisierung von **50** und **53**

Verbindungen **50** und **53** wurden mit einem bzw. zwei Äquivalenten Dimethylzinnchlorid umgesetzt mit dem Ziel, die Chloridotriorganostannane **51** und **54** darzustellen (siehe Schema 6.9).



Schema 6.9: Synthesewege zu Chloridotriorganostannanen **51** und **54**.

In beiden Fällen führten die Umsetzungen jedoch nur zum Teil oder gar nicht zu den gewünschten Chloridotriorganostannanen **51** bzw. **54**. Die Verbindung **51** wurde durch NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen, konnte aber nicht isoliert werden. Die Bildung der Verbindung **54** konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden.

6.2 Strukturelle Charakterisierung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (49), 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (50), 1-Trimethylstannyl-3,4-dimethoxy-6-(2-Bromo-4,5-dimethoxyphenyl)-benzol (52) und 1,3-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (53) in Lösung und im Festkörper

6.2.1 1,2-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (49), 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (50), 1-Trimethylstannyl-3,4-dimethoxy-6-(2-Bromo-4,5-dimethoxyphenyl)-benzol (52) und 1,3-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (53) in Lösung

Für die Verbindung **49** ist im ^{119}Sn -NMR-Spektrum aufgrund der Symmetrie des Moleküls nur ein Signal bei $\delta -28$ zu finden, welches nur ^{117}Sn -Kopplungen aufweist ($^3J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 214$ Hz). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt dementsprechend drei Singulets, eines bei $\delta 7.08$ für die beiden aromatischen Protonen ($^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 9$ Hz), eines bei $\delta 3.91$ für die sechs Methoxy-Protonen und eines bei 0.34 für die 18 Trimethylstannyl-Protonen ($^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 51$ Hz). Die ^1H - und ^{119}Sn -NMR-Spektren beweisen also, dass Verbindung **49** bei den Reaktionen gebildet wird, auch wenn es nicht isoliert werden konnte.

Die Verbindung **50** weist im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta -14$ auf. Im ^1H -NMR-Spektrum sind, wie erwartet, jeweils zwei Singulets für die aromatischen Protonen und die Methoxy-Protonen und ein Singulett für die neun Trimethylstannyl-Protonen ($^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 54/56$ Hz) zu finden.

Die Diarylverbindung **52** weist im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta -29$ auf. Wie erwartet sind im ^1H -NMR-Spektrum jeweils vier Singulets für die aromatischen und die Methoxy-Protonen und ein Singulett für die Trimethylstannyl-Protonen ($^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 42$ Hz) zu finden.

Das bei der Reaktion von Dichloroveratrol **44** und Trimethylolithiumstannid entstandene 1,3-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (**53**) zeigt im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta -26$ und bei $\delta -35$, die keine $^4J(^{119}\text{Sn}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungen zueinander aufweisen. Im ^1H -NMR-Spektrum sind zwei Singulets (bei $\delta 7.38$ mit $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 42$ Hz) und bei $\delta 7.06$ mit $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 49$ Hz) für die beiden aromatischen Protonen zu finden, welche beide Kopplungen zum Zinn aufweisen, wobei die Integration zeigt, dass die beiden Sätze von Zinn-Satelliten des „mittleren“ Protons übereinander liegen. Für die Methoxy- und die Trimethylstannylprotonen sind ebenfalls jeweils zwei Singulets zu

finden. Die Trimethylstannyl-Signale weisen Kopplungen zum Zinn (${}^2J({}^1\text{H}-{}^{117/119}\text{Sn}) = 53/55 \text{ Hz}$ und ${}^2J({}^1\text{H}-{}^{119}\text{Sn}) = 52 \text{ Hz}$) auf.

6.2.2 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (**50**), 1-Trimethylstannyl-3,4-dimethoxy-6-(2-Bromo-4,5-dimethoxyphenyl)-benzol (**52**) und 1,3-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (**53**) im Festkörper

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **50**, **52** und **53** wurden durch das langsame Verdampfen von mit Hexan überschichteten Dichlormethan-Lösungen der Verbindungen **50**, **52** und **53** erhalten. Die Verbindungen kristallisieren triklin, in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle (**50**), monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit acht Molekülen pro Elementarzelle (**52**) und orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle (**53**). Die Molekülstrukturen der Verbindungen sind in Abbildung 6.12 (**50**), Abbildung 6.13 (**52**) und Abbildung 6.14 (**53**) dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabellen 6.10 und 6.11 zusammengefasst.

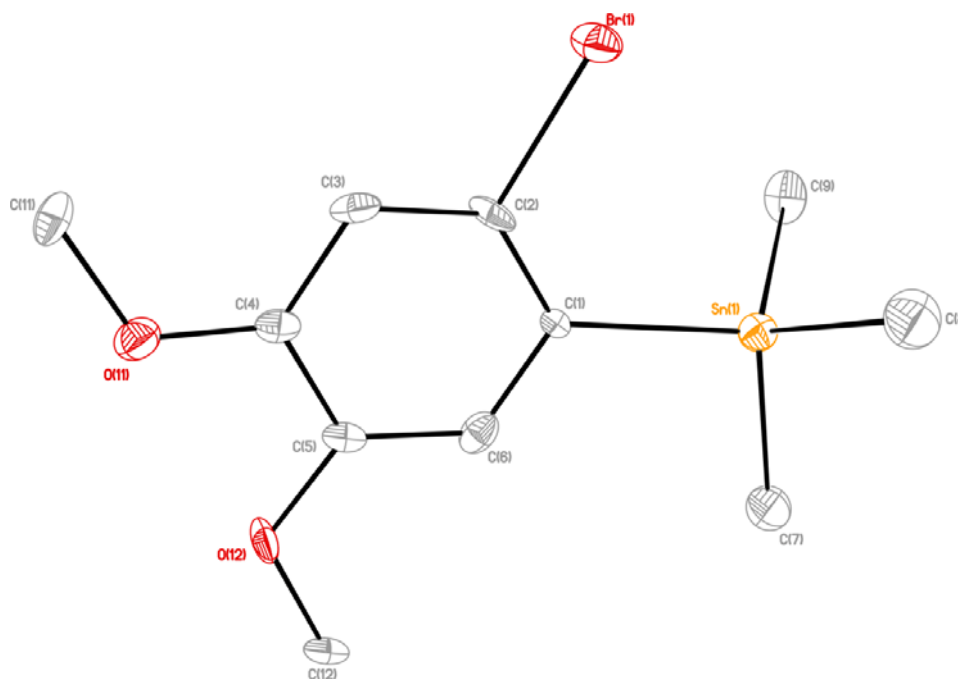
Tabelle 6.10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in Verbindungen **50**, **52** und **53**.

	Bindungslängen [Å]		
	50	52	53
Sn(1)-C(1)	2.19(2)	2.143(2)	2.141(4)
Sn(1)-C(7)/C(21)	2.12(3)	2.149(3)	2.132(4)
Sn(1)-C(8)/C(31)	2.13(3)	2.119(3)	2.154(5)
Sn(1)-C(9)/C(41)	2.12(2)	2.130(3)	2.143(4)
Sn(2)-C(3)	-	-	2.145(4)
Sn(2)-C(10)	-	-	2.146(4)
Sn(2)-C(11)	-	-	2.140(4)
Sn(2)-C(12)	-	-	2.139(4)
Br(1)-C(2)/C(8)	1.95(2)	1.901(2)	-
C(2)-C(7)	-	1.499(3)	-

Das Zinnatom in Verbindung **50** ist tetraedrisch von drei Methylkohlenstoffen und einem Kohlenstoff des Benzolrings umgeben. Die Bindungswinkel um das Zinnatom liegen zwischen 108.7° und 111.7° und weichen damit nicht stark vom idealen Tetraederwinkel 109.8° ab. Die Zinn-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen mit 2.12 \AA bis 2.19 \AA im für eine Zinn-Kohlenstoffbindung erwarteten Bereich. Das Zinn- und das Bromatom und die beiden Methoxygruppen liegen in einer Ebene mit dem Phenylring. Es sind keine intermolekularen Wechselwirkungen des Zinnatoms mit den Sauerstoffatomen der Methoxygruppen festzustellen.

Tabelle 6.11: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) in den Verbindungen **50**, **52** und **53**.

Bindungs- und Torsionswinkel [°]			
	50	52	53
C(7)/C(21)-Sn(1)-C(1)	104.8(1)	104.0(1)	110.2(2)
C(7)/C(21)-Sn(1)-C(9)/C(41)	108.7(1)	109.0(1)	109.7(2)
C(1)-Sn(1)-C(9)/C(41)	111.7(9)	112.2(1)	108.4(2)
C(7)/C(21)-Sn(1)-C(8)/C(31)	109.4(1)	110.7(1)	112.4(2)
C(1)-Sn(1)-C(8)/C(31)	110.7(1)	115.1(1)	107.2(2)
C(9)/C(41)-Sn(1)-C(8)/C(31)	111.4(1)	105.9(1)	108.9(2)
C(12)-Sn(2)-C(11)	-	-	110.7(2)
C(12)-Sn(2)-C(3)	-	-	106.2(2)
C(11)-Sn(2)-C(3)	-	-	107.0(2)
C(12)-Sn(2)-C(10)	-	-	108.7(2)
C(11)-Sn(2)-C(10)	-	-	111.0(2)
C(3)-Sn(2)-C(10)	-	-	113.2(2)
Sn(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.6(2)	177.3(2)	178.6(3)
Sn(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-	-	-172.2(3)
Br(1)-C(2)/C(8)-C(3)/C(9)- C(4)/C(10)	-179.8(2)	-179.3(2)	-
C(13)/C(11)-O(1)/O(11)-C(4)-C(3)	4.(3)	-0.4(4)	116.6(5)
C(14)/C(12)-O(2)/O(12)-C(5)-C(4)	-174.(2)	177.1(2)	-177.1(4)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-	-91.5(3)	-
C(15)-O(3)-C(10)-C(9)	-	-7.8(3)	-
C(16)-O(4)-C(11)-C(10)	-	175.2(2)	-

Abbildung 6.12: Molekülstruktur von 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (**50**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Zinnatom in der Verbindung **52** ist ebenfalls tetraedrisch von drei Methylkohlenstoffen und einem Kohlenstoff des Benzolrings umgeben. Die Bindungswinkel um das Zinnatom liegen zwischen 104.0° und 115.1° und weichen damit etwas stärker vom idealen Tetraederwinkel ab als die in Verbindung **50**. Die Zinn-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen zwischen 2.12 \AA und 2.15 \AA und sind somit vergleichbar mit denen in Verbindung **50**. Die O(1)- und O(2)-Methoxygruppen und das Zinnatom liegen in einer Ebene mit dem C(1)-C(6)-Phenylring, während die O(3)- und O(4)-Methoxygruppen und das Bromatom in einer Ebene mit dem C(7)-C(12)-Phenylring liegen. Die beiden Phenylringe sind um etwa 90° gegeneinander verdreht. Es sind keine intermolekularen Wechselwirkungen des Zinnatoms mit den Sauerstoffatomen der Methoxygruppen festzustellen.

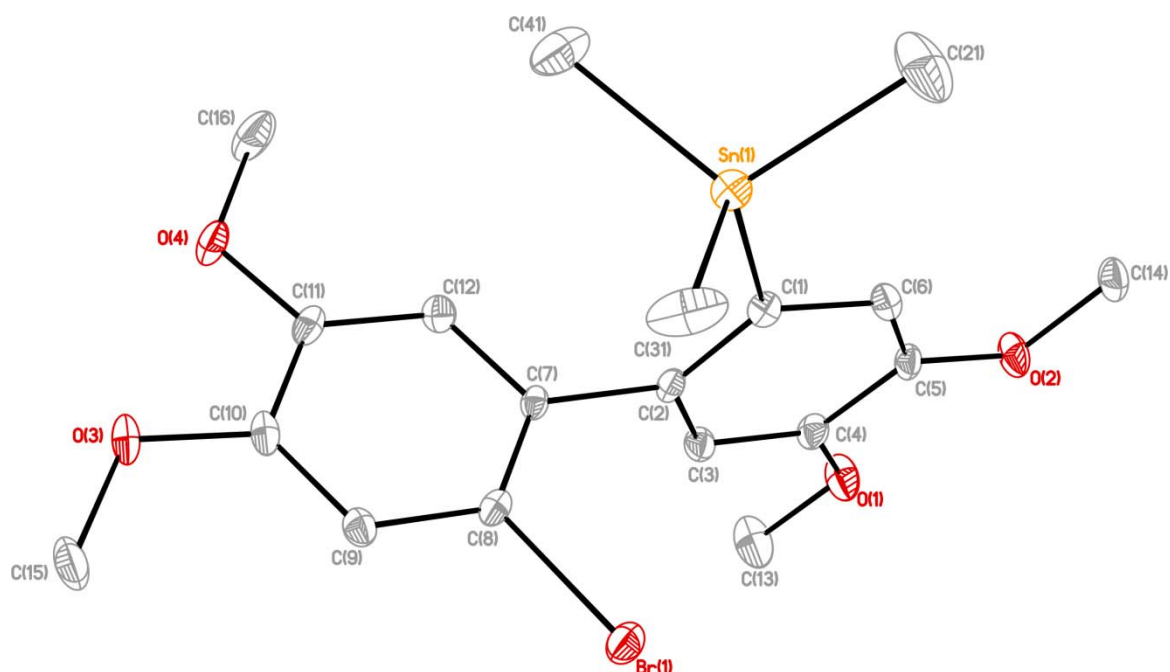


Abbildung 6.13: Molekülstruktur von 1-Trimethylstannyl-3,4-dimethoxy-6-(2-Bromo-4,5-dimethoxyphenyl)-benzol (**52**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Beide Zinnatome in der Verbindung **53** sind ebenfalls tetraedrisch mit jeweils drei Methylgruppen und einem Kohlenstoffatom des Phenylrings umgeben. Die Bindungswinkel um die beiden Zinnatome liegen zwischen 106.2° und 113.2° , wobei die größeren Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel um Sn(2) zu finden sind.

Während sich Sn(1) annähernd in der Ebene befindet, die durch den Phenylring gebildet wird, liegt Sn(2) 0.22 \AA oberhalb der Ebene. Von den beiden Methoxygruppen befindet sich eine ebenfalls in dieser Ebene, während das Kohlenstoffatom der zweiten

Methoxygruppe 1.11 Å unterhalb der Ebene liegt. Es sind keine intermolekularen Wechselwirkungen des Zinnatoms mit den Sauerstoffatomen der Methoxygruppen festzustellen.

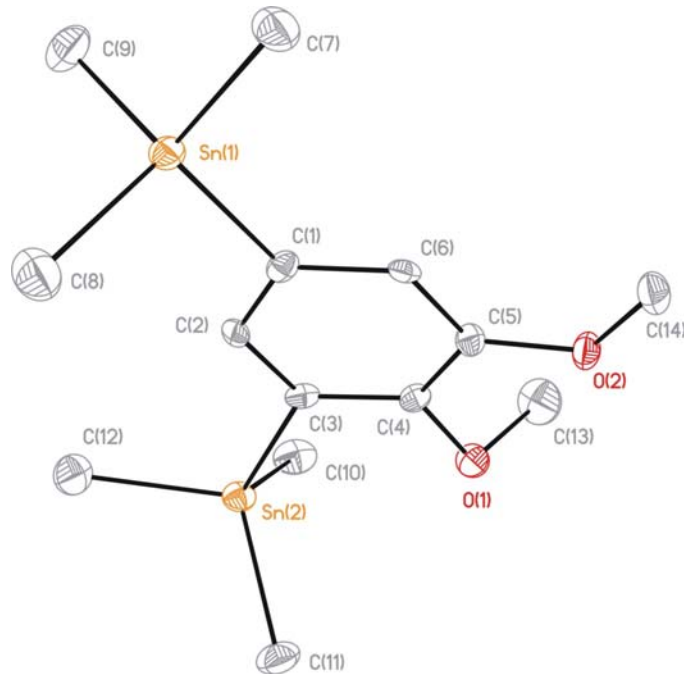


Abbildung 6.14: Molekülstruktur von 1,3-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (**53**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Literatur zu Kapitel 6:

- [6.1] R. Altmann, M. Schürmann, K. Jurkschat, D. Dakternieks, A. Duthie, *Organometallics* **1998**, 5858.
- [6.2] S. Kajigaeshi, Y. Shinmasu, S. Fujisaki, T. Kakinami, *Chem. Lett.* **1989**, 415.
- [6.3] N. D. Lowe, C. D. Garner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem. (1972-1999)*, **1993**, 2197.
- [6.4] G. Wittig, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1958**, 883.
- [6.5] A. Fürstner, J. W. J. Kennedy, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7398.
- [6.6] S. Kajigaeshi, T. Kakinami, M. Moriwaki, M. Watanabe, S. Fujisaki, T. Okamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 795.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese von heteroditopen Rezeptoren, die über unterschiedliche Kationenbindungsstellen und Lewis-acide Zinnatome als Anionenrezeptoren verfügen und das Testen des Verhaltens dieser Rezeptoren gegenüber unterschiedlichen Ionen und Salzen.

- Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Synthese und Charakterisierung der intramolekular koordinierten, zwei Kronenetherringe enthaltenden Organozinnhalogenide **3-6** und **10-12** (siehe Abbildung 7.1). Alle sieben Derivate zeichnen sich durch zwei intramolekulare Zinn-Sauerstoff-Koordinationen aus. Im Festkörper koordiniert jeweils ein Sauerstoffatom der beiden Kronenethersubstituenten an das Zinnatom, was im Fall der [13]-Krone-4-substituierten Verbindungen **10-12** dazu führt, dass die Kronenetherringe direkt übereinander angeordnet sind, während sie in den [16]-Krone-5-substituierten Verbindungen **4-6** nur etwas zueinander geneigt sind. NMR-Untersuchungen zeigen, dass die Koordination in Lösung in allen verwendeten Lösungsmitteln (Chloroform-*d*, Acetontril-*d*3, Dichlormethan-*d*2, Methanol-*d*4, Wasser-*d*2) kinetisch labil ist, aber das Zinnatom im Mittel sechsfach von zwei Kohlenstoffatomen, zwei Halogenatomen und zwei Kronenethersauerstoffatomen umgeben bleibt.

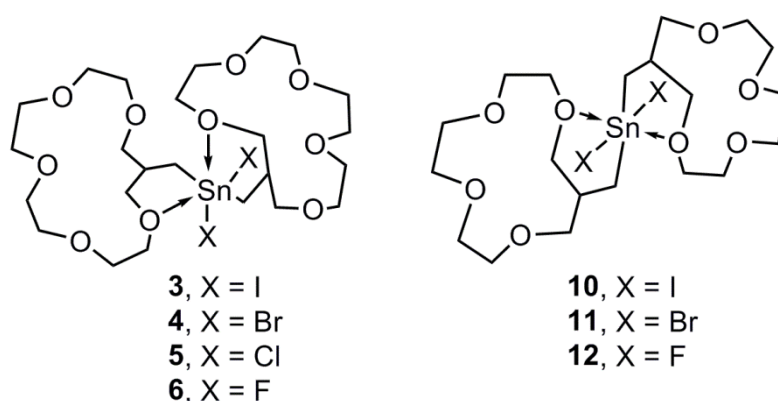


Abbildung 7.1: Stannylsubstituierte Kronenether **3-6** und **10-12**.

Wie auch die von G. Reeske^[7.1] und A. Tagne^[7.2] dargestellten kronenethersubstituierten Diorganozinn-dihalogenide zeichnen sich die Verbindungen **3-6** und **10-12** durch eine hohe Stabilität gegenüber Wasser

aus, die für Diorganozinndihalogenide unerwartet ist und als deren Ursache die intramolekulare Zinn-Sauerstoff-Koordination angesehen wird.

- Bei der Untersuchung des Verhaltens von Verbindungen **3-6** und **10-12** gegenüber Kationen, Anionen und Salzen mittels NMR-Spektroskopie und ESI-MS zeigte sich, dass die intramolekulare Koordination die Aufnahme von Anionen mit geringer Elektronegativität stark behindert. Auch die Tatsache, dass bei der Umsetzung mit verschiedenen Kationen und Salzen keine kinetisch inerten Komplexe beobachtet werden, wird auf die intramolekulare Koordination zurückgeführt, die offenbar eine starke Konkurrenz zur Komplexbildung von sowohl Anionen an das Zinnatom als auch Kationen in den Kronenether darstellt. Für die meisten Anwendungen sind jedoch inerte Komplexe nicht notwendig, bei manchen sogar hinderlich.
- Die Dibromidodiorganostannane **4** und **11** wurden als Ionophore in ISEs (Ion Selective Electrode) gegenüber Alkalimetallbromiden, -chloriden und -fluoriden getestet (siehe Abbildung 7.2). Das kleinste Detektionsminimum wurde für Bromid gefunden, das größte für Chlorid. Die Selektivität gegenüber den Alkalimetallkationen wurde nicht systematisch getestet, die Ergebnisse weisen aber auf eine Präferenz von Verbindung **4** zu Natriumkationen gegenüber Kaliumkationen hin.

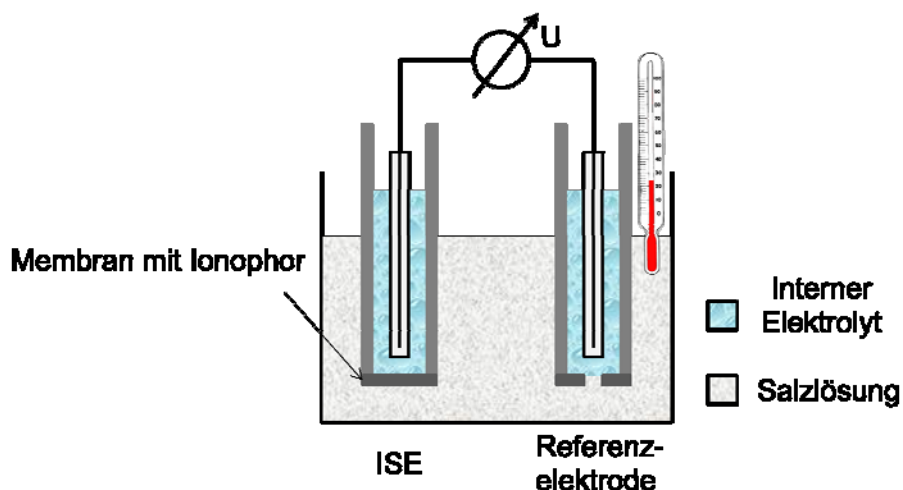


Abbildung 7.2: Versuchsaufbau ISEs.

Unerwartet war, dass bei der Vermessung von chlorid- und fluoridhaltigen Lösungen zunächst ein Anstieg des Potentials bei der Erhöhung der Salzkonzentration beobachtet wurde, der bei weiteren Messreihen mit dem

gleichen Salz und der gleichen Membran nicht mehr auftrat. Der anfängliche Anstieg des Potentials wird auf Halogenaustausch im Ionophor zurückgeführt, der erst vollständig sein muss, bevor sich die Elektrode der *Nernst*-Gleichung entsprechend verhält.

Außerdem fiel auf, dass bei jeder Messung mit der gleichen Membran das Startpotential (das identisch sein sollte, da am Anfang jeder Messreihe die gleiche Pufferlösung vermessen wird) etwas höher war. Dies wird auf das Auswaschen des Ionophors aus der Membran zurückgeführt. Die Messungen zeigen, dass sich die Verbindungen **3-6** und **10-12** nur bedingt als Ionophore in ISEs eignen, da sie aufgrund der guten Wasserlöslichkeit schnell aus der Membran ausgewaschen werden. Abgesehen davon hätten sich die Difluoridodiorganostannane **6** und **12** als Ionophore in den Membranen vermutlich besser geeignet als die Dibromidodiorganostannane **4** und **11**, da die Tendenz zum Anionenaustausch im Falle der Verbindungen **6** und **12** geringer ist.

- Die Kronenether-substituierten Tribromidostannane **13** und **14** wurden synthetisiert und charakterisiert (siehe Abbildung 7.3). Auch in den Verbindungen **13** und **14** wird die Koordinationszahl der Zinnatome durch zwei koordinierende Sauerstoffe auf sechs erhöht. In Verbindung **13** wird das Zinnatom durch ein verbrückendes Wassermolekül und einen Kronenethersauerstoff koordiniert, während in Verbindung **14** zwei der Kronenethersauerstoffe gleichzeitig an das Zinn koordinieren. Die Verbindung **13** bildet mit Bromidanionen einen Stannatkomplex, während die Zugabe von Natrium- und Lithiumbromid zu einem labilen heteroditopen Komplex führt. Das Verhalten von Verbindung **14** gegenüber Ionen und Salzen wurde nicht getestet.

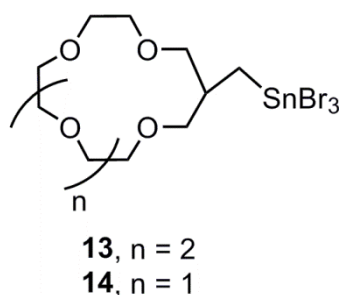


Abbildung 7.3: Kronenether-substituierte Tribromidoorganostanne **13** und **14**.

- Die μ -hydroxidoverknüpften Diorganozinnkationen **15a/15b** und **16a/16b** (siehe Abbildung 7.4) wurden dargestellt. Es konnten nur die beiden [13]-Krone-4-substituierten Kationen **16a/16b** isoliert und vollständig charakterisiert werden, da bei der Synthese der [16]-Krone-5-substituierten Verbindungen **15a/15b** eine zweite Verbindung als Nebenprodukt entstand, deren Identität im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt wurde.

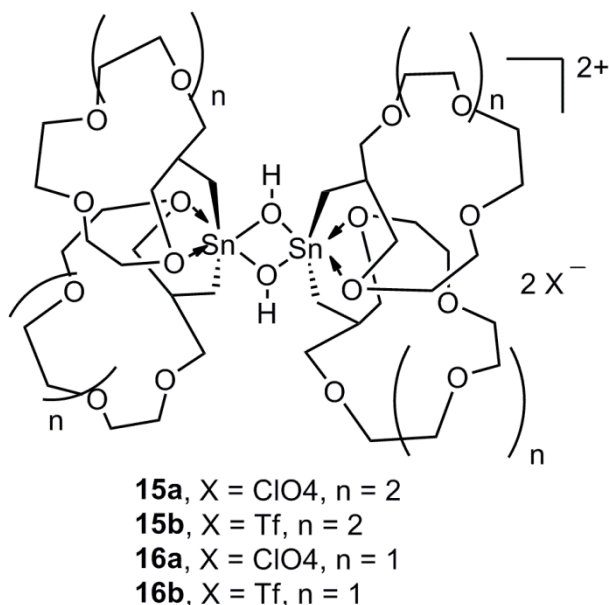


Abbildung 7.4: Die μ -hydroxidoverknüpften Diorganozinnkationen **15a/b** und **16a/b**.

- Die stannylsubstituierten, stickstoffhaltigen Kronenether **21**, **24** und **37** (siehe Abbildung 7.5) konnten dargestellt werden. Verbindung **21** konnte als Natriumperchlorat-Komplex und Verbindungen **24** und **37** als reine Substanzen isoliert und charakterisiert werden. Die Funktionalisierung der drei Tetraorganostannane **21**, **24** und **37** gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht, da alle getesteten Halogenierungsmethoden zur Zersetzung führten.

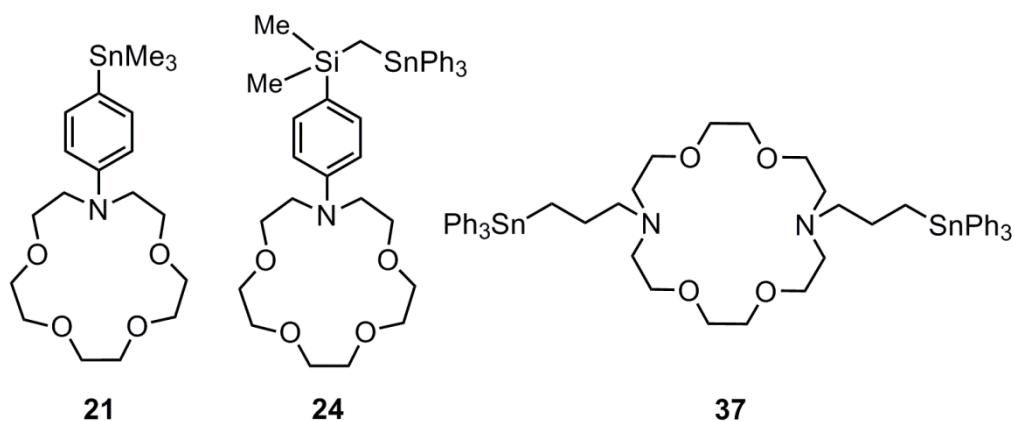


Abbildung 7.5: Stannylsubstituierte, stickstoffhaltige Kronenether **21**, **24** und **37**.

- Die stannylsubstituierten Veratrolerivate **49**, **50**, **52** und **53** (siehe Abbildung 7.6) wurden dargestellt. Die Existenz des Bis(tetraorganostannans) **49** konnte mittels NMR-Spektroskopie bewiesen werden, die Isolierung der Verbindung gelang aufgrund ihrer Empfindlichkeit jedoch nicht. Die Verbindungen **50**, **52** und **53** wurden isoliert und vollständig charakterisiert. Die Funktionalisierung der Verbindungen zu den entsprechenden Triorganochloridostannanen gelang nicht.

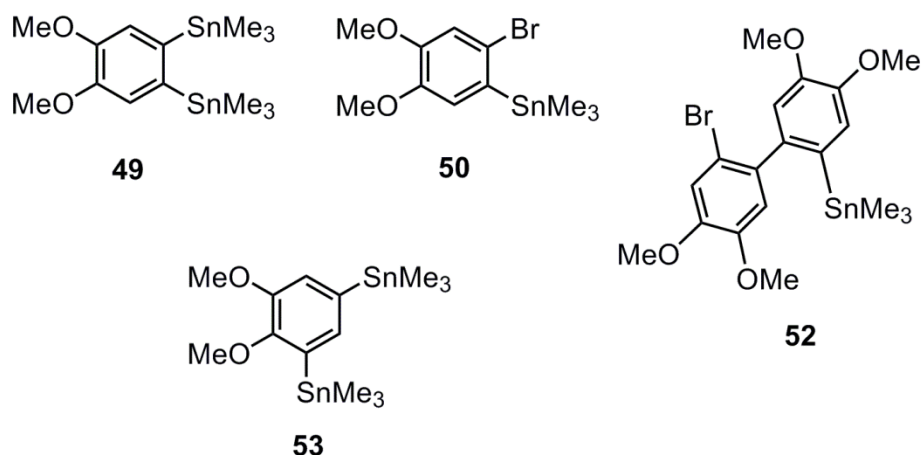


Abbildung 7.6: Stannylsubstituierte Veratrolerivate **49**, **50**, **52** und **53**.

Ausblick

- Das in Kapitel 3 vorgestellte Dichloridodiorganostannan **5** wurde im Rahmen dieser Arbeit nur in geringen Mengen (ca. 50 mg) isoliert, da Probleme beim Abtrennen von Nebenprodukten auftraten. Die Probleme mit der Isolierung könnten umgangen werden, indem das Dichloridodiorganostannan **5** aus Diiodidodiorganostannan **3** und Silberchlorid dargestellt wird. So sollte sich genug Substanz isolieren lassen, um das Verhalten von Verbindung **5** gegenüber unterschiedlichen Anionen, Kationen und Salzen zu testen.
- Die Difluoridodiorganostannane **6** und **12** sollten auf ihre Eignung als Ionophore in ISEs getestet werden, da bei den Zinnfluoriden die Neigung zum Halogenaustausch geringer sein sollte, als bei den bereits getesteten Zinnbromiden **4** und **11**.

- Ein weiteres Problem, das beim Einsatz der Dibromidodiorganostannane **4** und **11** als Ionophore in ISEs auftritt, ist das Auswaschen der Rezeptoren aus der Membran. Dieses Auswaschen aus der Membran führt dazu, dass die Startpotentiale mit jeder Messung etwas höher sind, als bei der vorherigen. Die Ergebnisse sind also selbst für Konzentrationsreihen gleicher Salze nur schwierig zu reproduzieren und machen die Bestimmung der Konzentration unbekannter Lösungen unmöglich. Um dieses Problem zu umgehen, könnte die Löslichkeit der Ionophore in Wasser, durch z.B. das Einbringen lipophiler Gruppen in den Rezeptor, reduziert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung des Problems, ist die kovalente Verknüpfung des Rezeptors mit dem Membranpolymer. Es sind bereits Beispiele bekannt, in denen Kronenether über Siloxanbrücken an Polymere geknüpft wurden.^[7.3] Bei potentiometrischen Messungen zeigte sich, dass Membranen aus diesem Material zwar hohe Standzeiten aufweisen, aber wenig selektiv gegenüber verschiedenen Alkalimetallkationen sind. Kovalent an Polymere gebundene Calixarene weisen hingegen eine gute Selektivität gegenüber Natriumkationen auf.^[7.3]
- Durch das Einbringen chromophorer oder fluorophorer Gruppen in die Rezeptoren könnten entsprechende Sensoren entwickelt werden. Dadurch wäre die Komplexierung der Ionen nicht nur durch aufwendige NMR- bzw. ESI-MS-Analytik, sondern auch durch UV-Vis-Spektroskopie bzw. mit dem bloßen Auge erkennbare Farbänderung detektierbar.
- Die dargestellten Diorganozinnkationen **15a/15b** und **16a/16b** wurden bisher weder auf ihre katalytische Aktivität noch auf ihre Eignung als ditope Rezeptoren getestet. Außerdem könnte durch wasserfreies Arbeiten die zweite, bei der Umsetzung der [16]-Krone-5 substituierten Derivate mit Silbersalzen entstehende Verbindung, isoliert und untersucht werden.
- Die Funktionalisierung der Tetraorganostannane **24** und **37** sollte genauer untersucht werden, um ausgehend von diesen Tetraorganostannanen die entsprechenden Triorganozinnhalogenide darstellen zu können. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden und Reaktionsbedingungen führten nicht zur Funktionalisierung sondern zur Zersetzung, so dass bisher keine funktionalisierten stannylsubstituierten, stickstoffhaltigen Kronenether dargestellt werden konnten.

- Die Synthese von Macrocyclen ist aufwendig, da in den meisten Fällen die Ausbeuten der Cyclisierungsreaktionen sehr schlecht sind und große Mengen Lösungsmittel benötigt werden, um eine möglichst hohe Verdünnung zu erreichen. Die Verdünnung ist nötig, um die intramolekulare Ringschlussreaktion im Vergleich zu intermolekularen Konkurrenzreaktionen zu bevorzugen. Durch die verhältnismäßig großen Mengen Lösungsmittel können (zumindest im Labor) immer nur kleine Mengen Macrocyclen auf einmal hergestellt werden, was die Menge an herstellbaren ditopen Rezeptoren stark begrenzt. Um dieses Problem zu umgehen, könnte man in Zukunft auf offenkettige Kationenrezeptoren umsteigen, um diese mit Lewis-aciden Organometalleinheiten zu verknüpfen. Es sind bereits Beispiele mit offenkettigen Kationenrezeptoren^[7.4] publiziert, die zeigen, dass auch solche Rezeptoren selektiv bestimmte Kationen komplexieren können. Durch die im Arbeitskreis zur Darstellung von Ethanolaminliganden genutzte Epoxidöffnung an Aminen könnte bequem eine Substanzbibliothek von unterschiedlichen offenkettigen Kationenrezeptoren aufgebaut werden, die mit Lewis-aciden Organometalleinheiten verknüpft werden könnten (siehe Abbildung 7.7).

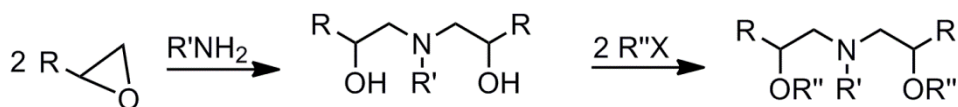


Abbildung 7.7: Darstellungsmöglichkeit für offenkettige Kationenrezeptoren ausgehend von Epoxiden und primären Aminen. Die Reste R, R' und R'' können weitere Donoratome oder funktionelle Gruppen zur Verknüpfung mit Lewis-aciden Metalleinheiten beeinhalteln.

- Aus 4,13-Diaza-[18]-Krone-6 (**27**) sollte sich leicht ein doppelbindungssubstituierter Cryptand darstellen lassen, welcher sich durch Hydrostannierung zu dem entsprechenden Tetraorganostannan umsetzen lassen sollte (siehe Schema 7.8). Die ersten Stufen auf dem Weg zu dem in Schema 7.8 abgebildeten stannylsubstituierten Cryptanden wurden bereits erfolgreich dargestellt. Die Fertigstellung des Moleküls und das Testen seines Verhaltens gegenüber Salzen könnte eine sinnvolle Fortführung des Projekts mit den stannylsubstituierten, stickstoffhaltigen Kronenethern sein, da die bisher

dargestellten aza-kronenetherhaltigen Tetraorganostannane **24** und **37** sich beim Funktionalisieren zersetzen.

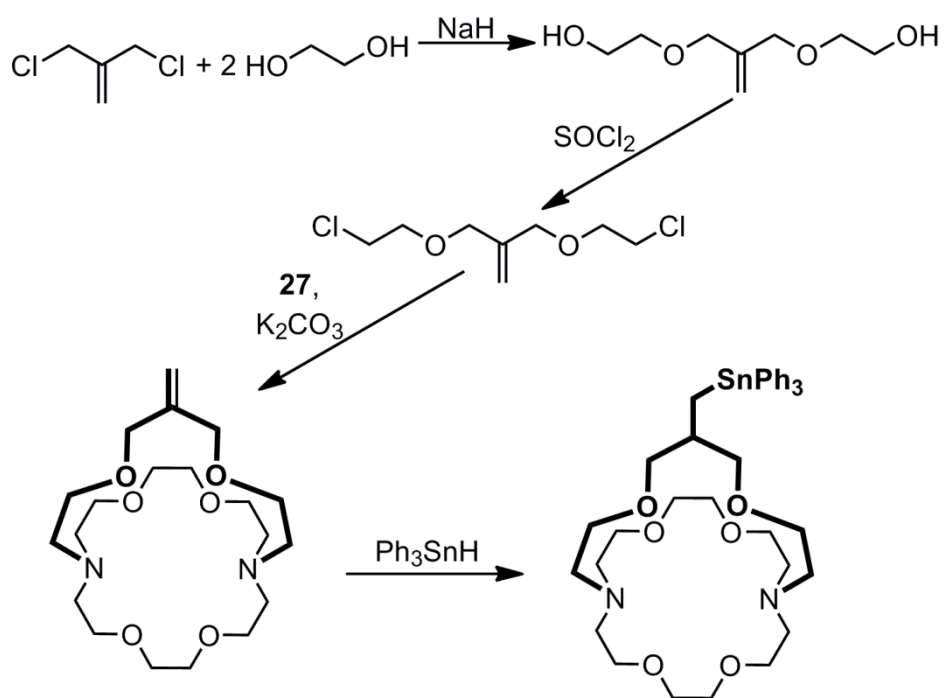


Abbildung 7.8: Syntheseroute zu einem stannylsubstituierten Cryptanden.

Literatur Kapitel 7:

- [7.1] a) G. Reeske, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Dalton Trans.* **2008**, 3398.
b) G. Reeske, G. Bradtmöller, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2007**, 10239.
c) G. Reeske, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics* **2007**, 4179.
- [7.2] a) A. C. Tagne Kuate, L. Iovkova, W. Hiller, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **2010**, 29, 5456.
b) A. C. Tagne Kuate, G. Reeske, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics* **2008**, 5577.
- [7.3] a) Y. Tsujimura, T. Sunagawa, M. Yokoyama, K. Kimura, *Analyst* **1996**, 1705.
b) K. Kimura, T. Sunagawa, M. Yokoyama, *Chem. Commun.*, **1996**, 745.
- [7.4] a) P. Sarri, F. Venturi, F. Cuda, S. Roelens, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3654.
b) J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, J. Soto, T. Pardo, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 151.
c) M. A. Bernardo, F. Pina, B. Escuder, E. García-España, M. L. Godino-Salido, J. Latorre, S. V. Luis, J. A. Ramírez, C. Soriano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 915.
d) F. Cheng, N. Tang, X. Yue, *Spectrochim. Acta A* **2009**, 1944.
e) H. Sieger, F. Voegtle, *Liebigs Annalen der Chemie* **1980**, 425.

8. Experimentelles

8.1 Allgemeines

Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders beschrieben, unter Inertgasatmosphäre (Argon, getrocknet über Sicapent®) mittels Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet und vom Trockenmittel abdestilliert.

Die NMR-Spektren in Lösung wurden an Spektrometern vom Typ Varian Mercury 200, Bruker DPX 300, Bruker DRX 400 und Bruker DRX 500 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Zur Kalibrierung wurden TMS (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), CFCl_3 (^{19}F) und Tetramethylstannan (^{119}Sn) benutzt. Die NMR-Spektren wurden, falls nicht anderes angegeben, bei Raumtemperatur gemessen.

Die Elementaranalysen wurden an einem Gerät des Typs LECO-CHNS-932 und die Schmelzpunkte an einem Büchi Melting Point M-560 bestimmt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Elektrospray-Massenspektren wurden mit einem Thermoquest Finnigan Instrument aufgenommen, wobei Acetonitril ($c = 10^{-4}$ mol/L) als mobile Phase diente. Säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte an Kieselgel der Firma Acros (Kieselgel 60, Porengröße 0.035-0.06 mm).

Die Darstellung von 15-Methylen-1,4,7,10,13-pentaoxa-cyclohexadecan bzw. 12-Methylen-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecan erfolgte nach einer Literaturvorschrift^[8.1] aus Tetra- bzw. Triethylenglycol und 3-Chloro-2-(chlormethyl)-1-propen.^[8.2]

(1,4,7,10,13-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-iodidodiphenylstannan^[8.3] wurde nach einer bekannten Vorschrift durch die Umsetzung von 15-Methylen-1,4,7,10,13-pentaoxacyclohexadecan^[8.1] mit Triphenylzinnhydrid^[8.4] und anschließender Umsetzung des erhaltenen Tetraorganostannans mit Iod erhalten.

(1,4,7,10-Tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)triphenylstannan^[8.5] wurde nach einer bekannten Vorschrift durch die Umsetzung von 12-Methylen-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecan^[8.1] mit Triphenylzinnhydrid^[8.4] dargestellt.

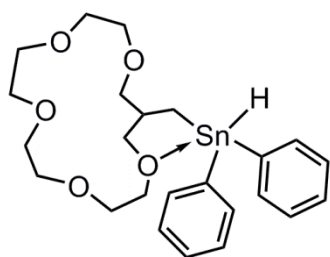
Diphenylzinndihydrid^[8.6] wurde durch die Umsetzung von Diphenylzinndichlorid mit Lithiumaluminiumhydrid, wasserfreies Magnesiumbromid durch die Umsetzung von Magnesiumspänen mit 1,2-Dibromethan in Ether, Cäsiumperchlorat durch die Reaktion von Natriumperchlorat mit Cäsiumchlorid in Wasser und Triphenylzinnfluorid^[8.7] durch die Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Kaliumfluorid in einem Diethylether/Wasser-Gemisch erhalten.

8.2 Zu Kapitel 3

8.2.1 Anmerkungen

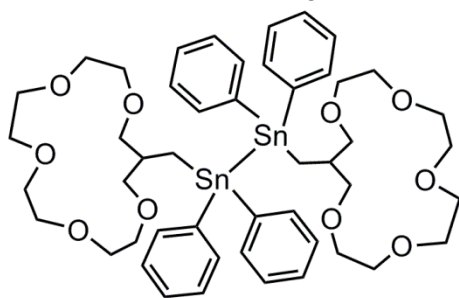
Bei Beschreibungen von NMR-Spektren sind die Protonen nach den Kohlenstoffen benannt, mit denen sie kovalent verknüpft sind. Die Benennung der Kohlenstoffe in den NMR-Spektren folgt der Benennung in den Strukturen mit der Abwandlung, dass die äquivalenten Positionen in den Strukturen mit A bezeichnet sind, während sie in der Zuordnung der NMR-Signale mit ' bezeichnet sind (z.B. C1/C1'). Zur leichteren Lesbarkeit werden die Protonen in den NMR-Spektren in beiden Ringen gleich benannt (z.B. H1 sind alle vier Protonen an den Kohlenstoffen C1 und C1'). Eine Unterscheidung in der Benennung von zwei Protonen am gleichen Kohlenstoff erfolgte nur in den Fällen, in denen sie auch in den NMR-Spektren unterscheidbar sind.

8.2.2 Darstellung von Verbindungen 1-14

(1,4,7,10,13-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-diphenylzinnhydrid (1)

Zu einer auf 0°C gekühlten Suspension aus 0.50 g (13.16 mmol, 4.25 eq.) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml Diethylether werden 2.00 g (3.09 mmol, 1 eq.) (1,4,7,10,13-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-iodidodiphenylstannan in kleinen Portionen zugegeben. Nach vollendeter Zugabe

wird die Suspension 15 Minuten bei 0°C und 3h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Beendigung der Reaktion werden unter Eiskühlung 30 ml entgaste Kaliumnatrium-Tartrat-Lösung zugegeben; die Phasen werden getrennt und die Etherphase vier Mal mit ca. 100 ml entgaster Kaliumnatrium-Tartrat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält eines Gemisches aus 1.00 g (1.92 mmol, 62 %) (1,4,7,10,13-Pentaoxa-cyclohexadec-15-

**1a**

ylmethyl)-diphenylzinnhydrid (**1**) und dem Kronenether-substituierten Distannan **1a** als farbloses Öl. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆) δ: 7.78-7.58 (m, 4H_{ortho}, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 48 Hz), 7.35-7.17 (m, 6H_{meta/para}), 6.56 (t, 1H, Sn-H, ³J(¹H-¹H) = 2 Hz,

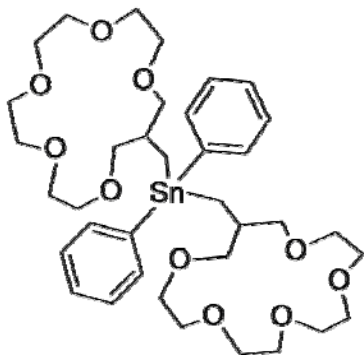
$^1J(\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 1833/1916 \text{ Hz}$, 3.76-3.71 (dd, 2H, H3A/H12A, $^3J(\text{H}-^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H}-^1\text{H}) = 9 \text{ Hz}$), 3.54-3.25 (m, 18H, H3B/H12B + H4-H11), 2.45 (m, 1H, H2, $^3J(\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 60 \text{ Hz}$), 1.24 (dd, 2H, H1, $^3J(\text{H}-^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H}-^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 64 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : 141.25 (C_i , $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 463/485 \text{ Hz}$), 137.85 (C_o , $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 35 \text{ Hz}$), 128.96 (C_p , $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 11 \text{ Hz}$), 128.93 (C_m , $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 47 \text{ Hz}$), 75.07 (C3/C12, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50 \text{ Hz}$), 71.82, 71.33, 71.31, 70.48, 38.33 (C2, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 24 \text{ Hz}$), 11.70 (C1, $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 414/433 \text{ Hz}$).

^{119}Sn -NMR (111.92 MHz, C_6D_6) δ : -147 (d, $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1903 \text{ Hz}$).

Elementaranalyse: berechnet (gefunden) für $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{Sn}$ 55.30 (51.3) %C, 6.57 (6.65) %H.

Bis(1,4,7,10,13-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-diphenylstannan (2)



1.00 g (1.92 mmol, 1 eq.) (1,4,7,10,13-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-diphenylzinnhydrid (1) werden mit 0.50 g (2.01 mmol, 1.05 eq.) 15-Methylen-1,4,7,10,13-pentaoxa-cyclohexadecan und 0.03 g AIBN vermischt und zusammen für 15h auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 1.49 g (1.91 mmol, 99%) 2 als farbloses, viskoses Öl.

Das Produkt wird ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.56-7.38 (m, 4H_{ortho}), 7.29-7.19 (m, 6H_{meta/para}), 3.69-3.20 (m, 40H, H3-H12), 2.29-2.16 (m, 2H, H2), 1.19 (d, $^3J(\text{H}-^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 57 \text{ Hz}$, 4H, H1).

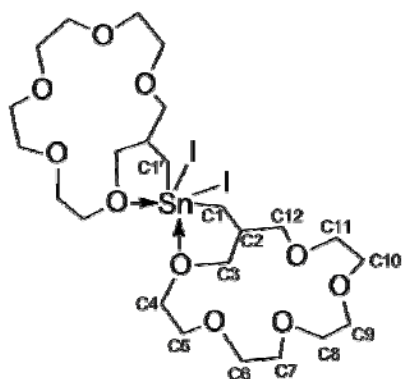
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, CDCl_3) δ : 142.51, 136.57, 127.92, 113.43, 74.26-69.19 (C3-C12), 37.12 (C2), 11.54 (C1). Kopplungen zum Zinn sind aufgrund der Qualität des Spektrums nicht zu erkennen.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -82.

Elementaranalyse: berechnet (gefunden) für $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_{10}\text{Sn}\cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ 54.12 (54.20) %C, 7.09 (7.35) %H.

Bis(1,4,7,10,13-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-diiodidostannan (3)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung aus 1.49 g (1.91 mmol, 1 eq.) 2 in 10 ml Dichlormethan werden 0.97 g (3.84 mmol, 2 eq.) Iod in kleinen Portionen gegeben. Die Lösung wird 30h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel und das entstandene Iodbenzol im Vakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar, 60°C) entfernt und in Ethanol umkristallisiert. Dabei



erhält man PhI_2SnR als hell-gelben Feststoff, der abgetrennt werden kann, während sich **3** gut in Ethanol löst. Nach dem Entfernen des Ethanols und des restlichen Iodbenzols im Vakuum erhält man 1.23 g (1.42 mmol, 74%) des Diorganodiodostannans **3** als rot-schwarzes viskoses Öl, das nach mehreren Tagen an der Luft fest wird.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 3.79 (dd, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, 4H, H3A/H12A), 3.72-3.55 (m, 32H, H4-H11), 3.41 (dd, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz, 4H, H3B/H12B), 2.69-2.37 (m, 2H, H2), 1.86 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 85$ Hz), 4H, H1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, CDCl_3) δ : 73.15 (C3/C12, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 99/103$ Hz), 70.52, 70.16, 70.11, 69.98, 37.26 (C2, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 38$ Hz), 32.78 (C1, $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 602$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -227.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.80 (dd, 4H, H3A/H12A, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz), 3.73-3.47 (m, 32H, H4-H11), 3.39 (dd, 4H, H3B/H12B, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz), 2.55-2.45 (m, 2H, H2), 1.92 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.4$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 84/87$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.48 MHz, CD_3CN) δ : 74.29 (C3/C12, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 101$ Hz/106 Hz), 71.73, 71.54, 71.44, 71.30, 38.77 (C2, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 36$ Hz), 33.8 (br s, C1).

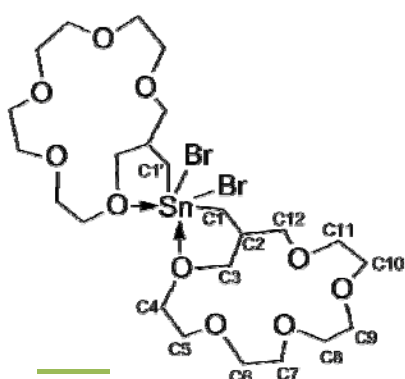
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -220.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, D_2O) δ : 3.81-3.60 (m, 36H, H3A/H12A+H4-H11), 3.51 (dd, 4H, H3B/H12B, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 10$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz), 2.53-2.39 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 75$ Hz), 1.44 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 93$ Hz).

Elementaranalyse: berechnet (gefunden) für $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{I}_2\text{O}_{10}\text{Sn}$ 33.24 (33.45) %C, 5.35 (5.40) %H.

Schmelzpunkt: 56-123 °C (nicht reproduzierbar).

Bis(1,4,7,10,13-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-dibromidostannan (**4**)



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 2.19 g (2.86 mmol, 1 eq.) **2** in 100 ml Dichlormethan wird langsam eine Lösung aus 0.91 g (5.71 mmol, 2 eq.) Brom in 30 ml Dichlormethan getropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden das Lösungsmittel und das entstandene

Brombenzol im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach Umkristallisation in Ethanol erhält man 2.16 g (2.80 mmol, 98 %) des Diorganodibromidostannans **4** als feinen weißen Feststoff. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch das langsame Abdampfen einer Toluol-Lösung von **4** erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 3.84 (dd, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, 4H, C3A/C12A), 3.78-3.63 (m, 32H, C4-C11), 3.46 (dd, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.32$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.78$ Hz, 4H, C12/C12'H₂), 2.57 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 75$ Hz), 1.65 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.42$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 93$ Hz).

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.82-3.77 (m, 4H, C3A/C12A), 3.74-3.49 (m, 32 H, C4-C11), 3.42-3.36 (m, 4H, C3B/C12B), 2.48 (m, 2H, H2), 1.61 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 83/86$ Hz).

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_3OD) δ : 2.60-2.54 (m, 4H, H3A/H12A), 2.52-2.30 (m, 32 H, H4-H11), 2.21-2.16 (m, 4H, H3B/H12B), 1.35-1.25 (m, 2H, H2), 0.35 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 94$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3) δ : 73.45 (C3/C12), 70.36 (C4/C11, $J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 48$ Hz), 69.95, 69.91, 69.69, 36.18 (C2), 31.26 (br s, C1).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -137.

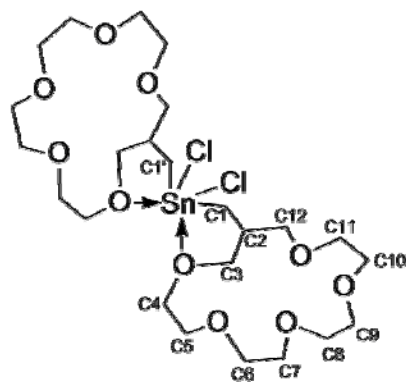
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -142.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CD_3OD) δ : aufgrund der schlechten Löslichkeit kein Signal erkennbar.

Elementaranalyse: berechnet (gefunden) für $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{O}_{10}\text{Sn}$ 37.28 (37.25) %C, 6.00 (5.95) %H.

Schmelzpunkt: 122.8 °C.

Bis(1,4,7,10,13-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-dichloridostannan (**5**)



a) Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1.00 g (1.3 mmol, 1 eq.) **2** in 30 ml Dichlormethan wird langsam eine Lösung aus 0.42 g (2.6 mmol, 2 eq.) Iodmonochlorid in 20 ml Dichlormethan getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung 15h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden das Lösungsmittel und das entstandene Iodbenzol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit heißem Hexan extrahiert. Man erhält 0.05 g (0.072 mmol, 0.6%) **5** als farblose Kristalle.

b) Eine Suspension aus 0.86 g (1.1 mmol, 1 eq.) **4** und 0.79 g (5.5 mmol, 5 eq.) Silberchlorid in 20 ml Dichlormethan wird 14 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das entstandene Silberbromid und der Überschuss Silberchlorid größtenteils durch Filtrieren entfernt. Die durch feinverteilte Reste an Silberhalogenid trübe Lösung wird mehrere Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach dem Absetzen der Schwebstoffe wird die Überstehende Lösung abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 0.52 g (0.76 mmol, 69%) **5** als farbloses Öl, das nach mehreren Tagen Standzeit an der Luft fest wird.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 3.81 (dd, 4H, H3A/H12A, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz), 3.76-3.55 (m, 34H, H4-H11), 3.43 (dd, 4H, H3B/H12B, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz), 2.66-2.35 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 54$ Hz), 1.43 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 96/100$ Hz).

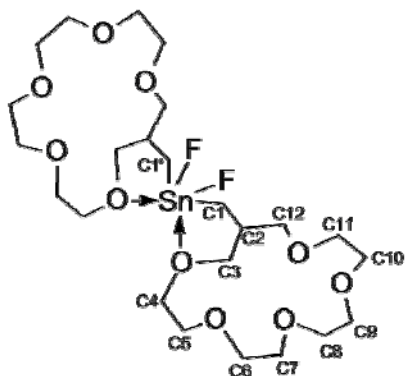
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3) δ : 73.97 (C3/C12, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 104$ Hz), 70.73, 70.32, 70.27, 69.89, 36.02 (C2, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 32$ Hz), 28.77 (C1).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -112.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{Sn}$ (684.23 g/mol): 42.13 (40.85) %C, 6.78 (6.25) %H.

Schmelzpunkt: 135.9 °C.

Bis(1,4,7,10,13-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-difluoridostannan (**6**)



a) Zu einer Lösung aus 0.20 g (0.23 mmol, 1 eq.) **3** in 10 ml Dichlormethan werden 1.21 g (4.61 mmol, 20 eq.) $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ gegeben, wobei sich die Reaktionslösung innerhalb von wenigen Minuten von dunkelbraun zu hellgelb verfärbt. Die Lösung wird nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur drei Mal mit je 20 ml Wasser gewaschen, um das überschüssige $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ und das entstandene $n\text{-Bu}_4\text{NI}$ zu entfernen.

Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein Gemisch aus **4** und $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ (bzw. Stannatkomplexen), das sich nicht mehr trennen lässt.

b) Zu einer Lösung aus 0.74 g (0.85 mmol, 1 eq.) **3** in 15 ml Dichlormethan wird eine Lösung aus 0.10 g (1.71 mmol, 2 eq.) Kaliumfluorid in 10 ml Wasser gefügt, anschließend wird das zweiphasige Reaktionsgemisch 15 h gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält **3**, das aber sowohl im ^{19}F - als auch im ^{119}Sn -NMR sehr breite Signale aufweist.

c) Eine Lösung aus 0.74 g (0.86 mmol, 1 eq.) **3** in 10 ml Dichlormethan wird 8 h unter Lichtausschluss über 0.22 g (1.71 mmol, 2 eq.) Silberfluorid gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 0.55 g (0.84 mmol, 98 %) **4** als hellgelbes Öl, das beim Stehen an der Luft nach mehreren Tagen fest wird.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 3.75 (dd, 4H, H3A/H12A, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz), 3.71-3.52 (m, 32H, H4-H11), 3.42 (dd, 4H, H3B/H12B, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz), 2.47-2.34 (m, 2H, H2, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 75 Hz), 1.10 (d, 4H, H1, ³J(¹H-¹H) = 8 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 99 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CDCl₃) δ: 73.97 (³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 98 Hz, C3/C12), 70.59 (¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 29 Hz, C4/C11), 70.19 – 69.69 (C5-C10), 35.21 (²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 28 Hz, C2), 19.98 (br s, C1).

¹⁹F-NMR (282.38 MHz, CDCl₃): -167.8 (s, ¹J(¹⁹F-^{117/119}Sn) = 2760/2889 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -236 (t, ¹J(¹¹⁹Sn-¹⁹F) = 2889 Hz).

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN) δ: 3.72 (dd, 4H, H3A/H12A, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz), 3.68-3.51 (m, 36H, H4-H11), 3.38 (dd, 4H, H3B/H12B, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz), 2.37-2.28 (m, 2H, H2), 1.05 (d, 4H, H1, ³J(¹H-¹H) = 8 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 102 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CD₃CN) δ: 74.75 (¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 100 Hz, C3/C12), 71.49, 71.07, 71.00, 70.75, 36.40 (¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 27.2 Hz, C2), 20.8 (br s, C1).

¹⁹F-NMR (282.38 MHz, CD₃CN): -167.4 (s, ¹J(¹⁹F-^{117/119}Sn) = 2760/2887 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CD₃CN) δ: -236 (t, ¹J(¹¹⁹Sn-¹⁹F) = 2887 Hz).

¹H-NMR (300.13 MHz, D₂O) δ: 3.80-3.61 (m, 36H, H3A/H12A+H4-H11), 3.48 (dd, 4H, H3B/H12B, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz), 2.47-2.38 (m, 2H, H2), 1.20 (d, 4H, H1, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 96 Hz).

¹⁹F-NMR (282.40 MHz, D₂O) δ: kein Signal.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, D₂O) δ: kein Signal.

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₃OD) δ: 3.81 (dd, 4H, H3A/H12A, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz), 3.77-3.61 (m, 32H, H4-H11), 3.52 (dd, 4H, H3B/H12B, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz), 3.32-3.30 (m, 2H, H2), 1.24 (d, 4H, H1, ³J(¹H-¹H) = 8 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 105 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (125.77 MHz, CD₃OD) δ: 73.91 (C3/C12), 70.74-70.14 (C4-C11), 35.72 (C2), 20.31 (br s, C1).

¹⁹F-NMR (282.37 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): -167.7 (s, ¹J(¹⁹F-^{117/119}Sn) = 2763/2879 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ: -234 (t, ¹J(¹¹⁹Sn-¹⁹F) = 2878 Hz).

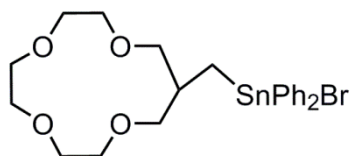
¹⁹F-NMR (282.37 MHz, CD₂Cl₂, 223 K) δ: -164.8 (s, ¹J(¹⁹F-^{117/119}Sn) = 2811 Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) δ : -242 (t, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2884$ Hz).

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{F}_2\text{O}_{10}\text{Sn}$ (622.32 g/mol): 44.26 (44.30) %C, 7.12 (6.90) %H.

Schmelzpunkt: 110 °C.

Bromido(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)diphenylstannan (7)



Zu einer auf -55°C gekühlten Lösung aus 7.63 g (13.79 mmol, 1 eq.) (1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)triphenylstannan in 160 ml trockenem Dichlormethan wird eine Lösung aus 2.20 g (13.79 mmol, 1

eq.) Brom in 85 ml Dichlormethan langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut und 15h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und das entstandene Brombenzol im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 60°C) entfernt und der erhaltene hell orangefarbene Rückstand in Ethanol umkristallisiert. Nach Trocken im Vakuum erhält man 6.90 g (12.41 mmol, 90%) Bromido(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-diphenylstannan (7) als feinkristallinen Feststoff.

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.79-7.76 (m, 4H_{ortho} , $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 63$ Hz), 7.46-7.36 (m, $6\text{H}_{\text{meta/para}}$), 3.78-3.73 (m, 2H), 3.62-3.34 (m, 14H), 2.74-2.62 (m, 1H, H2, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 156/162$ Hz), 1.76 (d, 2H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 75/77$ Hz).

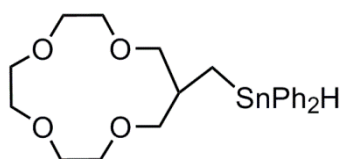
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, CDCl_3) δ : 140.74 (C_{ipso} , $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 631$ Hz), 135.76 (C_{ortho} , $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 47/50$ Hz), 129.39 (C_{para} , $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14$ Hz), 129.59 (C_{meta} , $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 62/65$ Hz), 71.14 (C3/C11, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 38$ Hz), 70.02, 69.54 (C4/C9, 2 oder $^5J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 39$ Hz), 69.17, 36.57 (C2, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 29$ Hz), 18.38 (C1, $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 499/521$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92, CDCl_3) δ : -96.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{BrO}_4\text{Sn} \cdot 1/6 \text{CHCl}_3$ 46.22 (46.15) %C, 5.10 (5.10) %H.

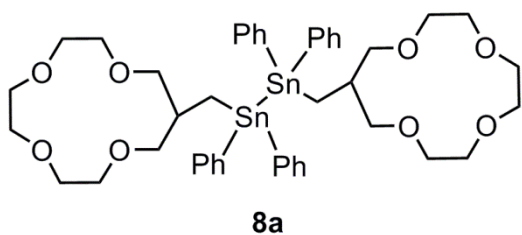
Schmelzpunkt: 137.1 °C.

Hydrido(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)diphenylstannan (8)



Zu einer auf 0°C gekühlten Suspension aus 1.00 g (26.32 mmol, 3.7 eq) Lithiumaluminiumhydrid in 125 ml Diethylether werden 4.00 g (7.19 mmol, 1 eq.)

Bromido(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)diphenylstannan (7) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 6h auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend das überschüssige



Lithiumaluminiumhydrid mit entgaster Kaliumnatriumtartrat-Lösung hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase so lange mit kleinen Portionen entgaster Kaliumnatriumtartrat-Lösung gewaschen, bis die

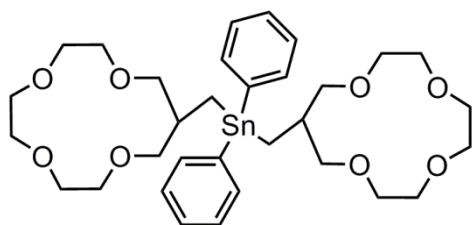
organische Phase klar ist. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 3.09 g (6.47 mmol, 90%) Hydrido(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)diphenylstannan (**8**) als farbloses, zähes Öl, welches mit dem Kronenether-substituierten Distannan **8a** verunreinigt ist. Die Verbindung wird ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

¹H-NMR (300.13 MHz, C₆D₆) δ: 7.61-7.58 (m, 4H_{ortho}, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 50 Hz), 7.22-7.09 (m, 6H_{meta/para}), 6.48 (t, 1H, Sn-H, ³J(¹H-¹H) = 2 Hz, ¹J(¹H-^{117/119}Sn) = 1831/1921 Hz), 3.65 (dd, 2H, H3A/H12A, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz), 3.44-3.21 (m, 18H, H3B/H12B + H4-H11), 2.41-2.32 (m, 1H, H2), 1.14 (dd, 2H, H1, ³J(¹H-¹H) = 2 Hz, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 60 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, C₆D₆) δ: -147.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für C₂₂H₃₀O₄Sn 55.37 (55.10) % C, 6.54 (6.70) % H.

Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-diphenylstannan (**9**)



3.09 g (6.47 mmol, 1 eq.) Hydrido(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)diphenylstannan (**8**) und 1.31 g (6.47 mmol, 1 eq.) 12-Methylen-1,4,7,10-tetraoxacyclotridecan werden mit ca. 50 mg AIBN vermischt und 15 h bei 70°C gerührt.

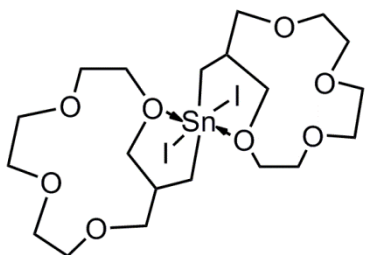
Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das erhaltene Produktgemisch besteht zu 59% aus Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)diphenylstannan (**9**) und zu 23% aus kronenethersubstituiertem Distannan **8a**. Die restlichen im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum enthaltenen Signale wurden nicht zugeordnet. Die Existenz des kronenethersubstituierten Distannans wird durch das Umsetzen des Rohprodukts mit 0.23 Äquivalenten Brom gezeigt. Nach dieser Umsetzung ist das dem Distannan zugeordnete Signal bei -129 ppm nicht mehr vorhanden, dafür erscheint ein neues Signal bei -96 ppm, das Bromido(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-diphenylstannan (**7**) zugeordnet wird und nur durch die Spaltung des kronenethersubstituierten Distannans entstanden sein kann. Das erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.49-7.48 (m, 4H_{ortho}), 7.26-7.17 (m, 6H_{meta/para}), 3.67-3.19 (m, 40H, H3-H12), 2.19-2.08 (m, 2H, H2), 1.24 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 57$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -78 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 382/450$ Hz).

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{Sn}$ 56.57 (56.10) %C, 7.12 (6.75) %H.

Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-diiodidostannan (10)



Zu einer Lösung von 2.95 g (4.3 mmol, 1 eq.) **9** in 50 ml Dichlormethan werden 2.20 g (8.7 mmol, 2 eq.) Iod gegeben. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur, wird das Lösungsmittel und das entstandene Iodbenzol im Vakuum (10^{-3} mbar, 60 °C) entfernt. Durch mehrfache Umkristallisation in Ethanol erhält man 1.76 g (2.3 mmol,

52 %) Diiodidostannan **10** als hellgelben, pulverigen Feststoff. Einkristalle von Verbindung **10** konnten durch langsames Abdampfen einer mit Hexan überschichteten Dichlormethan-Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (499.79 MHz, CDCl_3) δ : 3.87 (dd, 4H, H3A/H10A, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz), 3.74-3.60 (m, 24 H, H4-H9), 3.57 (dd, 4H, H3B/H10B, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz), 2.63-2.55 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 159$ Hz), 1.96 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 78/84$ Hz).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN) δ : 3.87 (dd, 4H, H3A/H10A, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz), 3.54-3.72 (m, 24H, H4-H9), 3.51 (dd, 4H, H3B/H10B, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz), 2.51-2.63 (m, 2H, H2), 1.93 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 83/87$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.68 MHz, CDCl_3) δ : 71.00 (C3/C10, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 70/75$ Hz), 70.36, 70.10, 69.52, 37.33 (C2), 31.33 (br s, C1), aufgrund der Qualität des Spektrums sind die 1J und 2J Zinn-Kopplungen nicht eindeutig erkennbar.

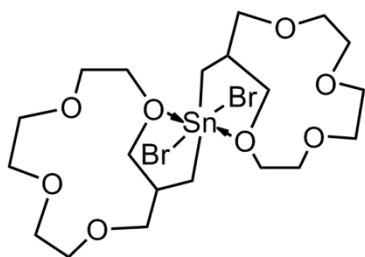
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.63 MHz, CD_3CN) δ : 72.03 (C3/C10, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 80/84$ Hz), 71.25(C4/C9, $^{2/5}J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 130/134$ Hz), 70.91, 70.42, 38.16 (C2, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 40$ Hz, unter Vorbehalt), 33.78 (br s, C1, 1J -Kopplung nicht eindeutig zu erkennen).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -227.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -226.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{I}_2\text{O}_8\text{Sn}$ 30.84 (30.90) %C, 4.92 (4.50) %H.

Schmelzpunkt: 146.4 °C.

Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-dibromidostannan (11)

Zu einer Lösung aus 3.45 g (5.1 mmol, 1 eq.) **9** in ca. 70 ml Dichlormethan werden unter Eiskühlung 1.62 g (10.1 mmol, 2 eq.) Brom, gelöst in 30 ml Dichlormethan, getropft. Nach vollendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und das entstandene

Brombenzol im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar 60 °C) entfernt. Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation erhält man 1.53 g (2.24 mmol, 44 %) Dibromidostannan **11** als farblosen, amorphen Feststoff. Einkristalle von Verbindung **11** konnten durch langsames Abdampfen einer Dichlormethan-Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 3.81 (dd, H3A/H10A, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz), 3.75-3.56 (m, 28, H3B/H10B+H4-H9), 2.70-2.57 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 169/180$ Hz), 1.72 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 88/90$ Hz).

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.80 (dd, 4H, H3A/H10A, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz), 3.73-3.50 (m, 24H, H4-H9), 3.54 (dd, 4H, H3B/H10B, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz), 2.66-2.53 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 163$ Hz), 1.65 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 90/94$ Hz).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_3OD) δ : 3.84 (dd, 4H, H3A/H10A, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz), 3.79-3.61 (m, 28H, H3B/H10B+H4-H9), 2.68-2.62 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 170/178$ Hz), 1.71 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 89/93$ Hz).

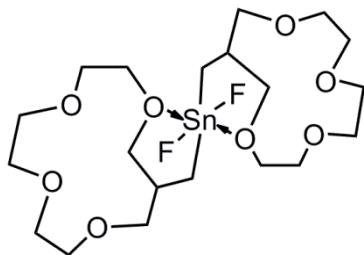
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.63 MHz, CD_3OD) δ : 72.56, 71.60, 71.37, 70.83, 37.89 (C2), für C1 aufgrund der schlechten Löslichkeit und somit schlechter Signal-Rausch-Verhältnisse kein Signal zu erkennen.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -135.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -147.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{O}_8\text{Sn} \cdot 3/4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 33.29 (33.14) % C, 5.32 (5.15) % H.

Schmelzpunkt: 129.1 °C.

Bis(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-difluoridostannan (12)

a) Zu einer Lösung aus 156 mg (0.23 mmol, 1 eq.) **11** in 5 ml Dichlormethan werden 58 mg (0.46 mmol, 2 eq.) Silberfluorid, gelöst in drei Tropfen Wasser, zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 15h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels erhält man 125 mg (0.22 mmol, 97%)

Difluoridostannan **12** als amorphen weißen Feststoff.

b) Zu einer Lösung aus 181 mg (0.23 mmol, 1 eq.) **10** in 10 ml Dichlormethan werden 59 mg (0.47 mmol, 2 eq.) Silberfluorid, gelöst in drei Tropfen Wasser, zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 5h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels erhält man 130 mg (0.23 mmol, quant.) Difluoridostannan **12** als amorphen weißen Feststoff.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 3.75-3.53 (m, 32H, H3-H10), 2.62-2.47 (m, 2H, H2, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 198 Hz), 1.26 (d, 4H, H1, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 97 Hz).

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN) δ: 3.72-3.41 (m, 32H, H3-H10), 2.53-2.45 (m, 2H, H2, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 184/193 Hz), 1.19 (br s, 4H, H1, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 96 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, CD₃CN) δ: 72.04 (C3/C10, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 59/61 Hz), 70.88, 70.61, 70.09, 36.23 (C2, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 32 Hz), 20.47 (br s, C1).

¹⁹F-NMR (282.40 MHz, CDCl₃) δ: -168 (¹J(¹⁹F-^{117/119}Sn) = 2710/2831 Hz).

¹⁹F-NMR (282.40 MHz, CD₃CN) δ: -164 (¹J(¹⁹F-^{117/119}Sn) = 2800 Hz).

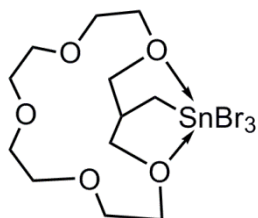
¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -235 (¹J(¹¹⁹Sn-¹⁹F) = 2834 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CD₃CN) δ: -235 (¹J(¹¹⁹Sn-¹⁹F) = 2816 Hz).

Elementaranalyse: berechnet (gefunden) für C₂₀H₃₈F₂O₈Sn 42.65 (42.50) %C, 6.80 (6.75) %H.

Schmelzpunkt: 130.5 °C.

(1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-tribromidostannan (**13**)



Zu einer auf -55 °C gekühlten Lösung aus 2.32 g (3.9 mmol, 1 eq.) (1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-triphenylstannan wird langsam eine Lösung aus 1.98 g (12.4 mmol, 3.2 eq.) Brom in 75 ml Dichlormethan getropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam, unter Rühren, auf

Raumtemperatur aufgetaut und weitere 70 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches und Umkristallisation in Ethanol erhält man 1.87 g (3.1 mmol, 80%) (1,4,7,10,15-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl)-tribromidostannan (**13**) als weißen, feinkristallinen Feststoff. Einkristalle von Verbindung **13** konnten durch langsames Abdampfen einer mit Hexan überschichteten Dichlormethanlösung erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.18-4.11 (m, 4H), 3.96-3.89 (m, 2H), 3.75-3.54 (m, 14H), 2.58-2.49 (m, 1H, H2, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 330 Hz), 2.05 (d, 2H, H1, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 84/87 Hz, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz).

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_3CN) δ : 4.27-4.17 (m, 4H), 3.94-3.87 (m, 2H), 3.71-3.48 (m, 14H), 2.57-2.49 (m, 1H, H2, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 408$ Hz), 1.96 (d, 2H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 84/87$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3) δ : 73.7, 70.3, 69.5, 69.3 (Kronenether), 36.9 (C2), 34.9 (C1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.47 MHz, CD_3CN) δ : 75.09, 71.62, 70.88, 70.64, 38.08 (C2), 36.21 (C1). Aufgrund der schlechten Qualität der Spektren sind aus den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren keine Kopplungsinformationen abzulesen.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -421.

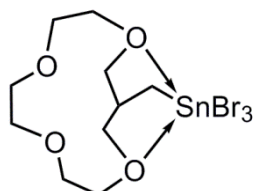
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -478.

ESI-MS (CH_3CN): pos. Modus: m/z 564.9 ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{NaO}_6\text{Sn}^+$), m/z 1090.6 ($\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{Br}_4\text{NaO}_{11}\text{Sn}_2^+$) + weitere Massencuster, die nicht zugeordnet wurden. neg. Modus: m/z 626.1 ($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{Br}_3\text{LiO}_6\text{Sn}^-$) + weitere Massencuster, die nicht zugeordnet wurden.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{Br}_3\text{O}_5\text{Sn H}_2\text{O}$ 23.11 (23.14) %C, 4.04 (4.05) %H.

Schmelzpunkt: 88-90 °C.

(1,4,7,10-Tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)-tribromidostannan (14)



Zu einer Lösung aus 3.45 g (5.1 mmol, 1 eq.) **9** und Distannan **8a** in ca. 70 ml Dichlormethan werden unter Eiskühlung 1.62 g (10.1 mmol, 2 eq.) Brom, gelöst in 30 ml Dichlormethan, getropft. Nach vollendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und das entstandene Brombenzol im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar 60 °C) entfernt. Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation erhält man 0.25 g (0.45 mmol, 1 %) Tribromidostannan **14** als farblose Nadeln. Einkristalle von Verbindung **14** wurden durch langsames Abkühlen einer Ethanol-Lösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.03-3.92 (m, 4H), 3.89-3.78 (m, 2H), 3.77-3.59 (m, 10H), 2.66-2.52 (m, 1H, H2, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 344$ Hz), 2.14 (d, 2H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 84/88$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3) δ : 71.02 (C3/C10, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 71$ Hz), 69.93, 69.66, 68.90 ($J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 5$ Hz), 36.10 (C2, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 67$ Hz), 33.09 (C1).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -367.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Br}_3\text{O}_4\text{Sn}$ 21.38 (21.5) %C, 3.41 (3.35) %H.

Schmelzpunkt: 142 ° (verfärbt sich beim Schmelzen).

8.2.3 Untersuchung des Verhaltens gegenüber Anionen, Kationen und Salzen

Untersuchungen mit Diorgondiodidostannan **3**

3 mit einem Äquivalent Tetraphenylphosphoniumiodid (Ph₄PI):

0.131 g (0.15 mmol, 1 eq.) **3** und 0.049 g (0.15 mmol, 1 eq.) Ph₄PI werden in Acetonitril-*d*₃ und Chloroform-*d*₁ 1/1 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN/CDCl₃) δ: 7.93-7.56 (m, 20H, Ph₄P⁺), 3.79 (dd, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9.2$ Hz, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.0$ Hz, 4H), 3.72-3.50 (m, 32H), 3.39 (dd, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9.0$ Hz, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.5$ Hz, 4H), 2.55-2.45 (m, 2H), 1.89 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.1$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 85$ Hz, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75.48 MHz, CD₃CN/CDCl₃) δ: 135.6 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz), 132.6 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 325$ Hz), 132.6 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 302$ Hz), 118.3, 73.0 ($^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 106$ Hz), 70.5, 70.2, 70.1, 70.1, 37.4, 33.7.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CD₃CN/CDCl₃) δ: -222.

3 mit zwei Äquivalenten Tetraphenylphosphoniumiodid (Ph₄PI):

0.115 g (0.13 mmol, 1 eq.) **3** und 0.085 g (0.27 mmol, 2 eq.) Ph₄PI werden in Acetonitril-*d*₃ und Chloroform-*d*₁ 1/1 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN/CDCl₃) δ: 7.93-7.58 (m, 40H, Ph₄P⁺), 3.79 (dd, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9.0$ Hz, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 76.8$ Hz, 4H), 3.73-3.53 (m, 32H), 3.39 (dd, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9.2$ Hz, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.7$ Hz, 4H), 2.57-2.43 (m, 2H), 1.88 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.4$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 85$ Hz, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75.48 MHz, CD₃CN/CDCl₃) δ: 135.6 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ Hz), 132.6 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 325$ Hz), 132.6 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 302$ Hz), 118.3, 73.0 ($^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 106$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 100$ Hz/106 Hz), 70.5, 70.2, 70.1, 70.1, 37.4, 33.7.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CD₃CN/CDCl₃) δ: -222.

3 mit einem Äquivalent Natriumiodid in CD₃CN:

50.2 mg (58 μmol) **3** und 8.7 mg (58 μmol) Natriumiodid werden in 600 μl CD₃CN gelöst und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₃CN) δ: 3.72-3.57 (m, 40H, H3-H12), 2.58-2.49 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 112$ Hz), 2.10 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 76/80$ Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CD₃CN) δ: 75.47 (C3/C12, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 87$ Hz), 71.25, 70.67, 70.56, 70.48, 38.59 (C2, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 39$ Hz), 36.25 (C1, br s, $w_{1/2} = 4$ Hz).

3 mit zwei Äquivalenten Natriumiodid in CD₃CN:

79 mg (91 µmol, 1 eq.) **3** und 27 mg (182 µmol, 2 eq.) Natriumiodid werden in 600 µl Acetonitril-*d*₃ gelöst und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN) δ: 3.73 (dd, ²J(¹H-¹H) = 10 Hz, ³J(¹H-¹H) = 2 Hz, 4H, H3A/H12A), 3.69-3.51 (m, 36H, H3B/H12B+H4-H11), 2.70-2.62 (m, 2H, H2), 2.38 (d, 4H, H2, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 61 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (75.48 MHz, CD₃CN) δ: 77.0 (³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 80 Hz), 70.3, 69.1, 69.0, 68.9, 39.9, 38.4 (¹J(¹³C-^{117/119}Sn) = 36 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CD₃CN) δ: -207.

3 mit Natriumiodid (NaI) in D₂O:

30 mg (35 µmol) **3** werden mit einem Überschuss (50 mg, 350 µmol, 10 eq.) Natriumiodid in 550 µl D₂O gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (300.13 MHz, D₂O) δ: 4.09-3.87 (m, 40H, Kronenether), 2.79 (m, 2H, H2), 2.06 (d, 4H, H1, ³J(¹H-¹H) = 8 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 60 Hz).

3 mit zwei Äquivalenten Tetraethylammoniumfluorid (Et₄NF·2 H₂O) in Chloroform:

Zu einer Lösung aus 87 mg (100 µmol) **3** in 600 µl Chloroform-*d* werden 37 mg (200 µmol) Et₄NF·2 H₂O gefügt und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 3.79 (dd, 4H, H3A/H12A, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz), 3.76-3.59 (m, 32H, H4-H11), 3.46 (dd, 4H, H3B/H12B, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz), 3.44 (q, 16H, CH₂N, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz), 2.48-2.38 (m, 2H, H2), 1.39 (tt, 24H, CH₃CH₂N, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J = 2 Hz), 1.14 (d, 4H, H1, ³J(¹H-¹H) = 8 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 100/104 Hz).

¹⁹F-NMR (282.40 MHz, CDCl₃) δ: -166.8 (¹J(¹⁹F-^{117/119}Sn) = 2746/2889 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -236 (¹J(¹¹⁹Sn-¹⁹F) = 2886 Hz).

Entspricht, abgesehen von kleinen Abweichungen im ¹H-NMR-Spektrum, Difluoridostannan **6**.

3 mit einem Überschuss Kaliumfluorid (KF) in Chloroform:

Zu einer Lösung von 30 mg (35 µmol) **3** in 600 µl Chloroform-*d* werden 10 mg (172 µmol) Kaliumfluorid gefügt und die überstehende Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 3.81 (dd, 4H, H3A/H12A, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz), 3.77-3.61 (m, 32H, H4-H11), 3.60-3.49 (m, 4H, H3B/H12B, Signal schlecht

aufgelöst), 2.64-2.50 (m, 2H, H₂), 1.98 (br s, 3H, nicht zugeordnet), 1.89 (br s, 4H, nicht zugeordnet).

¹⁹F-NMR (282.40 MHz, CDCl₃) δ: kein Signal.

Untersuchungen mit Diorganodibromidostannan **4**

4 mit einem Äquivalent Tetraphenylphosphoniumbromid (Ph₄PBr) in Chloroform:

77.88 mg (98.9 μmol) **4** und 41.48 mg (98.9 μmol) Tetraphenylphosphoniumbromid werden in 600 μL Chloroform-*d* gelöst und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.80-7.89 (m, 4H, Ph₄P⁺), 7.72 (td, 8H, Ph₄P⁺, *J*=7.78, 3.51 Hz), 7.54 (dd, 8H, Ph₄P⁺, *J*=12.92, 7.40 Hz), 3.73 (dd, 4H, H_{3A}/H_{12A}, ²*J*(¹H-¹H) = 9 Hz, ³*J*(¹H-¹H) = 7 Hz), 3.45-3.68 (m, 32H), 3.36 (dd, 4H, H_{3B}/H_{12B}, ²*J*(¹H-¹H) = 9 Hz, ³*J*(¹H-¹H) = 8 Hz), 2.46 (m, 2H, H₂), 1.53 (d, 4H, H₁, ³*J*(¹H-¹H) = 8 Hz, ²*J*(¹H-^{117/119}Sn) = 93 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CDCl₃) δ: 135.56 (d, *J*(¹³C-³¹P) = 3 Hz), 134.04 (d, *J*(¹³C-³¹P) = 11 Hz), 130.56 (d, *J*(¹³C-³¹P) = 13 Hz), 117.02 (d, *J*(¹³C-³¹P) = 89 Hz), 73.44 (C₃/C₁₂, ³*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 195 Hz), 70.35, 69.94, 69.90, 69.68, 36.17 (C₂, ³*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 35 Hz), 31.25 (C₁, br s).

4 mit zwei Äquivalenten Tetraphenylphosphoniumbromid (Ph₄PBr) in Chloroform:

72.6 mg (92.3 μmol) **4** und 44.4 mg (184.5 μmol) Tetraphenylphosphoniumbromid werden in 600 μL Chloroform-*d*1 gelöst und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.89-7.77 (m, 8H, Ph₄P⁺), 7.71 (td, 16H, Ph₄P⁺, *J*=7.78, 3.51 Hz), 7.53 (dd, 16H, Ph₄P⁺, *J*=13.05, 7.53 Hz), 3.73 (dd, 4H H_{3A}/H_{12A}, ²*J*(¹H-¹H) = 9 Hz, ³*J*(¹H-¹H) = 7 Hz), 3.68-3.43 (m, 32H, H₄-H₁₁), 3.35 (dd, 4H, H_{3B}/H_{12B}, ²*J*(¹H-¹H) = 9 Hz, ³*J*(¹H-¹H) = 8 Hz), 2.50-2.39 (m, 2H, H₂), 1.52 (d, 4H, H₁, ³*J*(¹H-¹H) = 8.03 Hz, ²*J*(¹H-^{117/119}Sn) = 94 Hz).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CDCl₃) δ: 135.53 (d, Ph₄P⁺, *J* = 2.92 Hz), 134.00 (d, Ph₄P⁺, *J* = 11 Hz), 130.54 (d, Ph₄P⁺, *J* = 14 Hz), 117.00 (d, Ph₄P⁺, *J* = 89 Hz), 73.41 (C₃/C₁₂, ³*J*(¹³C-^{117/119}Sn) = 195 Hz), 70.34, 70.04, 69.79, 69.66, 36.14 (C₂), 31.23 (C₁).

4 mit ein, zwei und drei Äquivalenten Natriumperchlorat in Chloroform:

Zu einer Lösung aus 87.1 mg (113 μmol) **4** in 500 μL Chloroform werden nacheinander drei Portionen Natriumperchlorat á 13.8 mg (113 μmol) gegeben. Die ersten beiden Portionen lösen sich unter Rühren schnell innerhalb von Sekunden bis Minuten. Nach Zugabe der dritten Portion kann auch nach vier Wochen kein vollständiges Lösen beobachtet werden.

4 mit zwei Äquivalenten Natriumperchlorat in Chloroform:

37.5 mg (48.5 μmol) **4** und 11.9 mg (96.9 μmol) Natriumperchlorat werden in 600 μl Chloroform-*d* gelöst und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (400.13 MHz, CDCl_3) δ : 3.82-3.53 (m, 40H, H3-H12), 2.59-2.50 (m, 2H, H1, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 116$ Hz), 1.79 (br s, 4H, H1, $v_{1/2} = 23$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 80$ Hz).

^{13}C -NMR (100.63 MHz, CDCl_3) δ : 74.77 (br s, $v_{1/2} = 30$ Hz), 70.26, 69.99-69.76, 36.49 (C2), Signal für C1 nicht erkennbar.

4 mit einem Äquivalent Natriumbromid in Chloroform:

78.2 mg (99.3 μmol) **4** und 10.2 mg (99.3 μmol) Natriumbromid werden in 600 μl Chloroform-*d*1 gelöst und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.78 (dd, 4H H3A/H12A, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz), 3.73-3.53 (m, 32H, H4-H11), 3.50 (m, dd, 4H, H3B/H12B, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz), 2.63-2.49 (m, 2H, H2), 1.70 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})=8$ Hz, 8 H, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 87$ Hz).

4 mit zwei Äquivalenten Natriumbromid in Chloroform:

76.9 mg (97.7 μmol) **4** und 20.1 mg (195.4 μmol) Natriumbromid werden mit 600 μl Chloroform-*d*1 versetzt. Das Natriumbromid löst sich auch nach mehreren Tagen Rühren bei Raumtemperatur nicht vollständig. Da mit einem Äquivalent Natriumbromid keine Veränderung der Spektren zu beobachten ist, wurde auf die Aufnahme eines NMR-Spektrums verzichtet.

4 mit einem Äquivalent Natriumbromid in Acetonitril:

73.5 mg (95.1 μmol) **4** und 9.8 mg (95.1 μmol) Natriumbromid werden in 600 μl Acetonitril-*d*3 gelöst und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ : 3.82-3.20 (m, 40H, C3-C12), 2.83-2.59 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 105$ Hz), 1.85 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 87/93$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -178.

4 mit zwei Äquivalenten Natriumbromid in Acetonitril:

73.8 mg (95.5 μmol) **4** und 19.7 mg (191.0 μmol) Natriumbromid werden mit 600 μl Acetonitril versetzt. Die Probe löst sich nicht vollständig, weswegen auf die Aufnahme eines NMR-Spektrums verzichtet wurde.

4 mit einem Äquivalent Natriumbromid in Methanol:

61.0 mg (78.9 μmol) **4** und 8.1 mg (78.9 μmol) Natriumbromid werden in 600 μl Methanol-*d*4 gelöst und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (300.13 MHz, CD_3OD) δ : 3.85-3.54 (m, 40H, H3-H12), 2.75-2.52 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 123$ Hz), 1.84 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 123$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CD_3OD) δ : -115.

4 mit zwei Äquivalenten Lanthan(III)bromid· H_2O in Acetonitril:

54.2 mg (70.1 μmol) **4** und ca. 55 mg (140 μmol) Lanthan(III)bromid werden mit 600 μl Acetonitril-*d*3 versetzt. Dabei bleibt ein Bodensatz zurück, bei dem es sich vermutlich um Lanthanbromid handelt. Die überstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ : 3.80 (dd, 4H H3A/H12A, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz), 3.76-3.48 (m, 32H, H4-H11), 3.40 (dd, 4H H3B/H12B, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz), 2.55-2.43 (m, 2H, H2), 1.62 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 91/95$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -143.

4 mit einem Äquivalent Magnesiumbromid in Acetonitril:

60.4 mg (76.7 μmol) **4** und 14.1 mg (76.7 μmol) Magnesiumbromid werden mit 600 μl Acetonitril-*d*3 gelöst und die überstehende Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN) δ : 3.79 (dd, 4H H3A/H12A, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz), 3.74-3.50 (m, 32H, H4-H11), 3.39 (dd, 4H H3B/H12B, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz), 2.55-2.43 (m, 2H, H2), 1.59 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 92/95$ Hz).

^{13}C -NMR (101 MHz, CD_3CN) δ : 74.13 (C3/C12, $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 105/109$ Hz), 71.15, 70.75, 70.72, 70.62, 37.17 (C2, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 34$ Hz), 32.34 (C1).

Untersuchungen mit Diorganodifluoridostannan **6**:

6 mit 1 Äquivalent $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril:

0.07672 g (0.12 mmol, 1 eq.) **6** und 0.02182 g (0.12 mmol, 1 eq.) $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in 0.55 ml Acetonitril-*d*3 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (300.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.66-3.44 (m, 36H, Kronenether), 3.37-3.32 (m, 4H, Kronenether), 3.18 (q, 8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.2$ Hz), 2.26 (m, 2H, $\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CHR}$), 1.20 (tt, 12 H, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.2$ Hz, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1.9$ Hz), 0.84 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 105.0 / 109.8$ Hz), 4H, $\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CHR}$).

^{19}F -NMR (282.38 MHz, CD_3CN) δ : -126.0, -129.4, -150.8, -150.8, -153.9 (keine Zinn-Kopplungen zu erkennen).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CD_3CN) δ : kein Signal.

6 mit 2 Äquivalenten $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril:

0.08405 g (0.13 mmol, 1 eq.) **6** und 0.04782 g (0.26 mmol, 2 eq.) $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in 0.55 ml Acetonitril- d_3 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (300.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.63-3.42 (m, 36H, Kronenether), 3.36-3.30 (m, 4H, Kronenether), 3.20 (q, 16H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$), 2.23 (m, 2H, $\text{Sn-CH}_2\text{-CHR}$), 1.20 (tt, 24 H, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$, $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1.8 \text{ Hz}$), 0.79 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 106.1 \text{ Hz}$), 4H, $\text{Sn-CH}_2\text{-CHR}$).

^{19}F -NMR (282.38 MHz, CD_3CN) δ : -126.70, -129.06 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 16.06 \text{ Hz}$, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 2599/2720 \text{ Hz}$), -136.05 (Quintett, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 16.06 \text{ Hz}$, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 1170 \text{ Hz}$), -150.73, -150.79, -153.7.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -330 ($\nu_{1/2} = 518 \text{ Hz}$).

6 mit 1 Äquivalent $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Dichlormethan bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$:

61.2 mg (94 μmol) **6** und 17.4 mg (94 μmol) $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in 600 μl Dichlormethan- d_2 gelöst und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (282.38 MHz, CD_2Cl_2 , $-49 \text{ }^\circ\text{C}$) δ : -117.8 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 2522/2645 \text{ Hz}$), -160.5 (s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = \text{Hz}$), -164.7 (br s, $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = \text{Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CD_2Cl_2 , $-49 \text{ }^\circ\text{C}$) δ : -333 (q, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2656 \text{ Hz}$), -242 (t, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2892 \text{ Hz}$).

6 mit 2 Äquivalent $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Dichlormethan bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$:

65.4 mg (100 μmol) **6** und 37.2 mg (201 μmol) $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in 600 μl Dichlormethan- d_2 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (282.38 MHz, CD_2Cl_2 , $-60 \text{ }^\circ\text{C}$) δ : -118.1 (d, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 18.4 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 2547/2647 \text{ Hz}$), -159.7 (t, $^2J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 22.9 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn}) = 2552/2666 \text{ Hz}$) (+ Signale bei -128.04, -129.84, -129.89, -151.00, -151.12, -151.54 ohne Sn-Satelliten).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CD_2Cl_2 , $-60 \text{ }^\circ\text{C}$) δ : -333 (q, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2662 \text{ Hz}$).

6 mit Überschuss Lithiumfluorid (LiF) in Chloroform:

Zu einer Lösung von **6** in 600 μl Chloroform- d wird ein Überschuss Lithiumfluorid gegeben und die überstehende Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

8. Experimentelles

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3) δ : 3.82-3.55 (m, 36H, Kronenether), 3.49-3.41 (m, 4H, Kronenether), 2.42 (m, 2H, Sn- $\text{CH}_2\text{-CHR}$), 1.14 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 8.06$ Hz, $^2J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 99.7/103.6$ Hz), 4H, Sn- $\text{CH}_2\text{-CHR}$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.28 MHz, CDCl_3) δ : -168.86 (s, $^1J(^{19}\text{F-}^{117/119}\text{Sn}) = 2751.1/2893.2$ Hz).

6 mit einem Äquivalent Natriumfluorid in Acetonitril:

39.1 mg (60 μmol) **6** werden in 600 μl Acetonitril- d_3 gelöst und 2.5 mg (60 μmol) Natriumfluorid hinzu gegeben. Die überstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.77-3.51 (m, 36H, Kronenether), 3.43-3.34 (m, 4H, Kronenether), 2.33 (m, 2H, Sn- $\text{CH}_2\text{-CHR}$), 1.05 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 8.06$ Hz, $^2J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 99.0/103.3$ Hz), 4H, Sn- $\text{CH}_2\text{-CHR}$).

6 mit zwei Äquivalenten Natriumfluorid in Acetonitril:

38.3 mg (60 μmol) **6** werden in 600 μl Acetonitril- d_3 gelöst und 4.9 mg (120 μmol) Natriumfluorid hinzu gegeben. Die überstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.77-3.51 (m, 36H, Kronenether), 3.43-3.34 (m, 4H, Kronenether), 2.33 (m, 2H, Sn- $\text{CH}_2\text{-CHR}$), 1.05 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7.82$ Hz, $^2J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 98.7/103.1$ Hz), 4H, Sn- $\text{CH}_2\text{-CHR}$).

6 mit einem Überschuss Natriumfluorid in Wasser:

Zu einer Lösung aus 19.2 mg (30 μmol) **6** in 500 μl D_2O wird eine Lösung aus 10.0 mg (240 μmol) Natriumfluorid in 100 μl D_2O gegeben. Nach dem Zusammengeben fällt der größte Teil der eingewogenen Substanzen aus. Die überstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, D_2O) δ : 3.53-3.75 (m, 36H), 3.41-3.52 (m, 4H), 2.27-2.43 (m, 2H, H2), 1.08 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7$ Hz, $^2J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 93$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.40 MHz, D_2O) δ : -122 (Natriumfluorid).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.92 MHz, D_2O) δ : kein Signal.

6 mit einem Äquivalent Cäsiumfluorid in Acetonitril :

77.8 mg (120 μmol) **6** und 18.1 mg (120 μmol) Cäsiumfluorid werden in 550 μl Acetonitril- d_3 gelöst und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.70-3.54 (m, 36H, Kronenether), 3.43-3.37 (m, 4H, Kronenether), 2.33 (m, 2H, Sn- $\text{CH}_2\text{-CHR}$), 1.02 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7.7$ Hz, $^2J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 101.0/104.3$ Hz), 4H, Sn- $\text{CH}_2\text{-CHR}$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.38 MHz, CD_3CN) δ : -150.8 (keine Zinn-Kopplungen zu erkennen).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CD_3CN) δ : kein Signal.

6 mit einem Äquivalent Cäsiumfluorid in Methanol:

81.8 mg (125.5 μmol) **4** und 19.1 mg (125.5 μmol) Cäsiumfluorid werden in 600 μl Methanol- d_4 gelöst und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.38 MHz, CD_3OD) δ : -126 (??), -152 (Signal nicht zugeordnet), -160 (br s)

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CD_3OD) δ : -256 (t, $^1J(^{19}\text{F-}^{119}\text{Sn}) = 2918$ Hz), -337 (q, $^1J(^{19}\text{F-}^{119}\text{Sn}) = 2684$ Hz).

6 mit zwei Äquivalenten Silberfluorid in Acetonitril:

29 mg (52 μmol) **6** und 7 mg (52 μmol) Silberfluorid werden in 600 μl Acetonitril- d_3 gelöst und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.72-3.48 (m, 36H, H3A/H12A+H4-H11), 3.41 (dd, 4H, H3B/H12B, $^2J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 9$, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6$ Hz), 2.21-2.39 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 82$ Hz), 0.98 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 8$ Hz, $^2J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 106$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.48 MHz, CD_3CN) δ : 75.31 (C3/C12, $^3J(^{13}\text{C-}^{117/119}\text{Sn}) = 121$ Hz), 71.30, 70.68 (br s), 70.60, 36.30 (C2, $^2J(^{13}\text{C-}^{117/119}\text{Sn}) = 31$ Hz), 23.73 (C1).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.29 MHz, CD_3CN) δ : -130.08 (nicht zugeordnet), -140 (br s, $\nu_{1/2} = \text{ca. } 1700$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CD_3CN) δ : kein Signal.

Untersuchungen mit Diorganodiiodidostannan **10**:

10 mit zwei Äquivalenten Cäsiumiodid in Acetonitril:

Zu einer Lösung aus 60.0 mg (77 μmol) **10** in 600 μl Acetonitril- d_3 werden 40.0 mg (154 μmol , 2 Äquivalente) Cäsiumiodid gefügt. Die entstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.87 (dd, 4H, H3A/H10A, $^2J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7$ Hz), 3.73-3.54 (m, 32 H, H4-H9), 3.51 (dd, 4H, H3A/H10A, $^2J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 9$ Hz, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6$ Hz), 2.56 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 148$ Hz), 1.93 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7$ Hz, $^2J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 83/86$ Hz).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CD₃CN) δ: 72.02 (C3/C10), 71.23, 70.89, 70.40, 38.15 (C2), 33.78 (C1).

10 mit zwei Äquivalenten Lithiumiodid in Acetonitril:

Zu einer Lösung aus 61.5 mg (79 µmol) **10** in 600 µl Acetonitril-*d*₃ werden 21.1 mg (158 µmol, 2 Äquivalente) Lithiumiodid gegeben. Die entstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₃CN) δ: 3.89 (dd, 4H, H3A/H10A, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz, ³J(¹H-¹H) = 3 Hz), 3.81-3.58 (m, 28H, H4-H9 + H3B/H10B), 2.80-2.68 (m, 2H, H2, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 142 Hz), 2.25 (d, 4H, H1, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 70 Hz).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CD₃CN) δ: 76.07 (C3/C10, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 80/84 Hz), 69.21, 68.32, 68.07, 39.07 (br s, C1, *v*_{1/2} = 8 Hz), 38.17 (C2, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 38 Hz).

¹¹⁹Sn-NMR (111.92 MHz, CD₃CN) δ: -216 (*v*_{1/2} = 243 Hz).

10 mit einem Überschuss Natriumiodid in Acetonitril:

60.0 mg (77 µmol) **10** und 50.0 mg (334 µmol, 4.3 Äquivalente) Natriumiodid werden zusammengegeben und versucht in 600 µl Acetonitril-*d*₃ zu lösen. Die Substanzen lösen sich nicht vollständig. Die überstehende Lösung wird NMR-Spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₃CN) δ: 3.87 (dd, 4H, H3A/H10A, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz), 3.73-3.54 (m, 32 H, H4-H9), 3.51 (dd, 4H, H3A/H10A, ²J(¹H-¹H) = 9 Hz, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz), 2.56 (m, 2H, H2, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 148 Hz), 1.93 (d, 4H, H1, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 83/86 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CD₃CN) δ: 72.02 (C3/C10), 71.23, 70.89, 70.40, 38.15 (C2), 33.78 (C1).

Untersuchungen mit Diorganodibromidostannan **11**:

11 mit einem Äquivalent LiBr in Acetonitril:

54.7 mg (80 µmol) **11** und 6.9 mg (80 µmol, 1 Äquivalent) Lithiumbromid werden zusammen in 600 µl Acetonitril-*d*₃ gelöst. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN, 293 K) δ: 3.80-3.54 (m, 32H, C3-C10), 2.85-2.67 (m, 2H, H2, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 149 Hz), 1.81 (d, 4H, H1, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 89/93 Hz).

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN, 253 K) δ: 3.81-3.48 (m, 32H, H3-H10), 2.82-2.62 (m, 2H, H2, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 145 Hz), 1.76 (d, 4H, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 94 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CD₃CN, 293 K) δ: -172 (*v*_{1/2} = 227 Hz).

11 mit einem Überschuss Lithiumbromid in Methanol:

30.2 mg **11** und 19.8 mg Lithiumbromid werden zusammengegeben und versucht in 600 μl Methanol-*d*4 zu lösen. Die eingewogenen Substanzen lösen sich nicht vollständig. Die überstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_3OD) δ : 3.91 (dd, 2H, $^2J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$), 3.82 (dd, 4H, $^2J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$), 3.77-3.56 (m, 26H), 2.57-2.69 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 172 \text{ Hz}$), 1.68 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 89/94 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.63 MHz, CD_3OD) δ : 72.39 (C3/C10), 71.44, 71.21, 70.65, 37.72 (C2), 31.71(C1).

11 mit einem Äquivalent CsClO_4 in Acetonitril:

51.4 mg (75 μmol) **11** und 17.4 mg (75 μmol , 1 Äquivalent) Cäsiumperchlorat werden versucht in Acetonitril-*d*3 zu lösen. Die Substanzen lösen sich auch beim Erwärmen nicht vollständig. Die überstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.80 (dd, 4H, H3A/H10A, $^2J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$), 3.73-3.47 (m, 28H, H4-H9+H3B/H10B), 2.59 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 165 \text{ Hz}$), 1.65 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 90/94 \text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -147 ($\nu_{1/2} = 25 \text{ Hz}$).

11 mit einem Äquivalent $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ in Acetonitril:

20.0 mg (29 μmol) **11** und 10.3 mg (29 μmol) $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ werden in einer *Glovebox* in 1 ml Acetonitril gelöst. Dabei wird eine gelbliche Lösung erhalten, die zum langsamen Abdampfen des Lösungsmittels stehen gelassen wird. Nach 20 h erhält man farblose Kristalle in dunkelrotem Öl. Bei den farblosen Kristallen handelt es sich um **11**. Das rötliche Öl wird in Acetonitril-*d*3 aufgenommen und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.61 (br. s., 32H, H3-H10), 2.56 (br. s., 2H, H2, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 157 \text{ Hz}$), 1.62 (br. s., 4H, H1, $^2J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 92 \text{ Hz}$).

11 mit einem Äquivalent FeCl_2 :

30.0 mg (44 μmol) **11** und 5.6 mg (44 μmol , 1 Äquivalent) Eisen(II)chlorid werden in einer *Glovebox* in 1 ml Acetonitril gelöst. Man erhält eine grüne Lösung, aus der nach wenigen Sekunden ein amorpher Niederschlag ausfällt. Es werden 0.4 ml Dichlormethan zugegeben, um den Niederschlag wieder in Lösung zu bringen. Nach dem Zufügen des Dichlormethans färbt sich die Lösung gelblich. Nach dem langsamen Abdampfen des Lösungsmittels erhält man rötliches Öl, in dem sich für die

Einkristallröntgenstrukturanalyse zu kleine Kristalle befinden. Auf eine Aufnahme von NMR-Spektren wurde aufgrund der Anwesenheit von Fe(III) verzichtet.

11 mit einem Äquivalent Ni(acac)₂:

48 mg (70 µmol) **11** und 18 mg (70 µmol, 1 Äquivalent) werden in 1 ml Acetonitril gelöst. Man erhält eine grüne Lösung aus der das Lösungsmittel durch langsames Abdampfen entfernt wird. Man erhält farblose Kristalle (**11**), grüne Kristalle (zu verwachsen, um eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zu machen) und amorphen hellgrünen Feststoff. Die grünen Kristalle werden mit ESI-MS untersucht.

ESI-MS (CH₃CN): pos. Modus m/z 796.2 (C₂₄H₄₆Br₂NaO₁₀Sn⁺), 1111.4 (C₃₄H₆₀Br₂NaNi₂O₁₄Sn⁺) + weitere, nicht zugeordnete Massencuster.

Untersuchungen mit Diorganodifluoridostannan **12**:

12 mit einem Überschuss Lithiumfluorid in Acetonitril:

Zu einer Lösung von 30 mg (53 µmol) **12** in Acetonitril-*d*₃ werden 10 mg (385 µmol, 7.3 Äquivalente) Lithiumfluorid gefügt. Das Salz löst sich nicht vollständig. Die überstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₃CN) δ: 3.84-3.34 (m, 32H, H3-H10), 2.62-2.35 (m, 2H, H2, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 182/194 Hz), 1.19 (d, 4H, H1, ³J(¹H-¹H) = 5 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 98 Hz).

¹³C-NMR (75.47 MHz, CD₃CN) δ: 72.03 (C3/C10, ³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 59 Hz), 70.87, 70.60, 70.08, 36.22 (C2, ²J(¹³C-^{117/119}Sn) = 33 Hz), 20.49 (br s, C1, v1/2 = 33 Hz).

¹⁹F-NMR (188.29 MHz, CD₃CN) δ: -152.2 (3%), -165 (97%, ¹J(¹⁹F-^{117/119}Sn) = 2760 Hz).

¹¹⁹Sn-NMR (111.92 MHz, CD₃CN) δ: -235 (t, ¹J(¹¹⁹Sn-¹⁹F) = 2822 Hz).

12 mit einem Überschuss Cäsiumfluorid in Chloroform:

Zu einer Lösung von 30 mg (53 µmol) **12** in Acetonitril-*d*₃ werden 40 mg (263 µmol, 5 Äquivalente) Cäsiumfluorid gefügt. Die überstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃) δ: 3.72-3.49 (m, 32H, H3-H10), 2.58-2.33 (m, 2H, H2), 1.11 (d, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 102 Hz, 4H, H1).

¹⁹F-NMR (188.29 MHz, CDCl₃) δ: kein Signal.

12 mit einem Äquivalent Silberfluorid:

29.1 mg (52 µmol) **12** und 6.5 mg (52 µmol, 1 Äquivalent) Silberfluorid werden in 600 µl Acetonitril-*d*₃ gelöst. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.74-3.36 (m, 32H), 2.41-2.17 (m, 2H, H2, $^3J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 145 \text{ Hz}$), 1.02 (d, 4H, H1, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 105/108 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CD_3CN) δ : 72.97 (s, 1 C), 72.19 (s, 2 C), 70.56 (s, 2 C), 70.19-70.41 (m, 7 C), 69.85 (d, $J=2 \text{ Hz}$, 5 C), 36.20 (s, 1 C), 35.98 (s, 1 C), 24.05 (s, 1 C).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.29 MHz, CD_3CN) δ : -129 (br. s, $\nu_{1/2} = 152 \text{ Hz}$, 80%), -130 (s, 20%).

12 mit einem Äquivalent Silbertriflat:

57.9 mg (103 μmol) **12** und 20.6 mg (103 μmol , 1 Äquivalent) Silbertriflat werden in Acetonitril gelöst und das Lösungsmittel durch langsames Abdampfen entfernt. Es werden zwei Sorten von Kristallen gefunden. Die überstehende Lösung und die Kristalle sind auch nach mehreren Monaten trotz Lichteinfall noch farblos.

Untersuchungen mit Organotribromidostannan **13**:

13 mit Tetraphenylphosphoniumbromid (Ph_4PBr) in Acetonitril:

Zu einer Lösung von 80.0 mg (130 μmol) **13** in 600 μl Acetonitril- d_3 werden 54.0 mg (130 μmol , 1 Äquivalent) Ph_4PBr gegeben. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_3CN) δ : 8.00-7.84 (m, 4H, Ph_4P^+), 7.83-7.52 (m, 16H, Ph_4P^+), 3.98-3.85 (m, 2H), 3.79 (dd, $J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 9 \text{ Hz}$, $J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, 2H), 3.72-3.43 (m, 16H), 2.78 (br. s, 1H, H2), 1.80 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 8 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 105/110 \text{ Hz}$, 2H, H1).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -655 (br. s, $\nu_{1/2} = 134 \text{ Hz}$).

13 mit Natriumbromid (NaBr) in Acetonitril:

Zu einer Lösung von 76.0 mg (125 μmol) **13** in 600 μl Acetonitril- d_3 werden 51.4 mg (500 μmol , 4 eq.) Natriumbromid gegeben. Die überstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.79-3.63 (m, 8H), 3.63-3.50 (m, 12H), 2.72-2.64 (m, $^3J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 170 \text{ Hz}$, 1H, H2), 2.58 (d, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 8 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 85/89 \text{ Hz}$, 2H, H1).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -547 (br. s, $\nu_{1/2} = 270 \text{ Hz}$).

13 mit Lithiumbromid (LiBr) in Acetonitril:

Zu einer Lösung von 71.5 mg (118 μmol) **13** in 600 μl Acetonitril- d_3 werden 41.0 mg (472 μmol , 4 eq.) Lithiumbromid gefügt. Die überstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (300.13 MHz, CD_3CN) δ : 3.79-3.52 (m, 20H, H3-H12), 2.77-2.64 (m, 1H, H2), 2.19 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 102/106 \text{ Hz}$, 2H, H1).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -619 (br. s, $\nu_{1/2} = 125 \text{ Hz}$).

8.2.4: Verbindungen **4** und **11** in ionenselektiven Elektroden

Präparation der Membranen:

Ein Gemisch aus 2 mg Ionophor, 33 mg PVC-Pulver und 65 mg DOS (Weichmacher) werden zusammen in 1 ml THF gelöst und die Lösung in einen auf einer fettfreien Glasplatte stehenden Glasring gegossen. Der Glasring wird mit einem Becherglas abgedeckt, um ein langsames Abdampfen des Lösungsmittels zu gewährleisten. Nach ca. 24 h erhält man eine etwa 1 mm dicke PVC-Membran, in der das Ionophor physikalisch gelöst ist. Membran **I** enthält Verbindung **4**, Membran **II** enthält Verbindung **11**.

Präparation der Arbeitselektrode:

Die Membran wird in die Elektrode eingesetzt und die Elektrode mit 10^{-2} M Kaliumchlorid-Lösung gefüllt. Anschließend wird die Elektrode für 2 Tage in 10^{-2} M Kaliumchlorid-Lösung konditioniert. Die Konditionierung der Elektrode muss nach jeder Messung wiederholt werden.

Messungen:

Die Arbeitselektrode und die Referenzelektrode werden in die Messzelle, die mit 100 ml einer auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ temperierten Pufferlösung befüllt ist, eingesetzt und über ein Spannungsmessgerät miteinander verbunden. Wenn die angezeigte Spannung einen konstanten Wert erreicht hat, wird die Salzkonzentration in der Pufferlösung durch Zugabe von kleinen Mengen konzentrierter Salzlösungen erhöht.

Messwerte:

Da bei jeder Messreihe mehrere tausend Messpunkte aufgenommen werden (das Gerät speichert einmal pro Sekunde die Spannung und die Zeit) und diese Daten keine direkten Rückschlüsse auf die zugefügte Salzmenge zulassen, sind hier nur die Spannungen, die bei Zugabe des Salzes (bzw. nach dem Erreichen eines konstanten Potentials) gemessen wurden und nicht alle gemessenen Daten aufgeführt.

Tabelle 8.1: Messwerte Membran I: Natriumbromid (links), erste Messung mit Natriumchlorid (Mitte) und zweite Messung mit Natriumchlorid (rechts).

c(NaBr) [mol/L]	log c(NaBr)	EMK [mV]	c(NaCl) [mol/l]	log c(NaCl)	EMK [mV]	c(NaCl) [mol/l]	log c(NaCl)	EMK [mV]
0,00001	-5,0	-50,0	0,000001	-6,0	-92,2	0,000001	-6,0	-103,4
0,00011	-4,0	-47,5	0,000010	-5,0	-92,3	0,000010	-5,0	-103,2
0,00021	-3,7	-45,3	0,000100	-4,0	-92,1	0,000100	-4,0	-102,7
0,00030	-3,5	-44,6	0,001000	-3,0	-92,0	0,001000	-3,0	-101,1
0,00126	-2,9	-42,9	0,010000	-2,0	-94,1	0,010000	-2,0	-101,9
0,00220	-2,7	-41,6	0,100000	-1,0	-97,3	0,100000	-1,0	-101,1
0,00312	-2,5	-41,3	1,000000	0,0	-72,7	1,000000	0,0	-64,1
0,01244	-1,9	-38,6	4,400000	0,6	-25,8	4,400000	0,6	-16,1
0,02158	-1,7	-36,0						
0,03056	-1,5	-35,4						

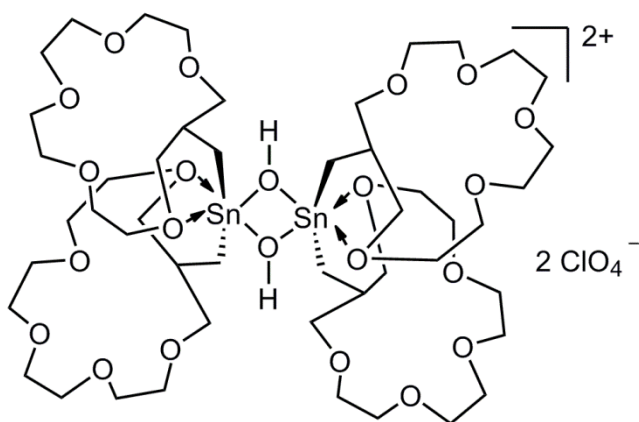
Tabelle 8.2: Messwerte Membran I: erste Messung mit Natriumfluorid (links), zweite Messung mit Natriumfluorid (Mitte) und erste Messung mit Kaliumfluorid.

c(NaF) [mol/l]	log c(NaF)	EMK [mV]	c(NaF) [mol/l]	log c(NaF)	EMK [mV]	c(KF) [mol/l]	log c(KF)	EMK [mV]
0,0000001	-7,0	-97,3	0,0000001	-7,0	-93,1	0,0000001	-7,0	-84,1
0,0000010	-6,0	-97,2	0,0000010	-6,0	-93,4	0,0000010	-6,0	-84,6
0,0000100	-5,0	-98,1	0,0000100	-5,0	-93,2	0,0000100	-5,0	-84,2
0,0001000	-4,0	-101,7	0,0001000	-4,0	-93,6	0,0001000	-4,0	-86,3
0,0010000	-3,0	-113,4	0,0010000	-3,0	-80,9	0,0010000	-3,0	-95,7
0,0100000	-2,0	-102,1	0,0100000	-2,0	-72,0			

Tabelle 8.3 Messwerte Membran II: Messung mit Lithiumbromid (links), Natriumchlorid (Mitte), Natriumfluorid (rechts).

c(LiBr) [mol/L]	log c(NaBr)	EMK [mV]	c(NaCl) [mol/L]	log c(NaCl)	EMK [mV]	c(NaF) [mol/L]	log c(NaF)	EMK [mV]
0,0000000	-8,0	49,3	0,0001000	-4,0	49,3	0,0000001	-7,0	47,0
0,0000002	-6,8	49,1	0,0010000	-3,0	49,4	0,0000010	-6,0	47,0
0,0000316	-4,5	49,5	0,0100000	-2,0	49,4	0,0000100	-5,0	47,0
0,0050119	-2,3	48,7	0,1000000	-1,0	49,0	0,0001000	-4,0	45,0
0,2511886	-0,6	41,1	1,000000	0,0	40,8	0,0010000	-3,0	37,0
1,5135612	0,2	27,2	4,400000	0,6	27,9			

8.3 Zu Kapitel 4

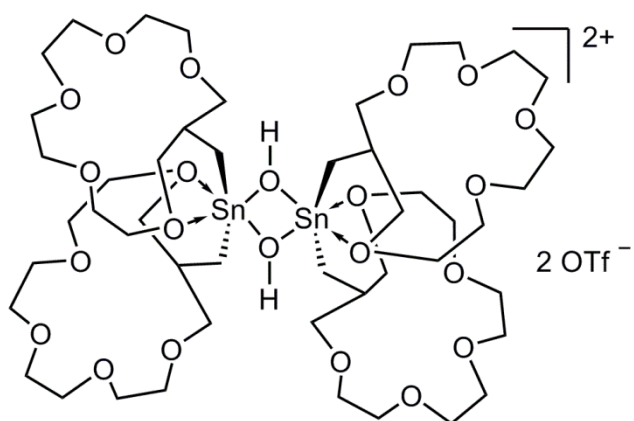
 $[(1,4,7,10,15\text{-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl})_2\text{SnOH}]_2^{2+} 2 \text{ClO}_4^-$ (15a**)**

Eine Lösung aus 0.25 g (0.33 mmol, 1 eq.) **4** und 0.375 g (1.66 mmol, 5.1 eq.) Silberperchlorat in 3 ml Dichlormethan/Acetonitril 1/1 wird 5 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das entstandene Silberbromid durch Filtrieren entfernt. Das Lösungsmittel wird

entfernt und der Rückstand mit Acetonitril aufgenommen und einige Tropfen Diethylether zugefügt. Die Lösung wird mehrere Tage bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei der größte Teil des überschüssigen Silberperchlorats kristallisiert. Nach dem Trocknen des Rückstands erhält man einen grau-weißen Feststoff, der zu ca. 90% aus **15a** besteht.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CD_3CN) δ : 4.52-3.40 (m, 40H), 2.93-2.74 (m, 2H, H₂), 1.48 (d, 4H, H₁, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4\text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 75\text{ Hz}$). Qualität des Spektrums aufgrund des enthaltenen Acetonitrils nicht gut.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -273 (11%, ?), -384 (89 %, **15a**).

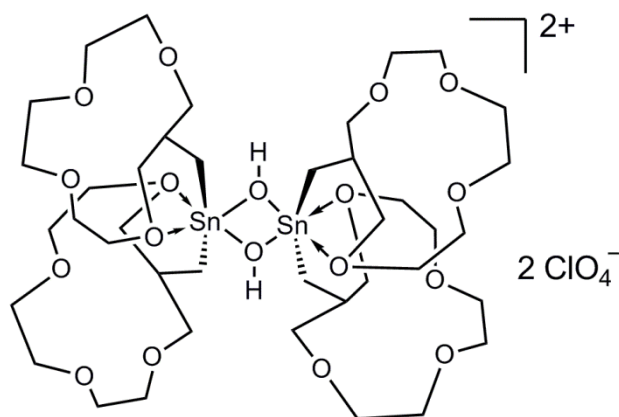
 $[(1,4,7,10,15\text{-Pentaoxa-cyclohexadec-15-ylmethyl})_2\text{SnOH}]_2^{2+} 2 \text{OTf}^-$ (15b**)**

Eine Lösung aus 75.8 mg (98 μmol , 1 eq.) **4** und 50.4 mg (196 μmol , 2 eq.) Silbertriflat in 1 ml Dichlormethan wird 5 h bei Raumtemperatur unter Lichtauschluss gerührt. Anschließend wird das entstandene Silberbromid durch Filtrieren und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand besteht zu einem

Fünftel aus **15b** und zu vier Fünfteln aus einer anderen Verbindung.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CD_3CN) δ : -282 (82 %, ?), -383 (18%, **15b**).

[(1,4,7,10-Tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)₂SnOH]₂²⁺·2 ClO₄⁻ (16a**)**



Eine Lösung aus 0.26 g (0.33 mmol, 1 eq) **10** und 0.15 g (0.67 mmol, 2 eq.) Silberperchlorat in einem 1/1 Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril wird 5 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Silberiodid wird durch Filtrieren entfernt und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand

wird in Acetonitril aufgenommen und die Lösung mit Diethylether versetzt. Nach einigen Stunden bei -20 °C kristallisieren 0.15 g **16a** als farblose Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN) δ: 4.15-3.92 (m, 10H, Kronenether + 2 x OH), 3.81-3.71 (m, 22 H, Kronenether), 2.88 (t, 2 H, H₂, ³J(¹H-¹H) = 4 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 361 Hz), 2.10 (d, 4H, H₁, ³J(¹H-¹H) = 4 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 84 Hz).

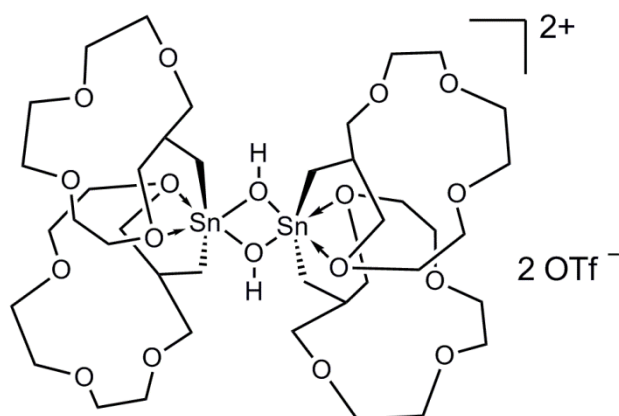
¹³C{¹H}-NMR (100.63 MHz, CD₃CN) δ: 74.97, 72.04, 68.48, 67.35, 34.91, 24.33.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CD₃CN) δ: -344.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für C₄₀H₇₈Cl₂O₂₆Sn₂·2 CH₃CN (1365.47 g/mol): 38.70 (38.56) %C, 6.20 (6.68) %H, 2.05 (1.89) %N.

Schmelzpunkt: <200 °C.

[(1,4,7,10-Tetraoxacyclotridec-12-ylmethyl)₂SnOH]₂²⁺·2 OTf⁻ (16b**)**



Zu einer Lösung aus 41.2 mg (53 µmol, 1 eq.) **10** in 2 ml Dichlormethan werden 27.2 mg (106 µmol, 2 Äquivalente) Silbertriflat gefügt. Die Lösung wird 5 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des entstandenen Silberiodid und des Lösungsmittels erhält man 30.2 mg **16b** als farblosen,

amorphen Feststoff.

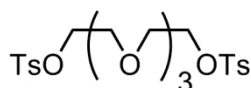
¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN) δ: 4.12-3.86 (m, 8H, Kronenether), 3.85-3.46 (m, 24H, Kronenether + 2 x OH), 2.91-2.73 (m, 2H, H₂, ³J(¹H-^{117/119}Sn) = 335 Hz), 2.06 (d, 4H, H₁, ³J(¹H-¹H) = 4 Hz, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 86 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CD₃CN) δ: -344.

8.4 Zu Kapitel 5

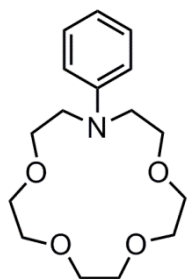
8.4.1 Zu Kapitel 5.1

1,8-Ditosyl-3,6-dioxaoctan (17)



Zu einer Lösung aus 17.5 g (116.5 mmol, 1.00 eq.) Triethylenglycol und 17.9 g (447.0 mmol, 3.85 eq.) Natriumhydroxid in 120 ml THF und 5 ml Wasser wird unter Eiskühlung eine Lösung aus 49.5 g (260.0 mmol, 2.25 eq.) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 100 ml THF über 3h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung für 2.5h bei 0°C gerührt und anschließend 100 ml 10%tige HCl-Lösung zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit je 150 ml Ethylacetat gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden zwei Mal mit je 100 ml gesättigter NaCl-Lösung, ein Mal mit NaHCO₃-Lösung und einmal mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels erhält man 41.1 g (90.0 mmol, 77%) 1,8-Ditosyl-3,6-dioxaoctan als weißen Feststoff.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.86-7.71 (m, 4H), 7.42-7.30 (m, 4H), 4.26-3.98 (m, 4H), 3.72-3.60 (m, 4H), 3.52 (s, 4H), 2.45 (s, 6H).

***N*-Phenyl-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclo-pentadecan (18)**

a)^[8.8] Eine Lösung aus 28.77 g (0.159 mol, 0.99 eq.) *N*-Phenyldiethanolamin und 14.08 g (0.352 mol, 2.2 eq.) Natriumhydroxid in 190 ml Dioxan wird auf 75°C erhitzt und mit 30.00 g (0.160 mol, 1 eq.) **17** versetzt. Nach 30 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und der Filterkuchen mit 200 ml Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und das zurückbleibende zähe Öl über eine kurze Brücke destilliert (5·10⁻³ mbar). Die Fraktion mit einer Siedetemperatur von 130°C bis 180°C (Versuche, diese Fraktion durch Kugelrohrdestillation oder über eine kleine Destille zu trennen, waren nicht erfolgreich, da sich das Produkt thermisch zersetzt und der Siedepunkt des Zersetzungsprodukt niedriger ist als der des Produkts) wird in Methanol gelöst und mit der für einen 1:1- Komplex berechneten Menge NaClO₄ umgesetzt. Das Gemisch wird für 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt, das Methanol entfernt und der Rückstand mit 20 ml Ethylacetat versetzt. Nach Entfernen des Ethylacetats wird der Rückstand in Ethylacetat umkristallisiert. Der ausgefallene Komplex wird abfiltriert, mit wenig Ethylacetat gewaschen, in 40 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit 40 ml Wasser versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur werden die Phasen

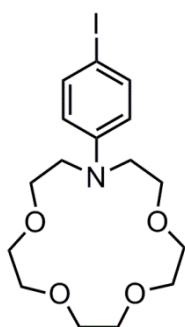
getrennt, die wässrige Phase drei Mal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und 15 h Aufbewahren im Kühlschrank erhält man 7.53 g (25.5 mmol, 16%) *N*-Phenyl-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclo-pentadecan (**18**) als wachsartigen, weißen Feststoff.

b)^[8,9] 25.30 g (55 mmol, 1 eq.) 1,8-Ditosyl-3,6-dioxaoctan (**17**) werden in 400 ml THF gelöst und 4.84 g NaH (121 mmol, 2.2 eq.) (60%tige Suspension in Mineralöl) und 10.00 g (55 mmol, 1 eq.) *N*-Phenyldiethanolamin gleichzeitig zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert, der Filterkuchen mit Dichlormethan und das Filtrat eingeeengt. Der trockene Rückstand wird in Methanol aufgenommen, mit 7.77 g (63 mmol) NaClO_4 versetzt und die Mischung 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Methanols wird der Rückstand in Ethylacetat umkristallisiert. Der abgesaugte und mit wenig Ethylacetat gewaschene Rückstand wird 30 Minuten in einer 1/1 Wasser/Dichlormethan –Mischung gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit jeweils 40 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Aufbewahren bei 4 °C erhält man 6.90 g (23 mmol, 42%) *N*-Phenyl-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclo-pentadecan (**18**) als weißen, wachsartigen Feststoff.

¹H-NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz) δ : 3.58-3.70 (m, 16H, CH_2O), 3.75-3.79 (m, 4H, CH_2N), 6.65-6.69 (m, 3H), 7.19-7.24 (m, 2H).

Schmelzpunkt: 45 °C (Lit.: 44-45 °C^[8,8]).

***N*-(4-Iodophenyl)-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclo-pentadecan (**19**)**



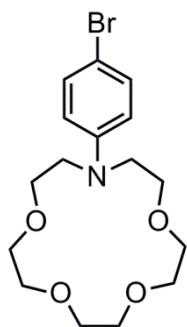
Zu einer Lösung aus 3.46 g (11.6 mmol, 1 eq.) *N*-Phenyl-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclo-pentadecan (**18**) in 40 ml Essigsäure werden 4.05 g (11.6 mmol, 1 eq.) BTMAICl_2 und 2.40 g (17.5 mmol, 1.5 eq.) Zink(II)chlorid gegeben. Nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur werden 40 ml Wasser zugefügt, das Reaktionsgemisch mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und 40 ml gesättigte Natriumsulfid-Lösung zugefügt. Die wässrige Phase wird fünf Mal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert,

über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird zusammen mit 1.46 g Natriumperchlorat in Methanol erhitzt, bis sich das Salz gelöst hat. Nach dem entfernen des Methanols wird der entstandene Komplex in Ethylacetat umkristallisiert. Der Komplex wird in einem 1/1 Wasser/Dichlormethan-Gemisch eine Stunde gerührt, anschließend werden die Phase getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat, Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels,

erhält man 3.43 g (8.2 mmol, 71%) *N*-(4-Iodophenyl)-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclopentadecan (**19**) als hellblaues Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.51-7.33 (m, 2H), 6.53-6.35 (m, 2H), 3.76-3.70 (m, 4H, CH_2N), 3.70-3.61 (m, 12H, CH_2O), 3.59-3.51 (m, 4H, CH_2O).

N-(4-Bromophenyl)-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclopentadecan (**20**)

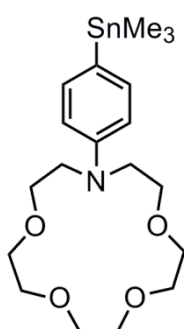


Zu einer Lösung aus 2.00 g (6.77 mmol, 1 eq.) *N*-Phenyl-1,4,7,10-tetraoxo-13-aza-cyclopentadecan (**18**) in 15 ml Essigsäure wird über 2 h eine Lösung aus 1.08 g (6.77 mmol, 1 eq.) Brom in 10 ml Essigsäure getropft. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit 25 ml Wasser verdünnt, mit 10 ml Natriumsulfit-Lösung versetzt und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf pH 10 gebracht. Die wässrige Phase wird drei Mal mit je 50 ml Dichlormethan

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 2.35 g (6.28 mmol, 93%) **20** als farblosen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.33-7.22 (m, 2H), 6.60-6.48 (m, 2H), 3.80-3.72 (m, 4H, CH_2N), 3.72-3.63 (m, 12H, CH_2O), 3.62-3.54 (m, 4H, CH_2O).

Versuche zur Darstellung von *N*-(4-Trimethylstannylphenyl)-1,4,7,10-tetraoxo-13-azacyclopentadecan (**21**)



a) Zu einer auf -100°C gekühlten Lösung von 1.00 g (2.37 mmol, 1 eq.) **19** in 125 ml THF/Diethylether 1/1 werden 1.56 ml (2.49 mmol, 1.05 eq.) *n*-Buthyllithium (1.5 M-Lösung in Hexan) getropft. Nach 15 min Rühren bei -100°C wird das Reaktionsgemisch auf -110°C abgekühlt und 0.47 g (2.37 mmol, 1 eq.) Trimethylzinnchlorid zugefügt. Nach 2 h Rühren im Kältebad, wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das

Lösungsmittel entfernt, der ölige Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält ein Produktgemisch, das aus ca. einem Drittel **21**, einem Drittel **19** und einem Drittel **18** besteht.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.41 (m, 2H, **19**), 7.34 (m, 2H, **21**), 7.21 (m, 2H, **18**), 6.73-6.55 (m, 5H, **18+21**), 6.44 (m, 2H, **19**), 3.91-3.48 (m, 60H, Kronenether), 0.23 (s, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 53/55$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -28.

b) Zu einer auf -90°C gekühlten Lösung von 1.63 g (3.87 mmol, 1 eq.) **19** in 100 ml THF/Diethylether 1/1 werden 2.58 ml (3.87 mmol, 1 eq.) *n*-Buthyllithium (1.5 M-Lösung in Hexan) getropft. Nach 30 min Rühren bei -90°C werden 0.77 g (3.87 mmol, 1 eq.) Trimethylzinnchlorid zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird über 15 h unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der ölige Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase mit 1 M Natriumhydroxid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält ein Produktgemisch, das aus ca. einem Drittel **21**, einem Drittel **18** und einem Drittel **19** besteht.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.42 (m, 2H), 7.33 (m, 2H), 7.20 (m, 2H), 6.76-6.59 (m, 5H), 6.44 (m, 2H), 3.91-3.43 (m, 60H), 0.27 (s, 9H, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 53/55$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -29 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 346$ Hz).

c) Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 2.19 g (5.20 mmol, 1 eq.) **19** in 100 ml THF werden 7.63 ml (11.44 mmol, 2.2 eq.) *t*-Buthyllithium (1.5 M-Lösung in Hexan) getropft. Nach 40 min Rühren bei -80°C werden 1.09 g (5.46 mmol, 1.05 eq.) Trimethylzinnchlorid zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei -80°C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der ölige Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase mit 1 ges. Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat als Laufmittel erhält man 1.06 g eines 1:1-Gemisches aus **21** und **19**, welches nicht weiter getrennt werden kann, da entweder das Kieselgel oder das Laufmittel das Produkt zu zersetzen scheint.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.37 (m, 2H), 7.26-7.17 (m, 2H), 6.77-6.62 (m, 5H), 3.80-3.72 (m, 8H), 3.71-3.57 (m, 32H), 0.25 (s, 9H, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 52/55$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -29 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 348$ Hz).

d) Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 3.43 g (8.14 mmol, 1 eq.) **19** in 125 ml THF werden 12.3 ml (16.69 mmol, 2.05 eq.) *t*-Buthyllithium (1.36 M-Lösung in Hexan) getropft. Nach 60 min Rühren bei -80°C werden 1.65 g (8.31 mmol, 1.02 eq.) Trimethylzinnchlorid zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 15 h unter Rühren aufgetaut und anschließend 1 $\frac{1}{2}$ h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan und wässriger Natriumchlorid-Lösung aufgenommen. Die wässrige Phase wird drei Mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 15 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Versuche, das

Produktgemisch durch fraktionierte Kristallisation in Toluol, Hexan oder Dichlormethan zu trennen, bleiben erfolglos.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.65-7.08 (m, 7H), 7.00-6.34 (m, 8H), 4.15-3.19 (m, 61H), 1.17 (s, 2H), 0.43 (s, 1H), 0.27 (s, 9H), 0.26 (s, 3H), 0.22 (s, 2H).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: 19 (3%), -17 (20%), -29 (54%, **21**), -57 (23%), -86 (4%).

e) Zu einer auf -85 °C gekühlten Lösung von 3.62 g (8.59 mmol, 1 eq.) **19** in 200 ml THF werden 12.6 ml (17.6 mmol, 2.05 eq.) *t*-Buthyllithium (1.4 M-Lösung in Hexan) getropft. Nach 45 min Rühren bei -85 °C bis -70 °C werden 1.75 g (8.76 mmol, 1.02 eq.) Trimethylzinnchlorid zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 15 h unter Rühren aufgetaut das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan und wässriger Natriumchlorid-Lösung aufgenommen, die wässrige Phase drei Mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel zum Teil entfernt. Nach Filtrieren über Kieselgur und Entfernen des Lösungsmittels erhält man 1.95 g eines gelben Öls mit folgenden NMR-Daten:

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.54-7.11 (m, 20H), 6.96-6.63 (m, 10H), 4.00-3.41 (m, 91H), 1.21 (s, 5H, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 64/67 Hz), 0.47 (s, 2H, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 53/55 Hz), 0.31 (m, 9H, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 52/55 Hz), 0.26 (s, 3H, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 48/50 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -17 (24%), -29 (57%, **21**), -56 (16%), -59 (4%).

f) Zu einer auf -95 °C gekühlten Lösung von 0.84 g (1.99 mmol, 1 eq.) **19** in 25 ml THF werden 1.33 ml (1.99 mmol, 1 eq.) *n*-Buthyllithium (1.5 M-Lösung in Hexan) getropft. Nach 60 min Rühren bei -95 °C werden 0.40 g (1.99 mmol, 1 eq.) Trimethylzinnchlorid zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei -80 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase mit wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat, filtrieren und entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.57 g eines Gemisches aus 57 % **21** und 43 % **18**.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.42 (m, 0.8H, **19**), 7.34 (m, 2H, **21**), 7.22 (m, 0.6H, **18**), 7.78-6.64 (m, 3.8H, **21+18**), 6.50-6.41 (m, 0.8H, **19**), 3.82-3.73 (m, 9H, CH₂N, **18**, **19**, **21**), 3.73-3.52 (m, 32H, CH₂O, **18**, **19**, **21**), 0.26 (s, 9H, Sn(CH₃)₃, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 53/55 Hz, **21**).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -29 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 348 Hz).

g) Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von 3.85 g (9.13 mmol, 1 eq.) **19** in 80 ml THF werden 6.1 ml (9.13 mmol, 1 eq.) *n*-Buthyllithium (1.5 M-Lösung in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 90 Min. bei -80 °C gerührt, anschließend werden 1.82 g (9.13

mmol, 1 eq.) Trimethylzinnchlorid zugefügt. Nach 30 Min. Rühren im Kältebad wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut. Bei dem Entfernen des Reaktionskobens aus dem Kältebad wird festgestellt, dass sich das zugefügte Trimethylzinnchlorid nicht vollständig gelöst hat. Nach Entfernen des Lösungsmittels, Aufnehmen des Rückstands in Dichlormethan, Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Dichlormethans erhält man 3.98 g eines hellgelben Öls, das zu 53 % aus **21** besteht.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.42 (m, 0.8H, **19**), 7.34 (m, 2H, **21**), 7.22 (m, 0.7H, **18**), 7.78-6.64 (m, 3.8H, **21+18**), 6.50-6.41 (m, 0.8H, **19**), 3.80-3.72 (m, 7H), 3.72-3.48 (m, 27H), 0.70 (s, 4H, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 56/59 Hz), 0.28 (s, 9H, Sn(CH₃)₃, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 53/55 Hz, **21**).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: 145 (2%), -29 (97%, **21**, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C_{Me}) = 348 Hz, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C_{Ar}) = 505 Hz), -57 (0.5%).

h) Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von 4.90 g (11.6 mmol, 1 eq.) **19** in 100 ml THF werden 10.1 ml (15.1 mmol, 1.3 eq.) *n*-Buthyllithium (1.5 M-Lösung in Hexan) getropft. Die Reaktionsmischung wird dabei innerhalb von Sekunden rot. Das Reaktionsgemisch wird 60 Min. bei -80 °C bis -70 °C gerührt, anschließend werden 2.54 g (12.76 mmol, 1.1 eq.) Trimethylzinnchlorid gelöst in 30 ml THF bei -80 °C langsam zugetropft. Nach 60 Min. Rühren im Kältebad wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit wässriger Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.35 (m, 1H), 7.26 (m, 2H), 7.16-7.02 (m, 1H), 6.69-6.57 (m, 4H), 6.57-6.47 (m, 1H), 6.40 (m, 1H), 3.72-3.62 (m, 18H), 3.62-3.37 (m, 39 H), 0.64 (s, 5H), 0.20 (s, 9H, Sn(CH₃)₃, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 53/55 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: 117 (37%), -29 (63%, **21**, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 348 Hz).

i) Zu einer auf -90 °C gekühlten Lösung von 1.15 g (3.07 mmol, 1 eq.) **20** in 50 ml THF werden 2.2 ml (3.22 mmol, 1.05 eq.) *n*-Buthyllithium (als 1.5 M-Lösung in Hexan) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei -90 °C bis -70 °C gerührt. Anschließend werden 0.61 g (3.07 mmol, 1 eq.) Trimethylzinnchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird 1 ½ h im Kältebad nachgerührt und innerhalb von 15 h auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Umkristallisieren in

Hexan bleibt erfolglos. Man erhält 1.13 g eines farblosen Öls, das zu 2/3 aus **21** und zu 1/3 aus **18** besteht.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.37 (m, 2H), 7.26-7.18 (m, 0.8H), 6.78-6.60 (m, 4H), 3.83-3.73 (m, 6H), 3.72-3.55 (m, 24H), 0.27 (s, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 53/55$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -29 (94%, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 348$ Hz, **21**), -57 (6%).

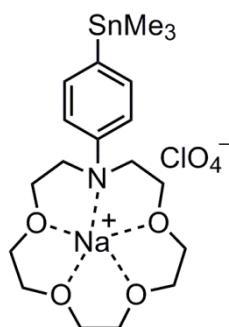
j) Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von 3.26 g (8.69 mmol, 1 eq.) **20** in 150 ml THF werden langsam 5.7 ml (9.13 mmol, 1.05 eq.) *n*-Buthyllithium (1.6 M-Lösung in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei -80 °C bis -90 °C gerührt und anschließend 1.73 g (8.69 mmol, 1 eq.) Trimethylzinnchlorid zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird langsam unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach dem Auftauen wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und die wässrige Phase drei Mal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 3.5 g eines hellgelben, viskosen Öls, das zu 2/3 aus **21** besteht.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.34 (m, 2H), 7.28-7.21 (m, 1H), 6.75-6.62 (m, 3H), 6.52 (m, 1H), 3.80-3.52 (m, 31H), 0.23 (s, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 53/55$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -29 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 348$ Hz).

Sämtliche Versuche die bei den oben beschriebenen Reaktionen erhaltenen Produktgemische zu trennen waren nicht erfolgreich. Säulenchromatographische Reinigung führte mit allen verwendeten Lösungsmitteln zur Abspaltung der Trimethylstannylfunktion; durch Umkristallisation konnte in keinem der getesteten Lösungsmittel ein Feststoff erhalten werden, der abgetrennt hätte werden können. Der Versuch, das Produktgemisch durch Kugelrohrdestillation zu trennen führte zur Zersetzung, bevor der Siedepunkt erreicht werden konnte.

***N*-(4-Trimethylstannylphenyl)-1,4,7,10-tetraoxo-13-azacyclopentadecan- NaClO_4 (**21a**)**



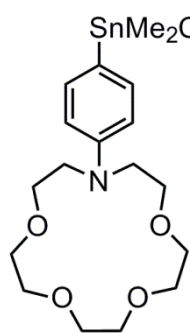
Der getrocknete Rückstand, der bei **21** i) erhalten wurde, wird in Ethanol aufgenommen und mit Natriumperchlorat versetzt. Das Ethanol wird entfernt und der Rückstand Diethylether umkristallisiert. Nach dem langsamen Verdampfen des Diethylethers erhält man 0.22 g farblose Kristalle des Natriumperchlorat-Komplexes von **21**.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.46 (m, 2H), 7.09 (m, 2H), 3.78-3.66 (m, 8H), 3.65-3.54 (m, 4H), 3.51-3.38 (m, 4H), 3.37-3.24 (m, 4 H), 0.29 (s, 9 H, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 53/55$ Hz).

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{Sn}\cdot\text{NaClO}_4$: 39.30 (39.15) %C, 5.90 (5.73) %H, 2.41 (2.30) %N.

Schmelzpunkt: 137 °C.

Versuche zur Darstellung von *N*-(4-Chloridodimethylstannylphenyl)-1,4,7,10-tetraoxo-13-azacyclo-pentadecan (**21**)



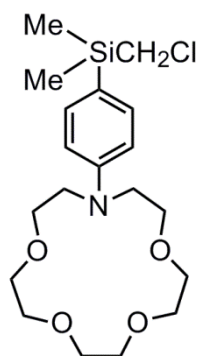
SnMe_2Cl 2.05 g (4.5 mmol, 1 eq.) **21** und 0.99 g (4.5 mmol, 1 eq.)

Dimethylzinnchlorid werden gemischt und für 16h auf 80 °C erhitzt.

Man erhält ein Produktgemisch, dessen $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum folgende NMR-Signale aufweist:

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : 165 (Me_3SnCl , 69%), 109 (nicht zugeordnet, 2%), 100 (13%), -63 ($[\text{ClSn}(\text{Me})_2\text{OSn}(\text{Me})_2\text{Cl}]_2$, 8%), -117 ($[\text{ClSn}(\text{Me})_2\text{OSn}(\text{Me})_2\text{Cl}]_2$, 8%).

13-(4-((chloromethyl)dimethylsilyl)phenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclo-pentadecan (**22**)



Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung aus 1.16 g (3.11 mmol, 1 eq.) **20** in 100 ml THF werden langsam 2.1 ml (3.17 mmol, 1.02 eq) *n*-Buthyllithium (1.5 M-Lösung in Hexan) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei -80 °C bis -70 °C gerührt und anschließend mit 0.40 g (3.17 mmol, 1.02 eq.) Chloromethyldimethylfluorosilan^[1] versetzt. Die Reaktionslösung wird eine Stunde bei -80 °C bis -70 °C und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der

Rückstand in Dichlormethan gelöst. Die Dichlormethan-Phase wird mit Wasser gewaschen und die wässrige Phase drei Mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert, Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 1.20 g (2.99 mmol, 96%) **22** als farblosen, amorphen Feststoff.

^[1]Hergestellt durch Erhitzen von äquimolaren Mengen Chloromethyldimethylchlorosilan und Triphenylzinnfluorid auf 100 °C, wobei das gebildete Chloromethyldimethylfluorosilan abdestilliert. Versuche, nur katalytische Mengen an Stannan zu verwenden und als Fluoridquelle Kaliumfluorid einzusetzen, führten zu einem Gemisch aus Chlor- und Fluorsilan.

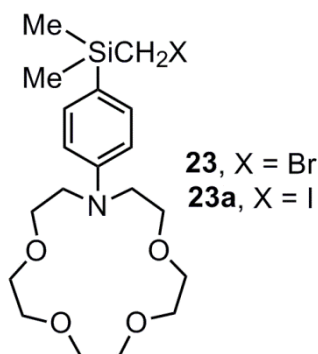
$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.43-7.31 (m, 2H_{arom}), 6.69 (m, 2H_{arom}), 3.84-3.72 (m, 4H, CH_2N), 3.72-3.44 (m, 16H, CH_2O), 2.93 (s, 2H, $\text{Si-CH}_2\text{Cl}$), 0.38 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.63 MHz, CDCl_3) δ : -4.0.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{ClNO}_4\text{Si}$: 56.77 (56.75) %C, 8.02 (7.90) %H, 3.48 (3.50) %N.

Schmelzpunkt: 65 °C.

Versuche zur Darstellung von 13-(4-((Bromomethyl)dimethylsilyl)phenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan (23**)/ 13-(4-((Iodomethyl)dimethylsilyl)phenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan (**23a**)**

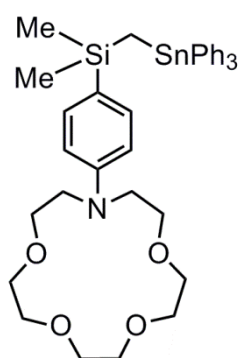


3.0 g (7.5 mmol, 1 eq.) **22** werden in 50 ml Aceton gelöst und 2.68 g (26.1 mmol, 3.5 eq.) Natriumbromid zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 30 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich immer mehr farbloser Feststoff an den Wänden des Kolbens niederschlägt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Nach dem Entfernen des

Lösungsmittels wird eine NMR-Probe entnommen, um festzustellen, ob die Reaktion vollständig ist. Es hat sich nur ein kleiner Teil des Edukts umgesetzt. Deswegen wird die Reaktion mit 3.89 g (26.1 mmol, 3.5 eq.) Natriumiodid anstelle von Natriumbromid wiederholt. Nach dem Erhitzen unter Rückfluss, Entfernen des gebildeten Feststoffs und des Lösungsmittels erhält man einen Natriumiodid-Komplex von **22** oder **23a**.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.40 (m, 2H), 7.06 (m, 2H), 3.78-3.61 (m, 8 H), 3.55 (m., 4H), 3.46-3.32 (m, 4H), 3.32-3.20 (m, 4H), 2.06 (s, 2H, $\text{Si-CH}_2\text{-X}$), 0.31 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

13-(4-(dimethyl((triphenylstannyl)methyl)silyl)phenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan (24**)**



a) Zu 82 mg (3.39 mmol, 1.5 eq) Magnesium, das mit einigen Tropfen THF überschichtet ist, werden zur Aktivierung zwei Tropfen Dibrommethan zugegeben und anschließend eine Lösung aus 908 mg (2.26 mmol, 1 eq.) **22** in 10 ml THF langsam zugetropft. Es ist zu beobachten, dass der *Grignard*-Reaktion nach der Zugabe von einigen Tropfen Edukt immer wieder desaktiviert wird. Auch das Zutropfen der Lösung von **22** bei 50 °C führt nicht, dazu, dass die Grignard-Verbindung vollständig gebildet wird. Nachdem das

Reaktionsgemisch 20 h unter Rückfluss erhitzt wurde, wird das überschüssige

Magnesium abfiltriert und das Filtrat zu einer Lösung von 871 mg (2.26 mmol, 1 eq.) Triphenylzinnchlorid in 30 ml THF getropft. Nach vollendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 15 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 50 ml Wasser versetzt und die wässrige Phase drei Mal mit je 15 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der dabei erhaltene Rückstand besteht zum größten Teil aus **22**. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man wenn man mit größeren Mengen arbeitet und mehr Dibrommethan zur Aktivierung zufügt. Die Reaktion lässt sich durch die Zugabe von Magnesium wieder starten, trotzdem kann so gut wie kein **24** isoliert werden.

b) Eine Lösung aus 10.4 mmol (1.1 eq.) Triphenyllithiumstannit, hergestellt aus 4.00 g (10.4 mmol, 1 eq.) Triphenylzinnchlorid und 0.66 g (94.4 mmol, 8 eq.) Lithium, in 80 ml THF wird bei Raumtemperatur langsam zu einer Lösung von 3.80 g (9.44 mmol, 1 eq.) **22** in 50 ml THF getropft. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionslösung 3 h bei Raumtemperatur und anschließend 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel fast vollständig entfernt und zur Beendigung der Reaktion und zum Abfangen des überschüssigen Stannits mit 20 ml gesättigter, wässriger Kaliumfluorid-Lösung versetzt. Es wird so viel Dichlormethan und Wasser zugegeben, bis sich der gesamte Feststoff gelöst hat. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit je 20 ml Dichlormethan gewaschen, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel und dem Eluieren des Produkts mit Aceton erhält man 6.22 g (8.68 mmol, 92%) **24** als farbloses Öl, das nach mehreren Stunden Stehen an der Luft fest wird. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch das langsame Abdampfen einer mit Ethanol überschichteten Dichlormethan-Lösung von **24** erhalten werden.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.50-7.42 (m, 6H, H_{ortho}), 7.37-7.21 (m, 11H, H_{meta/para} + H_{arom}), 6.59 (m, 2H_{arom}), 3.81-3.72 (m, 4H, CH₂N), 3.72-3.55 (m, 16H, CH₂O), 0.67 (s, 2H, SiCH₂Sn, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 179 Hz), 0.15 (s, 6H, Si(CH₃)₂, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 119 Hz, ²J(¹H-²⁹Si) = 47 Hz, ¹J(¹H-¹³C) = 6 Hz).

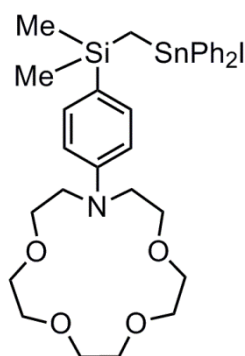
²⁹Si{¹H}-NMR (59.63 MHz, CDCl₃) δ: -2.7.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -90.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für C₃₇H₄₇NO₄SiSn 62.02 (61.90) %C, 6.61 (6.65) %H, 1.95 (1.90) %N.

Schmelzpunkt: 89 °C.

Versuche zur Darstellung von 13-(4-(((iododiphenylstannyl)methyl)-dimethylsilyl)phenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan (25)



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 6.06 g (8.45 mmol, 1 eq.) **24** in 100 ml Dichlormethan werden 2.15 g (8.45 mmol, 1 eq.) Iod in kleinen Portionen zugegeben. Bei der Zugabe des Iods entfärbt sich die Lösung am Anfang schnell, nachdem etwa ein Drittel zugegeben ist, wird die Lösung immer dunkler. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionslösung langsam aufgetaut und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und das entstandene Iodbenzol werden im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisieren in

Hexan und Toluol lässt sich Triphenylzinniodid als feiner, hellgelber Feststoff isolieren.

NMRs von Rückstand direkt nach Entfernen des Lösungsmittels:

¹H-NMR (300.13 Hz, CDCl₃) δ: 7.85-7.19 (m, 28H, Sn-Ar), 7.17-7.07 (m, 2H, N-Ar), 6.77-6.45 (m, 2H, N-Ar), 4.10-3.30 (m, 20H, Kronenether), 1.19 (s, 2H, Sn-CH₂-Si, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 82/84 Hz), 0.33 (s, 6H, Si(CH₃)₂) + weitere Signale, die auf andere Verbindungen mit am Silicium gebundenen Methylgruppen schließen lassen.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -61 (80%), -65 (5%), -114 (13%), -130 (1%).

NMRs nach Umkristallisieren in Hexan und Toluol:

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -62 (51%), -66 (38%), -115 (11%). (Rückstand)

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.71-7.51 (m, 6 H), 7.48-7.31 (m, 9 H) (gelber Feststoff)

Die Mutterlaugen werden eingeengt und:

a) Der Rückstand wird mit 0.54 g (4.37 mmol, 1 eq.) Natriumperchlorat versetzt und in Ethanol unter Erwärmen gelöst. Die enthaltene Lösung wird 30 h bei 5 °C gelagert. Es kristallisiert Natriumperchlorat aus.

b) Der Rückstand wird mit einem Äquivalent Tetraphenylphosphoniumchlorid versetzt, beides zusammen in Dichlormethan gelöst, die Lösung mit Hexan überschichtet und das Lösungsmittel langsam verdampft. Man erhält Kristalle von Tetraphenylphosphoniumchlorid.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃) δ: 8.00-7.75 (m, 12H_{meta/para}), 7.74-7.57 (m, 8H_{ortho}).

c) Der Rückstand wird zusammen mit einem Äquivalent Tetraphenylphosphoniumchlorid in Dichlormethan gelöst und das Lösungsmittel durch langsames Verdampfen entfernt. Man erhält Kristalle von Tetraphenylphosphoniumchlorid.

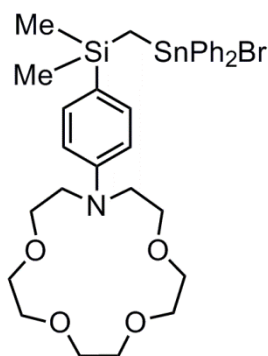
¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.93-7.82 (m, 4H_{para}), 7.81-7.67 (m, 8H_{meta}), 7.66-7.49 (m, 8H_{ortho}).

d) Der Rückstand wird zusammen mit einem Äquivalent Tetraphenylphosphoniumchlorid in Ethanol gelöst und das Lösungsmittel durch langsames Verdampfen entfernt. Man erhält Kristalle von Tetraphenylphosphoniumchlorid.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.93-7.82 (m, 4H_{para}), 7.81-7.67 (m, 8H_{meta}), 7.66-7.49 (m, 8H_{ortho}).

Das Produkt kann auf diese Weise nicht isoliert werden.

Versuch zur Darstellung von 13-(4-(((Bromidodiphenylstannyl)methyl)dimethylsilyl)-phenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan (25a)



Zu einer auf $-55\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 1.22 g (1.70 mmol, 1 eq.) **24** in 30 ml Dichlormethan wird über 1 $\frac{1}{2}$ h eine Lösung aus 0.27 g (1.70 mmol, 1 eq.) Brom in 20 ml Dichlormethan getropft. Die Reaktionslösung wird über 15 h auf Raumtemperatur aufgetaut, und das Lösungsmittel und das entstandene Brombenzol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zunächst versucht in Hexan umzukristallisieren und dann mit einem Hexan/Dichlormethan-Gemisch extrahiert.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=9$ Hz, 4H), 7.90-7.72 (m, 2H), 7.71-6.92 (m, 33H), 4.40-4.19 (m, 4H), 3.70-3.35 (m, 35H), 3.33-3.16 (m, 5H), 3.16-3.02 (m, 4H), 0.72 (s, 2H), -0.02 (s, 6H) + weitere Signale.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -10 (1%), -20 (67%), -21 (15%), -21 (2%), -91 (4%), -99 (1%), -107 (9%), -128 (6%), -165 (1%).

Nach Umkristallisieren in Hexan:

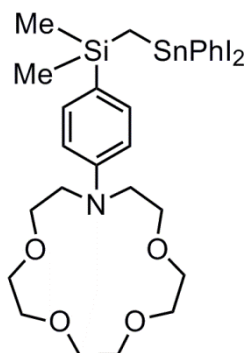
$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.85-7.57 (m, 6H), 7.55-7.13 (m, 12H), 4.14-3.10 (m, 20H), 0.81-0.70 (m, 2H), 0.07 (s, 6H) + weitere Signale.

Nach Extrahieren mit Hexan/Dichlormethan:

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 8.09-6.96 (m, 29H), 4.00-2.83 (m, 54H), 2.28 (s, 5H), 1.43 (s, 1H), 1.35 (s, 1H), 0.80 (s, 1H), 0.70 (s, 1H), 0.28 (s, 1H), 0.21 (s, 2H), 0.17 (s, 1H), 0.15 – 0.15 (s, 1H), 0.06 (s, 2H), -0.01 (s, 3H).

Das Produkt kann auf diese Weise nicht isoliert werden. Jeder Versuch der Reinigung führt zu mehr Verunreinigungen.

Versuch zur Darstellung von 13-(4-(((diiodo(phenyl)stannyl)methyl)dimethylsilyl)-phenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecan (26)

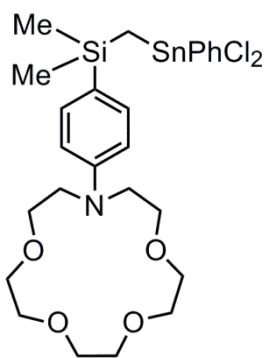


Zu einer auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 1.07 g (1.49 mmol, 1 eq.) **24** in 125 ml Dichlormethan werden portionsweise innerhalb von 4 h 0.754 g (2.97 mmol, 2 eq.) Iod zugefügt. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionslösung 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden das Lösungsmittel und das

entstandene Iodbenzol im Vakuum entfernt. Das von dem Rückstand aufgenommene NMR-Spektrum zeigt auf Zersetzung hin.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -61 (11%), -63 (1%), -65 (22%), -66 (8%), -67 (13%), -69 (1%), -81 (0.5%), -199 (22%), -210 (11%), -212 (2%), -218 (8%), -219 (1%), -221 (1%), -222 (1%).

Versuch zur Darstellung von 13-(4-(((dichloro(phenyl)stannyl)methyl)dimethylsilyl)phenyl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclo-pentadecane (26a)



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1.04 g (1.46 mmol, 1 eq.) **24** in 100 ml Dichlormethan wird langsam eine Lösung aus 0.48 g (2.91 mmol, 2 eq.) Iodmonochlorid, gelöst in 30 ml Dichlormethan, getropft. Dabei färbt sich die Reaktionslösung zunächst blau und dann gelb. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionslösung 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden das Lösungsmittel und alle anderen flüchtigen Stoffe im Vakuum entfernt. Das von dem Rückstand aufgenommene NMR-Spektrum

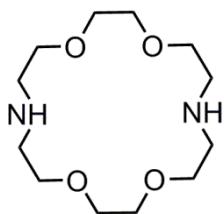
zeigt auf Zersetzung hin.

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.84-7.63 (m, 10H), 7.53-7.38 (m, 9H), 7.37-7.29 – 7.3 (m, 3H), 7.17-7.05 (m, 6H), 4.48-2.84 (m, 40H), 1.64 (s, 1H), 1.19 (s, 1H), 1.13 (s, 1H), 0.74 (s, 1H), 0.68 (s, 3H), 0.48 (m, 2H), 0.24 (s, 2H), 0.20 (m, 1H), 0.12 (s, 1H), 0.08 (s, 1H) + weitere kleinere Signale.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : kein Signal.

8.4.2 Zu Kapitel 5.2

1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan [4,13-Diaza-[18]-Krone-6] (**27**)^[8,10]



Zu einer siedenden Suspension aus 93.61 g (0.25 mol, 1.25 eq.) Bis(2-iodiethoxy)ether und 106 g (1.00 mol, 5 eq.) Natriumcarbonat in 400 ml Acetonitril wird über 3h eine Lösung aus 30.00 g (0.20 mol, 1 eq.) 1,2-(2-Aminoethoxy)ethan in 100 ml Acetonitril getropft. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem

Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wird in 90 ml einer siedenden Dioxan/Aceton(1/1)-Mischung aufgenommen und die erhaltene klare Lösung 18 h bei 5 °C aufbewahrt. Die entstandenen Kristalle werden abfiltriert und in Wasser aufgelöst. Die wässrige Phase wird für 15 h kontinuierlich mit Chloroform extrahiert. Nach dem Entfernen des

Chloroform und Extrahieren des Feststoffs mit siedendem *n*-Heptan erhält man 5.12 g (0.02 mol, 10%) als farblosen Feststoff. Die Ergebnisse der analytischen Methoden stimmen mit den in der Literatur gefundenen Daten überein^[8.11]:

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 3.28-3.87 (m, 16H, CH₂O), 2.50-3.03 (t, 8H, CH₂N), 2.14 (br. s., 2H, NH).

Schmelzpunkt: 114 °C (Lit.: 114-115 °C).

Bromomethyltriphenylstannan (28)^[8.12]

Ph3SnCH2Br Etwa 10 g mit Kupfer beschichteter Zinkfolie (hergestellt durch Erwärmen von Zinkfolie in Kupferacetat-Essigsäure-Lösung) wird mit THF überschichtet und auf 40 °C erwärmt. Anschließend wird zur Aktivierung 1 ml 1,2-Dibromethan zugefügt und wenn die Reaktion startet mit dem Zutropfen einer etwa 10 M-Lösung von 26.58 g (0.15 mol, 4 eq.) Dibrommethan in THF begonnen. Nach dem Rühren der Reaktionsmischung bei 40 °C für 15 h wird die Reaktionsmischung filtriert. Zu dem auf 40 °C erwärmten Filtrat wird langsam eine Lösung aus 14.74 g (0.038 mol, 1 eq.) Triphenylzinnchlorid zugetropft und die erhaltene Lösung für weitere 18 h bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das THF fast vollständig entfernt und durch Ether ersetzt. Die Reaktionslösung wird mit Wasser hydrolysiert und die Etherphase mit Wasser gewaschen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase für 3 h mit 50 ml gesättigter, wässriger Kaliumfluorid-Lösung gerührt. Das dabei entstandene Triphenylzinnfluorid wird abgetrennt, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach dem Umkristallisieren des Rückstands in Ethanol erhält man 11.51 g (0.026 mol, 68%) **28** als farblosen Feststoff. Die Ergebnisse der analytischen Methoden stimmen mit den in der Literatur gefundenen Daten überein^[8.12]:

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.75-7.49 (m, 6H_{ortho}), 7.49-7.31 (m, 9H_{meta/para}), 3.18 (s, 2H, Sn-CH₂Br, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 18 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -129.

Iodomethyltriphenylstannan (28a)^[8.13]

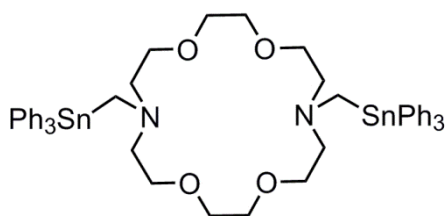
Ph3SnCH2I Zu einer Suspension aus ca. 10 g mit Kupfer beschichteten Zinkgranalien in 25 ml THF werden zunächst zur Aktivierung zwei Tropfen reines Diiodomethan und anschließend langsam eine Lösung aus 41.21 g (0.154 mol, 2.5 eq.) Diodomethan in 100 ml THF getropft. Die Suspension wird 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu der nun klaren, hellgelben Lösung wird langsam eine Lösung aus 23.75 g (0.062 mol, 1 eq.) Triphenylzinnchlorid in 100 ml THF getropft. Die Reaktionslösung wird für 18 h bei 40 °C

gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel fast vollständig entfernt und durch 75 ml 5%-ige wässrige Salzsäure und 75 ml Benzol ersetzt. Die organische Phase wird drei Mal mit je 75 ml 5%-iger wässriger Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach Umkristallisieren in etwa 150 ml Hexan erhält man 25.42 g (0.052 mol, 84%) **28a** als farblosen, amorphen Feststoff. Die Ergebnisse der analytischen Methoden stimmen mit den in der Literatur gefundenen Daten überein^[8,13]:

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.76-7.51 (m, 6H_{ortho}), 7.50-7.34 (m, 9H_{meta/para}), 2.51 (s, 2H, Sn-CH₂I, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 22 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -120.

Versuche zur Darstellung von 7,16-Bis((triphenylstannyl)methyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (**29**).



a) Eine Suspension aus 0.50 g (1.91 mmol, 1 eq.) **27** und 0.90 g (7.65 mmol, 4 eq.) Natriumcarbonat in 30 ml Acetonitril (nicht wasserfrei) wird fünf Min. bei Raumtemperatur gerührt, anschließen werden 2.12 g (4.765 g, 2.5 eq.) **28** zugefügt und das

Reaktionsgemisch 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt, Man erhält 2.36 g eines gelben Öls mit folgenden NMR-Daten:

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.77-6.91 (m, 46H), 3.86-3.35 (m, 25H), 2.83 (br. s., 11H), 0.83-0.58 (m, 2H) + weitere kleine Signale.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -2 (4%), -6 (29%), -82 (9%), -82 (24%), -85 (7%), -92 (28%).

b) Eine Suspension aus 0.50 g (1.91 mmol, 1 eq.) **27** und 0.90 g (7.65 mmol, 4 eq.) Natriumcarbonat in 30 ml Acetonitril (wasserfrei) wird fünf Min. bei Raumtemperatur gerührt, anschließen werden 2.12 g (4.765 g, 2.5 eq.) **28** zugefügt und das Reaktionsgemisch 18h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt, Man erhält 2.19 g eines gelben Öls mit folgenden NMR-Daten:

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.75-6.79 (m, 67H), 3.89-3.27 (m, 19H), 2.93-2.60 (m, 7H), 0.72 (s, 1H), 0.71 (s, 2H, ²J(¹H-^{117/119}Sn) = 53/56 Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -2 (1.5%), -3 (11%), -6 (20%), -7 (5%), -82 (8%), -82 (20%), -84 (6%), -85 (6%), -88 (1.5%), -92 (8%), -104 (5%), -130 (4%), -131 (6%).

c) Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0.50 g (1.91 mmol, 1 eq.) **27** in 30 ml trockenem Acetonitril werden 0.39 g (3.81 mmol, 2 eq.) Triethylamin gegeben. Die Lösung wird 10 Min. bei 0 °C gerührt, bevor eine Lösung aus 1.69 g (3.81 mmol, 2 eq.) **28** in 25 ml Acetonitril langsam zugetropft wird. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und erst 15 h bei Raumtemperatur und dann 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat eingeeengt. Man erhält 1.34 g einen hellgelben Feststoff, der sich weder in Chloroform noch in Wasser vollständig löst und folgende NMR-Daten aufweist:

^1H -NMR (400.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.82-6.90 (m, 50H), 3.80-3.44 (m, 8H), 2.03 (s, 3H), 1.62 (s, 4H), 0.74 (s, 2H), 0.09 (s, 3H) + weitere kleinere Signale.

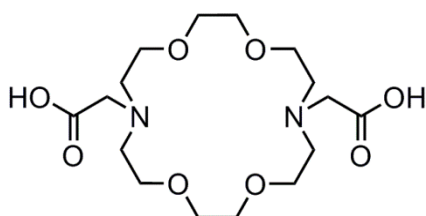
^1H -NMR (300.13 MHz, D_2O) δ : 4.26-3.70 (m, 18H), 3.69-3.14 (m, 12H), 1.65-1.37 (m, 4H).

d) Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 1.00 g (3.81 mmol, 1 eq.) **27** in 20 ml Acetonitril werden 0.77 g (7.62 mmol, 2 eq.) Triethylamin zugefügt. Die Lösung wird 10 Minuten bei 0 °C gerührt und anschließend eine Lösung 3.74 g (7.62 mmol, 2 eq.) **28a** in 30 ml Acetonitril/Dichlormethan zugetropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend 72h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und eingeeengt. Man erhält 2.35 g eines gelben, viskosen Öls mit folgenden NMR-Daten:

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 8.25-6.40 (m, 45H), 4.08-2.82 (m, 45H), 1.38 (t, 9H), $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz) + weitere kleinere Signale.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -87 (53%, $(\text{Ph}_3)_2\text{O}^{[8.14]}$?, $J = 216$ Hz), -93 (10%), -120 (19%, **28a**), -130 (10%), -143 (7%).

2,2'-(1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan-7,16-diyl)diessigsäure (**30**)^[8.10]



Eine Lösung aus 1.00 g (3.80 mmol, 1 eq.) **27**, 1.40 (8.39 mmol, 2.2 eq.) Ethylbromoacetat und 2.62 g (26.00 mmol, 6.8 eq.) Triethylamin in 20 ml Ethanol wird 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die

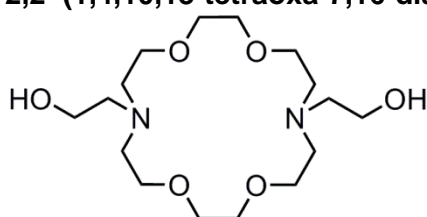
Reaktionslösung in Wasser gegossen und das organische Material mit Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand im Vakuum (0.2 mbar, Siedepunkt Ester: 218-220 °C) fraktioniert destilliert. Der auf diese Weise gereinigte

Ester wird in Wasser gelöst und die Lösung 24 h unter Rückfluss gerührt. Der nach dem Entfernen des Wassers erhaltene Rückstand wird in 80%-igem Ethanol umkristallisiert. Man erhält 0.78 g (1.8 mmol, 47%) **30** als farblose Kristalle. Esther:

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 4.15 (q, 4H, CH₂, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz), 3.60 (t, s, 16H, CH₂O), 3.50 (s, 4 H), 2.96 (t, 8H, CH₂N, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz), 1.26 (t, 6H, CH₃, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz). Daten stimmen mit Literatur überein^[8.10],

Säure: **¹H-NMR** (300.13 MHz, D₂O) δ: 3.76 (t, 8H, ³J(¹H-¹H) = 5 Hz), 3.70 (s, 8H), 3.62 (s, t, 12H). Signalmultiplizität stimmt mit in Literatur gefundenen Daten überein^[8.10], Verschiebung nicht.

2,2'-(1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan-7,16-diyl)diethanol (**31**)^[8.16]

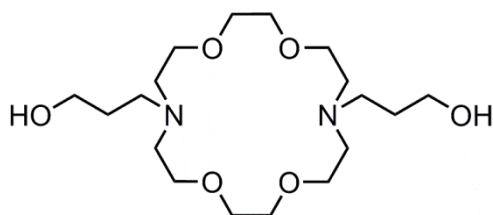


Eine Suspension aus 6.40 (0.1 mol, 1 eq.) Ethanolamin, 37.00 g (0.1 mol, 1 eq.) Bis(2-iododiethoxy)ether und 53.00 g (0.5 mol, 5 eq.) Natriumcarbonat in 750 ml Ethanol wird 24h unter

Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der dabei erhaltene Rückstand wird fraktioniert destilliert. Man erhält 1.11 g (3.15 mmol, 6%) als farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 195 °C (0.1 mbar). Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen stimmen mit den in der Literatur gefundenen Daten überein.^[8.10]

¹H-NMR (500.13 MHz, CDCl₃) δ: 3.78 (t, 8H, ³J(¹H-¹H) = 5 Hz), 3.73 (s, 8H), 3.58 (t, 4H, ³J(¹H-¹H) = 5 Hz), 3.08 (br. s., 2H, OH), 2.90 (t, 8H, ³J(¹H-¹H) = 5 Hz), 2.80 (t, 4H, ³J(¹H-¹H) = 5 Hz).

3,3'-(1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan-7,16-diyl)bis(propan-1-ol) (**32**)^[8.10]



Eine Suspension aus 1.00 g (3.8 mmol, 1 eq.) **27**, 0.79 g (8.4 mmol, 2.2 eq.) 3-Chloropropanol und 2.014 g (19.00 mmol, 5 q.) Natriumcarbonat in 50 ml absolutem Ethanol wird 32 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf

Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert (1·10⁻⁶ mbar, 250 °C). Man erhält 1.24 g (3.28 mmol, 86%) **31** als farbloses Öl. Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen stimmen mit den in der Literatur gefundenen Daten überein.^[8.15]

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃) δ: 3.78 (t, 4H, ³J(¹H-¹H) = 5 Hz), 3.72-3.53 (m, 16H), 2.75 (t, 8H, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz), 2.71 (t, 4H, ³J(¹H-¹H) = 6 Hz), 2.65 (t, 2H, ³J(¹H-¹H) = 5 Hz), 1.67 (quin, 4H, ³J(¹H-¹H) = 5 Hz).

3-(Triphenylstannyl)propan-1-ol (33)^[8.18]

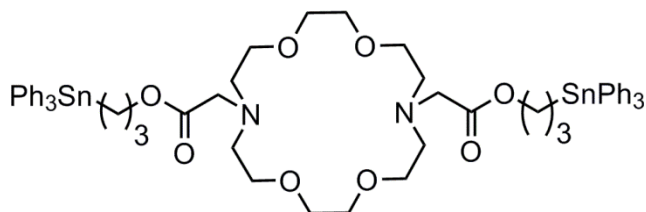
Ph3SnCCCCO Eine Mischung aus 13.51 g (38.48 mmol, 1 eq.) Triphenylzinnhydrid, 6.71 g (115.5 mmol, 3 eq.) Allylalkohol und 65 mg (3.8 mmol, 0.1 eq.) AIBN wird 3h auf 90 °C bis 95 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der überschüssige Allylalkohol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 15.70 g (38.30 mmol, 99%) **33** als farblosen Feststoff. Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen entsprechen den in der Literatur gefundenen Angaben.^[8.19]

Zwei Versuche Verbindung **33** mit Hilfe von Palladiumkatalysatoren^[8.19] herzustellen erforderten wesentlich kompliziertere Aufarbeitungsmethoden und führten in beiden Fällen zu Ausbeuten < 5%.

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.71-7.45 (m, 6H_{ortho}), 7.44-7.29 (m, 9H_{meta/para}), 3.72-3.54 (m, 2H), 2.18-1.80 (m, 2H), 1.60-1.47 (m, 2H), 1.34-1.23 (m, 1H, OH).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -100.

Schmelzpunkt: 102 °C (Lit.: 103 °C).

Versuch zur Darstellung von Bis(3-(triphenylstannyl)propyl) 2,2'-(1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan-7,16-diyl)diacetat (34)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension aus 0.85 g (1.95 mmol, 1.44 eq.) **30**, 0.56 g (1.35 mmol, 1 eq.) **34** und 0.24 g (1.95 mmol, 1.44 eq.) Dimethylaminopyridin (DMAP)

in wasserfreiem Chloroform werden 0.35 g (1.70 mmol, 1.26 eq.) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) gegeben (Bedingungen der Steglich-Veresterung^[8.17]). Die Reaktionslösung wird langsam aufgetaut und 24h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Ethanol als Laufmittel erhält man 1.73 g eines farblosen Rückstandes mit folgenden NMR-Daten:

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.97 (d, J=6 Hz, 4 H), 7.42 (d, J=3 Hz, 9 H), 7.18 (br. s., 13 H), 6.28 (d, J=6 Hz, 4 H), 5.09 (d, J=17 Hz, 2 H), 2.95 – 3.68 (m, 13 H), 2.75 (s, 16 H), 1.67 – 1.99 (m, 10 H), 1.59 (d, J=6 Hz, 7 H), 1.27-1.48 (m, 6 H), 0.87 – 1.27 (m, 17 H).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -101 (entspricht der Verschiebung von **33**).

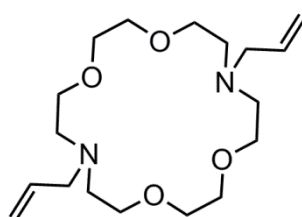
3-(Triphenylstannyl)propyl 4-toluolsulfonat (35)^[8.19]

$\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OTs}$ Zu 0.66 g (1.62 mmol, 1 eq.) **33** wird langsam eine Lösung aus 0.30 g (1.62 mmol, 1 eq.) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 1 ml Pyridin getropft. Nach vollendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 10 ml Wasser zugegeben und die Reaktionslösung mit halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Die wässrige Phase wird vier Mal mit je 20 ml Dichlormethan gewaschen, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Stoffe im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) erhält man 0.71 g (1.27 mmol, 78%) **35** farblosen Feststoff. Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen entsprechen den in der Literatur gefundenen Angaben.^[8.19]

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.76 (m, 2H), 7.62-7.47 (m, 6H_{ortho}), 7.40 (m, 9H_{meta/para}), 7.32 (m, 2H), 4.03 (t, 2H, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz), 2.45 (s, 3H), 2.17-1.83 –(m, 2H), 1.55-1.23 (m, 2H).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: –100.

Schmelzpunkt: 75 °C (Lit.: 75-76 °C).

7,16-Diallyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (36)

a) Eine Suspension aus 2.00 g (7.2 mmol, 1 eq.) **27**, 2.68 g (16.0 mmol, 2.1 eq.) Allylamin und 4.00 g (38 mmol, 5 eq.) Natriumcarbonat in 50 ml Acetonitril wird 48 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach Kugelrohrdestillation ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 125 °C) erhält man 1.20 g (3.5 mmol, 48%) **36** als farblosen Feststoff.

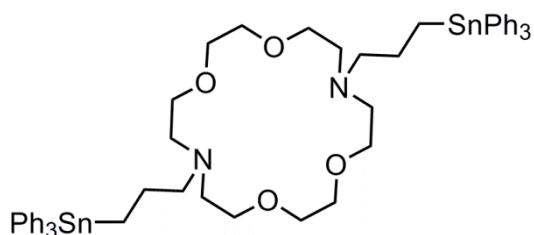
b)^[8.16] Eine Suspension aus 0.7 g (12 mmol, 1.2 eq.) Allylamin, 3.8 g (10 mmol, 1 eq.) Bis(2-iodiethoxy)ether und 5.3 g (50 mmol, 5 eq.) Natriumcarbonat in 40 ml Acetonitril wird in einem Young-Gefäß 24 h lang auf 55 °C erhitzt. Nach dieser Zeit werden weitere 0.7 g (12 mmol, 1.2 eq.) Allylamin zugefügt und die Reaktionsmischung weitere 24 h lang erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in 25 ml Chloroform aufgenommen und die organische Phase mit 25 ml Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (stationäre Phase: Aluox, Laufmittel: *i*-Propanol/Hexan 1/99) und Umkristallisieren in Hexan erhält man 0.8 g (2.3 mmol, 23%) **36** als farblosen Feststoff.

Die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen entsprechen den in der Literatur gefundenen Angaben^[8,16]:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃) δ: 5.94-5.72 (m, 2H, Allyl), 5.27-4.92 (m, 2H, Allyl), 3.88-3.46 (m, 16H, CH₂O), 3.28-3.04 (m, 4H, N-CH₂-Allyl), 2.90-2.67 (m, 8H, CH₂N).

Schmelzpunkt: 46 °C (Lit.: 45-46 °C).

7,16-Bis(3-(triphenylstannyl)propyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (37)



a) Eine Lösung aus 1.29 g (2.29 mmol, 2 eq.) **35** und 0.30 g (1.15 mmol, 1 eq.) **27** in 30 ml Acetonitril wird erst 18h bei Raumtemperatur und anschließend 18 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel Chloroform, Eluent: Methanol). Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.32 g (0.24 mmol, 21%) **37**·TsOH. Das Ammoniumsalz wird in wässriger Ammoniumcarbonat Lösung aufgelöst und mit Chloroform extrahiert. Anschließend wird die wässrige Phase mit Natriumhydroxid auf pH 11 gebracht und nochmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 0.24 g (0.23 mmol, 20%) **37** als farbloses, viskoses Öl.

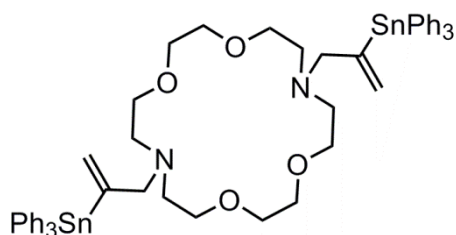
b) Ein Gemisch aus 1.00 g (2.92 mmol, 1 eq.) **36** und 2.02 g (5.75 mmol, 1.97 eq.) Triphenylzinnhydrid (hergestellt aus Triphenylzinnchlorid und Lithiumaluminiumhydrid) wird mit 30 mg AIBN versetzt und 20 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Aluox (Laufmittel: Hexan/Propanol 98/2) gereinigt. Man erhält 2.85 g (2.73 mmol, 93%) **37** als farbloses, viskoses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.61-7.52 (m, 12H, ²J(¹H-^{117/119}Sn) ca. 50 Hz, H_{ortho}), 7.45-7.31 (m, 18H, H_{meta/para}), 3.70-3.44 (m, 16H, CH₂O), 2.77-2.64 (m, 8H, CH₂N), 2.63-2.47 (m, 4H, CH₂N), 1.89 (m, 4H, CH₂), 1.53-1.47 (m, 4H, ²J(¹H-^{117/119}Sn) ca. 55 Hz, CH₂Sn).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.92 MHz, CDCl₃) δ: -99.

Elementaranalyse berechnet (gefunden) für C₅₄H₆₆N₂O₄Sn₂ (1044.53 g/mol) (62.09 (61.96) %C, 6.37 (6.60) %H, 2.68 (2.50) %N.

Versuch zu Darstellung von 7,16-Bis(2-(triphenylstannyl)allyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (38)

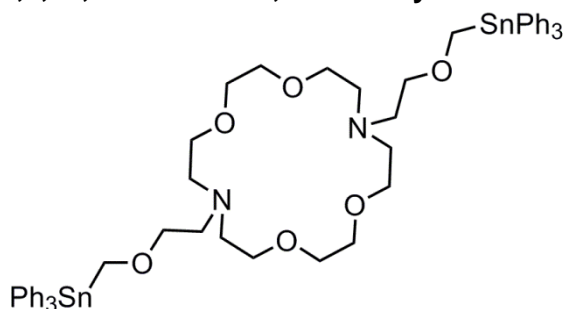


Zu einer auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 0.47 g (1.37 mmol, 1 eq.) **36** in 50 ml THF werden 1.72 ml (2 eq.) t Butyllithium (als 1.6 M) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird $3\frac{1}{2}$ h bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 Min. bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 50 Min. bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt.

Anschließend wird die Reaktionslösung wieder auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 1.10 g (2 eq.) Triphenylzinnchlorid zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch unter Rühren langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und 10.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen farblosen, öligen Rückstand mit folgenden ^{119}Sn -NMR-Daten:

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -83 (1%), -84 (14%), -108 (3%), -113 (0.5%), -118 (1%), -118.5 (2%), -119 (3%), -120 (59%), -130 (2%), -144 (10%), -161 (6%).

Versuch zur Darstellung von 7,16-Bis(2-((triphenylstannyl)methoxy)ethyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclo-octadecan (39)



Zu einer auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung aus 1.11 g (3.15 mmol, 1 eq.) **31** in 45 ml THF werden 4.33 ml (6.93 mmol, 2.2 eq.) n Buthyllithium (als 1.6 M Lösung in Hexan) zugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch 1h bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt

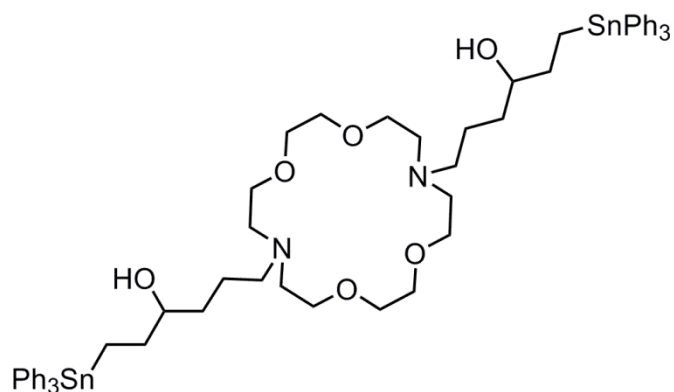
wurde, wird eine Lösung aus 3.12 g (6.36 mmol, 2 eq.) **28a** in 20 ml THF langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen farblosen, öligen Rückstand.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : entspricht Spektren von **28a** und **31**.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -120 (entspricht Verschiebung von **28a**).

Versuch zur Darstellung von 6,6'-(1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan-7,16-diyl)bis(1-(triphenylstannyl)hexan-3-ol) (40)

Eine Suspension aus 0.45 g (1.10 mmol, 1.5 eq.) **33** und 0.04 g (0.22 mmol, 0.3 eq.) Eisen(III)-chlorid in 10 ml 1,2-Dichlorethan wird 20 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 0.25 g (0.73 mmol, 1 eq.) **36** zugegeben und das Reaktionsgemisch 48 h bei $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird



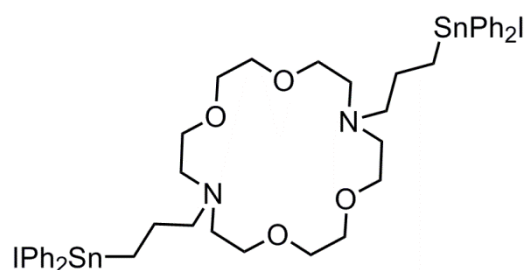
das Reaktionsgemisch über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält einen hellgelben, öligen Rückstand, der folgende NMR-Signale aufweist:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.98-5.78 (m, 2H), 5.23-5.06 (m,

4H), 3.85-3.48 (m, 16H), 3.31-3.09 (m, 4H), 2.80 (t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz, 8H).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : kein Signal.

Versuch zur Darstellung von 7,16-Bis(3-(iodidodiphenylstannyl)propyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (41)



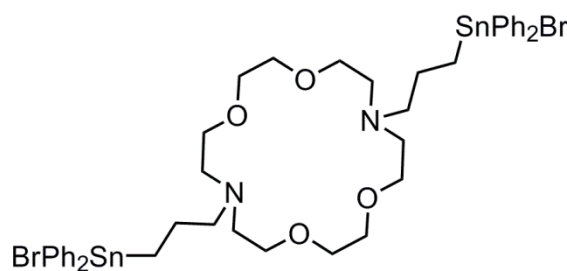
Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 1.77 g (1.69 mmol, 1 eq.) **37** in 60 ml Dichlormethan werden 0.86 g (3.39 mmol, 2 eq.) Iod innerhalb von 2 Tage zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 72 h bei Raumtemperatur

gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Iodbenzols im Vakuum erhält man einen rotbraunen, öligen Rückstand mit folgenden NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.91-7.68 (m, 8 H_{Ar}), 7.66-7.47 (m, 9 H_{Ar}), 7.48-7.13 (m, 27 H_{Ar}), 3.92-2.97 (m, 30H), 2.78 (br. s., 11H), 2.29-1.76 (m, 10 H).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -85 (22%), -102 (13%), -114 (40%, vermutlich Ph_3SnI , Lit: -113.38^[8.20]), -130 (4%), -135 (-21).

Versuch zur Darstellung von 7,16-Bis(3-(bromidodiphenylstannyl)propyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (42)



Zu einer auf -50 °C gekühlten Lösung aus 1.16 g (1.11 mmol, 1 eq.) **37** in 70 ml Dichlormethan wird langsam eine Lösung aus 0.36 g (2.23 mmol, 2 eq.) Brom in 30 ml Dichlormethan getropft. Nach beendeter Zugabe wird die

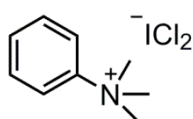
Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen braunen, öligen Rückstand mit folgenden NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.74-7.63 (m, 4H), 7.58-7.41 (m, 25H), 7.35-7.15 (m, 27H), 2.00-1.76 (m, 4H), 0.10 (s, 2H).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -61 (35%, vermutlich Ph_3SnBr Lit: -60.01^[8.20]), -81 (58%), -83 (7%).

8.5 Zu Kapitel 6

Benzyltrimethylammoniumdichloriodid (**43**)^[8.21]

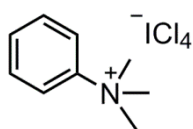


Zu einer Lösung aus 16.20 g (100.0 mmol, 1 eq.) in 200 ml Dichlormethan wird langsam eine Lösung aus 18.60 g (100.0 mmol, 1 eq.) Benzyltrimethylammoniumchlorid in 100 ml Wasser zugetropft.

Das Gemisch wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Durch Umkristallisieren des Rückstands in Dichlormethan/Diethylether (3/1) erhält man 33.33 g (96.2 mmol, 96%) Benzyltrimethylammoniumdichloriodid (**43**) als kristallinen, gelben Feststoff.

Schmp.: 125 °C (125-126 °C^[8.21]).

Benzyltrimethylammoniumtetrachloriodat (**43a**)^[8.22]

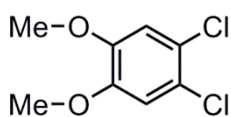


In eine Suspension aus 12.69 g (50.0 mmol, 0.5 eq.) Iod und 18.57 g (100.0 mmol, 1 eq.) Benzyltrimethylammoniumchlorid in 300 ml Dichlormethan wird unter Rühren solange Chlor eingeleitet, bis kein

gelber Feststoff mehr ausfällt (ca. 15 Minuten). Der entstandene gelbe Feststoff wird abfiltriert und an der Luft getrocknet. Man erhält 39.39 g (93.8 mmol, 94%) Benzyltrimethylammoniumtetrachloriodat (**43a**) als gelbe, nadelförmige Kristalle.

Schmp.: 123 °C (122-125 °C^[8.22]).

1,2-Dichloro-4,5-dimethoxybenzol (**44**)^[8.22]



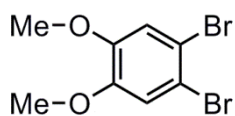
Eine Lösung aus 5.00 g (36.0 mmol, 1 eq.) Veratrol und 30.32 g (72.0 mmol, 2 eq.) Benzyltrimethylammoniumtetrachloriodat (**43a**) in 100 ml Eisessig wird 1 h bei Raumtemperatur und 15 h bei 70°C

gerührt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Feststoff abfiltriert und das Filtrat mit 200 ml wässriger, 5%-iger Natriumsulfit-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wird mit drei Mal mit ca. 100 ml Hexan gewaschen und die vereinigten organischen Phasen anschließend mit wässriger, ges. Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren

aus Ethanol erhält man 6.21 g (30.0 mmol, 83 %) 1,2-Dichloro-4,5-dimethoxybenzol (**44**) als weißen, feinkristallinen Feststoff.

¹H-NMR (499.79 MHz, Chloroform-*d*) δ : 6.91 (s, 2H_{arom.}), 3.86 (s, ¹J(¹H-¹³C) = 145 Hz, 6H_{CH₃O}) (entspricht den in der Literatur angegebenen Verschiebungen).

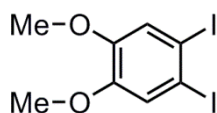
Darstellung von 1,2-Dibromo-4,5-dimethoxybenzol (**45**)



Zu einer Lösung aus 6.91 g (50.0 mmol, 1 eq.) Veratrol in 30 ml Eisessig wird eine Lösung aus 15.98 g (100.0 mmol, 2 eq.) Brom in 30 ml Eisessig über 4 h langsam zugetropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit 100 ml Wasser versetzt und mit wässriger, ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wird zwei Mal mit jeweils ca. 100 ml Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach Umkristallisieren aus Hexan erhält man 10.93 g (37.0 mmol, 74 %) 1,2-Dibromo-4,5-dimethoxybenzol (**45**) als weißen Feststoff.

¹H-NMR (300.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.07 (s, 2H_{arom.}), 3.87 (s, ¹J(¹H-¹³C) = 145 Hz, 6H_{CH₃O}).

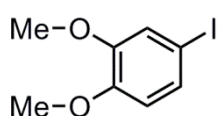
1,2-Diiodo-4,5-dimethoxybenzol (**46**)



Eine Suspension aus 4.86 g (18.5 mmol, 1 eq.) **47**, 6.45 g (18.5 mmol, 1 eq.) **43** und 3.28 g (24.05 mmol, 1.3 eq.) Zink(II)-chlorid in 200 ml Essigsäure wird 18h lang bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 120 ml Wasser versetzt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Anschließend wird solange Natriumsulfit-Lösung zugegeben, bis die Lösung farblos ist. Die wässrige Phase wird vier Mal mit je 100 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel erhält man 7.05 g (18.1 mmol, 98%) als farblosen, feinkristallinen Feststoff.

¹H-NMR (200.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.24 (s, 2H), 3.84 (s, 6H).

Iodo-3,4-Dimethoxybenzol (**47**)



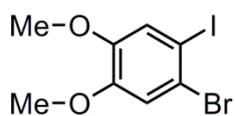
a)^[8.23] Zu einer Lösung aus 2.10 g (15.2 mmol, 1 eq.) Veratrol und 4.23 g (16.7 mmol, 1.1 eq.) Iod in 60 ml Dichlormethan werden 3.58 g (16.5 mmol, 1.08 eq.) Quecksilber(II)oxid gegeben. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Kieselgur filtriert und die

organische Phase drei Mal mit je 20 ml ges. wässriger Natriumsulfit-Lösung und ein Mal mit ges. wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat, Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels erhält man 3.72 g (14.12 mmol, 93 %) Iodo-3,4-Dimethoxybenzol (**47**) als hellrotes Öl. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

b)^[8.21] Zu einer Lösung aus 1.53 g (11.0 mmol, 1 eq.) Veratrol in 60 ml Eisessig werden 3.90 g (11.0 mmol, 1 eq.) Benzyltrimethylammoniumdichloriodid (**43**) und 2.00 g (15.0 mmol, 1.3 eq.) Zink(II)chlorid gegeben. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Reaktionslösung von gelb zu braun verfärbt. Zur Beendigung der Reaktion werden 40 ml Wasser und 40 ml 5%-ige wässrige Natriumhydrogensulfit-Lösung zugegeben. Die wässrige Phase wird drei Mal mit je 100 ml Hexan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Filtration über eine kurze Aluox-Säule und Entfernen des Lösungsmittels erhält man 2.64 g (10.0 mmol, 91 %) Iodo-3,4-dimethoxybenzol (**47**) als hellrotes Öl. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

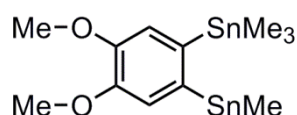
¹H-NMR (400.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.23 (dd, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.5$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 1H_{arom.}), 7.12 (d, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 1H_{arom.}), 6.63 (d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.5$ Hz, 1H_{arom.}), 3.86 (s, 3H_{OMe}), 3.86 (s, 3H_{OMe}) (entspricht den in der Literatur angegebenen Verschiebungen).

Iodo-2-Bromo-4,5-dimethoxybenzol (**48**)^[8.23]



Eine Lösung von 4.76 g (30.3 mmol, 1 eq.) Brom in 30 ml Essigsäure wird zu einer Lösung aus 7.98 g (30.3 mmol, 1 eq.) 3,4-Dimethoxyphenyliodid (**47**) in 20 ml Eisessig getropft. Nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung zur Beendigung der Reaktion mit 50 ml Wasser versetzt und vier Mal mit je 45 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden ein Mal mit 40 ml Natriumhydrogencarbonat, 6 Mal mit je 15 ml wässriger, 10%-iger Natriumsulfit-Lösung und ein Mal mit 30 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel und das Lösungsmittel entfernt und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 8.36 g (24.4 mmol, 80%) Iodo-2-Bromo-4,5-dimethoxybenzol (**48**) als weißen Feststoff.

¹H-NMR (500.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.23 (s, 1H_{arom.}), 7.08 (s, 1H_{arom.}), 3.86 (s, 3H_{OMe}), 3.85 (s, 3H_{OMe}) (entspricht den in der Literatur angegebenen Verschiebungen^[8.23]).

Versuche zur Darstellung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (49)

a) 5.09 g (17.18 mmol, 1 eq.) 1,2-Dibromo-4,5-Dimethoxybenzol (**45**) in 100 ml Diethylether/THF 1/1 werden auf $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 43 ml (1.6 M-Lsg in Hexan, 68.70 mmol, 4.04 eq.) *tert*-Butyllithium langsam zugetropft. Nach $2\frac{1}{2}$ h Rühren bei $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine vorgekühlte Lösung aus 6.85 g (34.40 mmol, 2.1 eq.) Trimethylzinnchlorid in 50 ml Diethylether/THF zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und mit 50 ml wässriger, ges. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird drei Mal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.13-6.86 (arom. Protonen, Zuordnung nicht möglich), 3.98-3.69 (OMe-Protonen, genaue Zuordnung nicht möglich), 1.41- -0.08 (Me_3Sn -Protonen, genaue Zuordnung nicht möglich)

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : 19 (22%, $^t\text{BuMe}_3\text{Sn}$), 13 (3%, nicht zugeordnet), -25 (52 %, nicht zugeordnet), -26 (7%, nicht zugeordnet), -28 (16%, möglicherweise Produkt).

Trennung des Produktgemisches nicht möglich, da es sich auf der Säule zersetzt.

b) Zu einer Lösung aus 3.16 g (10.7 mmol, 1 eq.) 1,2-Dibromo-4,5-Dimethoxybenzol (**45**) in 100 ml Diethylether/THF 1/1 werden bei $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 13.5 ml (1.6 M-Lsg in Hexan, 21.55 mmol, 2.02 eq.) *n*-Butyllithium innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wird eine vorgekühlte Lösung aus 2.24 g (11.23 mmol, 1.05 eq.) Trimethylzinnchlorid in 40 ml Diethylether/THF 1/1 zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend wieder auf $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es werden weitere 13.5 ml (1.6 M-Lsg in Hexan, 21.55 mmol, 2.02 eq.) *tert*-Butyllithium innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Nach 1 h Rühren bei $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine vorgekühlte Lösung aus 2.24 g (11.23 mmol, 1.05 eq.) Trimethylzinnchlorid in 40 ml Diethylether/THF 1/1 zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und mit ges. wässriger Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.06-6.86 (arom. Protonen, genaue Zuordnung nicht möglich), 3.95-3.71 (OMe-Protonen, genaue Zuordnung nicht möglich), 1.41- -0.08 (Me_3Sn -Protonen, genaue Zuordnung nicht möglich)

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : 19 (34%, $^t\text{BuMe}_3\text{Sn}^{[8.XX]}$), 13 (1%), -25 (36%), -26 (6%), -28 (23%, möglicherweise Produkt), -67 (0.5%)

Trennung des Produktgemisches nicht möglich, da es sich auf der Säule zersetzt.

c) 2.00 g (6.76 mmol, 1 eq.) 1,2-Dibromo-4,5-dimethoxybenzol (**45**) werden in 50 ml THF gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es werden innerhalb von 5 Minuten 10.6 ml (1.6 M-Lsg in Hexan, 16.89 mmol, 2.5 eq.) *n*-Butyllithium zugegeben; nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur werden 3.37 g (16.89 mmol, 2.5 eq.) Trimethylzinnchlorid, gelöst in 25 ml THF, langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird weitere 2 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur werden 20 ml 1 M-Natriumhydroxid-Lösung zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit ca. 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ca. 20 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

^1H -NMR (300.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.29-6.15 (arom. Protonen, genaue Zuordnung nicht möglich), 3.89-3.21 (OMe-Protonen, genaue Zuordnung nicht möglich), 1.45-0.19 (Me_3Sn -Protonen, genaue Zuordnung nicht möglich).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : 149 (13%), 111 (0.5%), 0 (0.7%), -1 (26%, $^n\text{BuMe}_3\text{Sn}^{[8.XX]}$), -3 (8%), -26 (0.7%), -28 (14%, möglicherweise Produkt), -29 (3%), -31 (28%), -33 (0.6%), -33 (0.6%), -35 (0.5%), -40 (0.4%), -41 (4%).

Trennung des Produktgemisches nicht möglich.

d) 0.50 g (1.26 mmol, 1 eq.) 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (**50**) werden in 40 ml THF/Diethylether 1/1 gelöst und auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von 1.5 ml (1.7 M-Lsg in Pentan, 2.51 mmol, 2 eq.) *tert*-Butyllithium wird 2 h bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bevor 0.25 g (1.26 mmol, 1 eq.) Trimethylzinnchlorid, gelöst in 15 ml THF/Diethylether 1/1, zugegeben werden. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und mit ges. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird mit ca. 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -roh-NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : -14 (3%, **50**), -25 (14%), -28 (83%, **49**).

^1H -NMR (300.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.07 (s, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 12\text{ Hz}$, $2\text{H}_{\text{arom.}}$), 3.90 (s, 6H_{OMe}), 0.33 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 51\text{ Hz}/51\text{ Hz}$, $18\text{H}_{\text{Me}_3\text{Sn}}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : -28.

e) 0.50 g (1.26 mmol, 1 eq.) 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (**50**) werden in 40 ml THF/Diethylether 1/1 gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von 1.5 ml (1.7 M-Lsg in Pentan, 2.51 mmol, 2 eq.) *tert*-Butyllithium wird $1\frac{1}{2}$ h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$

gerührt, bevor 0.25 g (1.26 mmol, 1 eq.) Trimethylzinnchlorid, gelöst in 15 ml THF/Diethylether 1/1, zugegeben werden. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und mit 40 ml 1 M-Natriumhydroxid-Lösung versetzt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird vier Mal mit jeweils ca. 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

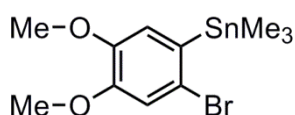
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -roh-NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : -22 (6%), -25 (5%), -28 (84%, **49** ?), -29 (5%).

^1H -NMR (300.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.08 (s, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 9$ Hz, $2\text{H}_{\text{arom.}}$), 3.91 (s, 6H_{OMe}), 0.34 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 51$ Hz/ 51 Hz, $18\text{H}_{\text{Me3Sn}}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : -28 ($^3J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 214$ Hz).

f) Zu einer Suspension aus 4.00 g (0.576 mol, 20 eq.) Lithium in 90 ml THF werden unter Eiskühlung 11.48 g (0.058 mol, 2 eq.) Trimethylzinnchlorid zugetropft. Nach zwei Stunden Rühren bei 0 °C wird das überschüssige Lithium entfernt und die erhaltene dunkelgrüne Lösung langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 5.38 g (0.026 mol, 0.9 eq.) Dichlorodimethoxybenzol (**44**) in 60 ml THF zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend mit 100 ml gesättigter, wässriger Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produktgemisch wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Hexan/Aceton als Laufmittel gereinigt. Bei dem einzigen Produkt, das sich isolieren und charakterisieren lässt, handelt es sich um 1.03 g (0.002 mol, 8.5%) 1,3-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (**53**).

g) Zu einer Suspension aus 4.00 g (0.576 mol, 20 eq.) Lithium in 90 ml THF werden unter Eiskühlung 11.48 g (0.058 mol, 2 eq.) Trimethylzinnchlorid zugetropft. Nach zwei Stunden Rühren bei 0 °C wird das überschüssige Lithium entfernt und die erhaltene dunkelgrüne Lösung langsam zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung aus 5.38 g (0.026 mol, 0.9 eq.) Dichlorodimethoxybenzol in 60 ml THF zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend 100 ml mit gesättigter, wässriger Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (50)

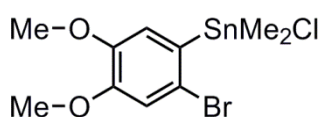
2.11 g (6.15 mmol, 1 eq.) 2-Bromo-4,5-Dimethoxyphenyliodid (**48**) werden in 25 ml Diethylether/THF gelöst und auf $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es werden 3.84 ml (1.6 M-Lsg in Hexan, 6.15 mmol, 1 eq.) n-Butyllithium zugegeben und 20 Minuten bei -100 bis $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, anschließend wird eine Lösung aus 1.23 g (6.15 mmol, 1 eq.) Trimethylzinnchlorid in 25 ml Diethylether/THF langsam zugegeben. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit 10%-iger NaOH-Lösung versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 40 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 2.10 g (5.30 mmol, 86 %) 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (**50**) als nadelförmigen, weißen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.03 (s, 1H_{arom}), 6.80 (s, 1H_{arom}), 3.88 (s, 3H_{OMe}), 3.86 (s, 3H_{OMe}), 0.38 (s, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 54/56\text{ Hz}$, 9H_{Me3Sn}).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : -14 .

Elementaranalyse: berechnet (gefunden) für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{BrSn}$: 34.78 (35.25)% C, 4.51 (4.50) %H.

Die restlichen 13 verschiedenen Reaktionsbedingungen sind bei der Darstellung von Verbindung **52** in einer Tabelle zusammengefasst.

Versuche zur Darstellung von 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-(chlorodimethylstannyl)benzol (51)

a) 0.950 g (2.39 mmol, 1 eq.) 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (**50**) und 0.525 g (2.39 mmol, 1 eq.) Dimethylzinndichlorid werden gemischt und auf ca. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Nach ca. 2 h beginnt ein weißer Feststoff abzusublimieren, deswegen wird die Reaktionstemperatur auf $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesenkt. Bei dem weißen Feststoff handelt es sich um Dimethylzinndichlorid, zurück bleibt 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (**50**). Es wird nochmals 1 Äquivalent Dimethylzinndichlorid zugegeben und die beiden Reaktanden in Diethylether aufgelöst, um eine bessere Durchmischung zu gewährleisten. Der Diethylether wird im Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch 2 d auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Es sublimiert wieder ein weißer Feststoff ab.

Nach 2 h: absublimerter Feststoff: $^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : 143 (Me_2SnCl_2).

Rückstand: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : 170 (1.5%), 78 (7%), -14 (69%, **50**), -63 (10%), -118 (12%).

nach 2 d: absublimierter Feststoff: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : 174 (9%), 142 (91%, Me_2SnCl_2).

Rückstand: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : 173 (21%), 79 (20%), -12 (2%), -14 (3%, **50**), -62 (29%), -117 (26%).

^1H -NMR (300.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 5 Signale, die auf Me_3Sn -Gruppen hinweisen: 1.25 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 81/84$ Hz, 25%), 1.19 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 76/79$ Hz, 24%), 0.92 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 61/64$ Hz, 21%), 0.67 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 56/58$ Hz, 27%), 0.38 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 54/56$ Hz, **50**, 3%).

b) 0.25 g (0.63 mmol, 1 eq.) 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (**50**) und 0.14 g (0.63 mmol, 1 eq.) Dimethylzinndichlorid werden in möglichst wenig Dichlormethan gelöst. Das Dichlormethan wird entfernt und der Rückstand 7 d auf 60 °C erhitzt. Es sublimiert ein weißer Feststoff ab.

absublimierter Feststoff: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : -173.

^1H -NMR (300.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 0.68 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 58$ Hz).

Rückstand: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : 171 (30%), 139 (2%), 79 (35%), -14 (1.5 %, **50**), -63 (16%), -117 (18%).

^1H -NMR (300.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 5 Signale, die auf Me_3Sn -Gruppen hinweisen: 1.23 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 82/84$ Hz, 33%), 1.19 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 67/67$ Hz, 31%), 1.17 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 77/80$ Hz, 14%), 0.90 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 62/63$ Hz, 7%), 0.65 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 56\text{Hz} / 58$ Hz, 14%).

c) NMR-Experiment:

2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (**8**) und Dimethylzinndichlorid werden in CDCl_3 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

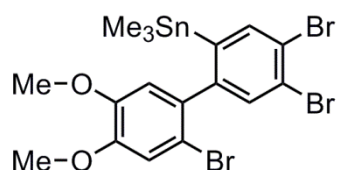
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : 174 (4%), 141 (78%, Me_2SnCl_2), -14 (10%, **50**), -62 (5%), -117 (3%).

d) 2.30 g (5.78 mmol, 1 eq.) 2-Bromo-4,5-dimethoxy-1-trimethylstannylbenzol (**50**) und 1.27 g (5.78 mmol, 1 eq.) Dimethylzinndichlorid werden in möglichst wenig Dichlormethan gelöst. Das Dichlormethan wird im Vakuum entfernt und der Rückstand 7 d auf 60 °C erhitzt.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : 171 (39%, Me_3SnCl ?), 138 (7%), 79 (38%, **51** ?), -62 (7%), -118 (9%);

^1H -NMR (300.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.18 (s, $1\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.97 (s, $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 31$ Hz, $1\text{H}_{\text{arom.}}$), 3.89 (s, 3H_{OMe}), 3.86 (s, 3H_{OMe}), 0.90 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 61/64$ Hz, $6\text{H}_{\text{SnMe}_2\text{Cl}}$) + weitere Signale im aromatischen Bereich.

Versuche zur Optimierung der Synthese von 1-Trimethylstannyl-3,4-dimethoxy-6-(2-Bromo-4,5-dimethoxy-phenyl)-benzol (**52**)



In der folgenden Tabelle sind sämtliche Reaktionsbedingungen zusammengefasst, mit denen Verbindung **52** dargestellt wurde.

	E	R	T (°C)	t (Min)	¹¹⁹ Sn-NMR (111.92 MHz, CDCl ₃)
1	45	<i>t</i> -BuLi	-110	90	158 (18%), -14 (52%, 50), -22 (1%), -25 (11%), -27 (1%), -28 (2%), -29 (2%), -29 (9%, 52), -30 (3%)
2	45	<i>t</i> -BuLi	-80 bis -110	120	172 (41%), -24 (27%), -26 (2%), -28 (6%), -28 (6%), -29 (6%, 52), -30 (2%)
3	48	<i>n</i> -BuLi	-90 bis -110	20	-14 (77%, 50), -25 (1%), -29 (20%, 52), -48 (<1%)
4	48	<i>n</i> -BuLi	-100 bis -110	30	-14 (100%, 50)
5	48	<i>t</i> -BuLi	-80 bis -115	60	-14 (51%, 50), -25 (25%), -28 (5%), -29 (20%, 52)
6	48	<i>n</i> -BuLi	-115	30	-14 (43%, 50), -29 (35%, 52), -31 (22%)
7	48	<i>n</i> -BuLi	-110	20	-14 (29%, 50), -29 (46%, 52), -31 (25%)
8	48	<i>n</i> -BuLi	-115 bis -120	15	-14 (92%, 50), -25 (3%), -29 (4%, 52), -36 (1%)
9	48	<i>n</i> -BuLi	-105	15	-14 (94%, 50), -29 (5%, 52), -36 (1%)
10	48	<i>n</i> -BuLi	-90 bis -100	10	-14 (55%, 50), -29 (36%, 52), -31 (9%)
11	48	<i>n</i> -BuLi	-78	10	126 (14%), -14 (2%, 50), -29 (35%, 52), -30 (6%), -31 (43%)
12	48	<i>n</i> -BuLi	-115	10	125 (3%), -14 (91%, 50), -25 (2%), -29 (3%, 52), -36 (<1%)
13	48	<i>n</i> -BuLi	-100	10	36 (<1%), -14 (92%, 50), -25 (2%), -29 (3%, 52), -36 (<1%)
14	48	<i>n</i> -BuLi	-80 bis -100	20	166 (45%), -14 (2%, 50), -29 (27%, 52), -30 (6%), -31 (21%)

Allgemeine Reaktionsvorschrift:

Zu einer auf die in der Tabelle angegebene Temperatur gekühlten Lösung von Edukt (E) in THF/Diethylether 1/1 wird über ca. eine Minute *t*- oder *n*-Buthyllithium gegeben (2 eq. bei *t*-BuLi, 1 eq. bei *n*-BuLi). Nachdem die Reaktionslösung die in der Tabelle angegebene Zeit bei der entsprechenden Temperatur gerührt hat, wird eine (vorgekühlte) Lösung von einem Äquivalent Trimethylzinnchlorid in THF/Diethylether 1/1

langsam zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch über 18h auf Raumtemperatur aufgetaut, das Lösungsmittel entfernt und der ölige Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

Reaktionsvorschrift inklusive Isolierung von Verbindung **52**:

2.11 g (6.15 mmol, 1 eq.) 2-Bromo-4,5-Dimethoxyphenyliodid (**48**) werden in 25 ml Diethylether/THF gelöst und auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es werden 3.84 ml (1.6 M-Lsg in Hexan, 6.15 mmol, 1 eq.) *n*-Butyllithium zugegeben und 20 Minuten bei -85 bis $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, anschließend wird eine Lösung aus 1.23 g (6.15 mmol, 1 eq.) Trimethylzinnchlorid in 25 ml Diethylether/THF langsam zugegeben. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit 10%-iger NaOH-Lösung versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 40 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Dichlormethan/Hexan als Laufmittel erhält man 1.45 g (2.81 mmol, 45 %) 1-Trimethylstannyl-3,4-dimethoxy-6-(2-Bromo-4,5-dimethoxy-phenyl)-benzol (**52**) als nadelförmigen, weißen Feststoff.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, Chloroform-*d*) δ : -29 .

^1H -NMR (300.13 MHz, Chloroform-*d*) δ : 7.10 (s, 1H_{arom}), 7.02 (s, 1H_{arom}), 6.80 (s, 1H_{arom}), 6.77 (s, 1H_{arom}), 3.95 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 0.04 (s, 9H, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 42\text{ Hz}$).

Elementaranalyse: berechnet (gefunden) für $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{BrO}_4\text{Sn}$: 44.22 (44.60) %C, 4.88 (4.75) %H.

1,3-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (**53**)



Zu einer Suspension aus 4.00 g (0.576 mol, 20 eq.) Lithium in 90 ml THF werden unter Eiskühlung 11.48 (0.058 mol, 2 eq.) Trimethylzinnchlorid zugetropft. Nach zwei Stunden Rühren bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird das überschüssige Lithium entfernt und die erhaltene

dunkelgrüne Lösung langsam zu einer auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung aus 5.38 g (0.026 mol, 0.9 eq.) Dichlorodimethoxybenzol (**44**) in 60 ml THF getropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend mit 100 ml gesättigter, wässriger Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produktgemisch wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Hexan/Aceton als Laufmittel gereinigt. Bei dem einzigen Produkt, das sich isolieren und

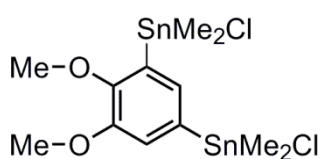
charakterisieren lässt, handelt es sich um 1.03 g (0.002 mol, 8.5%) 1,3-Bis(trimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (**53**).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -26, -35.

^1H -NMR (500.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.38 (s, 1H_{arom} , $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 42$ Hz), 7.06 (s, 1H_{arom} , $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 49$ Hz), 3.79 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 0.38 (s, 9H, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 53/55$ Hz), 0.30 (s, 9H, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 52$ Hz).

Elementaranalyse: berechnet (gefunden) für $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Sn}_2$: 36.3 (36.8) %C, 5.7 (5.6) %H.

Versuch zu Darstellung von 1,3-Bis(chloridodimethylstannyl)-4,5-dimethoxybenzol (**54**)



0.14 g (290 μmol , 1 eq.) **53** und 0.13 g (590 μmol , 2 eq.) Dimethylzinnchlorid werden vermischt und vier Tage lang bei 60°C gerührt. Anschließend wird das entstandene Trimethylzinnchlorid durch Sublimation entfernt ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar, 100°C) und der Rückstand in Ether umkristallisiert.

^1H -roh-NMR (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 7.27-7.14 (m, 5H_{Ar}), 7.00-6.97 (m, 2H_{Ar}), 6.94-6.86 (m, 3H_{Ar}), 3.94-3.89 (m, 8H_{OMe}), 3.89-3.83 (m, 12H_{OMe}), 1.21 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 66/70$ Hz, $7\text{H}_{\text{SnMe}_3}$), 0.80 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 60/63$ Hz, $9\text{H}_{\text{SnMe}_3}$), 0.66 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 56/58$ Hz, $31\text{H}_{\text{SnMe}_3}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -roh-NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : 170 (56%), 131 (14%), 85 (2.5%), 83 (22%), 82 (2%), 79 (1%), -62 (1%), -117 (1.5%).

Kristallines Material, das isoliert wurde:

^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3) δ : 1.26 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 81/86$ Hz, 50%), 1.19 (s, $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 76/82$ Hz, 50%).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz, CDCl_3) δ : -62 (50%), -117 (50%).

Entspricht den analytischen Daten, die für das Tetraorganostannan $[\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnOSn}(\text{Cl})\text{Me}_2]_2$ gefunden wurden.^[8.24]

Literatur zu Kapitel 8:

- [8.1] M. Tomoi, O. Abe, M. Ikeda, K. Kihara, H. Kakiuchi, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3031.
- [8.2] K. Mondanaro Lynch, W. P. Dailey, *J. Org. Chem.* **1995**, 4666.
- [8.3] G. Reeske, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, *Organometallics* **2007**, 4179.
- [8.4] H. G. Kuivila, O. F. Beumel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 1246.
- [8.5] A. C. Tagne Kuate, L. Iovkova, W. Hiller, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **2010**, 29, 5456.
- [8.6] H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.* **1961**, 1426.
- [8.7] C. A. Sau, L. A. Carpino, R. R. Holmes, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 181.
- [8.8] Johannes Peter Dix, Fritz Vögtle, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 457-470.
- [8.9] Zhiguo Zhou, Fuyou Li, Tao Li, Chunhui Huang, *Tetrahedron Letters* **2007**, 48, 6633-6636.
- [8.10] S. Kukstad, L. Å. Malmsten, *Acta Chem. Scand. B*, **1979**, 469.
- [8.11] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2885.
- [8.12] R. Altmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, *Organometallics*, **1997**, 5716.
- [8.13] D. Seyferth, S. B. Andrews, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 30, 151.
- [8.14] Wrackmeyer, S 138.
- [8.15] A. Annick, C. R. Langick, J.-M. Lehn, K. E. Matthes, D. Parker, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, 580.
- [8.16] V. J. Gatto, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 8240.
- [8.17] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. In. Ed.* **1978**, 522.
- [8.18] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten J. G. Noltes, *Angewandte Chemie*, **1958**, 70, 298-306.
- [8.19] J. Christoffers, T. Werner, A. Baro, P. Fischer, *J. Organomet. Chem* **2004**, 3550.
- [8.20] I. Wharf, A.-M. Lebuis, G. A. Roper, Gillian A., *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 224.
- [8.21] S. Kajigaeshi, T. Kakinami, M. Moriwaki, M. Watanabe, S. Fujisaki, T. Okamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 795.
- [8.22] S. Kajigaeshi, Y. Shinmasu, S. Fujisaki, T. Kakinami, *Chem. Lett.* **1989**, 415.
- [8.23] A. Fürstner, J. W. J. Kennedy, *Chem. Eur. J.* **2006**, 7398.
- [8.24] J. Beckmann, D. Dakternieks, F. S. Kuan, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 73.

9. Anhang

9.1 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung

Die Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **4**, **5**, **6**, **10**, **11**, **12**, **13** und **14** aus Kapitel 3 sind in Tabellen 9.1-9.3, die Daten der Verbindung **16a** aus Kapitel 4 in Tabelle 9.4, die Daten der Verbindungen **22** und **24** aus Kapitel 5 in Tabelle 9.5 und die Daten der Verbindungen **50**, **52** und **54** aus Kapitel 6 in Tabelle 9.6 zusammengefasst.

Die Beugungsdaten der farblosen (**4-6**, **11**, **12-14**, **16a**, **22**, **24**, **50**, **52** und **54**) bzw. gelben (**10**) Kristalle wurden auf einem NoniusKappaCCD Diffraktometer (**13**), Smart CCD (**11**) und Xcalibur S Diffraktometer der Firma Oxford (**4-6**, **10**, **12**, **14**, **16a**, **22**, **24**, **50**, **52** und **54**) mit Graphit-monochromatisierter MoK α -Strahlung (0.71073 Å) bei 173(1) K (**4-6**, **10-12**, **14**, **16a**, **22**, **24**, **50**, **52** und **54**) bzw. 293(2) K (**13**) aufgenommen. Die Lösung der Strukturen erfolgte durch direkte Methoden SHELXS97^[9.1] und sukzessive Differenzfouriersynthese. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate des Programms SHELXL97^[9.2] verwendet. Atomstreu Faktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den *International Tables for X-Ray Crystallography*^[9.3] entnommen. Die Abbildungen der Schwingungselipsoiden wurden mit dem Programm SHELXTL^[9.4] erstellt.

Die Verbindung **13**-H₂O kristallisiert als Aquakomplex mit einem Molekül Wasser pro Molekül Stannan aus. Die Verbindung **16a** kristallisiert als Acetonitril-Solvat mit einem Molekül Acetonitril pro asymmetische Einheit aus.

Die Wasserstoffatome in den Wasserstoffbrücken der Molekülstrukturen von Verbindungen **13** und **16a** wurden im Elektronendichteatlas lokalisiert und isotrop verfeinert. Alle übrigen Wasserstoffatome wurden an den geometrisch berechneten Positionen nach dem Reitermodell eingefügt.

In der Struktur der Verbindung **11** ist die Sn-Br-Einheit über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 97:03 fehlgeordnet. In der Verbindung **14** sind die Kohlenstoffatome C5 und C6 über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 50:50 fehlgeordnet. In der Verbindung **16a** sind die Atome C6, O3 und C8 mit einem Verhältnis von 60:40 über zwei Positionen fehlgeordnet. In der Verbindung **24** sind die Kohlenstoffatome C24, C25 und C26 mit einem Besetzungsverhältnis von 50:50 über zwei Positionen fehlgeordnet.

Tabelle 9.1: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **4**, **5** und **6**.

Verbindung	4	5	6
Summenformel	C ₂₄ H ₄₆ Br ₂ O ₁₀ Sn	C ₂₄ H ₄₆ Cl ₂ O ₁₀ Sn	C ₂₄ H ₄₆ F ₂ O ₁₀ Sn
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Kristallgröße [mm]	0.50x0.37x0.30	0.17x0.12x0.04	0.18x0.05x0.04
Raumgruppe	C2/c	C2/c	C2/c
<i>a</i> [Å]	20.856(2)	20.747(3)	19.374(5)
<i>b</i> [Å]	11.5894(7)	11.4212(6)	12.2579(13)
<i>c</i> [Å]	16.1335(19)	15.948(4)	14.586(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	129.255(18)	128.97(2)	125.31(4)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3019.7(9)	2938.1(9)	2826.7(14)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4	4
ρ_{ber} [mg/m ³]	1.701	1.547	1.530
μ [mm ⁻¹]	3.542	1.102	0.968
<i>F</i> (000)	1560	1416	1352
θ Intervall [°]	2.52-25.50	2.18-25.50	2.19-25.49
Index Intervall	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 23 13 ≤ <i>k</i> ≤ 14 17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Anzahl gesammelter Reflexe	9403	12808	7918
Vollständigkeit von θ_{max} [%]	99.9	100.0	100.0
Unabhängige Reflexe/ <i>R</i> _{int.}	2814/ 0.0294	2745 /0.0502	2629/ 0.0467
Parameter/Restraints	168/ 0	168/ 0	168/ 0
GooF (<i>F</i> ²)	0.898	0.811	0.801
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0238	0.0237	0.0325
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0.0509	0.0356	0.0307
Größte Diff. Peak/Tal [e/Å ³]	0.620/ -0.420	0.635/ -0.277	0.997/ -0.517

Tabelle 9.2: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **10**, **11** und **12**.

Verbindung	10	11	12
Summenformel	C ₂₀ H ₃₈ I ₂ O ₈ Sn	C ₂₀ H ₃₈ Br ₂ O ₈ Sn	C ₂₀ H ₃₈ F ₂ O ₈ Sn
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Kristallgröße [mm]	0.25x0.24x0.14	0.35x0.30x0.20	0.50x0.11x0.08
Raumgruppe	C2/c	C2/c	Pbca
a [Å]	20.098(4)	20.8668(12)	16.6098(7)
b [Å]	11.6934(7)	11.3339(6)	14.2088(7)
c [Å]	14.020(5)	13.7431(8)	19.5728(10)
α [°]	90	90	90
β [°]	121.98(4)	122.9095(12)	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2795.0(16)	2728.7(3)	4619.3(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4	8
ρ _{ber} [mg/m ³]	1.851	1.667	1.620
μ [mm ⁻¹]	3.160	3.903	1.165
F(000)	1512	1368	2320
θ Intervall [°]	2.29 – 25.50	2.14 – 27.88	2.42 – 25.49
Index Intervall	-24 ≤ h ≤ 19 -14 ≤ k ≤ 14 -14 ≤ l ≤ 16	-27 ≤ h ≤ 27 -14 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 17	-20 ≤ h ≤ 20 17 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 23
Anzahl gesammelter Reflexe	6981	25024	14098
Vollständigkeit von θ _{max} [%]	100.0	99.9	100.0
Unabhängige Reflexe/ R _{int}	2605/ 0.0362	3253/ 0.0408	4297/ 0.0487
Parameter/Restrains	141/ 0	148/ 0	280/ 0
GooF (F ²)	0.892	1.119	0.852
R ₁ (F) [I > 2σ(I)]	0.0257	0.0288	0.0290
wR ₂ (F ²) (alle Daten)	0.0553	0.0797	0.0519
Größte Diff. Peak/Tal [e/Å ³]	0.822/ -0.621	1.149/ -0.638	0.843/ -0.471

Tabelle 9.3: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **13** und **14**.

Verbindung	13	14
Summenformel	C ₁₂ H ₂₅ Br ₃ O ₆ Sn	C ₁₀ H ₁₉ Br ₃ O ₄ Sn
Temperatur [K]	293(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Kristallgröße [mm]	0.28x0.22x0.15	0.35x0.30x0.20
Raumgruppe	<i>P</i> _{2₁/n}	<i>P</i> _{2₁/m}
<i>a</i> [Å]	10.112(2)	7.6406(3)
<i>b</i> [Å]	18.140(4)	11.9847(6)
<i>c</i> [Å]	10.710(2)	8.9969(4)
α [°]	90	90
β [°]	92.39(3)	100.274(4)
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1962.8(7)	810.64(6)
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
ρ_{ber} [mg/m ³]	2.111	2.301
μ [mm ⁻¹]	7.430	8.972
<i>F</i> (000)	1200	532
θ Intervall [°]	2.71 – 27.48	2.30 – 25.50
Index Intervall	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9
	0 ≤ <i>k</i> ≤ 23	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14
	0 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Anzahl gesammelter Reflexe	4496	12359
Vollständigkeit von θ_{max} [%]	99.8	100.0
Unabhängige Reflexe/ <i>R</i> _{int.}	2786/ 0.0362	1592/ 0.0529
Parameter/Restraints	205/ 0	100/ 0
GooF (<i>F</i> ²)	0.944	0.876
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0336	0.0200
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0.0553	0.0394
Größte Diff. Peak/Tal [e/Å ³]	0.822/ -0.621	0.470/ -0.498

Tabelle 9.4: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **16a**.

Verbindung	16a
Summenformel	$C_{44}H_{84}Cl_2N_2O_{26}Sn$
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Kristallgröße [mm]	0.19x0.16x0.08
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	8.9373(4)
b [Å]	11.2650(6)
c [Å]	14.7577(7)
α [°]	98.482(4)
β [°]	99.512(4)
γ [°]	98.591(4)
V [Å ³]	1426.15(12)
Formeleinheiten pro Zelle	1
ρ_{ber} [mg/m ³]	1.590
μ [mm ⁻¹]	1.053
$F(000)$	704
θ Intervall [°]	2.35 – 25.50
Index Intervall	$-10 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 12$ $-17 \leq l \leq 17$
Anzahl gesammelter Reflexe	11507
Vollständigkeit von θ_{max} [%]	99.9
Unabhängige Reflexe/ R_{int} .	5304/ 0.0316
Parameter/Restraints	374/ 36
GooF (F^2)	0.860
$R_1(F)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0341
$wR_2(F^2)$ (alle Daten)	0.0707
Größte Diff. Peak/Tal [e/Å ³]	0.9297 –0.372

Tabelle 9.5: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **22** und **24**.

Verbindung	22	24
Summenformel	C ₁₉ H ₃₂ Cl NO ₄ Si	C ₃₇ H ₄₇ NO ₄ SiSn
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Kristallgröße [mm]	0.43x0.18x0.05	0.33x0.27x0.11
Raumgruppe	<i>P</i> _{2₁/c}	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	14.2778(15)	11.7334(5)
<i>b</i> [Å]	17.6148(13)	15.8190(6)
<i>c</i> [Å]	8.4897(7)	18.7396(8)
α [°]	90	91.565(3)
β [°]	95.911(8)	91.935(4)
γ [°]	90	93.725(3)
<i>V</i> [Å ³]	2123.8(3)	3467.4(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
ρ_{ber} [mg/m ³]	1.257	0.810
μ [mm ⁻¹]	0.259	0.810
<i>F</i> (000)	864	1488
θ Intervall [°]	2.31 to 25.49	2.18 to 25.50
Index Intervall	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 2
Anzahl gesammelter Reflexe	14314	33834
Vollständigkeit von θ_{max} [%]	99.8	99.9
Unabhängige Reflexe/ <i>R</i> _{int.}	3946/ 0.0761	12888/ 0.0530
Parameter/Restraints	237/ 0	721/ 54
GooF (F ²)	1.111	1.508
<i>R</i> ₁ (F) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0944	0.0846
w <i>R</i> ₂ (F ²) (alle Daten)	0.3076	0.2447
Größte Diff. Peak/Tal [e/Å ³]	1.379/ -0.391	3.377/ -1.061

Tabelle 9.6: Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **50**, **52** und **53**.

Verbindung	50	52	53
Summenformel	C ₁₁ H ₁₇ BrO ₂ Sn	C ₁₉ H ₂₅ BrO ₄ Sn	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ Sn ₂
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch
Kristallgröße [mm]	0.12x0.03x0.02	0.42x0.15x0.09	0.31x0.12x0.05
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	C2/c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	7.2024(6)	14.7408(7)	7.2313(5)
<i>b</i> [Å]	8.5281(11)	13.8608(5)	11.8290(6)
<i>c</i> [Å]	12.0620(3)	21.4147(9)	21.4658(9)
α [°]	79.274(17)	90	90
β [°]	72.814(9)	107.404(5)	90
γ [°]	82.323(9)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	692.99(11)	4175.1	1836.16
Formeleinheiten pro Zelle	2	8	4
ρ_{ber} [mg/m ³]	1.820	1.642	1.677
μ [mm ⁻¹]	4.708	3.157	2.715
<i>F</i> (000)	368	2048	904
θ Intervall [°]	2.44 – 25.50	2.06 – 25.49	1.90 – 25.49
Index Intervall	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Anzahl gesammelter Reflexe	5640	17494	6316
Vollständigkeit von θ_{max} [%]	98.8	99.9	99.7
Unabhängige Reflexe/ <i>R</i> _{int.}	2555/ 0.0730	3888/ 0.0271	2955/ 0.0301
Parameter/Restraints	141/ 12	233/ 0	163/ 0
GooF (<i>F</i> ²)	2.327	1.019	0.816
<i>R</i> ₁ (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.1401	0.0199	0.0241
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0.3831	0.0502	0.0316
Größte Diff. Peak/Tal [e/Å ³]	6.877/ -2.142	0.380/ -0.348	0.451/ -0.402

Literatur zur Strukturbestimmung:

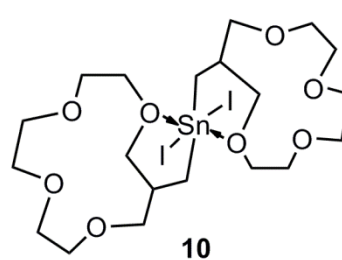
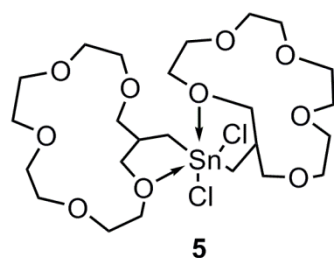
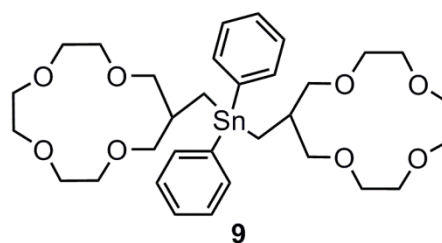
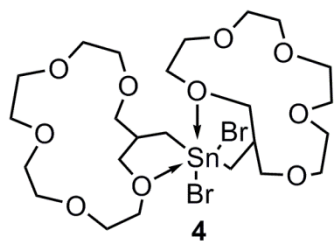
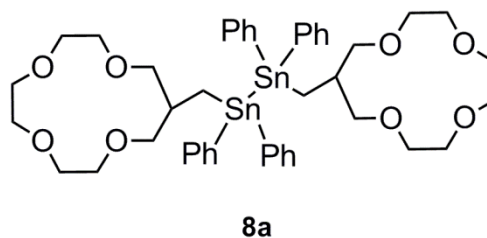
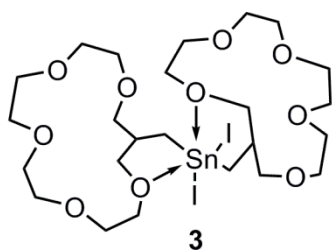
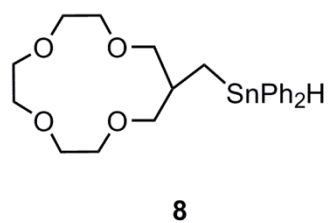
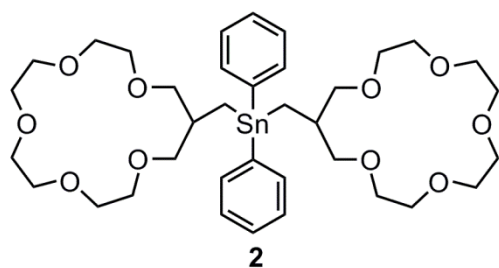
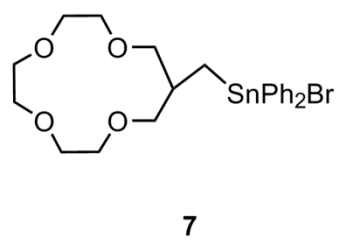
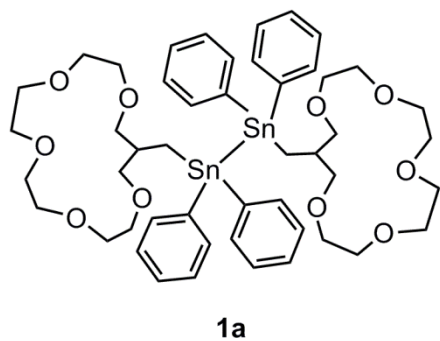
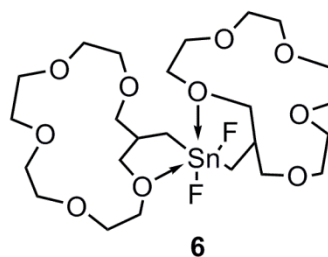
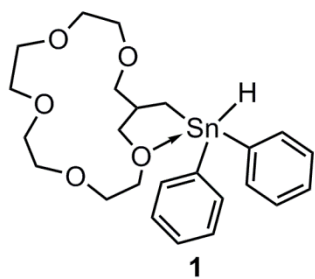
[9.1] Sheldrick, G. M., *Acta Cryst.*, **1990**, A46, 467.

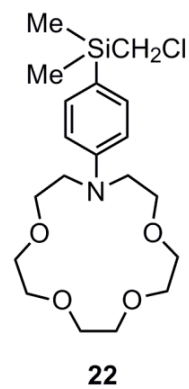
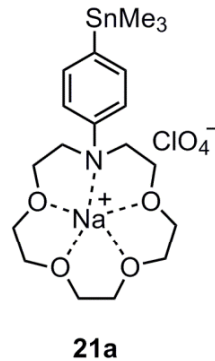
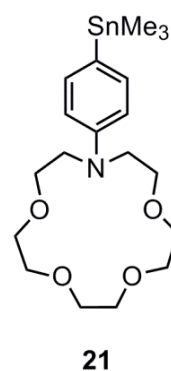
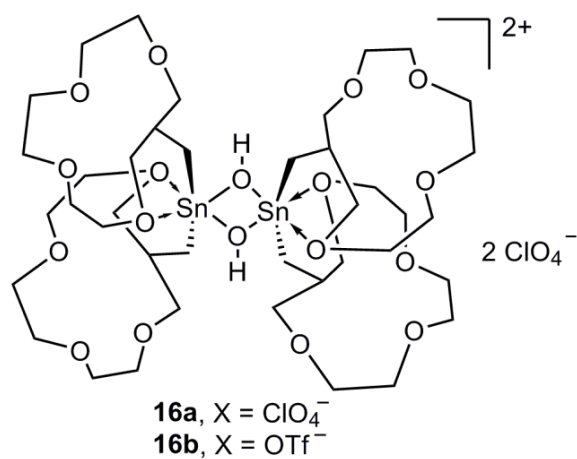
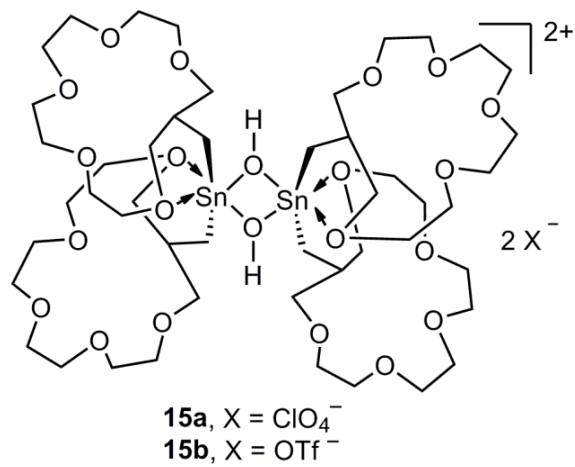
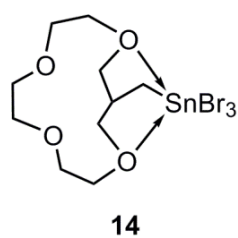
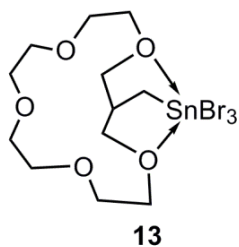
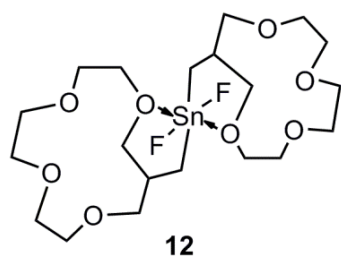
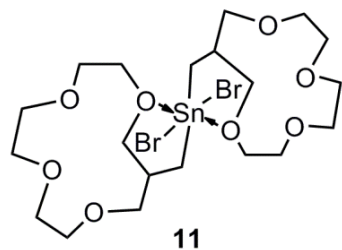
[9.2] Sheldrick, G. M., *SHELXL97*, University of Göttingen, Deutschland, **1997**.

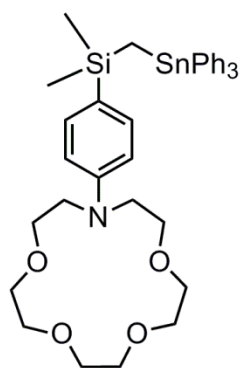
[9.3] *International Tables for Crystallography*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1992**, Teil C.

[9.4] Sheldrick, G. M., *SHELXTL. Release 5.1 Software Reference Manual*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.

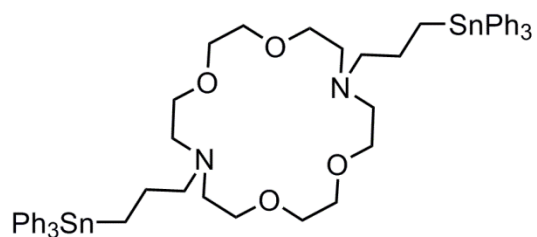
9.2 Verzeichnis der neuen Verbindungen



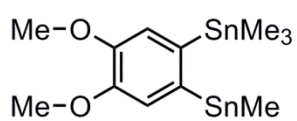




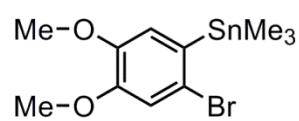
24



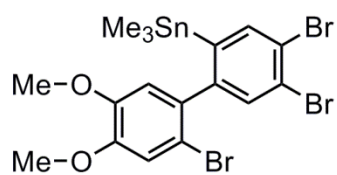
37



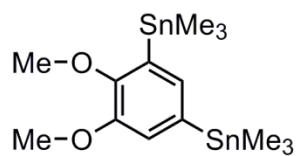
49



50



52



53

9.3 Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Verena Arens
Adresse	Teutoburger Str. 9 44149 Dortmund
Geboren	am 18. Oktober 1983 in Warstein
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Akademische und schulische Ausbildung

2008- 2012	Promotion in metallorganischer Chemie an der Technischen Universität Dortmund
März 2008	Diplom im Fach Chemie an der Technischen Universität Dortmund
Oktober 2007- März 2008	Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Technischen Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. K. Jurkschat
2005- 2007	Studentische Hilfskraft an der Technischen Universität Dortmund
Oktober 2005 -	Vordiplom in Chemie an der Universität Dortmund
Oktober 2003	Immatrikulation an der Universität Dortmund, Fachrichtung Chemie
1994- 2003	Städtischen Gymnasium Warstein (Abitur)
1990- 1994	Gutenberg-Grundschule Warstein

9.4 Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Dortmund, den 04. Januar 2012