

# **Molekulare Metallastannoxane - Synthese, Struktur und Reaktivitäten**

## **Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
an der Universität Dortmund

von

Diplom-Chemiker Jens Beckmann  
aus  
Arnsberg

Referent:

Prof. Dr. K. Jurkschat

Korreferent:

Prof. Dr. B. Lippert

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1995 bis Juni 1999 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II

unter der Leitung von

Herrn **Prof. Dr. K. Jurkschat** durchgeführt, dem ich herzlichst für die interessante Aufgabenstellung und seine ständige Diskussionsbereitschaft und Unterstützung danken möchte.

Herrn **Prof. Dr. B. Lippert** danke ich freundlichst für die Übernahme des Korreferats.

Außerdem gilt mein Dank:

Herrn Dr. M. Schürmann und Herrn Dr. D. Schollmeyer (Universität Mainz) für die Anfertigungen der Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. D. Dakternieks (Deakin Universität, Geelong, Australien) für seine Gastfreundschaft und seine Unterstützung während meines viermonatigen Aufenthalts an der Deakin Universität.

Herrn Prof. Dr. R. Willem (Freie Universität Brüssel, Belgien) für seine Gastfreundschaft und seine stetige Diskussionsbereitschaft während meines einmonatigen Aufenthalts in seiner Arbeitsgruppe.

Herrn Dipl.-Chem. A. Lim (Deakin Universität, Geelong, Australien) für die Anfertigung quantenmechanischer Berechnungen.

Herrn Dipl.-Chem. A. Duthie (Deakin Universität, Geelong, Australien) und Herrn Dipl.-Ing. W. Nigge (Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund) für die Aufnahme der Elektrospray-Massenspektren.

Herrn Dr. B. Mahieu (Katholische Universität Louvain, Belgien) für die Aufnahme zahlreicher Mößbauer-Spektren.

Meinem Wahlpflichtpraktikanten, Herrn Dipl. Chem. S. Seemeyer.

Den Mitarbeitern des analytischen Labors für die Aufnahme zahlreichen NMR-Spektren, Elementaranalysen, Massenspektren, FT-IR-Spektren, Molmassenbestimmungen und Dichtemessungen.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls von Prof. Dr. K. Jurkschat für ihre Diskussionsbereitschaft und die gute Arbeitsatmosphäre.

Meinen Eltern für die finanzielle Unterstützung.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung und Problemstellung</b>	1
Einleitung	1
Problemstellung	6
<b>1 Reaktionen von Di-<i>tert.</i>-butylzinnoxid mit Organohalogensilanen</b>	10
1.1 Einleitung	10
1.2 Reaktion von Di- <i>tert.</i> -butylzinnoxid mit Di- <i>tert.</i> -butyldichlorsilan	13
1.3 Reaktion von Di- <i>tert.</i> -butylzinnoxid mit Diphenyldichlorsilan	17
1.4 Reaktionen von Di- <i>tert.</i> -butylzinnoxid mit Diorganodifluorsilanen und Diorganochlorsilanen	24
1.5 Reaktion von Di- <i>tert.</i> -butylzinnoxid mit <i>tert.</i> -Butyltrichlorsilan	26
1.6 Reaktion von Di- <i>tert.</i> -butylzinnoxid mit <i>tert.</i> -Butyltrifluorsilan	28
1.7 Reaktion von Di- <i>tert.</i> -butylzinnoxid mit Di- <i>tert.</i> -butyltetrahalogendisilanen	32
1.8 Bewertung der Methode	42
1.9 Synthese eines fluorverbrückten trizyklischen Stannasiloxans	43
1.10 Betrachtungen zur ringöffnenden Polymerisation von $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ ( <b>7a</b> )	45
1.11 Filmeigenschaften des Polystannasiloxans $(t\text{-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O})_n$ ( <b>7b</b> )	56
<b>2 Redistributionsreaktionen von <i>cyclo</i>-Stannasiloxanen</b>	58
2.1 Einleitung	58
2.2 Reaktionen von <i>cyclo</i> -Stannasiloxanen mit Di- <i>tert.</i> -butylzinnoxid und -sulfid	60
2.3 Reaktionen von <i>cyclo</i> -Stannasiloxanen mit 1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilacyclopentan	70
2.4 Identifizierung von Stannasiloxanen durch $^{119}\text{Sn}$ - und $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie	77
2.4.1 $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemische Verschiebungen	78
2.4.2 $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemische Verschiebungen	80
2.4.3 $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{29}\text{Si})$ - und $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungen	81
2.4.4 $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektroskopie	81
<b>3 Reaktionen von Di-<i>tert.</i>-butylzinnoxid mit Organosilanolen</b>	90
3.1 Einleitung	90
3.2 Reaktionen von Di- <i>tert.</i> -butylzinnoxid mit Diorganosilanolen	91
3.2.1 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturen von <b>25</b> , <b>28</b> , <b>33</b> und $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{F})\text{OH}$	97
3.3 Reaktion von Di- <i>tert.</i> -butylzinnoxid mit <i>tert.</i> -Butylsilantriol	102
3.4 Reaktion von Di- <i>tert.</i> -butylzinnoxid mit Di- <i>tert.</i> -butylsilanol	107
3.5 Bewertung der Methode	109

<b>4</b>	<b>Synthese Bis(trimethylsilylmethyl)-haltiger Organostannoxane</b>	110
4.1	Einleitung	110
4.2	Hydrolyseprodukte von Bis(trimethylsilylmethyl)zinndihalogeniden	111
4.2.1	Diskussion der Einkristallröntgenstrukturen von <b>44a</b> , <b>46</b> , <b>48</b> , <b>50</b> und <b>51</b>	121
4.2.2	Elektrospray-Massenspektrometrie	124
4.3	Trimethylsilylmethylsubstituierte Stannasiloxane	126
4.3.1	<sup>119</sup> Sn-NMR-Spektroskopie bis(trimethylsilylmethyl)haltiger Organozinnverbindungen	127
4.4	Diskussion der Einkristallröntgenstrukturen von <b>1</b> , <b>6</b> , <b>7b</b> , <b>8</b> , <b>20</b> , <b>31</b> und <b>42</b>	130
4.5	Konformationsanalyse achtgliedriger <i>cyclo</i> -Stannasiloxane	131
4.5.1	Güte des quantenchemischen Modells	133
<b>5</b>	<b>Kohydrolyse von Trimethylsilylmethylzintrichlorid mit Trimethylchlorsilan</b>	137
5.1	Einleitung	137
5.2	Synthese eines Organozinnkäfigs	137
<b>6</b>	<b>Synthese ausgewählter Germa- und Tellurastannoxane</b>	143
6.1	Einleitung	143
6.2	Molekulare Germastannoxane	144
6.2.1	Diskussion der Einkristallröntgenstrukturen von <b>2</b> , <b>59</b> und <b>61</b>	151
6.3	Molekulare Tellurastannoxane	154
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	159
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	164
8.1	Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmungen	164
8.2	Angaben zu den quantenmechanischen Berechnungen	171
8.2.1	Rechnungen an H <sub>3</sub> MOM' <i>n</i> -Modellverbindungen (M, M' = Si, Ge, Sn, B; n = 2, 3)	171
8.2.2	Konformationsanalyse achtgliedriger <i>cyclo</i> -Stannasiloxane	172
<b>9</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	173
9.1	Allgemeine Angaben	173
9.2	Synthese der Verbindungen	174
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	208

---

<b>Verzeichnis der Verbindungen</b>	228
<b>Lebenslauf</b>	239

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

### Allgemeines

Abb.	Abbildung	Hex	Hexyl
alkyl	alkylisch	HMPT	Tris(dimethylamino)phosphin
Anal.	(Elementar-)Analyse	<i>i</i> -Pr	Isopropyl
ar	aromatisch	M	Metall
aryl	arylisch	Me	Methyl
ber.	berechnet	<i>mer</i>	meridional
BO	Bindungsordnung	min	Minute(n)
Bu	Butyl	MW	Molmasse
<i>t</i> -Bu	<i>tert.</i> -Butyl	Ph	Phenyl
CVD	Chemical Vapor Deposition	OM	Organometallic
Cy	<i>cyclo</i> -Hexyl	RHF	Restricted Hartee-Fock
d	Tag(e)	ROP	ringöffnende Polymerisation
DFT	Dichtefunktionaltheorie	RT	Raumtemperatur
DMSO	Dimethylsulfoxid	Schmp.	Schmelzpunkt
E	Element	Sdp.	Siedepunkt
Et	Ethyl	SOMC	Surface Organometallic Chemistry
<i>fac</i>	facial	TGA	Thermogravimetrie
gef.	gefunden	THF	Tetrahydrofuran
Gl.	Gleichung	Zersp.	Zersetzungspunkt
h	Stunde(n)	$\Delta\Sigma\vartheta$	Strukturelle Güte

### NMR- und IR-Spektroskopie

NMR	Kernresonanzspektroskopie	s	Singulett
$\delta$	chemische Verschiebung	d	Dublett von Dubletts
ppm	Parts Per Million	d	Dublett
${}^nJ$	Kopplung über <i>n</i> Bindungen	t	Triplett
Hz	Hertz	q	Quartett
$W_{1/2}$	Halbwertsbreite	sept	Septett
HMQC	Hetero Multiple Quantum Coharence	m	Multipllett
CP	Crosspolarisation	IR	Infrarotspektroskopie
MAS	Magic Angle Spinning	v	Wellenlänge, Schwingung
$\delta_{\text{iso}}$	isotrope chemische Verschiebung	w	weak
$\delta_{11}, \delta_{22}, \delta_{33}$	Tensorkomponenten	m	medium
$\Delta\sigma$	Anisotropie	(v)s	(very) strong
$\eta$	Asymmetrie	b	broad

**Mößbauer-Spektroskopie und Massenspektrometrie**

I. S.	Isomerieverschiebung	MS	Massen(spektrometrie)
Q. S.	Quadropolaufspaltung	$m/z$	Masse/Ladung

**Einkristallröntgenstrukturanalyse**

$a, b, c$	Gitterkonstanten	$\sigma$	Standardabweichung
$\alpha, \beta, \gamma$	Zellwinkel	Å	Angström
°	Grad	$wR$	gewichteter Restwert
$R$	Restwert	$Z$	Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
$V$	Volumen	$F(000)$	Zahl der Elektronen in der Elementarzelle
$\rho_{\text{ber.}}$	berechnete Dichte	$F$	Strukturfaktor
$\rho_{\text{gem.}}$	gemessene Dichte	$m$	Absorptionskoeffizient

Die Halogen- und Sauerstoffatome in den mit SHELXTL-PLUS erstellten Abbildungen wurden gemäß der IUPAC-Konvention grün bzw. rot gefärbt.

## Einleitung

Mit Beginn der industriellen Nutzung von Siloxanen (Siliconen) in den fünfziger Jahren entstand die Idee, einzelne Siliciumatome formal durch bestimmte Metalle bzw. Metalloide zu ersetzen, um auf molekularer Ebene Einfluß auf die Materialeigenschaften nehmen zu können.<sup>1</sup> Im Allgemeinen stellten sich die so erhaltenen Metallasiloxane jedoch als wesentlich instabiler und hydrolyseempfindlicher als die reinen Siloxane und damit für technische Anwendungen als ungeeignet heraus, so daß das Interesse an dieser Substanzklasse in den siebziger und achtziger Jahren stark nachließ.<sup>1</sup>

An Silikat- bzw. Alumosilikat-Träger gebundene Metalle und Metalloxide stellen effektive heterogene Katalysatorsysteme dar. Mit dem Bedarf an molekularen Modellsubstanzen und Vorstufen für Katalysatoren stieg das Interesse an Metallasiloxanen Ende der achtziger Jahre wieder an und hält bis heute vor.<sup>2</sup>

Diese Arbeit leistet einen Beitrag zur Synthese und strukturellen Aufklärung von molekularen Stannasiloxanen<sup>3-8,†</sup> (Sn-O-Si-Bindungen) und ausgewählten molekularen Metallastannoxanen<sup>9-14</sup> (Sn-O-M-Bindungen mit M = Ge, Te).

Die Darstellung von Stannasiloxanen erfolgte erstmals 1952 durch TATLOCK und ROCHOW.<sup>3a</sup> In den fünfziger und sechziger Jahren wurden hauptsächlich einfache Stannasiloxane der Zusammensetzungen  $R_3SiOSnR'_3$  (I),<sup>3c,4b,c,f,h,j,k,n,o,p,s</sup>  $(R_3SiO)_2SnR'_2$  (II),<sup>3a,4b,c,h,s</sup>  $(R_3SiO)_3SnR'$  (III),<sup>4c,k,s</sup>  $(R_3SiO)_4Sn$  (IV),<sup>3a,4b,4k</sup> und  $[(R_3SiOSnR'_2)_2O]_2$  (V)<sup>4g,f,q</sup> (R, R' = Me, Et, Bu, Ph) synthetisiert. Im Vergleich zu den reinen Siloxanen zeigten die untersuchten Verbindungen in der Regel eine größere Empfindlichkeit gegenüber Hitze und Feuchtigkeit. Beispielsweise zerfällt  $(Me_3SiO)_2SnMe_2$  (II) unter thermischer Belastung und sukzessiver Eliminierung von Hexamethyldisiloxan  $(Me_3Si)_2O$  zunächst zu  $[(Me_3SiOSnMe_2)_2O]_2$  (V) und dann weiter zu Dimethylzinnoxid  $(Me_2SnO)_n$ .<sup>4k</sup>

Versuche zur Darstellung von Polystannasiloxanen der Zusammensetzungen  $[(R_2SiO)_x(R'_2SnO)_y]_n$  (VI)<sup>3b,d,4a</sup> und  $R'_2Sn[(OSiR_2O)_nSiR_3]_2$  (VII)<sup>4i</sup> (R, R' = Me, Et, Bu, Ph) blieben bisher erfolglos oder führten zu schlecht charakterisierten Produkten.

<sup>†</sup> Der systematische Name lautet Silastannoxan, wird jedoch zugunsten des in der Literatur ausschließlich verwendeten Begriffs Stannasiloxan in dieser Arbeit nicht benutzt.

Die ringöffnende Polymerisation (ROP) definierter gespannter Ringe ist ein erfolgreiches Konzept zur Darstellung einer Vielzahl anorganischer Polymere.<sup>15</sup> Versuche zur Darstellung von Polystannasiloxanen auf diesem Weg wurden bisher nicht beschrieben.

1986 stellte KLINGEBIEL mit  $(R_2SiOSnR'_2O)_2$  (**VIII**, R = *t*-Bu, R' = Me) das bis dahin einzige *cyclo*-Stannasiloxan vor, welches jedoch nicht strukturell charakterisiert wurde.<sup>6e</sup>

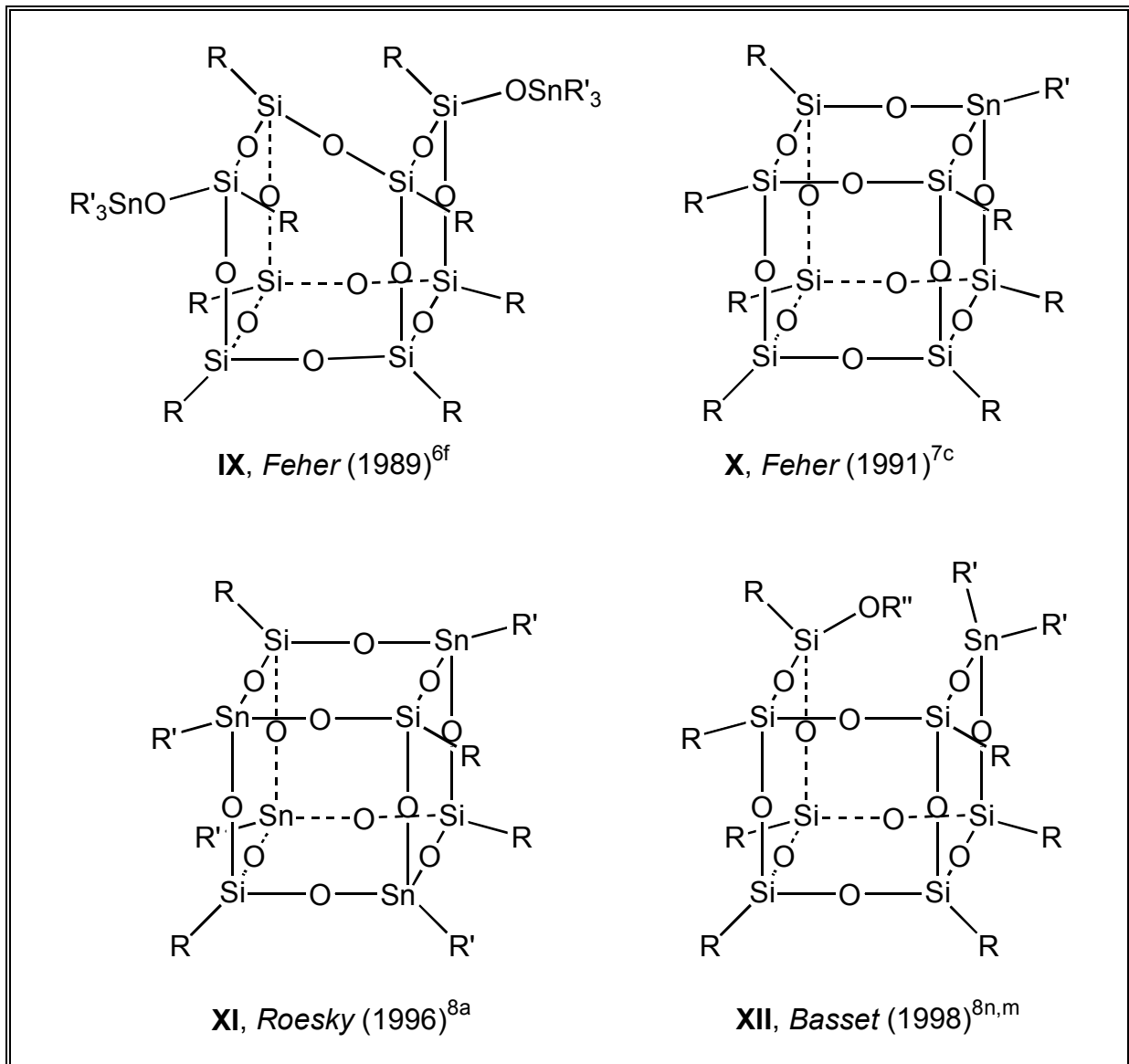
In den neunziger Jahren wurden hauptsächlich Stannasiloxane mit Käfigstruktur dargestellt, die sich formal von den Organosilsesquioxanen  $(RSiO_{1.5})_8$  ableiten, in denen einzelne Siliciumatome gegen Zinnatome ausgetauscht sind.<sup>6f,7c-e,8a,m,n,p</sup> Sie dienen als lösliche Modellsubstanzen definierter Struktur für zinnmodifizierte Silikate bzw. Alumosilikate. Letztere entziehen sich aufgrund ihrer heterogenen Struktur und Unlöslichkeit vielen Analytikmethoden, insbesondere Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Beispiele für Stannasiloxane mit Käfigstruktur der Zusammensetzungen  $(RSi)_8O_{11}(OSnR'_3)_2$  (**IX**),<sup>6f</sup>  $(RSi)_7O_{12}(R'Sn)$  (**X**),<sup>7c</sup>  $(RSi)_4O_{12}(R'Sn)_4$  (**XI**),<sup>8a</sup> und  $(RSi)_7O_{11}(OR'')(SnR'_2)$  (**XII**)<sup>8m,n</sup> (R, R', R'' = Me, *c*-Hex, Ph, N(SiMe<sub>3</sub>)Ar) sind in Abb. 1 dargestellt.

Metallmodifizierte Silikate bzw. Alumosilikate werden in der Regel nach dem Sol-Gel-Verfahren<sup>16</sup> oder im sogenannten CVD-Prozeß durch Aufdampfen geeigneter Vorstufen auf die Oberfläche eines Silikates hergestellt.<sup>17</sup>

Die Darstellung von zinnmodifizierten Silikaten<sup>18</sup> und Alumosilikaten<sup>19</sup> nach dem Sol-Gel-Verfahren erfolgt ausgehend von Zinnchloriden oder -alkoxiden und Natriumsilikat (Wasserglas) oder Tetraalkoxysilanen unter Verwendung von Tetraalkylammoniumsalzen als Musterbildner (Template) und anschließender Kalzinierung.

KINRADE untersuchte 1996 die Bildung von Zinn-Silikaten im Sol zu einem frühen Stadium und konnte mittels zweidimensionaler <sup>119</sup>Sn-<sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie die Existenz der linearen Anionen  $[(HO)_3SiOSn(OH)_5]^{2-}$  und  $(HO)_3SiOSn(OH)_4OSi(OH)_3]^{2-}$  und des zyklischen Anions  $[(OH)_4Sn(OSi(OH)_2)O]^{2-}$  nachweisen.<sup>20</sup>



**Abb. 1** Beispiele für Stannasiloxane mit Käfigstrukturen.

Im Zuge der Darstellung anorganisch-organischer Hybridmaterialien wurde Natriumsilikat (Wasserglas) mit einer Reihe von Organozinnchloriden bzw. -oxiden zu Organozinn-Silikaten umgesetzt. In den so erhaltenen Produkten verhindern die organischen Reste des Zinns die Koagulation des Sols zum Gel.<sup>21</sup>

Beim CVD-Prozeß werden zur Herstellung von Zinndioxidschichten auf Siliciumdioxidoberflächen neben den konventionellen leichtflüchtigen Vorstufen wie Zinntetrachlorid<sup>22</sup> auch Verbindungen mit verminderter Azidität wie z. B. Tetraakis(*N,N*-Dialkylcarbamato)zinn  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{CNR}_2)_4$ <sup>23</sup> eingesetzt. Zur Herstellung von Siliciumdioxidschichten auf Zinndioxidoberflächen dient in der Regel Tetraethoxysilan. Zuvor aufgedampfte und nachträglich wieder entfernbare organische Musterbildner (Template) steuern die Selektivität bzw. die Belegungsdichte.<sup>24</sup>

Beim OMCVD-Prozeß reagieren leichtflüchtige Organometallverbindungen, wie z. B. Tetraorganozinnverbindungen  $R_4Sn$  oder Triorganozinnhydride  $R_3SnH$  ( $R = Me, Et, Bu$ ) mit den terminalen Hydroxygruppen der Siliciumdioxidoberflächen.<sup>25</sup> Vorteil dieser Methode ist, daß Reaktionen selektiv mit den verschiedenen Typen von Hydroxygruppen auf den Oberflächen<sup>26</sup> verlaufen und durch die Reaktions-temperatur und die Wahl der organische Gruppen gesteuert werden können. Überschüssige Organozinnverbindungen werden durch Desorption, und die am Zinn verbliebenen organischen Reste durch Kalzinierung entfernt.

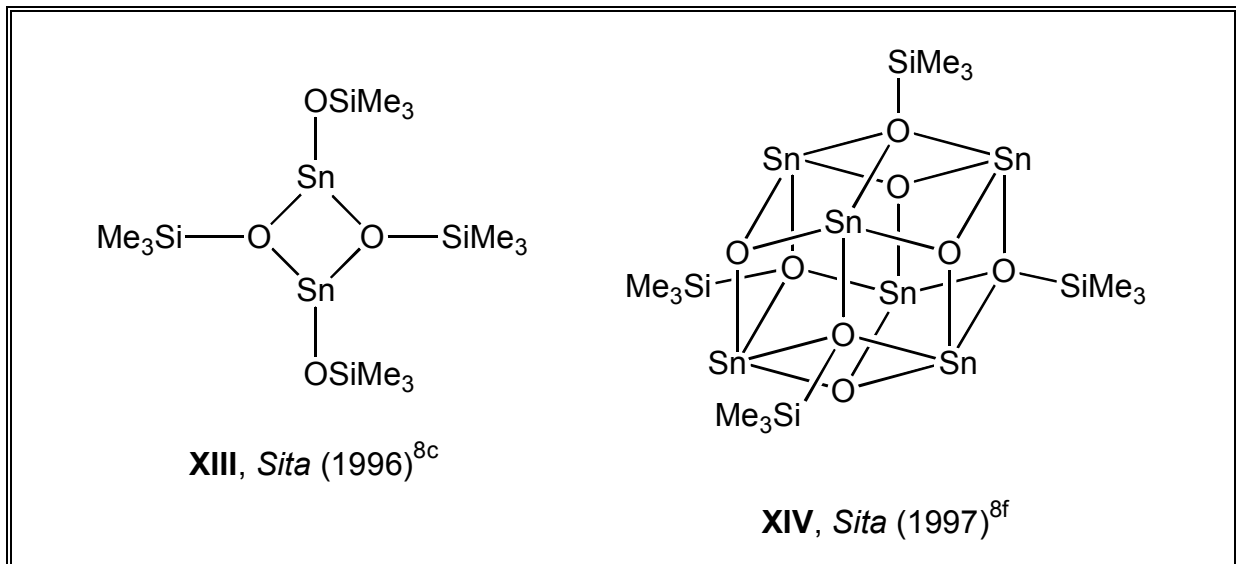
Der relativ junge Zweig der *Oberflächenmetallorganik* (SOMC) beschäftigt sich mit der Charakterisierung von Organometallfragmenten auf Oberflächen.<sup>27</sup> Bei organozinn- und zinnmodifizierten Silikaten werden insbesondere  $^{119m}Sn$ -Mößbauer- und  $^{119}Sn$ -MAS-NMR-Spektroskopie eingesetzt. Es besteht derzeit ein Bedarf an molekularen Vergleichssubstanzen mit bekannter Struktur.

Mit Ausnahme von  $SnMe_4$  dringen die Organozinnverbindungen nicht ins Innere der Poren von Silikaten vor. Sie lagern sich jedoch an den Poreneingängen an und verändern somit deren Größe. Auf diesem Wege läßt sich die Selektivität einiger katalytisch ablaufender Reaktionen beeinflussen.

Zinnmodifizierte Silikate katalysieren die Kondensation von Alkoholen,<sup>18u</sup> die Lactid-Polymerisation<sup>18r</sup> und die Oxidation von Phenolen und Alkylbenzolen mit Wasserstoffperoxid.<sup>18i,j,p,q,t</sup> Beim letzten Verfahren spielt das Redoxpaar  $Sn(IV)/Sn(II)$  eine wichtige Rolle für den Elektronenübertragungsprozeß.

Zinnmodifizierte Silikate haben außerdem eine große Bedeutung als Ionentauscher-Materialien,<sup>28</sup> für Kontaktschichten in Solarzellen<sup>29</sup> und in der mikroelektronischen Gassensorik.<sup>30</sup>

Im Vergleich zu Stannasiloxanen mit Zinn in der Oxidationsstufe (+IV) sind nur sehr wenige Beispiele mit Zinn in der Oxidationsstufe (+II) bekannt.<sup>5e,6c,d,7f,8c,f,h,l,o</sup> Der einfachste Vertreter, das dimere  $Sn(OSiMe_3)_2$  (**XIII**),<sup>6d,8c</sup> geht bei thermischer Belastung unter Eliminierung von Hexamethyldisiloxan  $(Me_3Si)_2O$  in die Käfigverbindung  $Sn_6O_4(OSiMe_3)_4$  (**XIV**)<sup>8f</sup> über (Abb. 2). Stannasiloxane mit Zinn in der Oxidationsstufe (+II) reagieren bereitwillig mit Übergangsmetallcarbonylen wie z. B.  $Ni(CO)_4$ . Es kommt zur Knüpfung von Metall-Zinn-Bindungen.<sup>6c,d,8f,h</sup>



**Abb. 2** Beispiele für Stannasiloxane mit Zinn in der Oxidationsstufe (+II).

Neben den Reaktionen von Tetraorganozinnverbindungen mit den Hydroxygruppen der Siliciumdioxidoberflächen berichtete BASSET von Komplexen mit den auf den Oberflächen gebundenen Metallen bzw. Metalloxiden.<sup>18a,x</sup> Beispielsweise reagiert  $\text{Bu}_4\text{Sn}$  zunächst mit  $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)$  zu Komplexen der Art  $(\text{RhO})_x\text{SnBu}_{4-x}(\text{SiO}_2)$ , die dann unter Knüpfung von Rhodium-Zinn-Bindungen zerfallen und  $\text{Rh}_x\text{Sn}_{4-x}(\text{SiO}_2)$ -Legierungen, Kohlenwasserstoffe und Wasser bilden.<sup>18a</sup>

Stannasiloxane mit Zinn-Übergangsmetallfragmenten können als molekulare Modellverbindungen für Zinn/Metall- bzw. Zinn/Metalloxid-modifizierte Silikate angesehen werden.

In Kombination mit anderen Metallen bzw. Metalloxiden katalysieren Zinn-Silikate die Methanol-Oxidation ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ),<sup>18b,e,v</sup> die Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , Rh),<sup>18a,c,d,l,m,s</sup> die Dehydrierung von Alkanen (Pt)<sup>18f-h,n,w,x</sup> und die Metathese von Alkenen ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ).<sup>18k</sup>

## Problemstellung

Bisher wurden nahezu alle Stannasiloxane durch Reaktion von Organosilanolen mit Organozinnhalogeniden bzw. -oxiden dargestellt.<sup>4-8</sup> Diese Verfahren sind auf die synthetische Verfügbarkeit von Organosilanolen angewiesen. Viele Organosilanole, und hier besonders solche mit kleinen und wenigen organischen Resten, sind jedoch empfindlich gegenüber Selbstkondensation zu Siloxanen.<sup>31</sup> Bestimmte Organostannoxane katalysieren die Kondensation von Silanolen, eine Eigenschaft, die u. a. auch eine industriellen Nutzung gefunden hat.<sup>32</sup>

In **Kapitel 1** wird die Synthese von linearen und zyklischen Stannasiloxanen ausgehend von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> und einer Reihe von Organohalogenosilanen beschrieben. Die Rolle der sterischen und elektronischen Einflüsse der organischen Reste und Halogene am Silicium wird systematisch untersucht. Der beschriebene Syntheseweg zeichnet sich durch seine Unabhängigkeit von Organosilanolen aus.

Die zyklischen Produkte weisen unterschiedliche Ringgrößen und Zinn-Silicium-Verhältnisse auf. Es wird ein gespanntes *cyclo*-Stannasiloxan vorgestellt, das unter ringöffnender Polymerisation (ROP) zu einem Polymer der Zusammensetzung  $[(R_2\text{SiO})_x(R'_2\text{SnO})_y]_n$  (**VI**, R = Ph, R' = *t*-Bu, x = 2, y = 1) kristallisiert. Einige der synthetisierten Verbindungen weisen funktionelle Gruppen X (X = H, F, Cl) auf, die eine Folgechemie ermöglichen sollten.

Stannasiloxane wurden wiederholt in der Synthese als Äquivalente kondensationsempfindlicher Organosilanole eingesetzt.<sup>7j,8d,k</sup> Ein Beispiel ist die Reaktion von  $t\text{-BuSi}(\text{OSnMe}_3)_3$  (**XV**) mit  $\text{Me-C}_5\text{H}_4\text{TiCl}_3$  zur Käfigverbindung  $(\text{Me-C}_5\text{H}_4\text{Ti})_4\text{O}_{12}(\text{Si}t\text{-Bu})_4$  und  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ .<sup>7j</sup> Das zu  $t\text{-BuSi}(\text{OSnMe}_3)_3$  synthetisch äquivalente *tert*-Butylsilantriol  $t\text{-BuSi}(\text{OH})_3$  tendiert in hohem Maße zur Selbstkondensation.<sup>33</sup>

Mit dem in **Kapitel 1** vorgeschlagenen Konzept zur Darstellung neuer Stannasiloxane wird der zuvor erwähnte Syntheseweg auf potentielle synthetische Äquivalente bisher unbekannter Organosilanole erweitert.

Redistributionsreaktionen zyklischer Diorganoelementchalkogenide der vierten Hauptgruppe wurden vielfach in der Literatur beschrieben<sup>34</sup> und mechanistisch durch das Auftreten von Intermediaten mit Diorganoelement-Chalkogen-Doppelbindungen erklärt.<sup>34b,f</sup>

In **Kapitel 2** werden Austauschreaktionen zwischen *cyclo*-Stannasiloxanen unterschiedlicher Ringgröße, Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ ) bzw. -sulfid ( $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$ ) und 1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilacyclopentan ( $(\text{H}_2\text{CMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ ), einem häufig in der Siliciumchemie eingesetzten Abfangreagenz für reaktive Intermediate,<sup>34b,35</sup> beschrieben. In Abhängigkeit von den organischen Resten am Silicium bestimmen Ringspannungen und Entropieeffekte in Lösung darüber, ob Reaktionen ablaufen, und wenn ja, welche Produkte begünstigt werden. Im Festkörper und in Lösung werden teilweise unterschiedliche Produkte bevorzugt.

Die Ergebnisse der Redistributionsreaktionen schließen Intermediate mit Element-Chalkogen-Doppelbindungen aus. Ein alternativer Mechanismus für diese Austauschreaktionen wird vorgeschlagen, in dem intermediäre Spezies mit penta-koordinierten Zinnatomen formuliert werden.<sup>34e,g</sup>

*Cyclo*-Stannasiloxane verschiedener Konstitution und Ringgröße lassen sich bequem anhand ihrer  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebungen und  $^2J(^{119}\text{Sn}\text{-O-}^{29}\text{Si})$ - bzw.  $^2J(^{119}\text{Sn}\text{-O-}^{117}\text{Sn})$ -Kopplungen unter Ausnutzung des integralen Verhältnisses des Hauptsignals zu den Satelliten identifizieren.<sup>36</sup> Diese Methode wird an einem Fallbeispiel erklärt.  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Trends von Spezies unterschiedlicher Ringgröße werden diskutiert.<sup>37</sup>

Die Tendenz von Organozinnverbindungen zur Realisierung von Koordinationszahlen höher als vier ist bei weitem ausgeprägter als bei vergleichbaren Organosilicium- oder -germaniumverbindungen. Stannasiloxane, die penta- oder hexakoordinierte Zinnatome enthalten, wurden bisher kaum beschrieben.<sup>4c,d,g,m,7b,8g,i,j</sup>

In **Kapitel 3** wird die Synthese von Stannasiloxanen durch die Reaktionen von Organosilanolen mit Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ ) beschrieben. Diese Methode hat den Vorteil, daß neben Stannasiloxanen nur Wasser als Nebenprodukt entsteht, das leicht entfernt werden kann.<sup>4h,s,5c,7i</sup> In Abhängigkeit von den organischen Resten entstehen entweder zyklische oder trizyklische Stannasiloxane des Typs  $[\text{R}_2\text{Si}(\text{OSnR}'_2)_2\text{O}\cdot\text{R}'_2\text{Sn}(\text{OH})_2]$  (**XVI**, R, R' = *t*-Bu, Ph, OH) mit pentakoordinierten Zinnatomen.

Das Strukturmotiv der trizyklischen Verbindungen steht im engen Verhältnis mit dem dimeren Tetraorganodistannoxane  $[\text{R}_2(\text{X})\text{SnOSn}(\text{Y})\text{R}'_2]_2$  (**XVII**, X, Y = Hal, OH, OR, OOCR; R, R' = Alkyl, Aryl) mit sogenannter Leiterstruktur.<sup>4c,d,g,m,38-40</sup>

Tetraorganodistannoxane entstehen bei der kontrollierten Hydrolyse von Diorganozinndihalogeniden und spielen eine wichtige Rolle als homogene Kataly-

satoren in einer Vielzahl organischer Reaktionen.<sup>41</sup> Dimere Tetraorganodistannoxane stehen besonders in verdünnten Lösungen im Gleichgewicht mit ihren Monomeren. Diesen Monomeren wird die eigentliche katalytische Aktivität zugesprochen.<sup>41n</sup>

Das in **Kapitel 3** vorgestellte trizyklische Stannasiloxan  $[R_2Si(OSnR'_2)_2O \cdot R'_2Sn(OH)_2]$  (**XVI**,  $R = Ph$ ,  $R' = t-Bu$ ) dissoziiert in Chloroform reversibel zum *cyclo*-Stannasiloxan  $R_2Si(OSnR'_2)_2O$  (**XVIII**,  $R = Ph$ ,  $R' = t-Bu$ ), Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t-Bu_2SnO)_3$  und Wasser. Dabei stehen Spezies der Koordinationszahl vier und fünf miteinander im Gleichgewicht.

Die vollständige Hydrolyse von Diorganozinnhalogeniden führt im Falle sterisch anspruchsloser Reste zu amorphen, unlöslichen Diorganozinnoxiden  $(R_2SnO)_n$  (**XIX**,  $R = Me, Et, Bu$ )<sup>42</sup> mit vermutlich polymerer Struktur und penta- bzw. hexakoordinierten Zinnatomen, oder im Falle sterisch anspruchsvoller Reste zu trimeren sechsgliedrigen Diorganozinnoxiden  $(R_2SnO)_3$  (**XIX**,  $R = t-Bu, Mes$ ).<sup>43</sup> Außerdem sind wenige dimere Diorganozinnoxide  $(R_2SnO)_2$  (**XIX**,  $R = CH(SiMe_3)_2, (CH_2)_3NMe_2$ ) bekannt.<sup>44</sup> Obwohl Tetraorganodistannoxane und molekulare Diorganozinnoxide vielfach durch Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert wurden, gibt es keine vollständige Reihe von Verbindungen mit unterschiedlichem Hydrolysegrad und gleichen organischen Resten. Dies ist jedoch für den unmittelbaren Vergleich dieser Verbindungsklassen erforderlich.

In **Kapitel 4** wird die Hydrolyse von Bis(trimethylsilylmethyl)zinndihalogeniden  $(Me_3SiCH_2)_2SnX_2$  ( $X = Cl, Br$ ) beschrieben. In Abhängigkeit der gewählten Reaktionsbedingungen konnten alle möglichen Hydrolyseprodukte dargestellt und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die in den **Kapiteln 1 bis 3** vorgestellten Stannasiloxane haben gemein, daß sie aus Di-*tert.*-butylzinnfragmenten aufgebaut sind. Bis(trimethylsilylmethyl)zinnverbindungen neigen aufgrund geringerer sterischer Abschirmung als in vergleichbaren Di-*tert.*-butylzinnverbindungen verstärkt zur Ausbildung pentakoordinierter Zinnatome. In diesem Kapitel wird die Darstellung zweier *cyclo*-Stannasiloxane mit Trimethylsilylmethylresten am Zinn beschrieben, die Analoga zu Schlüsselverbindungen aus **Kapitel 1** darstellen.

Es erfolgt ein qualitativer Vergleich und eine Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalysen aller charakterisierten Stannasiloxane dieser Arbeit. Besonders die achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane der Zusammensetzung  $(R_2SiOSnR'_2O)_2$  (**VIII**) fallen durch die Vielfalt unterschiedlicher Konformationen auf. Ein 1993 von

PUFF vorgeschlagenes Klassifizierungsschema für achtegliedrige *cyclo*-Metallsiloxane wird angewendet und auf neue Typen erweitert.<sup>45</sup>

Die kontrollierte Hydrolyse von Organozinntrihalogeniden führt zu kationischen Organozinnkäfigen der Zusammensetzung  $[(RSn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}$  (**XX**, R = *i*-Pr, Bu).<sup>46</sup>

In **Kapitel 5** wird die Synthese eines Organozinnkäfigs der Zusammensetzung  $(RSn)_{12}O_{14}(OH)_6Cl_2$  (**XX**, R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) durch die Kohydrolyse von Trimethylsilylmethylzinntrichlorid und Trimethylchlorsilan beschrieben. Die Kohydrolyse von Tri- und Diorganozinnhalogeniden mit Trimethylchlorsilan erfolgt normalerweise unter Bildung von Stannasiloxanen der Zusammensetzungen Me<sub>3</sub>SiOSnR'<sub>3</sub> (**I**), (Me<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>SnR'<sub>2</sub> (**II**) und  $[(Me_3SiOSnR'_2)_2O]_2$  (**V**).<sup>4c,d,g,m,47</sup>

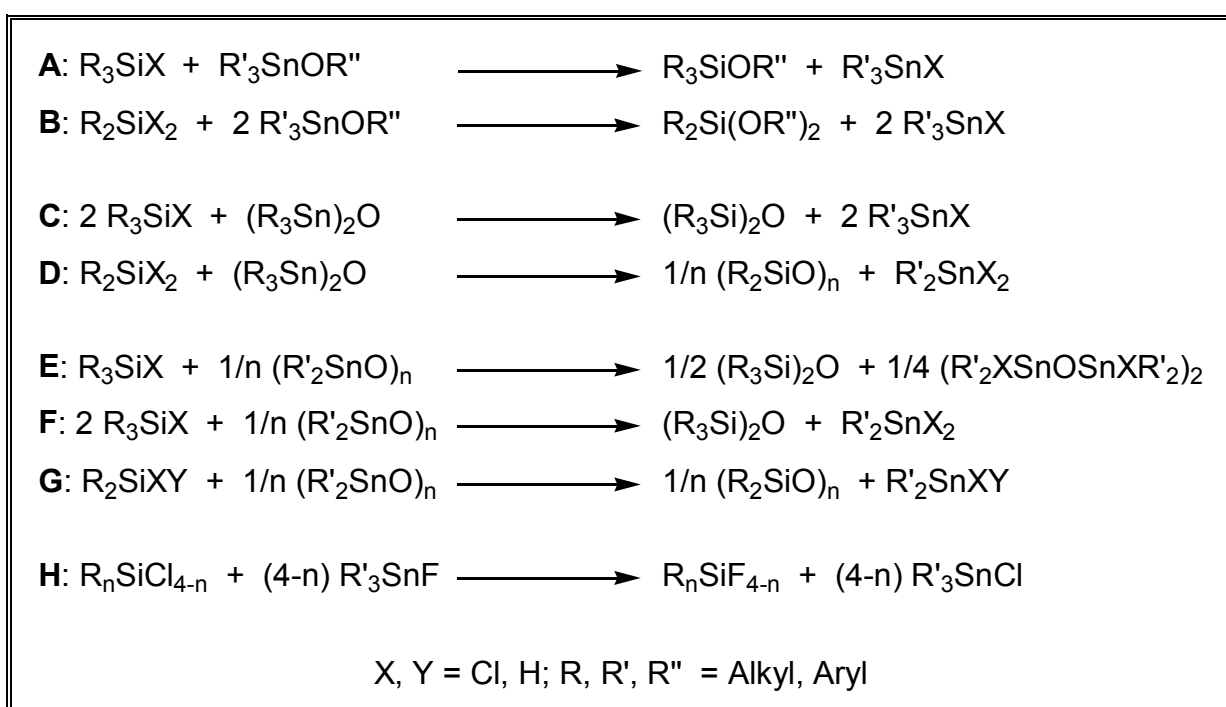
Bisher wurde Metallastannoxanen (M-O-Sn-Bindungen) nur wenig Beachtung geschenkt. Es sind wenige Beispiele mit den Elementen Bor<sup>9</sup>, Aluminium,<sup>10</sup> Gallium,<sup>10a</sup> Germanium,<sup>11</sup> Molybdän,<sup>12</sup> Wolfram<sup>12b,13</sup> und Rhenium<sup>14</sup> bekannt.

In **Kapitel 6** wird die Synthese und Charakterisierung einiger zyklischer Germa- und Tellurastannoxane beschrieben. Die strukturell untersuchten Verbindungen sind die ersten Vertreter ihrer Art.

# 1 Reaktionen von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit Organohalogen-silanen

## 1.1 Einleitung

Redistributionsreaktionen zwischen Organozinnalkoxiden, -oxiden bzw. -fluoriden und Organochlor- bzw. -hydridosilanen wurden vielfach in der Literatur beschrieben (Schema 1, **A - H**).<sup>40,p,48</sup> Die Triebkraft dieser Reaktionen ist die hohe Affinität des Siliciums zum Sauerstoff bzw. zum Fluor.



**Schema 1** Redistributionsreaktionen von Organozinn- und -siliciumverbindungen.

Redistributionsreaktionen dieser Art wurden u. a. für synthetische Zwecke ausgenutzt. Beispielsweise wurde in den siebziger Jahren mit Tributylzinnhydrid  $Bu_3SnH$  ein selektives Reduktionsmittel für die organische Synthese durch die Reaktion von Hexabutyldistannoxan  $Bu_3SnOSnBu_3$  mit Polymethylsiloxan  $(MeHSiO)_n$  dargestellt.<sup>4p</sup> Die Fluorierung von Organochlorsilanen mit Triphenyl- und Trimethylzinnfluorid ist heute eine Standardmethode.<sup>48d-f</sup>

Darüber hinaus ist bekannt, daß bei Reaktionen von Organohydridosilanen mit Organozinnoxiden besonders im Falle sterisch anspruchsvoller organischer Reste am Silicium Stannasiloxane als Nebenprodukte auftreten.<sup>40,p</sup>

Beispielsweise reagiert Hexabutyldistannoxan  $\text{Bu}_3\text{SnOSnBu}_3$  mit Triphenylsilan  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  zu Tributylzinnhydrid  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  und dem Stannasiloxan  $\text{Bu}_3\text{SnOSiPh}_3$ .

DAVIES und HARRISON berichteten Anfang der siebziger Jahre über Reaktionen von polymeren Diorganozinnoxiden mit Organochlorsilanen, die in bestimmten Fällen zu Stannasiloxanen führen sollten.<sup>4r,5d</sup> Diese Ergebnisse konnten jedoch zu einem späteren Zeitpunkt von verschiedenen Autoren nicht bestätigt werden. Für die untersuchten Fälle wurde ausschließlich eine vollständige Übertragung des Sauerstoffs festgestellt.<sup>48a,b</sup>

In **Kapitel 1.2** wird die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Di-*tert.*-butyldichlorsilan  $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$  beschrieben.

Die Hydrolyse von  $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$  erfordert außergewöhnlich drastische Bedingungen und führt ausschließlich zu Di-*tert.*-butylsilandiol  $t\text{-Bu}_2\text{Si(OH)}_2$ .<sup>50</sup>  $t\text{-Bu}_2\text{Si(OH)}_2$  lässt sich im Gegensatz zu vielen anderen Silanolen nicht unter Wasserabspaltung zu Tetra-*tert.*-butyl-1,3-disiloxandiol ( $t\text{-Bu}_2\text{SiOH}$ )<sub>2</sub>O oder Di-*tert.*-butylsiloxan ( $t\text{-Bu}_2\text{SiO}$ )<sub>3</sub> kondensieren.<sup>50</sup> Die zwei *tert.*-Butylgruppen sind als sterisch anspruchsvoll anzusehen.

In **Kapitel 1.3** wird die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit dem sterisch weniger abgeschirmten Diphenyldichlorsilan  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  beschrieben. Bei dieser Reaktion wird der Sauerstoff vollständig auf das Silicium übertragen.

Es besteht gegenwärtig ein großes Interesse an der nicht wässrigen Hydrolyse von Organochlorsilanen. Beispielsweise führt die Reaktion von Organochlorsilanen mit DMSO zu Organosiloxanen. Der Mechanismus dieser Reaktion wird kontrovers diskutiert.<sup>49,34b</sup>

Die Hydrolyse von Diphenyldichlorsilan  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  ist eine sehr ausführlich untersuchte Reaktion. Es sind Diphenylsilanole der Zusammensetzung  $\text{H(OSiPh}_2)_n\text{OH}$  ( $n = 1 - 4$ ) und vollständig kondensierte Diphenylsiloxane der Zusammensetzung  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_n$  ( $n = 3, 4$ ) bekannt.<sup>47,51</sup> Polymere Diphenylsiloxane werden durch ringöffnende Polymerisation des gespannten Trimeren  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$  erhalten.<sup>52</sup>

Mit dem sechsgliedrigen Ring  $t\text{-Bu}_2\text{Sn(OSiPh}_2)_2\text{O}$  (**7a**) wird eine Verbindung vorgestellt, die unter ringöffnender Polymerisation zum linearen Polymer  $(t\text{-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O})_n$  (**7b**) kristallisiert.

In **Kapitel 1.4** wird die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Diorganozinndifluoriden  $\text{R}_2\text{SnF}_2$  beschrieben.

Unabhängig vom sterischen Anspruch der organischen Reste wird keine vollständige Übertragung des Sauerstoffs beobachtet, sondern es werden in jedem Fall Stannasiloxane gebildet.

In **Kapitel 1.5** wird die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit *tert.*-Butyltrichlorsilan  $t\text{-BuSiCl}_3$  beschrieben. Diese Reaktion verläuft unter vollständiger Übertragung des Sauerstoffs auf das Silicium ab. Dennoch können auch hier Stannasiloxane als Intermediate identifiziert werden.

In **Kapitel 1.6** wird die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit *tert.*-Butyltrifluorsilan  $t\text{-BuSiF}_3$  beschrieben. Hier wurden ausschließlich Stannasiloxane als Produkte beobachtet. Unter den identifizierten Verbindungen befindet sich ein trizyklisches Stannasiloxan [ $t\text{-Bu}(\text{F})\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2$ ] (**21**), das als Komplex zwischen einem sechsgliedrigen Ring und Di-*tert.*-butylzinndifluorid aufgefaßt werden kann.

In **Kapitel 1.7** wird die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Di-*tert.*-butyltetrahalogendisilanen ( $t\text{-BuSiX}_2$ )<sub>2</sub> (X = Cl, F) beschrieben. Die isolierten *cyclo*-Stannasiloxane enthalten jeweils zwei chirale Siliciumatome und werden u. a. durch zweidimensionale <sup>1</sup>H-<sup>119</sup>Sn- bzw. <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Bei einer Reaktion tritt als Nebenprodukt das erste dimere Tetraorganodistannoxan [ $t\text{-Bu}_2(\text{F})\text{SnOSn}(\text{F})t\text{-Bu}_2$ ]<sub>2</sub> (**25**) auf, das Fluoratome in den verbrückenden Positionen aufweist und strukturell charakterisiert werden konnte.

In **Kapitel 1.8** erfolgt eine Bewertung der in den **Kapiteln 1.2** bis **1.7** verwendeten Synthesemethode.

In **Kapitel 1.9** wird eine alternative Synthesemethode zur Darstellung des zu **21** analogen trizyklischen Stannasiloxans [ $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$ ] (**28**) beschrieben.

In **Kapitel 1.10** erfolgt eine Diskussion der ringöffnenden Polymerisation von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**7a**) zu  $(\text{Ph}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{OSn}t\text{-Bu}_2\text{O})_n$  (**7b**). Auf der Grundlage von DFT-Rechnungen an H<sub>3</sub>MOM'H<sub>n</sub>-Modellsubstanzen (M, M' = Si, Ge, Sn, B; n = 2, 3) wird ein Ansatz vorgestellt, der es erlaubt, das Polymerisationsverhalten von *cyclo*-Metallasiloxanen zu erklären.

## 1.2 Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit Di-*tert.*-butyldichlorsilan

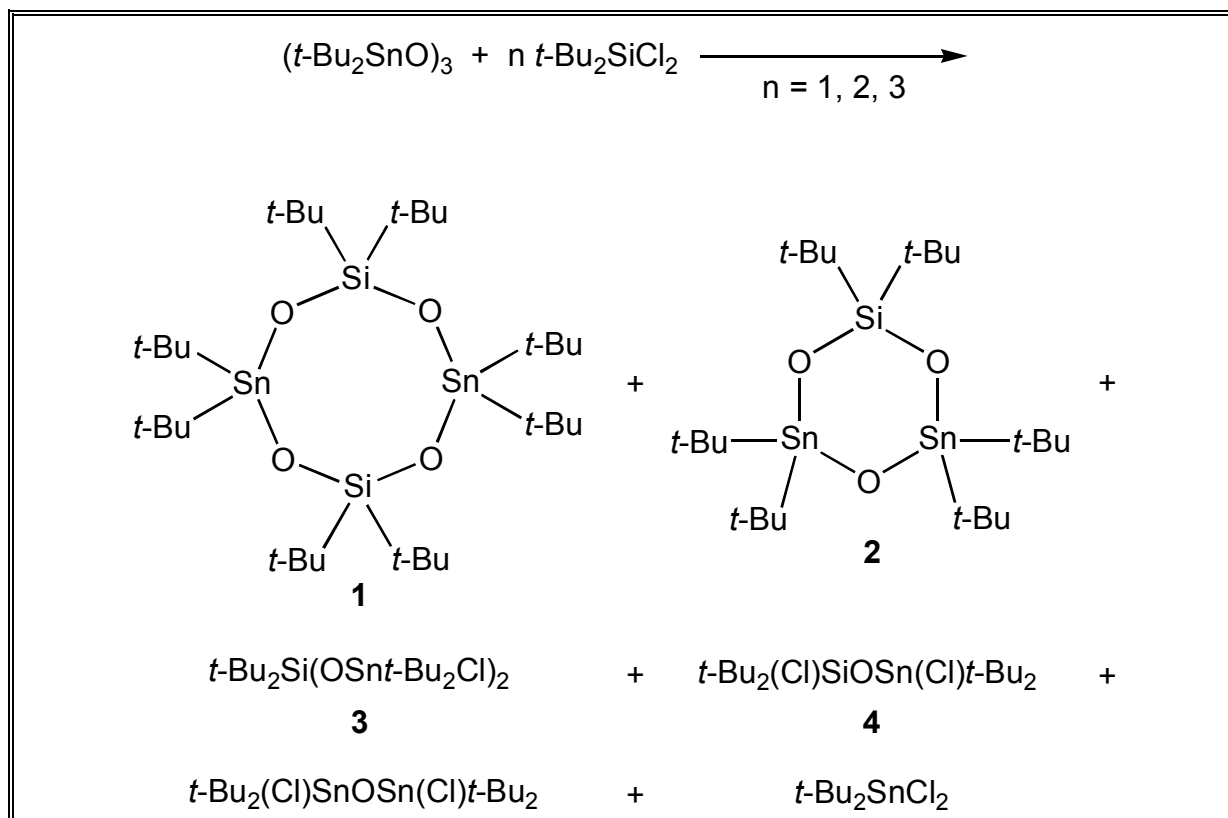
Die Reaktion äquimolarer Mengen von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> und Di-*tert.*-butyldichlorsilan führt laut eines <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrums (CDCl<sub>3</sub>) zur Bildung der zyklischen und linearen Stannasiloxane ( $t\text{-Bu}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> (**1**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -178.7$ , Integral 5 %),  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -107.2$ , Integral 43 %),  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2\text{Cl})_2$  (**3**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -67.9$ , Integral 8 %),  $t\text{-Bu}_2\text{ClSnOSnCl}t\text{-Bu}_2$  ( $\delta^{119}\text{Sn} = -28.3$ , Integral 8 %) <sup>40k</sup> und  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  ( $\delta^{119}\text{Sn} = 54.5$ , Integral 36 %). Im Verhältnis der Reaktanden von 2:3 liegen die Spezies ( $t\text{-Bu}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> (**1**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -178.7$ , Integral 3 %),  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -107.2$ , Integral 7 %),  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2\text{Cl})_2$  (**3**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -67.9$ , Integral 63 %),  $t\text{-Bu}_2\text{ClSiOSnCl}t\text{-Bu}_2$  ( $\delta^{119}\text{Sn} = -28.3$ , Integral 18 %) <sup>40k</sup> und  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  ( $\delta^{119}\text{Sn} = 54.5$ , Integral 9 %) vor, während beim Verhältnis von 1:3 die Verbindungen ( $t\text{-Bu}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> (**1**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -178.7$ , Integral 10 %),  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -107.2$ , Integral 3 %),  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2\text{Cl})_2$  (**3**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -67.9$ , Integral 40 %),  $t\text{-Bu}_2\text{ClSiOSnCl}t\text{-Bu}_2$  (**4**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -58.5$ , Integral 7 %) und  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  ( $\delta^{119}\text{Sn} = 54.5$ , Integral 40 %) entstehen (Schema 2).

Die Identifizierung der Stannasiloxane **1** bis **4** erfolgte in Lösung mittels <sup>119</sup>Sn- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie unter Berücksichtigung der <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>117</sup>Sn)- und <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>29</sup>Si)-Kopplungen und des integralen Verhältnisses der Satelliten zu ihrem jeweiligen Hauptsignal. <sup>36,37</sup> Diese Methode wird in **Kapitel 2.4** eingehend erklärt.

Keine der identifizierten Spezies **1** bis **4** enthält Si-O-Si-Fragmente. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen bei der Hydrolyse von Di-*tert.*-butyldichlorsilan  $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$ , bei der ebenfalls keine Produkte mit Si-O-Si-Fragmenten auftreten. <sup>50</sup>

Ausgehend von den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden die Reaktionen in den Verhältnissen von 1:1 und 2:3 im präparativen Maßstab wiederholt. Die *cyclo*-Stannasiloxane ( $t\text{-Bu}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> (**1**) und  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**) konnten so in 15 % bzw. 35 % Ausbeute isoliert werden.

Die acht- bzw. sechsgliedrige Ringstruktur von **1** und **2** in Chloroform steht im Einklang mit allen NMR-spektroskopischen Daten und den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen.

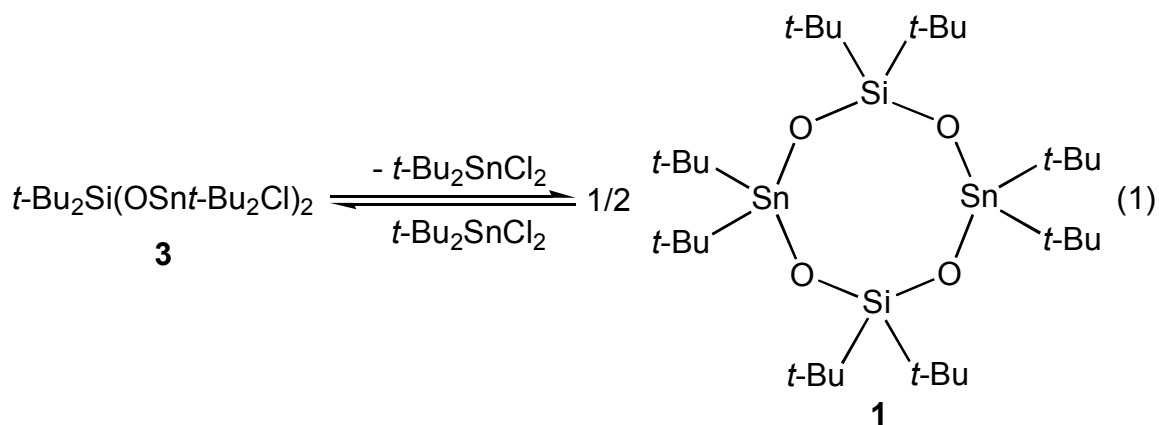


**Schema 2** Reaktion von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit  $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$ .

Das achtgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan  $(t\text{-Bu}_2\text{SiOSnt-Bu}_2\text{O})_2$  (**1**) reagiert langsam mit Luftfeuchtigkeit zu  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**) und Di-*tert.*-butylsilandiol  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ , während  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**) hydrolyseunempfindlich ist.

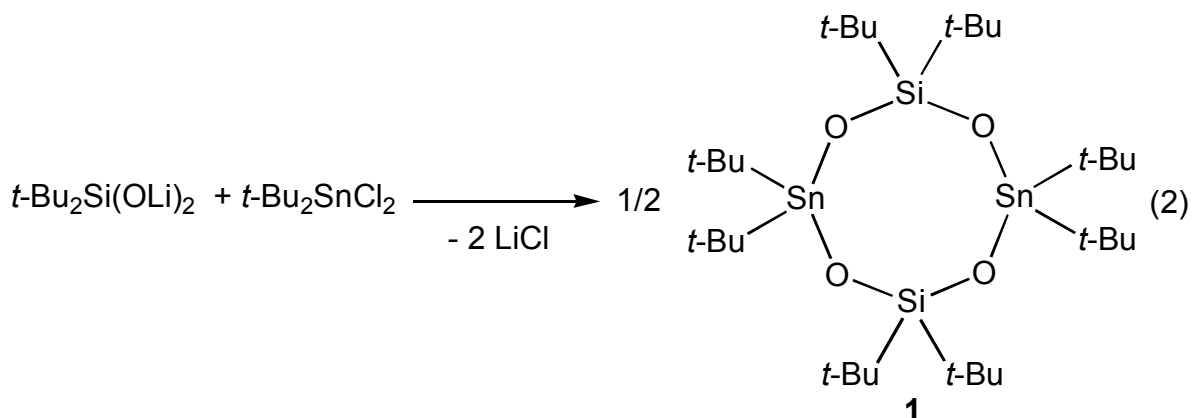
Es ist bemerkenswert, daß die Ausbeute von **1** zwar insgesamt niedrig war, jedoch höher als aus den NMR-Experimenten zu erwarten gewesen wäre. Offensichtlich befindet sich das achtgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan  $(t\text{-Bu}_2\text{SiOSnt-Bu}_2\text{O})_2$  (**1**) mit der offenkettigen Spezies  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2\text{Cl})_2$  (**3**) und  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  im Gleichgewicht. Bei der oben beschriebenen Darstellung kristallisiert **1** aus dem Gleichgewicht aus. Wird das *cyclo*-Stannasiloxan  $(t\text{-Bu}_2\text{SiOSnt-Bu}_2\text{O})_2$  (**1**) mit der entsprechenden Menge  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  zur Reaktion gebracht, so entsteht laut der  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren nahezu quantitativ das offenkettige Stannasiloxan **3** (Gl. 1). Ein ähnliches Verhalten zeigt  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{O}i\text{-Pr}$ , das beim Versuch der Isolierung in  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{-Pr})_2$  und  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  redistribuiert.<sup>53</sup>

Eine Lösung von  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2\text{Cl})_2$  (**3**) in Chloroform erwies sich als empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit und schied sukzessive Di-*tert.*-butylzinnhydroxidchlorid  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{OH}$  ab, das bereits 1985 von PUFF und REUTER beschrieben wurde.<sup>54</sup>



Dabei entsteht zunächst  $t\text{-Bu}_2(\text{OH})\text{SiOSn}(\text{Cl})t\text{-Bu}_2$  (**5**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -56.8$ ), das weiter zu Di-*tert.*-butylsilandiol  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  hydrolysiert.

Unter Anwendung der von KLINGEBIEL<sup>6e</sup> beschriebenen Methode zur Darstellung von  $(t\text{-Bu}_2\text{SiOSnMe}_2\text{O})_2$  wurde das achtgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan **1** in einer Ausbeute von 59 % erhalten (Gl. 2).

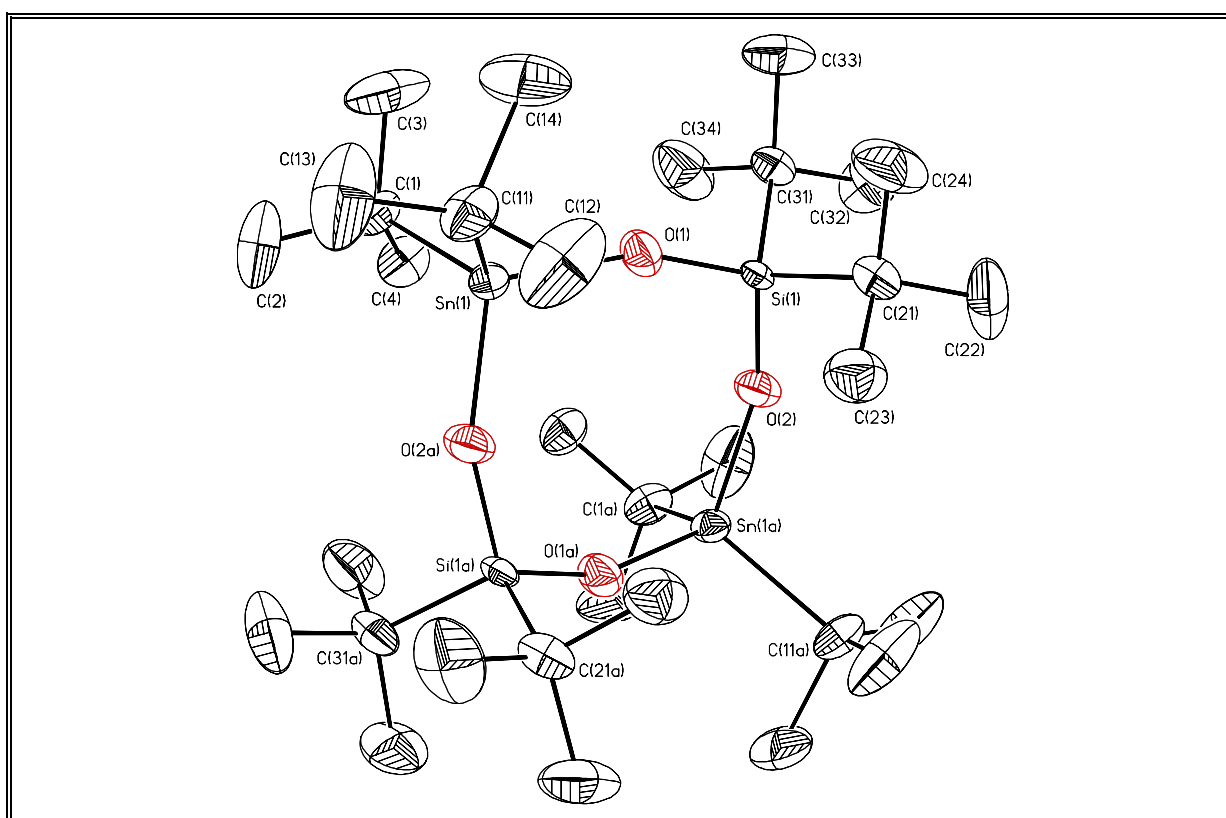


Die *cyclo*-Stannasiloxane **1** und **2** wurden zusätzlich durch Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert. Sie weisen auch im Festkörper acht- bzw. sechsgliedrige Ringstrukturen auf.  $(t\text{-Bu}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O})_2$  (**1**) kristallisiert bei Raumtemperatur aus Hexan *monoklin* in der Raumgruppe *C2/c* mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Molekülstruktur ist in Abb. 3 dargestellt. Eine Diskussion der Molekülstruktur erfolgt in **Kapitel 4.4**. In der Molekülstruktur von **2** liegen die Silicium- und Zinnatome auf ihren Positionen statistisch fehlgeordnet vor. Eine vergleichbare Fehlordnung wurde auch für Verbindungen der Typs  $\text{Ph}_3\text{MOM}'\text{Ph}_3$  ( $\text{M} \neq \text{M}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) beschrieben.<sup>6b</sup>

**Tabelle 1** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **1**.

Sn(1)-O(1)	1.946(4)	Sn(1)-O(2a)	1.948(4)
Sn(1)-C(1)	2.179(6)	Sn(1)-C(11)	2.166(6)
Si(1)-O(1)	1.634(4)	Si(1)-O(2)	1.628(4)
Si(1)-C(21)	1.922(7)	Si(1)-C(31)	1.914(6)
O(1)-Sn(1)-O(2a)	106.5(2)	O(1)-Sn(1)-C(1)	110.1(2)
O(1)-Sn(1)-C(11)	107.1(2)	O(2a)-Sn(1)-C(1)	107.6(2)
O(2a)-Sn(1)-C(11)	109.4(2)	C(1)-Sn(1)-C(11)	115.7(2)
O(1)-Si(1)-O(2)	112.2(2)	O(1)-Si(1)-C(21)	107.7(3)
O(1)-Si(1)-C(31)	107.9(3)	O(2)-Si(1)-C(21)	107.4(3)
O(2)-Si(1)-C(31)	108.5(3)	C(21)-Si(1)-C(31)	113.2(3)
Sn(1)-O(1)-Si(1)	159.4(3)		
Sn(1)-O(1)-Si(1)-O(2)	3.8(9)	O(1)-Si(1)-O(2)-Sn(1a)	-12.2(8)
Si(1)-O(2)-Sn(1a)-O(1a)	-11.4(8)	O(2)-Sn(1a)-O(1a)-Si(1a)	20.3(9)
Sn(1a)-O(1a)-Si(1a)-O(2a)	3.8(9)	O(1a)-Si(1a)-O(2a)-Sn(1)	-12.2(8)
Si(1a)-O(2a)-Sn(1)-O(1)	-11.4(8)	O(2a)-Sn(1)-O(1)-Si(1)	20.3(9)

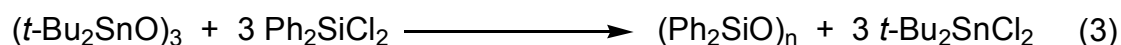
(Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome:  $a = -x, y, -z + 0.5$ )

**Abb. 3** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **1**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Aus diesem Grund wird die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **2** zusammen mit der des Germaniumanalogons  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**58**), für das der gleiche Sachverhalt zutrifft, in **Kapitel 6.2** beschrieben.

### 1.3 Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit Diphenyldichlorsilan

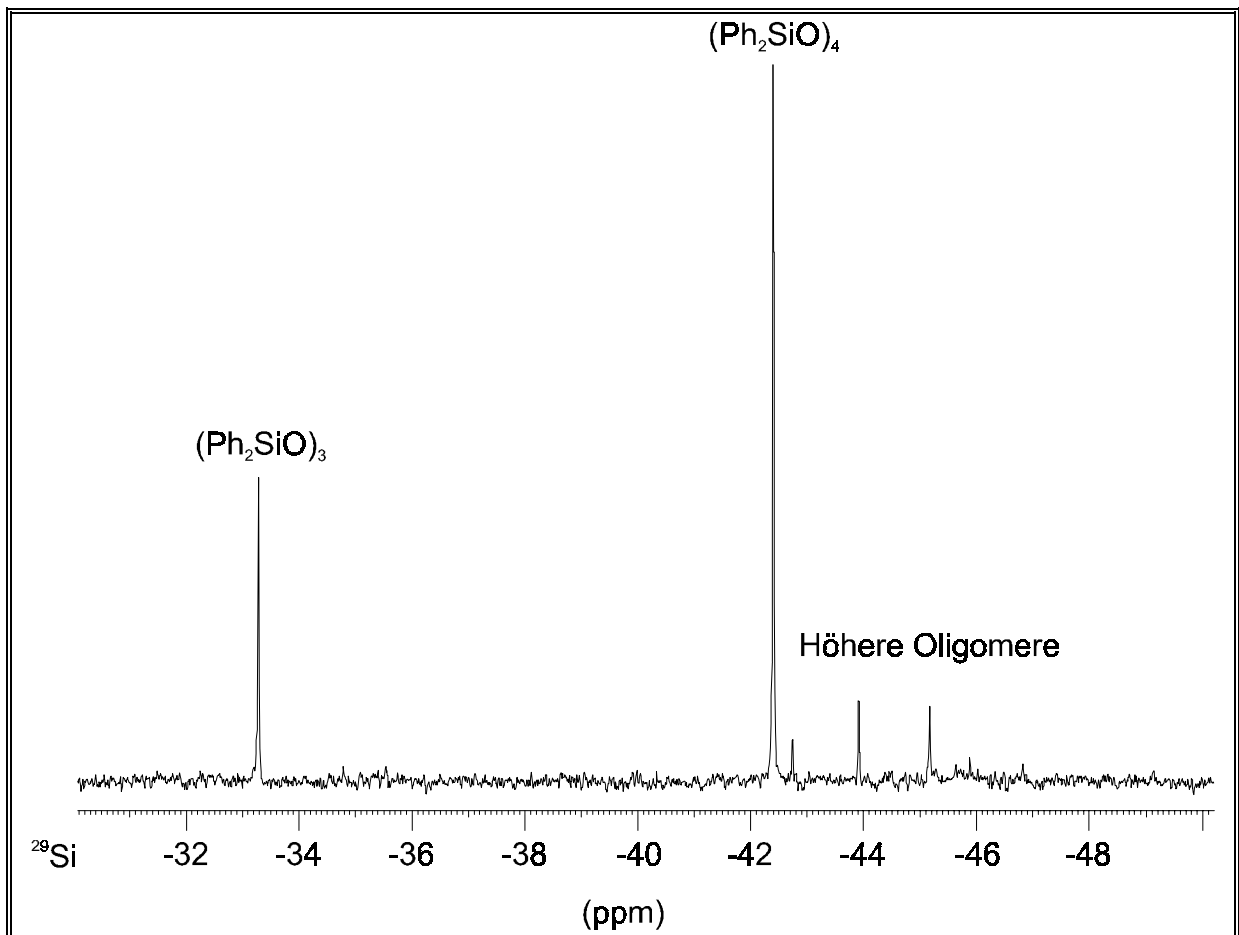
Die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Diphenyldichlorsilan  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  im stöchiometrischen Verhältnis von 1:3 verläuft unter vollständiger Übertragung des Sauerstoffs ab (Gl. 3).



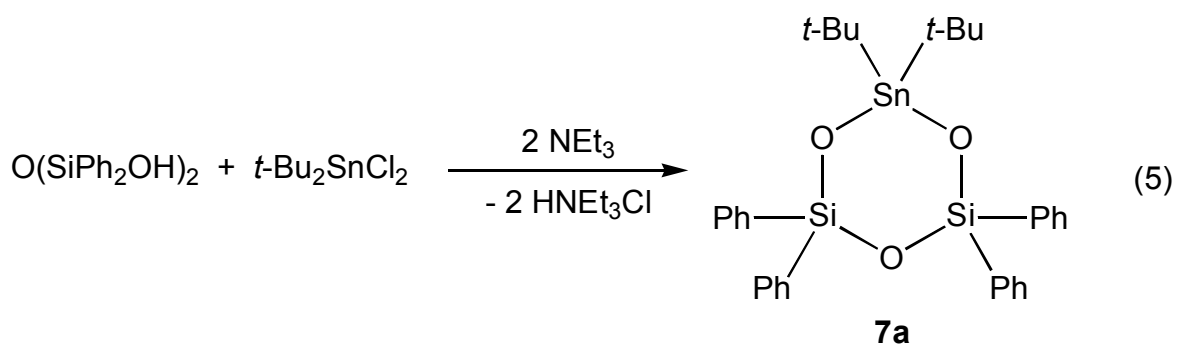
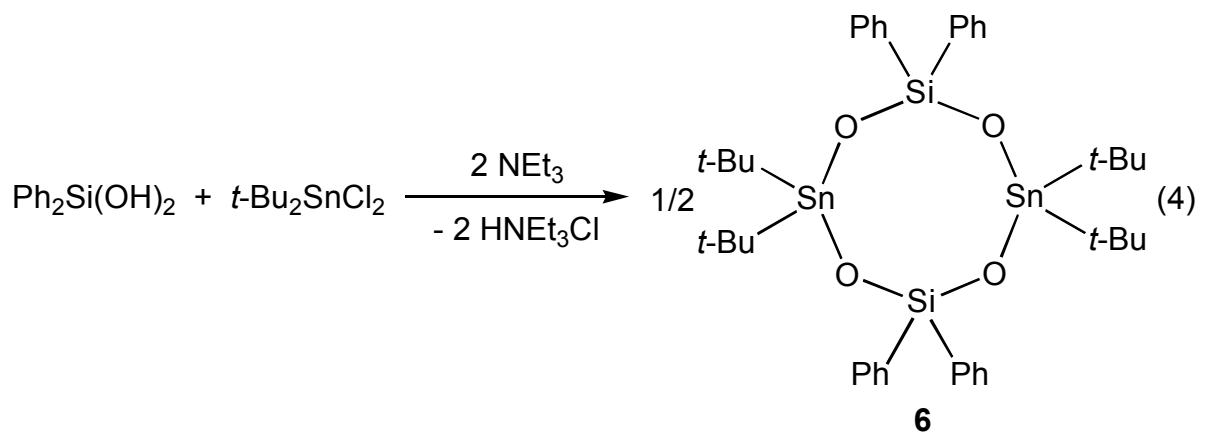
Nach der Entfernung des Di-*tert.*-butylzinndichlorids  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  resultiert ein farbloser, feinkristalliner Rückstand eines Gemenges von Diphenylsiloxanen. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt zwei Hauptsignale bei -33.3 (Integral 29 %) und -42.4 ppm (Integral 62 %) für  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$  bzw.  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$  und Signale geringerer Intensität bei -42.7, -43.9, -45.2 und -45.9 ppm (Gesamtintegral 9 %), die höheren Oligomeren zugeordnet werden (Abb. 4). Die Identität von  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$  und  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$  wurde durch Zumischexperimente mit authentischen Proben bestätigt.<sup>51</sup>

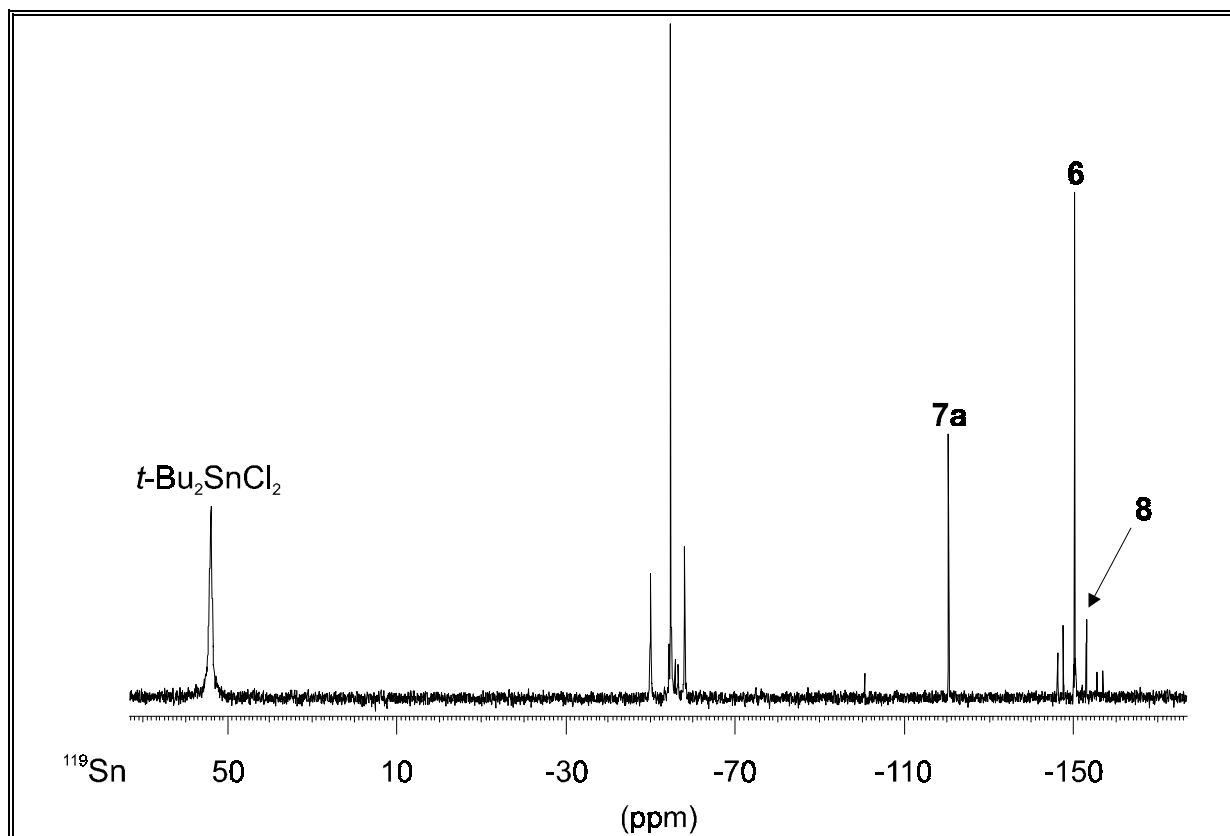
Dennoch werden im Verlauf der Reaktion Stannasiloxane als Intermediate gebildet. Das <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) einer Mischung von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Diphenyldichlorsilan  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  zeigt nach einer Reaktionszeit von 5 min das Vorliegen von  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  (54.3 ppm) und einer Vielzahl von Spezies mit  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{O}$ - (Bereich -40 bis -65 ppm) und  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O})_2$ -Fragmenten (Bereich -110 bis -160 ppm) an (Abb. 5). Darunter befinden sich die Stannasiloxane **6** bis **8**, die anhand ihrer <sup>119</sup>Sn- und <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopischen Daten eindeutig identifiziert werden.

Die Stannasiloxane **6** bis **8** leiten sich formal von den Diphenylsiloxanen  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$  und  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$  ab,<sup>51</sup> in denen ein oder zwei Diphenylsilicium- gegen Di-*tert.*-butylzinneinheiten ausgetauscht sind. Alternativ wurden die Verbindungen **6** bis **8** durch die Reaktionen der entsprechenden Diphenylsilanole  $\text{H}(\text{OSiPh}_2)_n\text{OH}$  ( $n = 1 - 3$ ) mit Di-*tert.*-butylzinndichlorid  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  in Gegenwart von Triethylamin dargestellt (Gl. 4 - 6).

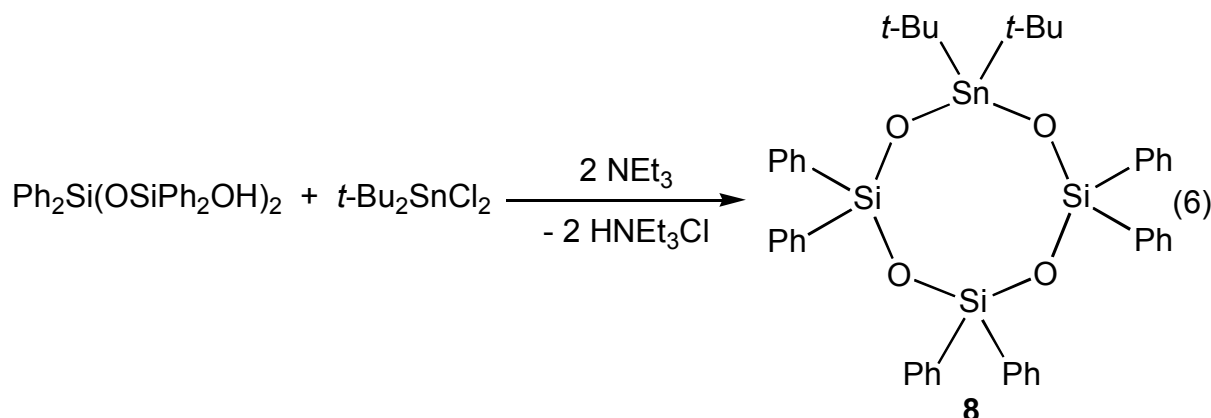


**Abb. 4**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des Rückstands der Umsetzung von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ .





**Abb. 5**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der Umsetzung von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  nach 5 min Reaktionszeit.



Die farblosen kristallinen Verbindungen **6** bis **8** sind gut in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich und unempfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit. Molekulargewichtsbestimmungen ( $\text{CHCl}_3$ ) und  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) belegen, daß **6** und **8** in Chloroform als achtgliedrige Ringe vorliegen, während **7a** in Lösung ein sechsgliedriger Ring ist.

Einkristallröntgenstrukturanalysen von **6** und **8** zeigen, daß sich die Strukturen im Festkörper und in Lösung entsprechen.

(Ph<sub>2</sub>SiOt-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>2</sub> (**6**) und Ph<sub>2</sub>Si(OSiPh<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Sn*t*-Bu<sub>2</sub> (**8**) kristallisieren bei -10°C aus Hexan *monoklin* in den Raumgruppen *I2/a* bzw. *P2<sub>1</sub>/n* mit jeweils vier Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst. Die Molekülstrukturen von **6** und **8** sind in den Abb. 6 und 7 dargestellt. Eine Diskussion der Abstände und Winkel erfolgt in **Kapitel 4.4**.

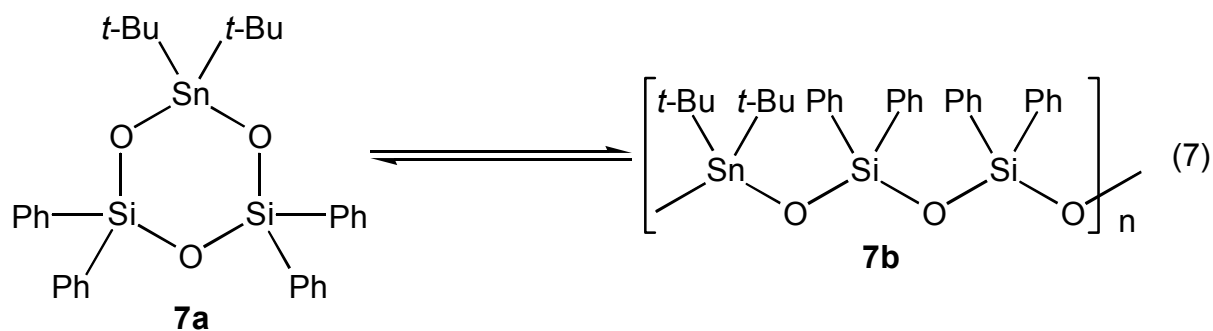
**Tabelle 2** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **6**.

Sn(1)-O(1)	1.970(4)	Sn(1)-O(2a)	1.969(4)
Sn(1)-C(1)	2.182(6)	Sn(1)-C(11)	2.171(6)
Si(1)-O(1)	1.611(4)	Si(1)-O(2)	1.610(4)
Si(1)-C(21)	1.874(6)	Si(1)-C(31)	1.873(5)
O(1)-Sn(1)-O(2a)	103.0(2)	O(1)-Sn(1)-C(1)	107.1(2)
O(1)-Sn(1)-C(11)	106.0(2)	O(2a)-Sn(1)-C(1)	112.3(2)
O(2a)-Sn(1)-C(11)	102.0(2)	C(1)-Sn(1)-C(11)	124.3(3)
O(1)-Si(1)-O(2)	113.1(2)	O(1)-Si(1)-C(21)	107.2(2)
O(1)-Si(1)-C(31)	111.1(2)	O(2)-Si(1)-C(21)	111.7(2)
O(2)-Si(1)-C(31)	106.9(2)	C(21)-Si(1)-C(31)	106.6(2)
Sn(1)-O(1)-Si(1)	138.9(2)	Sn(1a)-O(2)-Si(1)	149.1(3)
Sn(1)-O(1)-Si(1)-O(2)	25.7(5)	O(1)-Si(1)-O(2)-Sn(1a)	71.5(6)
Si(1)-O(2)-Sn(1a)-O(1a)	-96.4(5)	O(2)-Sn(1a)-O(1a)-Si(1a)	56.2(4)
Sn(1a)-O(1a)-Si(1a)-O(2a)	-25.7(5)	O(1a)-Si(1a)-O(2a)-Sn(1)	-71.5(6)
Si(1a)-O(2a)-Sn(1)-O(1)	96.4(5)	O(2a)-Sn(1)-O(1)-Si(1)	-56.2(4)

(Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x + 1, -y + 1, -z + 1)

Überraschend kristallisiert Ph<sub>2</sub>Si(OSn*t*-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (**7a**) aus Hexan/Dichlormethan bei Raumtemperatur nicht als sechsgliedriger Ring, sondern als lineares Polymer (*t*-Bu<sub>2</sub>SnOSiPh<sub>2</sub>OSiPh<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (**7b**) der gleichen Zusammensetzung (Gl. 7). Beim Auflösen des Polymers (*t*-Bu<sub>2</sub>SnOSiPh<sub>2</sub>OSiPh<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (**7b**) wird das sechsgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan *t*-Bu<sub>2</sub>Sn(OSiPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (**7a**) zurückgebildet.

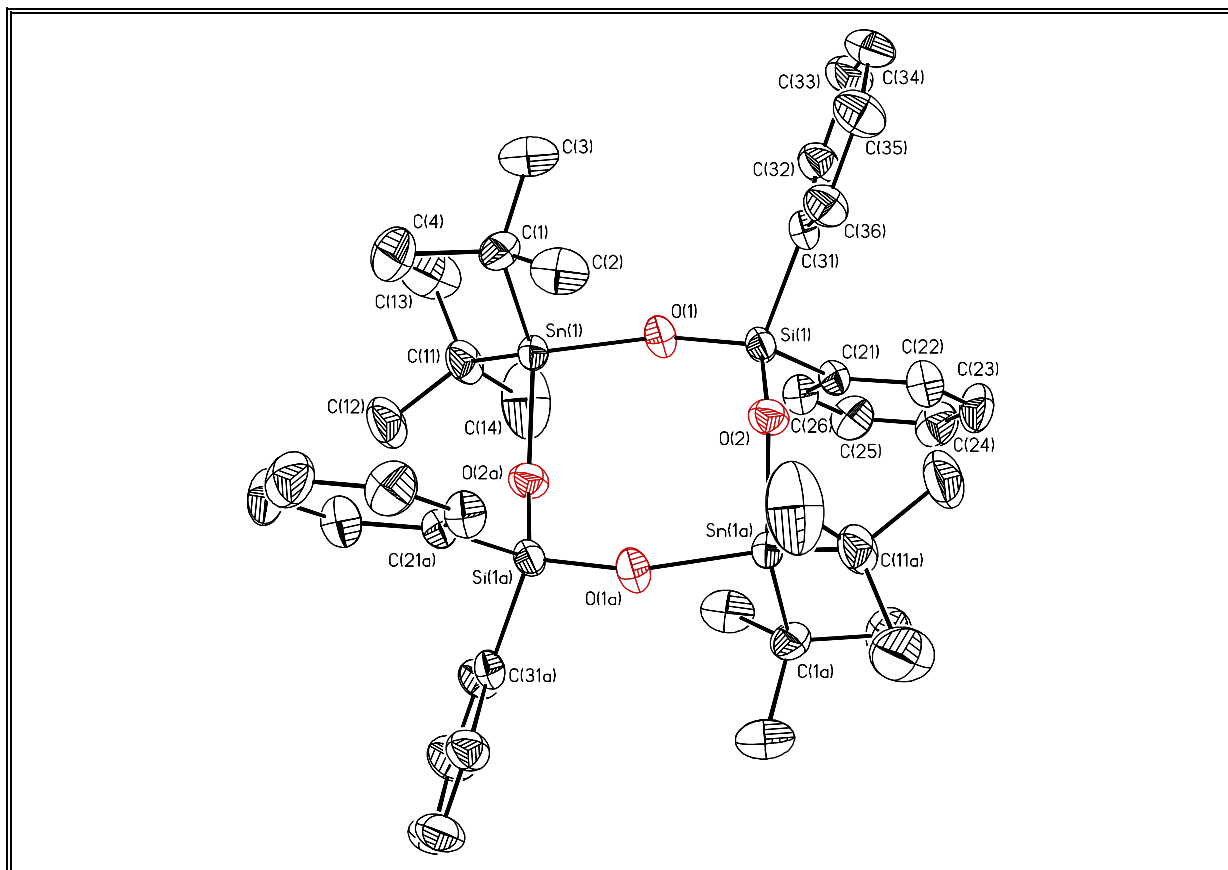
Das lineare Polymer **7b** kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe *P-1* mit zwei Kettengliedern in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.



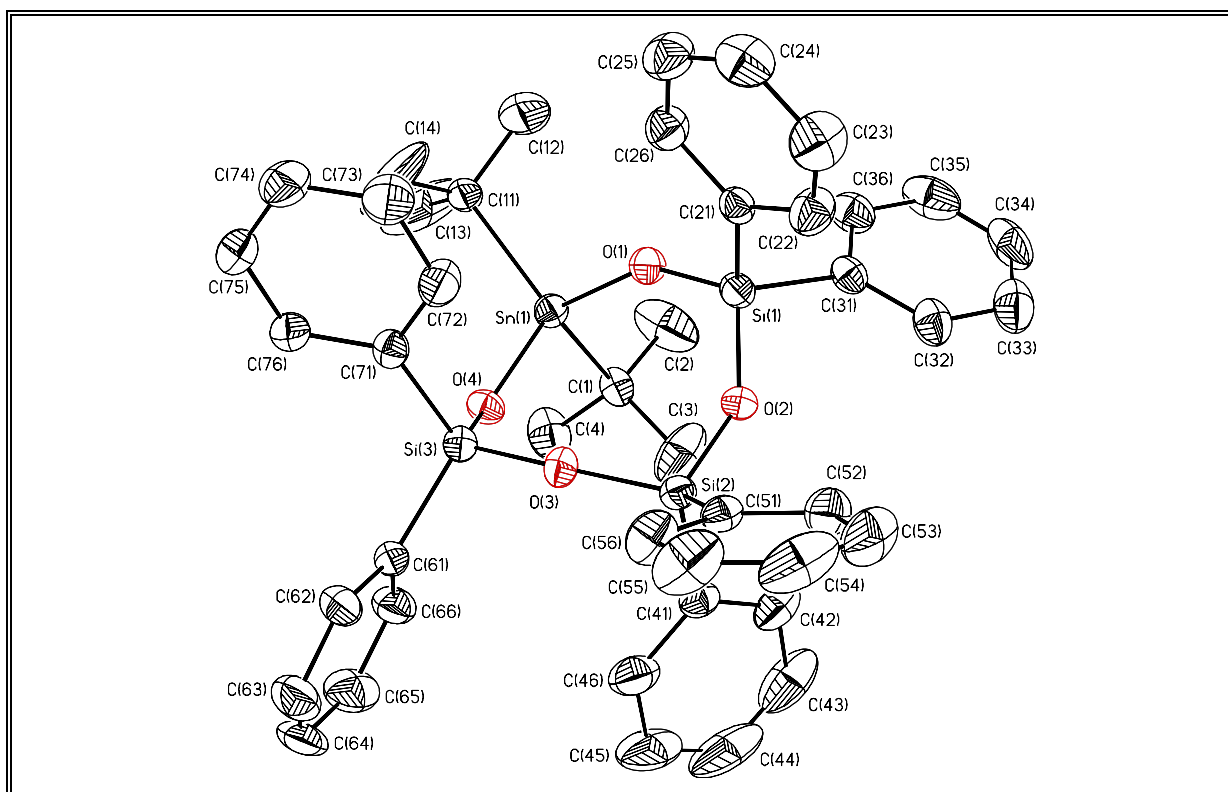
**Tabelle 3** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **8**.

Sn(1)-O(1)	1.978 (2)	Sn(1)-O(4)	1.966 (2)
Sn(1)-C(1)	2.161 (3)	Sn(1)-C(11)	2.156 (3)
Si(1)-O(1)	1.594 (2)	Si(1)-O(2)	1.630 (2)
Si(1)-C(21)	1.854 (4)	Si(1)-C(31)	1.861 (3)
Si(2)-O(2)	1.617 (2)	Si(2)-O(3)	1.612 (2)
Si(2)-C(41)	1.847 (4)	Si(2)-C(51)	1.854 (4)
Si(3)-O(3)	1.631 (2)	Si(3)-O(4)	1.610 (2)
Si(3)-C(61)	1.850 (4)	Si(3)-C(71)	1.858 (3)
O(1)-Sn(1)-O(4)	101.84 (9)	O(1)-Sn(1)-C(1)	108.3 (1)
O(1)-Sn(1)-C(11)	105.1 (1)	O(4)-Sn(1)-C(1)	103.2 (1)
O(4)-Sn(1)-C(11)	111.4 (1)	C(1)-Sn(1)-C(11)	124.9 (2)
O(1)-Si(1)-O(2)	113.6 (1)	O(1)-Si(1)-C(21)	108.1 (2)
O(1)-Si(1)-C(31)	111.5 (2)	O(2)-Si(1)-C(21)	108.8 (2)
O(2)-Si(1)-C(31)	105.0 (2)	C(21)-Si(1)-C(31)	109.8 (2)
O(2)-Si(2)-O(3)	111.2 (1)	O(2)-Si(2)-C(41)	107.2 (2)
O(2)-Si(2)-C(51)	109.1 (2)	O(3)-Si(2)-C(41)	110.1 (2)
O(3)-Si(2)-C(51)	107.2 (1)	C(41)-Si(2)-C(51)	112.1 (2)
O(3)-Si(3)-O(4)	111.3 (1)	O(3)-Si(3)-C(61)	108.3 (1)
O(3)-Si(3)-C(71)	105.1 (1)	O(4)-Si(3)-C(61)	107.4 (2)
O(4)-Si(3)-C(71)	112.1 (1)	C(61)-Si(3)-C(71)	112.6 (2)
Si(1)-O(1)-Sn(1)	148.0 (1)	Si(1)-O(2)-Si(2)	145.7 (1)
Si(2)-O(3)-Si(3)	150.6 (2)	Si(3)-O(4)-Sn(1)	142.7 (1)
Sn(1)-O(1)-Si(1)-O(2)	-23.1 (3)	O(1)-Si(1)-O(2)-Si(2)	-51.7 (3)
Si(1)-O(2)-Si(2)-O(3)	16.1 (3)	O(2)-Si(2)-O(3)-Si(3)	64.1 (4)
Si(2)-O(3)-Si(3)-O(4)	-21.7 (4)	O(3)-Si(3)-O(4)-Sn(1)	-58.3 (2)
Si(3)-O(4)-Sn(1)-O(1)	23.6 (2)	O(4)-Sn(1)-O(1)-Si(1)	55.0 (3)

Ein Ausschnitt der polymeren Struktur ist in Abb. 8 dargestellt. Eine Diskussion der Abstände und Winkel erfolgt in **Kapitel 4.4**.



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



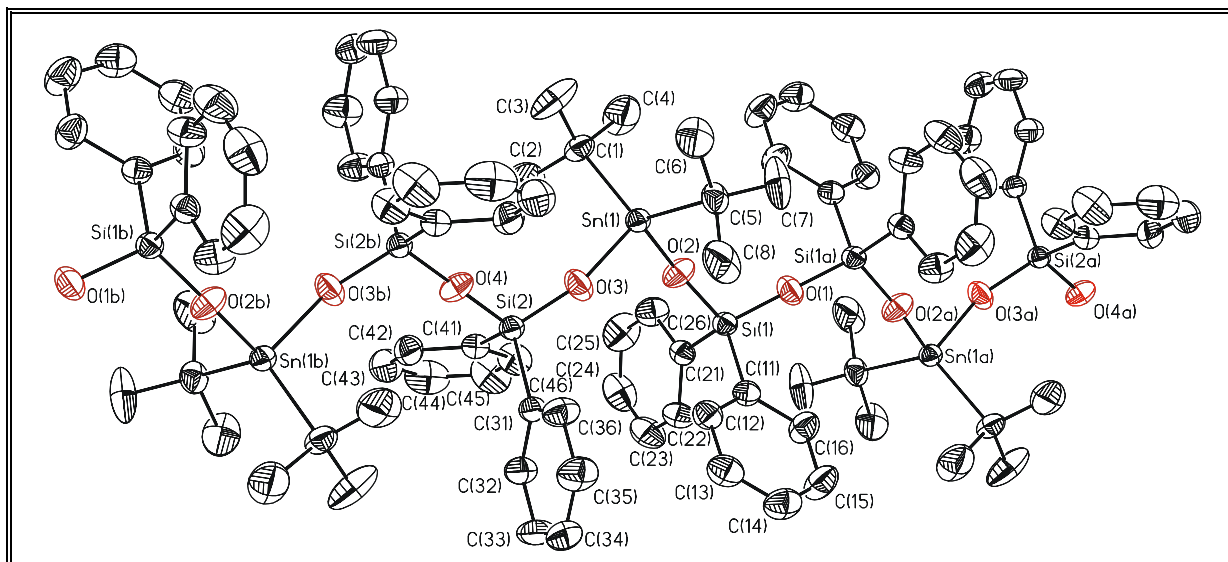
**Abb. 7** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **8**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 4** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **7b**.

Sn(1)-O(2)	1.952(2)	Sn(1)-O(3)	1.958(3)
Sn(1)-C(1)	2.174(3)	Sn(1)-C(5)	2.177(3)
Si(1)-O(2)	1.594(3)	Si(1)-O(1)	1.6111(9)
Si(1)-C(11)	1.861(3)	Si(1)-C(21)	1.864(3)
Si(2)-O(3)	1.589(3)	Si(2)-O(4)	1.6089(9)
Si(2)-C(31)	1.866(3)	Si(2)-C(41)	1.870(3)
O(1)-Si(1a)	1.6111(9)	O(4)-Si(2b)	1.6089(9)
O(2)-Sn(1)-O(3)	102.17(13)	O(2)-Sn(1)-C(1)	106.26(13)
O(3)-Sn(1)-C(1)	109.01(14)	O(2)-Sn(1)-C(5)	107.26(14)
O(3)-Sn(1)-C(5)	104.52(14)	C(1)-Sn(1)-C(5)	125.3(2)
O(2)-Si(1)-O(1)	110.89(12)	O(2)-Si(1)-C(11)	112.6(2)
O(1)-Si(1)-C(11)	107.83(13)	O(2)-Si(1)-C(21)	106.7(2)
O(1)-Si(1)-C(21)	108.77(12)	C(11)-Si(1)-C(21)	109.97(14)
O(3)-Si(2)-O(4)	110.01(12)	O(3)-Si(2)-C(31)	108.3(2)
O(4)-Si(2)-C(31)	108.37(12)	O(3)-Si(2)-C(41)	112.0(2)
O(4)-Si(2)-C(41)	108.90(13)	C(31)-Si(2)-C(41)	109.20(14)
Si(1)-O(1)-Si(1a)	180.0	Si(1)-O(2)-Sn(1)	158.6(2)
Si(2)-O(3)-Sn(1)	156.2(2)	Si(2)-O(4)-Si(2b)	180.0
O(2)-Si(1)-O(1)-Si(1a)	-62(1)	C(11)-Si(1)-O(1)-Si(1a)	61(1)
C(21)-Si(1)-O(1)-Si(1a)	-179(1)	O(1)-Si(1)-O(2)-Sn(1)	90.8(5)
C(11)-Si(1)-O(2)-Sn(1)	-30.1(6)	C(21)-Si(1)-O(2)-Sn(1)	-150.9(5)
O(3)-Sn(1)-O(2)-Si(1)	75.8(6)	C(1)-Sn(1)-O(2)-Si(1)	-170.0(5)
C(5)-Sn(1)-O(2)-Si(1)	-33.8(6)	O(4)-Si(2)-O(3)-Sn(1)	88.6(5)
C(31)-Si(2)-O(3)-Sn(1)	-153.1(5)	C(41)-Si(2)-O(3)-Sn(1)	-32.7(5)
O(2)-Sn(1)-O(3)-Si(2)	84.5(5)	C(1)-Sn(1)-O(3)-Si(2)	-27.7(5)
C(5)-Sn(1)-O(3)-Si(2)	-163.8(5)	O(3)-Si(2)-O(4)-Si(2b)	-140(2)
C(31)-Si(2)-O(4)-Si(2b)	102(2)	C(41)-Si(2)-O(4)-Si(2b)	-17(2)

(Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x, -y + 1, -z + 1; b = -x, -y, -z)

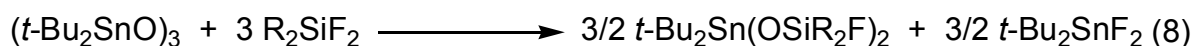
Mit Verbindung **7a** liegt ein bisher einzigartiges Beispiel vor, in dem die Ringspannung eines gespannten Rings durch eine Entropieerhöhung in Lösung kompensiert wird. Die Aktivierungsbarriere für die Umwandlung von **7a** zu **7b** ist so gering, dass sie bei Raumtemperatur auf der Laborzeitskala schnell abläuft. Eine Diskussion dieses Ergebnisses schließt sich in **Kapitel 1.10** an.



**Abb. 8** Polymere Struktur (SHELXTL-PLUS) von **7b**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

#### 1.4 Reaktionen von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit Diorganodifluorsilanen und Diorganochlorsilanen

Die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Diorganodifluorsilanen  $\text{R}_2\text{SiF}_2$  ( $\text{R} = t\text{-Bu}, i\text{-Pr}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) verläuft unabhängig vom sterischen Anspruch der organischen Reste unter Substitution nur eines Fluoratoms zu den offenkettigen Stannasiloxanen des Typs  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiR}_2\text{F})_2$  (**9**,  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ; **10**,  $\text{R} = i\text{-Pr}$ ; **11**,  $\text{R} = \text{Et}$ ; **12**,  $\text{R} = \text{Ph}$ ) und Di-*tert.*-butylzinndifluorid  $t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2$  (Gl. 8). Die Ausbeuten sind durchweg nahezu quantitativ.



**9**,  $\text{R} = t\text{-Bu}$

**10**,  $\text{R} = i\text{-Pr}$

**11**,  $\text{R} = \text{Et}$

**12**,  $\text{R} = \text{Ph}$

Das Stannasiloxan **9** ( $\text{R} = t\text{-Bu}$ ) stellt einen farblosen, niedrig schmelzenden kristallinen Festkörper dar, der gut in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Es wurden keine Versuche zur Isolierung der Verbindungen **10** bis **12** unternommen.

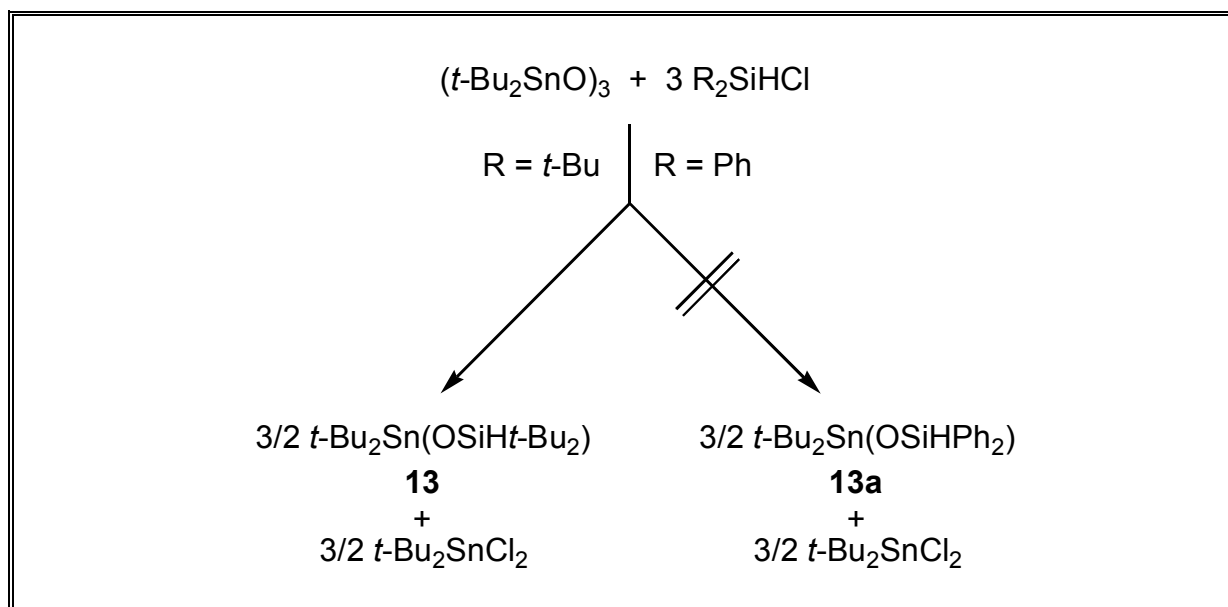
Di-*tert.*-butylzinndifluorid  $t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2$  stellt einen farblosen amorphen Festkörper dar, der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Es wurde in Form seines löslichen Fluorid-Addukts Di-*tert.*-butyltrifluorostannat  $t\text{-Bu}_2\text{SnF}_3^-$  charakterisiert.<sup>55</sup> Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von  $t\text{-Bu}_2\text{SnF}_3^-$  zeigt ein Quartett bei -363.4 ppm mit einer  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F})$ -Kopplung von 2752 Hz.

Die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit Di-*tert.*-butylchlorsilan  $t\text{-Bu}_2\text{SiHCl}$  verläuft ausschließlich unter Substitution des Chloratoms zum Stannasiloxan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-Bu}_2\text{H})_2$  (**13**) und Di-*tert.*-butylzinndichlorid  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  (Schema 3).

Der hydridische Wasserstoff bleibt weiterhin am Silicium gebunden. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den in **Kapitel 1.1** erwähnten älteren Arbeiten, in denen Redistributionsreaktionen von Hydridosilanen mit polymeren Organozinn-oxiden beschrieben wurden.<sup>40,p</sup>

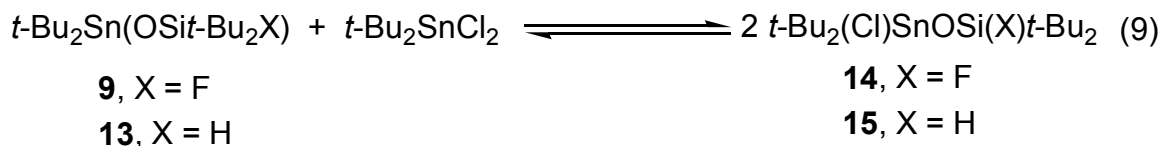
Die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit Diphenylchlorsilan  $\text{Ph}_2\text{SiHCl}$  führt nicht zu dem mit Verbindung **13** vergleichbaren Produkt  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2\text{H})_2$  (**13a**). In der Reaktionsmischung wurden metallisches Zinn und ein farbloser, bisher nicht identifizierbarer Niederschlag beobachtet (Schema 3).



**Schema 3** Reaktionen von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit  $\text{R}_2\text{SiHCl}$  ( $\text{R} = t\text{-Bu}, \text{Ph}$ ).

Wird die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Di-*tert.*-butylchlorsilan  $t\text{-Bu}_2\text{SiHCl}$  im NMR-Maßstab untersucht, liegen nicht **13** und Di-*tert.*-butylzinndichlorid, sondern das Stannasiloxan  $t\text{-Bu}_2(\text{Cl})\text{SnOSi}(\text{H})t\text{-Bu}_2$  (**14**) als einziges Produkt vor.

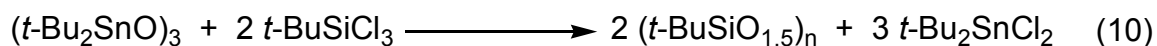
Versuche,  $t\text{-Bu}_2(\text{Cl})\text{SnOSi}(\text{H})t\text{-Bu}_2$  (**14**) zu isolieren, führen zu dessen Redistribution in  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-Bu}_2\text{H})_2$  (**13**) und  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ . Generell scheinen Verbindungen des Typs  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{OR}$  ( $R \neq \text{H}$ ) nur in Lösung stabil zu sein und zerfallen beim Versuch der Isolierung zu  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OR})_2$ -Spezies und  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ .<sup>53</sup> Mit den Stannasiloxanen  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-Bu}_2\text{X})_2$  (**9**,  $X = \text{F}$ ; **13**,  $X = \text{H}$ ) und Di-*tert.*-butylzinndichlorid  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  lassen sich die Verbindungen des Typs  $t\text{-Bu}_2(\text{Cl})\text{SnOSi}(\text{X})t\text{-Bu}_2$  (**14**,  $X = \text{H}$ ; **15**,  $X = \text{F}$ ) quantitativ *in situ* erzeugen (Gl. 9).



Das Auftreten von  $t\text{-Bu}_2(\text{Cl})\text{SnOSi}(\text{H})t\text{-Bu}_2$  (**14**) während der Synthese von  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-Bu}_2\text{H})_2$  (**13**) kann durch die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Di-*tert.*-butylsilanol  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{H})\text{OH}$  vermieden werden (**Kapitel 3.4**).

### 1.5 Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit *tert.*-Butyltrichlorsilan

Die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Di-*tert.*-butyltrichlorsilan  $t\text{-BuSiCl}_3$  im Verhältnis von 1:2 läuft in Chloroform bei 60°C in 2 d unter vollständiger Übertragung des Sauerstoffs ab.

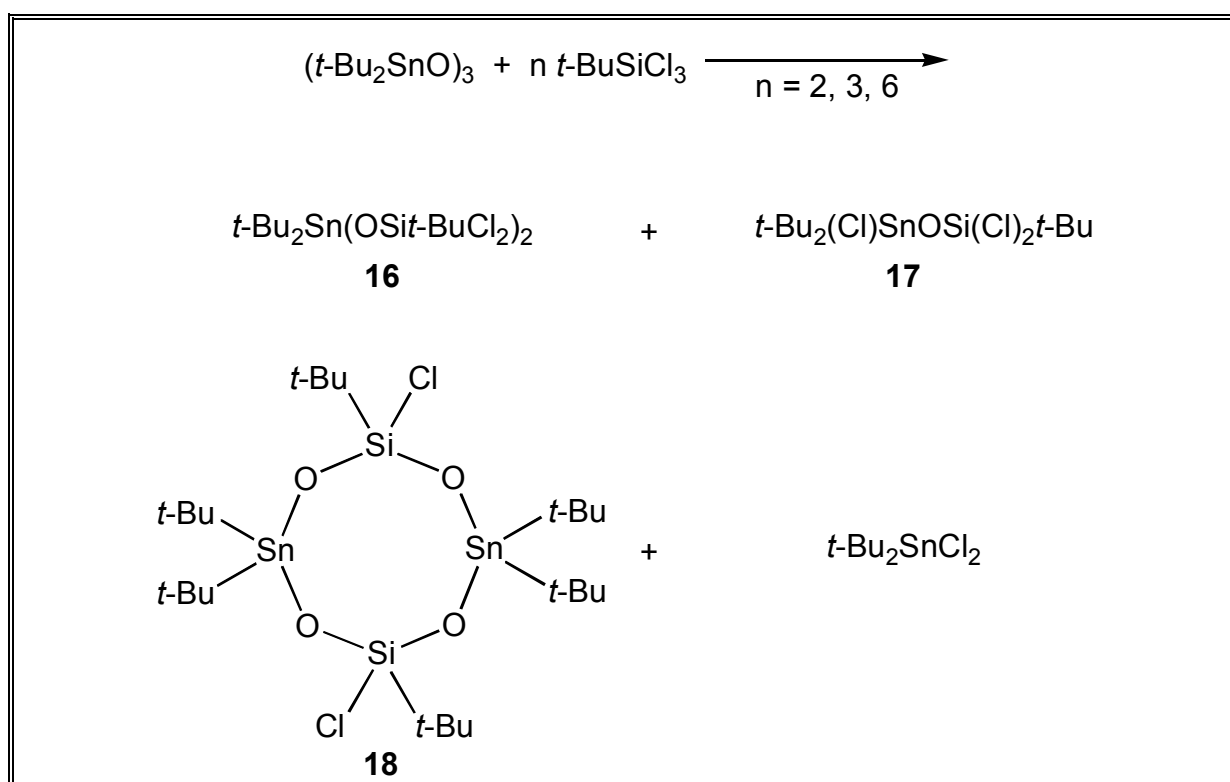


Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum (THF-*d*<sub>8</sub>) des Reaktionsgemisches enthält nach der Entfernung des entstandenen Di-*tert.*-butylzinndichlorids  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  neun Signale bei -40.9 (Integral 34 %), -49.0 (Integral 7 %), -49.2 (Integral 12 %), -49.6 (Integral 11 %), -49.8 (Integral 11%), -49.9 (Integral 11 %), 57.6 (Integral 4 %), -58.4 (Integral 7 %) und -58.6 ppm (Integral 3 %).

Das Signal bei -49.8 ppm konnte  $(t\text{-BuSiO}_{1.5})_4$  zugeordnet werden. Die Identität wurde durch Zugabe einer authentischen Probe von  $(t\text{-BuSiO}_{1.5})_4$  gesichert.<sup>56a</sup>

Eines der anderen Signale könnte zu  $(t\text{-BuSiO}_{1.5})_6$  gehören, für das in der Literatur eine chemischen Verschiebung von -53.3 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) angegeben wurde.<sup>56b</sup>

Auch bei dieser Reaktion wurden Stannasiloxane als Reaktionsintermediate beobachtet. Dazu wurde die gleiche Reaktion bei Raumtemperatur nach 20 min untersucht (Schema 4).



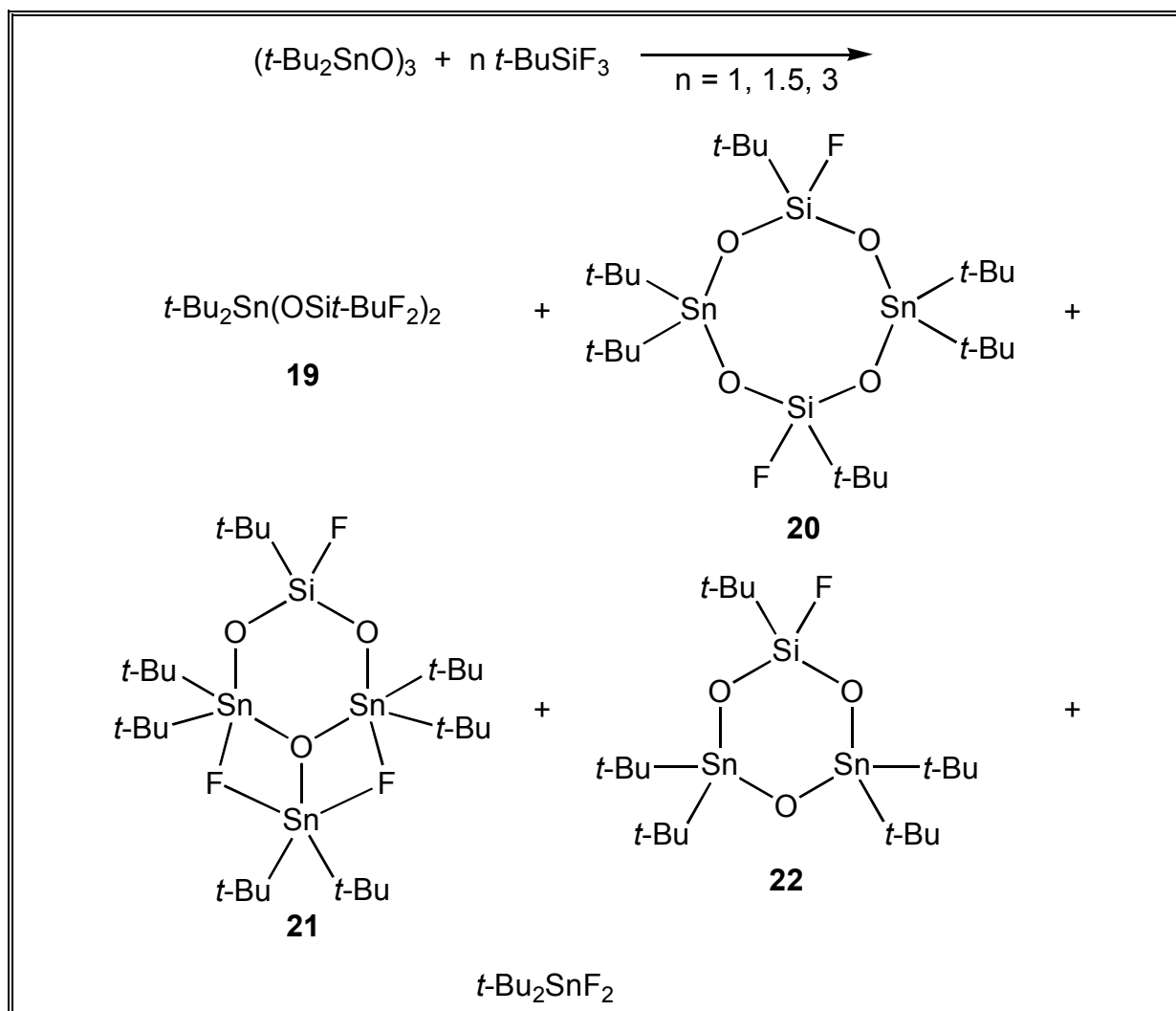
**Schema 4** Reaktion von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit  $t\text{-BuSiCl}_3$ .

Eine Reaktionsmischung im dem Reaktandenverhältnis von 1:6 enthält gemäß des  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrums ( $\text{CDCl}_3$ ) die Stannasiloxane  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-BuCl}_2)_2$  (**16**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -160.1$ , Integral 21 %),  $t\text{-Bu}_2(\text{Cl})\text{SnOSi}(\text{Cl})_2t\text{-Bu}$  (**17**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -53.2$ , Integral 44 %) und  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  ( $\delta^{119}\text{Sn} = 54.5$ , Integral 35 %). Im Reaktandenverhältnis von 1:3 ist die Produktverteilung komplexer. Neben  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-BuCl}_2)_2$  (**16**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -160.1$ , Integral 11 %),  $t\text{-Bu}_2(\text{Cl})\text{SnOSi}(\text{Cl})_2t\text{-Bu}$  (**17**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -53.2$ , Integral 15 %) und  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  ( $\delta^{119}\text{Sn} = 54.5$ , Integral 35 %) wird das achtegliedrige *cyclo*-Stannasiloxan  $[t\text{-Bu}(\text{C})\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}]_2$  (**18**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -166.6, -167.7$  *trans/cis*-Mischung 60:40 %, Integral 35 %) beobachtet. Zwei Signale bei -63.0 und -161.2 ppm (Gesamtintegral 4 %) konnten nicht zugeordnet werden.

Bei der Reaktion im Reaktandenverhältnis von 1:2 enthält die Mischung  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-BuCl}_2)_2$  (**16**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -160.1$ , Integral 6 %),  $[\text{t-Bu}(\text{C})\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}]_2$  (**18**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -166.6, -167.7$  *trans/cis*-Mischung 60:40 %, Integral 18 %) und  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  ( $\delta^{119}\text{Sn} = 55.5$ , Integral 29 %), aber kein **17**. Außerdem wurden zwei weitere Signale bei -61.2 und -63.0 ppm (Gesamtintegral 30 %) beobachtet. Versuche zur Isolierung der Reaktionsintermediate **16** bis **18** waren erfolglos.

### 1.6 Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit *tert.*-Butyltrifluorsilan

Die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit *tert.*-Butyltrifluorsilan im stöchiometrischen Verhältnis von 1:3 führt im NMR-Maßstab quantitativ zur Bildung von  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-BuF}_2)_2$  (**19**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -164.7$ ) und Di-*tert.*-butylzinndifluorid  $t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2$  (Schema 5).



**Schema 5** Reaktion von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit  $t\text{-BuSiF}_3$ .

Im Reaktandenverhältnis von 2:3 besteht die Reaktionsmischung aus dem achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxan [*t*-Bu(F)SiOSn*t*-Bu<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> (**20**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -161.5, -163.1$  *trans/cis*-Mischung 59:41 %, Integral 55 %) und dem trizyklischen Stannasiloxan [*t*-Bu(F)Si(OSn*t*-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O·*t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub>] (**21**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -228.3, -279.5$  (2:1), Gesamtintegral 45 %). Im Verhältnis von 1:1 enthält die Reaktionsmischung neben dem *cyclo*-Stannasiloxan [*t*-Bu(F)SiOSn*t*-Bu<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> (**20**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -161.5, -163.1$  *trans/cis*-Mischung 59:41 %, Integral 57 %) und dem trizyklischen Stannasiloxan [*t*-Bu(F)Si(OSn*t*-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O·*t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub>] (**21**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -228.3, -279.5$  (2:1), Gesamtintegral 29 %) das sechsgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan *t*-Bu(F)Si(OSn*t*-Bu<sub>2</sub>)O (**22**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -100.8$ , Integral 14 %).

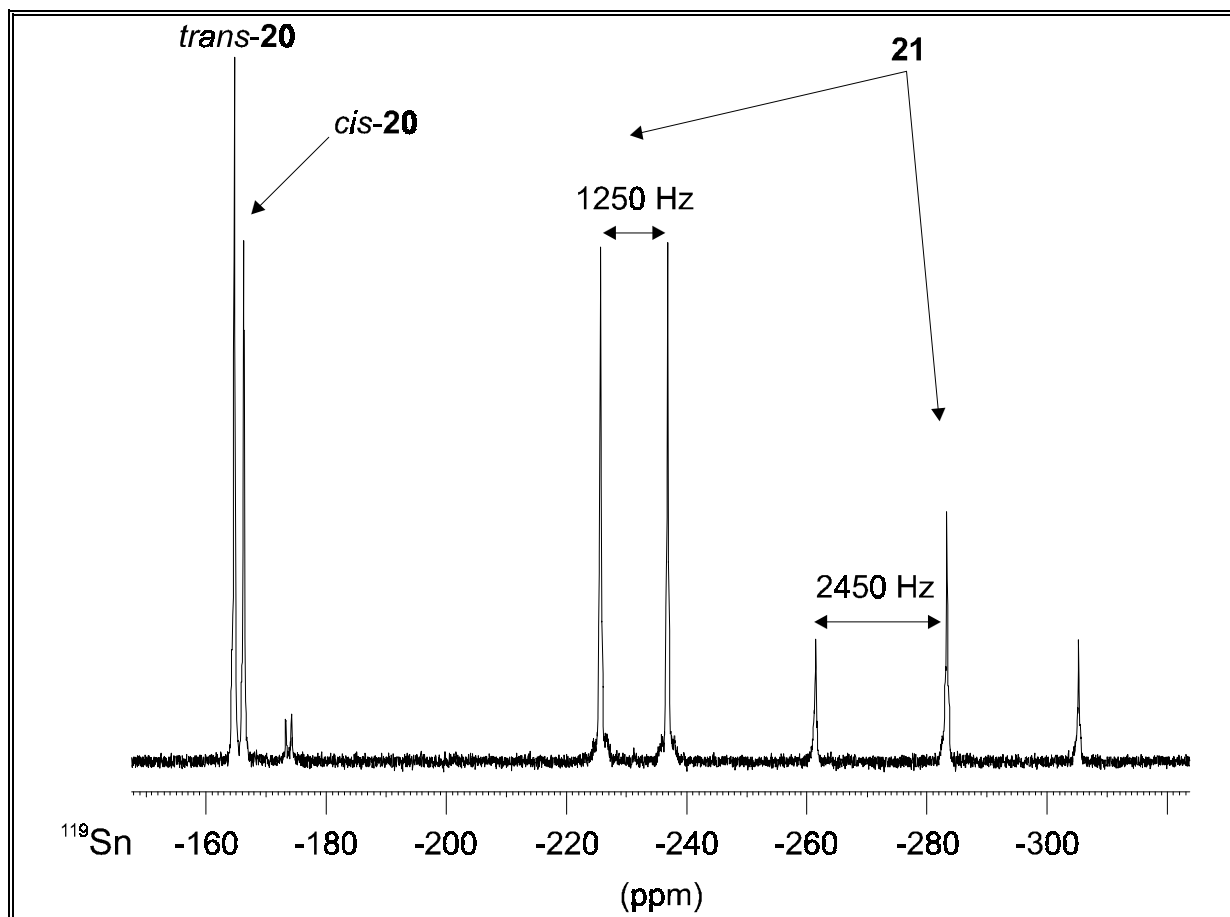
Die Reaktion im Reaktandenverhältnis von 2:3 wurde im präparativen Maßstab wiederholt. Nach der Abtrennung des Di-*tert.*-butylzinndifluorids *t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub> wurde ein kristalliner Feststoff erhalten, der gemäß des <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrums (CDCl<sub>3</sub>) aus einem Gemenge von [*t*-Bu(F)SiOSn*t*-Bu<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> (**20**) und [*t*-Bu(F)Si(OSn*t*-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O·*t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub>] (**21**) bestand (Abb. 9). Für **21** wird ein Dublett bei -228.3 ppm mit einer <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>19</sup>F)-Kopplung von 1250 Hz und ein Triplett bei -279.5 ppm mit einer <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>19</sup>F)-Kopplung von 2450 Hz im integralen Verhältnis von 2:1 beobachtet.

Das aus [*t*-Bu(F)SiOSn*t*-Bu<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> (**20**) und [*t*-Bu(F)Si(OSn*t*-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O·*t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub>] (**21**) bestehende Feststoffgemenge wurde der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Dabei zerfiel innerhalb weniger Minuten etwa die Hälfte des kristallinen Festkörpers in ein amorphes Pulver. Durch Extraktion mit Hexan wurde aus diesem Gemenge das achtgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan [*t*-Bu(F)SiOSn*t*-Bu<sub>2</sub>SnO]<sub>2</sub> (**20**) isoliert.

Der amorphe Rückstand, der in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, erwies sich laut Elementaranalyse, IR- und <sup>119</sup>Sn-MAS-NMR-Spektroskopie als Di-*tert.*-butylzinnhydroxidfluorid *t*-Bu<sub>2</sub>Sn(F)OH.<sup>54</sup>

Obwohl die grundsätzliche Molekülstruktur des dimer aufgebauten Di-*tert.*-butylzinnhydroxidfluorids bereits bekannt ist, konnte die Position der Hydroxygruppen und Fluoratome aufgrund der ähnlichen Elektronendichten nicht zweifelsfrei bestimmt werden.<sup>54</sup>

Dies gelang nun durch die Aufnahme eines <sup>119</sup>Sn-MAS-NMR-Spektrum, das ein Dublett bei 303.2 ppm mit einer <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>19</sup>F)-Kopplung von 2716 Hz zeigt.



**Abb. 9**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) eines isolierten Feststoffgemenges aus **20** und **21**.

Damit läßt sich folgern, daß in Di-*tert.*-butylzinnhydroxidfluorid  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{F})\text{OH}$  die Hydroxygruppen und nicht die Fluoratome zwischen den Zinnatomen verbrücken.

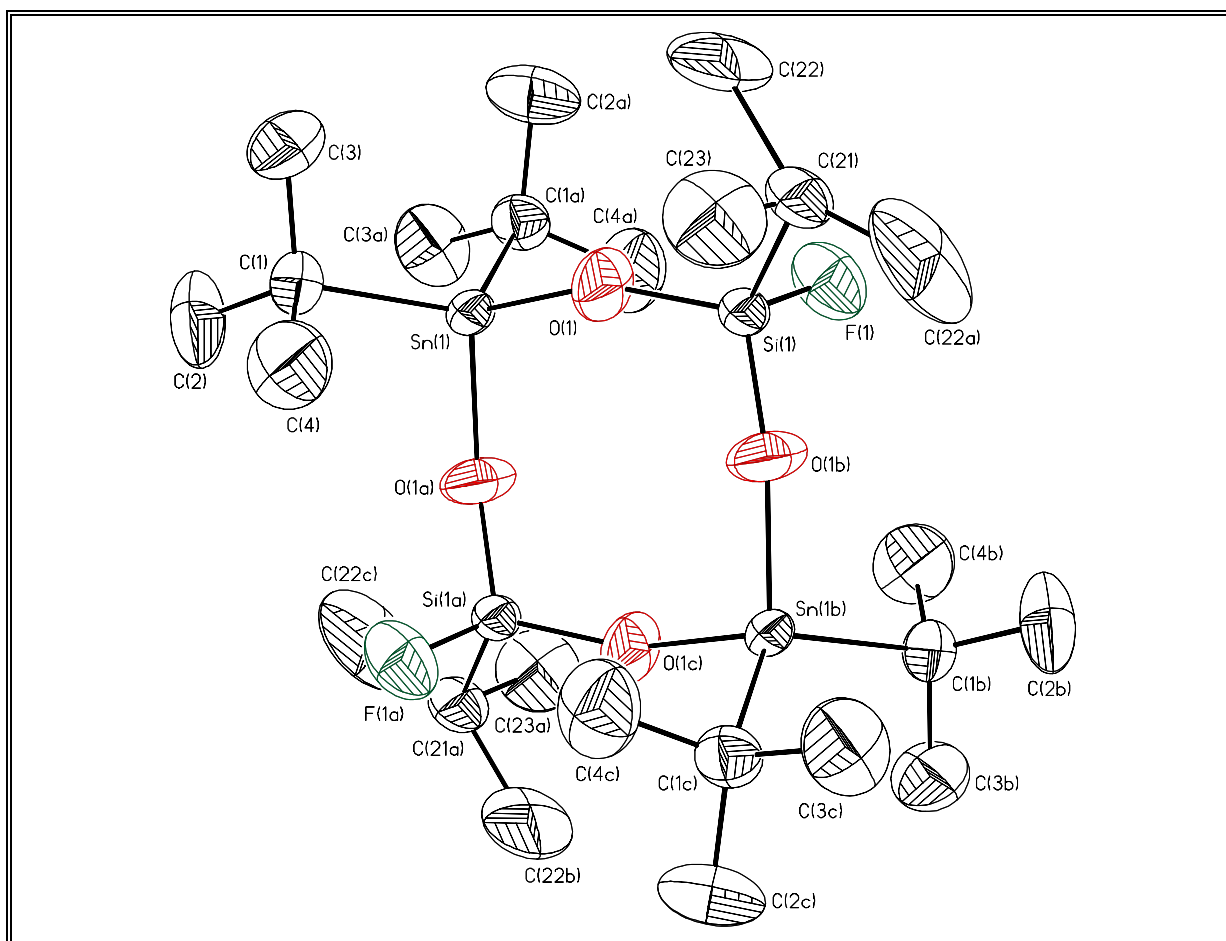
Die Molekülstruktur des achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans  $[\text{t-Bu}(\text{F})\text{SiOSn}(\text{t-Bu}_2\text{O})_2]_2$  (**20**) wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. **20** kristallisiert bei  $-10^\circ\text{C}$  aus Hexan *monoklin* in der Raumgruppe  $C2/m$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur ist in Abb. 10 dargestellt. Eine Diskussion der Abstände und Winkel erfolgt in **Kapitel 4.4**. Das *cyclo*-Stannasiloxan **20** liegt im untersuchten Kristall in der *trans*-Konfiguration vor. Das  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum von **20** deutet darauf hin, daß im Festkörper ausschließlich das *trans*-Isomer vorkommt.

In Lösung liegen *cis*- und *trans*-Isomere im Gleichgewicht miteinander vor. Die Aktivierungsenergie der Isomerisierung ist aufgrund der kinetisch labilen Sn-O-Bindungen gering.

**Tabelle 5** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **20**.

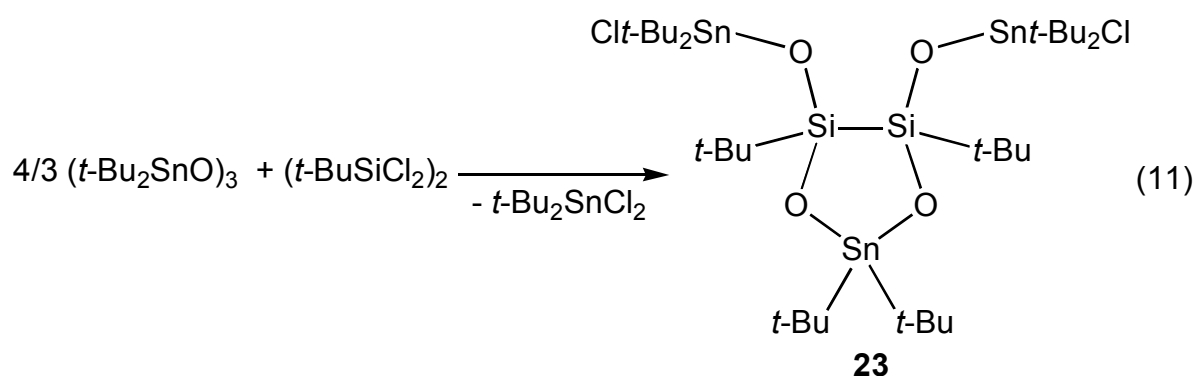
Sn(1)-O(1)	1.944(3)	Sn(1)-C(1)	2.157(4)
Si(1)-O(1)	1.584(3)	Si(1)-F(1)	1.583(6)
Si(1)-C(21)	1.844(5)		
O(1)-Sn(1)-O(1a)	105.9(2)	O(1)-Sn(1)-C(1)	105.9(2)
O(1)-Sn(1)-C(1a)	106.7(2)	C(1)-Sn(1)-C(1a)	124.4(3)
O(1)-Si(1)-O(1b)	112.7(3)	O(1)-Si(1)-C(21)	110.2(2)
F(1)-Si(1)-O(1)	109.3(2)	F(1)-Si(1)-C(21)	104.9(3)
Sn(1)-O(1)-Si(1)	149.5(2)		
Sn(1)-O(1)-Si(1)-O(1b)	-65.9(6)	O(1)-Si(1)-O(1b)-Sn(1b)	65.9(6)
Si(1)-O(1b)-Sn(1b)-O(1c)	-39.4(4)	O(1b)-Sn(1b)-O(1c)-Si(1a)	-39.4(4)
Sn(1b)-O(1c)-Si(1a)-O(1a)	65.9(6)	O(1c)-Si(1a)-O(1a)-Sn(1)	-65.9(6)
Si(1a)-O(1a)-Sn(1)-O(1)	39.4(4)	O(1a)-Sn(1)-O(1)-Si(1)	39.4(4)

(Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x, y, 1 - z; b = x, -y, z; c = -x, -y, 1 - z)

**Abb. 10** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **20**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

### 1.7 Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit Di-*tert.*-butyltetrahalogendisilanen

Bei der Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Di-*tert.*-butyltetrachlorodisilan ( $t\text{-BuSiCl}_2$ )<sub>2</sub> wurde zunächst das sinnvollste stöchiometrische Verhältnis der Edukte durch <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie ermittelt. Im Reaktandenverhältnis von 4:3 verläuft die Reaktion quantitativ unter Bildung des fünfgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans **23** und Di-*tert.*-butylzinndichlorid  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  (Gl. 11).

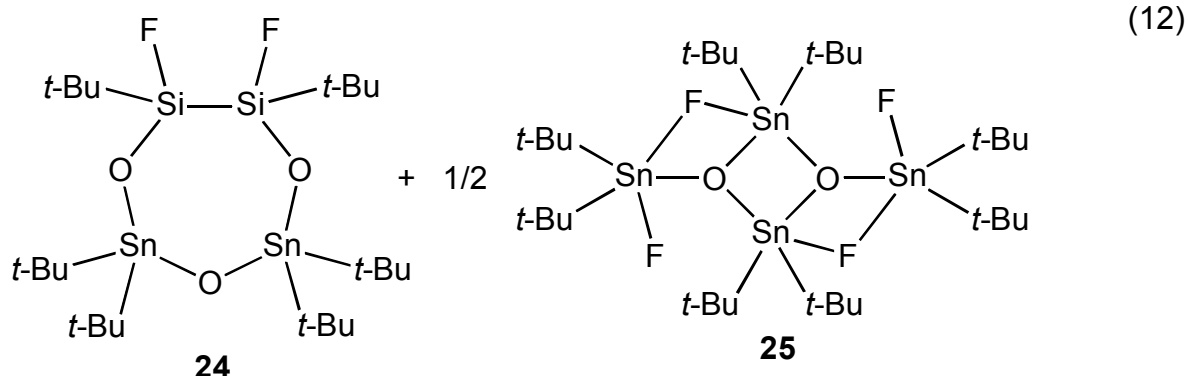


Das *cyclo*-Stannasiloxan **23** wurde in einer Ausbeute von 80 % nach Destillation des Di-*tert.*-butylzinndichlorids  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  als glasartiger Feststoff erhalten.

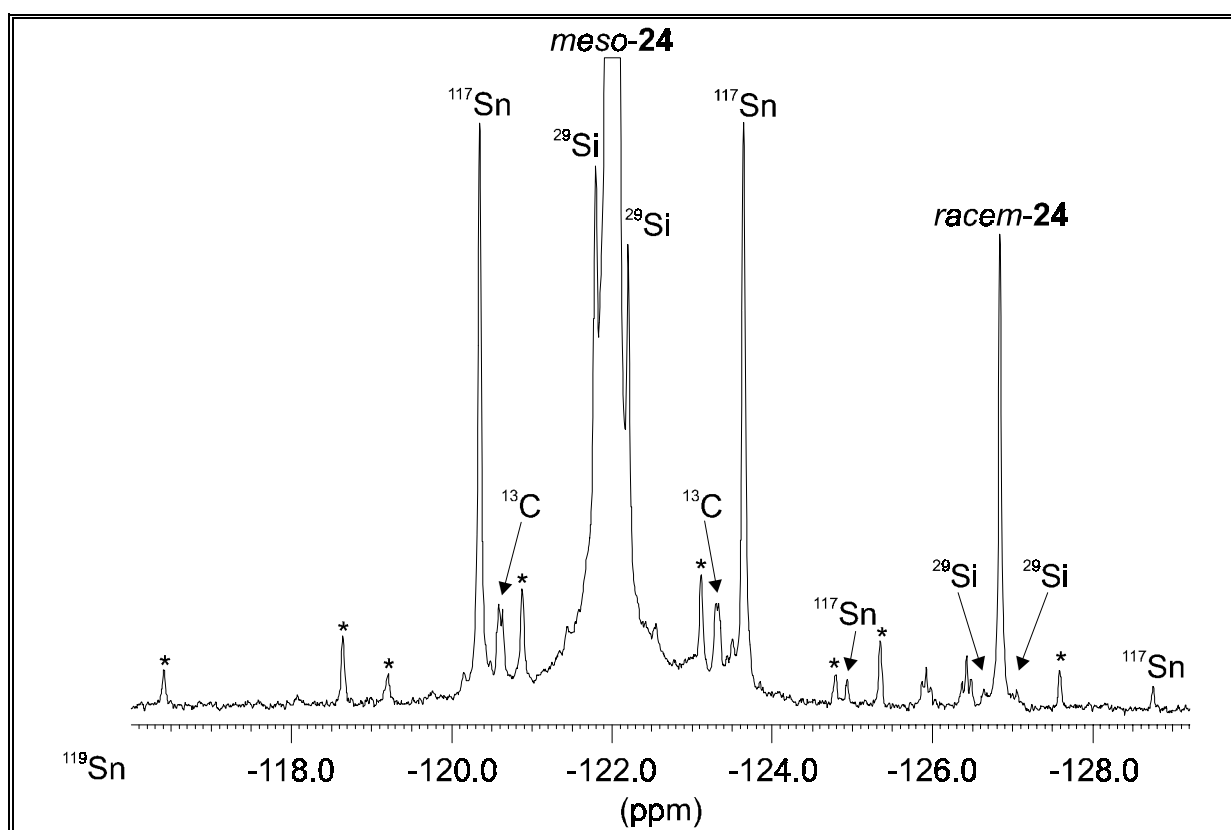
Die Identifizierung von **23** erfolgte durch NMR-Spektroskopie. Dabei wurden die Signalkonnektivitäten insbesondere durch zweidimensionale <sup>1</sup>H-<sup>119</sup>Sn- bzw. <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMQC-NMR-Spektroskopie bestimmt.<sup>57</sup>

Das *cyclo*-Stannasiloxan **23** enthält zwei chirale Siliciumatome. Es wird jedoch nur eines der beiden möglichen Diastereomere beobachtet. Die Anzahl der Signale in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren legen nahe, daß es sich dabei um die *meso*-Form handelt.

Die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Di-*tert.*-butyltetrafluorodisilan ( $t\text{-BuSiF}_2$ )<sub>2</sub> im Verhältnis von 4:3 lieferte das siebengliedrige *cyclo*-Stannasiloxan [ $t\text{-Bu}(\text{F})\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2$ ]<sub>2</sub>O (**24**) und Bis(tetra-*tert.*-butyldifluorodistannoxan) [ $t\text{-Bu}_2(\text{F})\text{SnOSn}(\text{F})t\text{-Bu}_2$ ]<sub>2</sub> (**25**) (Gl. 12). Letzteres ist nahezu unlöslich in Chloroform und erleichtert somit die Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch.

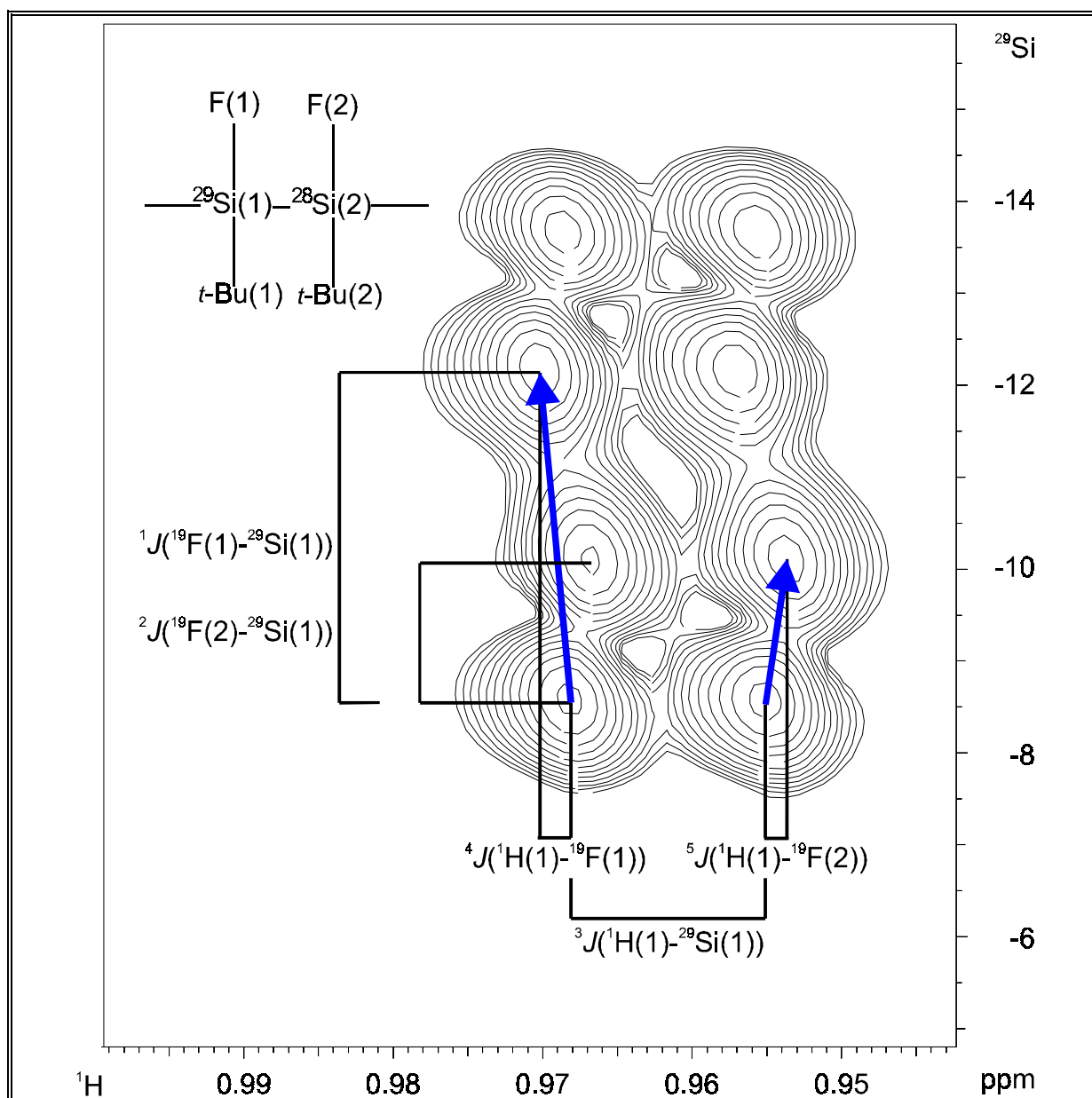


Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von **24** ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt zwei Signale im integralen Verhältnis von 97:3 bei -121.2 und -126.8 ppm mit  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn})$ - und  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si})$ -Kopplungen von 612 bzw. 712 und 75 bzw. 76 Hz, die der *meso*- bzw. der *racem*-Form zugeordnet werden (Abb. 11).



**Abb. 11**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (186.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **24** im Bereich der Satelliten. Die Sterne kennzeichnen Satelliten, die abhängig von der Feldstärke sind und deshalb keine Kopplungen darstellen.

Die Identifizierung des siebengliedrigen Stannasiloxans *meso*-**24** erfolgt auch hier durch zweidimensionale  $^1\text{H}$ - $^{119}\text{Sn}$ -,  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektroskopie. Das zweidimensionale  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von *meso*-**24** zeigt neben den zu erwartenden  $^1J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$ -,  $^2J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$ - und  $^3J(^{29}\text{Si}-^1\text{H})$ -Kopplungen von 345.5, 58.2 bzw. 6.2 Hz passive Kopplungen mit dem Kern  $^{19}\text{F}$  (Abb. 12). Das beobachtete Kopplungsmuster lässt sich vereinfacht durch ein  $^1\text{H}(1)$ - $^{29}\text{Si}(1)$ - $^{19}\text{F}(1)$ - $^{28}\text{Si}(2)$ - $^{19}\text{F}(2)$ -Spinsystem beschreiben, in dem die beiden Fluoratome  $^{19}\text{F}(1)$  und  $^{19}\text{F}(2)$  magnetisch inäquivalent sind.



**Abb. 12** 2D- $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektrum (500.13 MHz, Entwicklungszeit 200 ms,  $\text{CDCl}_3$ ) von *meso*-**24**; die blauen Pfeile kennzeichnen die Verschiebungsvektoren der passiven  $^nJ(^1\text{H}-^{19}\text{F})$ -Kopplungen.

Die Kreuzsignale sind in ihrer Lage zweifach gegeneinander verschoben (Abb. 12). Aus den Verschiebungen lassen sich sehr kleine  $^4J(^1\text{H}-^{19}\text{F})$ - und  $^5J(^1\text{H}-^{19}\text{F})$ -Kopplungen von 0.9 bzw. 0.5 Hz bestimmen. Die Verschiebungsvektoren (blaue Pfeile) weisen eine entgegengesetzte Orientierung auf, die darauf hindeutet, daß die Vorzeichen der beiden passiven Kopplungen von unterschiedlicher Parität sind. Eine absolute Bestimmung der Kopplungsvorzeichen kann auf diese Weise jedoch nicht erfolgen.

Die Verbindung  $[\textit{t}\text{-Bu}_2(\text{F})\text{SnOSn}(\text{F})\textit{t}\text{-Bu}_2]_2$  (**25**) ist das erste Tetraorganodistannoxan mit Leiterstruktur, in dem Fluoratome die verbrückenden Positionen einnehmen.<sup>40n</sup>

Das Tetraorganodistannoxan **25** ist außerordentlich hydrolyseempfindlich und reagiert mit Spuren von Luftfeuchtigkeit augenblicklich zu  $\textit{t}\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{F})\text{OH}$ .<sup>54</sup>

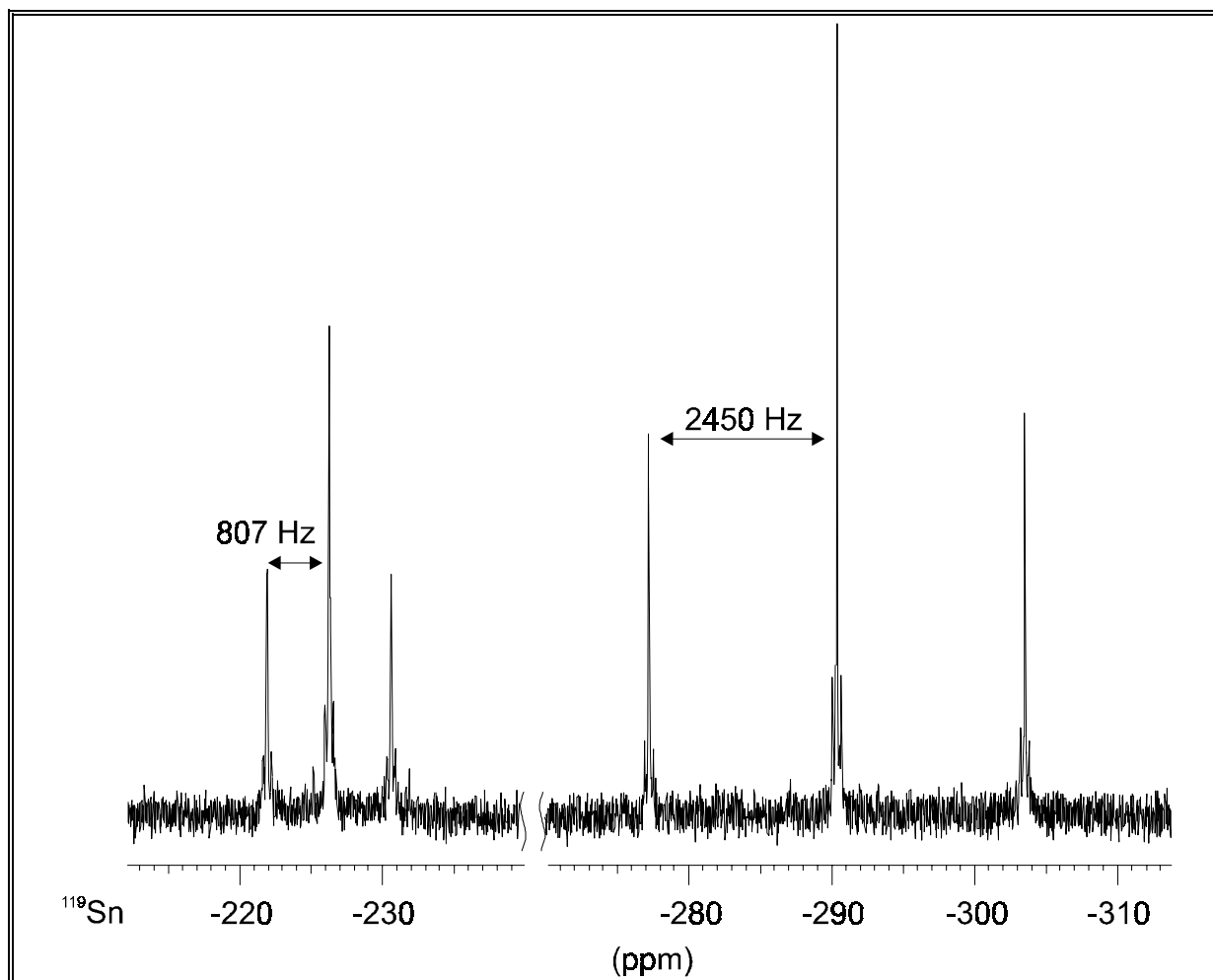
Wie bereits erwähnt wurde ist **25** in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, obwohl laut der Molekülstruktur keine intermolekularen Wechselwirkungen vorliegen.

Aus diesem Grund wurde das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) nur direkt aus der Reaktionsmischung erhalten (Abb. 13). Es zeigt zwei Triplets im integralen Verhältnis von 1:1 bei -226.3 und -290.4 ppm mit  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F})$ - und  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungen von 807 bzw. 2450 Hz und jeweils 110 Hz. Das Signal bei -290.3 ppm kann den exozyklischen Zinnatomen zugeordnet werden, die in Lösung magnetisch äquivalent sind.

Zur Bestimmung der  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen von **25** wurde ein zweidimensionales  $^1\text{H}-^{119}\text{Sn}$ -HMQC-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) aufgenommen (Abb. 14). Auch hier wurden neben den zu erwartenden Signalen bei 1.43 ( $\delta^{119}\text{Sn} = -290.4$ ) und 1.55 ppm ( $\delta^{119}\text{Sn} = -226.3$ ) mit  $^3J(^1\text{H}-\text{CC}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen von 112 bzw. 115 Hz passive  $^4J(^1\text{H}-\text{CCSn}-^{19}\text{F})$ -Kopplungen von 6.5 bzw. 4.3 Hz beobachtet.

Das Tetraorganodistannoxan  $[\textit{t}\text{-Bu}_2(\text{F})\text{SnOSn}(\text{F})\textit{t}\text{-Bu}_2]_2$  (**25**) kristallisiert aus Chloroform *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 als zweifaches Chloroform-Addukt mit einem Molekül in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur ist in Abb. 15 dargestellt. Ihre Diskussion erfolgt in **Kapitel 4.4**.

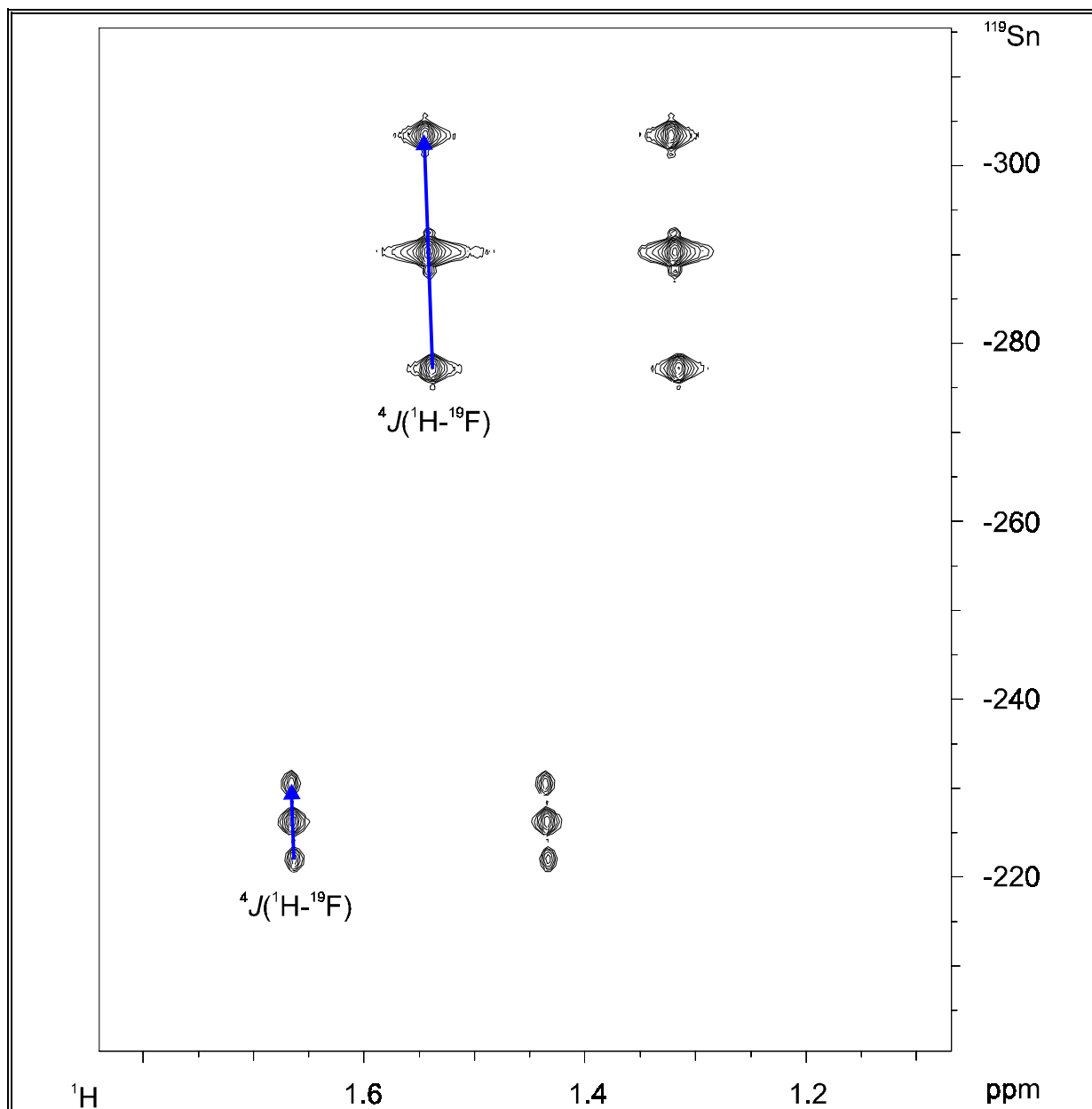
$[\textit{t}\text{-Bu}_2(\text{F})\text{SnOSn}(\text{F})\textit{t}\text{-Bu}_2]_2$  (**25**) weist die für dimere Tetraorganodistannoxane typische Leiterstruktur mit einem nahezu planaren  $\text{Sn}_4\text{O}_2\text{F}_4$ -Strukturmotiv auf.



**Abb. 13**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (186.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **25**.

In dieser Struktur befinden sich zwei Fluoratome jeweils verbrückend zwischen einem endo- und einem exozyklischen Zinnatom, während die anderen zwei Fluoratome nur einfach an jeweils ein exozyklisches Zinnatom gebunden sind. Damit unterscheidet sich die Struktur im Festkörper von der in Lösung, in der alle Fluoratome äquivalent sind. Eine wahrscheinliche Erklärung für diesen Unterschied ist die Annahme einer Fluktuation in Lösung, die schnell auf der  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Zeitskala abläuft. Dabei bewegen sich die exozyklischen Zinnatome im Sinne einer Schaukel um den Schwerpunkt der endozyklischen Sauerstoffatome (Schema 6). Fluktuierende Leiterstrukturen in Lösung wurden kürzlich auch für die dimeren Tetraorganodistannoxane  $[\text{Bu}_2(\text{MeCOO})\text{SnOSn}(\text{OOCMe})\text{Bu}_2]_2$  und  $[\text{R}_2(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SnOSn}(\text{OSiMe}_3)\text{R}_2]_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) gefunden.<sup>40m,47</sup>

Beim Versuch letzte Spuren des Niederschlags von **25** durch eine adsorptive Filtration an Silicagel von **24** abzutrennen, wurde das fünfgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}(\text{F})t\text{-Bu})_2$  (**26a**) in einer Ausbeute von 30 % isoliert.



**Abb. 14** 2D-<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-HMQC-NMR-Spektrum (500.13 MHz, Entwicklungszeit 60 ms, CDCl<sub>3</sub>) von **25**; die blauen Pfeile kennzeichnen die Verschiebungsvektoren der passiven  ${}^4J({}^1\text{H}-{}^{19}\text{F})$ -Kopplungen.

Verbindung **26a** entsteht formal durch die Abstraktion einer *t*-Bu<sub>2</sub>SnO-Einheit, die vermutlich vom Säulenmaterial absorbiert wurde.

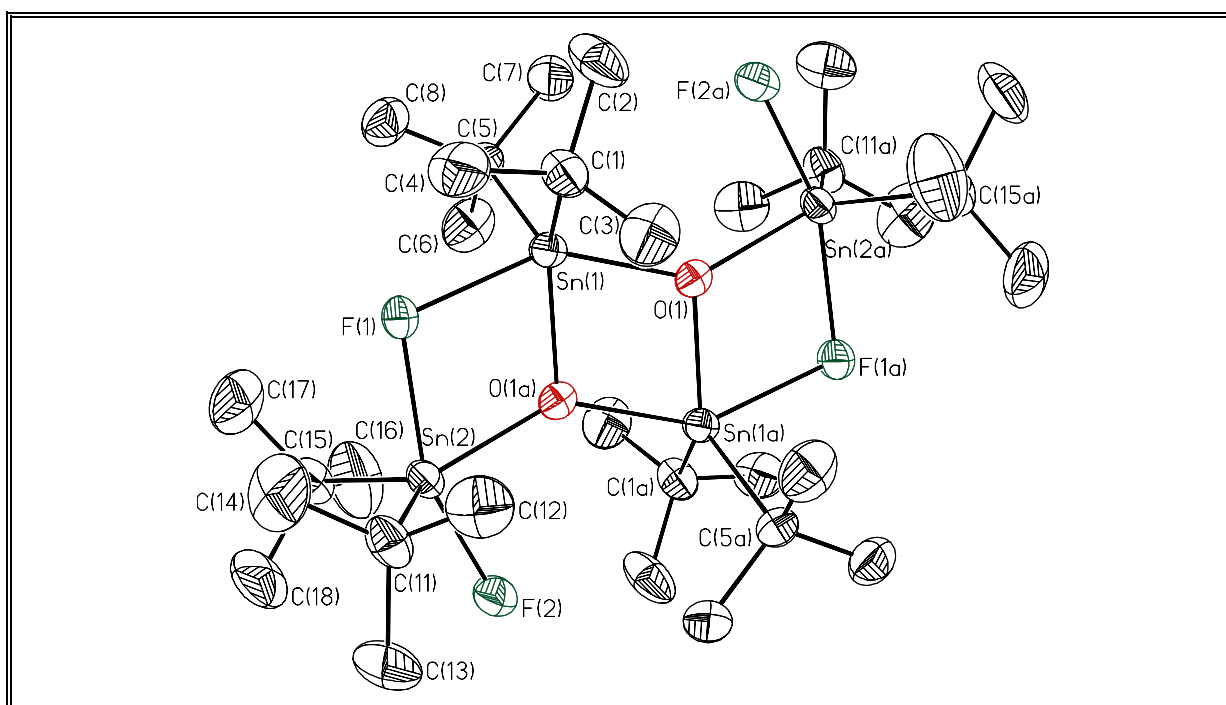
Sowohl die Molekulargewichtsbestimmung (CHCl<sub>3</sub>) als auch alle NMR-spektroskopischen Daten bestätigen das Vorliegen einer fünfgliedrigen Ringstruktur in Lösung.

*t*-Bu<sub>2</sub>Sn(OSi*t*-BuF)<sub>2</sub> (**26a**) kristallisiert jedoch unter Dimerisierung als zehngliedriger Ring [*t*-Bu<sub>2</sub>Sn(OSi*t*-BuF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**26b**) (Gl. 13).

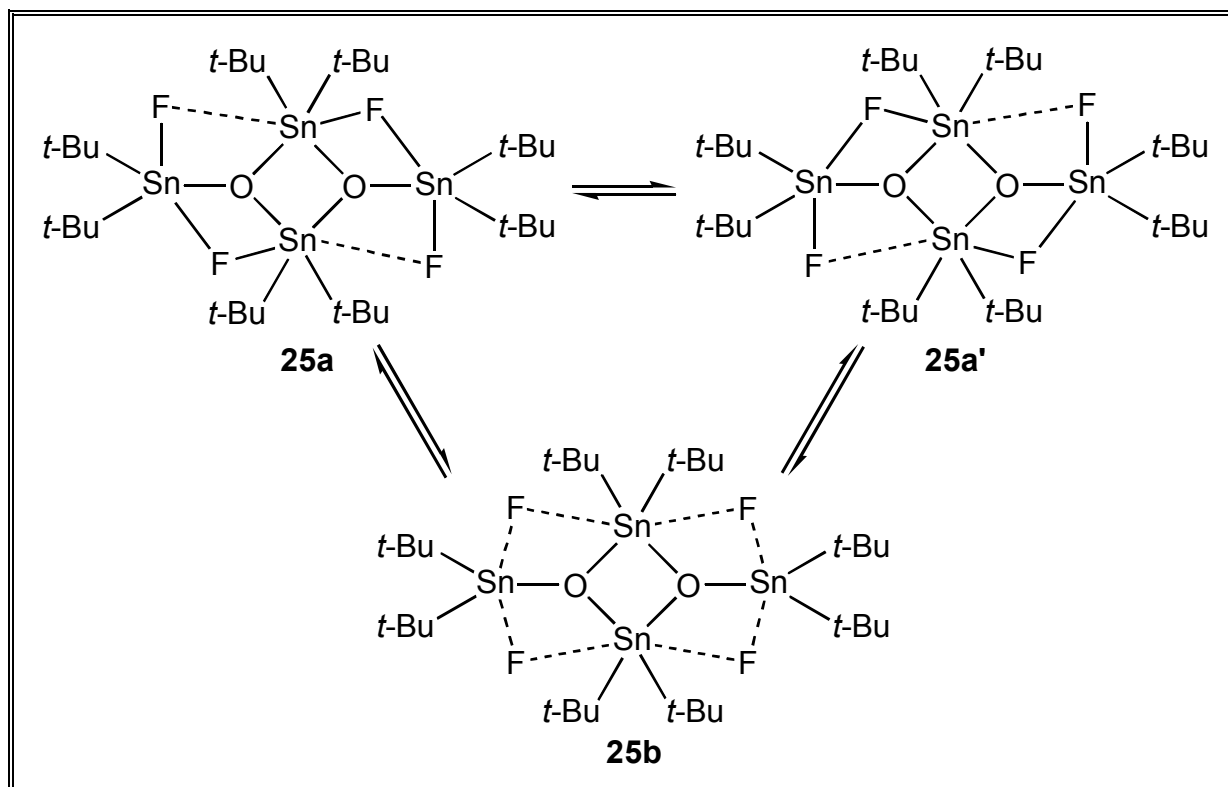
**Tabelle 6** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **25**.

Sn(1)-O(1a)	2.056(7)	Sn(2)-F(2)	1.981(7)
Sn(1)-O(1)	2.118(7)	Sn(2)-O(1a)	2.077(8)
Sn(1)-F(1)	2.177(6)	Sn(2)-C(15)	2.158(13)
Sn(1)-C(5)	2.199(12)	Sn(2)-C(11)	2.193(13)
Sn(1)-C(1)	2.212(12)	Sn(2)-F(1)	2.196(7)
Sn(1)-F(2a)	3.656(7)		
O(1a)-Sn(1)-O(1)	73.2(3)	C(1)-Sn(1)-F(2a)	78.1(4)
O(1a)-Sn(1)-F(1)	72.3(3)	F(2)-Sn(2)-O(1a)	86.7(3)
O(1)-Sn(1)-F(1)	145.4(3)	F(2)-Sn(2)-C(15)	94.8(5)
O(1a)-Sn(1)-C(5)	116.6(4)	O(1a)-Sn(2)-C(15)	121.8(4)
O(1)-Sn(1)-C(5)	104.8(4)	O(1a)-Sn(2)-C(11)	118.4(4)
F(1)-Sn(1)-C(5)	91.7(4)	C(15)-Sn(2)-C(11)	118.8(5)
O(1a)-Sn(1)-C(1)	124.4(4)	F(2)-Sn(2)-F(1)	158.0(3)
O(1)-Sn(1)-C(1)	105.8(4)	O(1a)-Sn(2)-F(1)	71.5(3)
F(1)-Sn(1)-C(1)	92.8(4)	C(15)-Sn(2)-F(1)	94.3(4)
C(5)-Sn(1)-C(1)	117.0(5)	C(11)-Sn(2)-F(1)	94.2(4)
O(1a)-Sn(1)-F(2a)	122.5(2)	Sn(1)-F(1)-Sn(2)	103.6(3)
O(1)-Sn(1)-F(2a)	49.4(2)	Sn(1a)-O(1)-Sn(2a)	112.6(3)
F(1)-Sn(1)-F(2a)	165.2(2)	Sn(1a)-O(1)-Sn(1)	106.8(3)
C(5)-Sn(1)-F(2a)	82.3(4)	Sn(2a)-O(1)-Sn(1)	140.5(4)

(Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome:  $a = 1-x, -y, -z$ )



**Abb. 15** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **25**; die thermischen Schwingungs-ellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Schema 6** Fluktuierende Struktur von **25** in Lösung; die Schaukelbewegungen sind schnell auf der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Zeitskala.

Die Triebkraft für die Dimerisierung scheint auch in diesem Fall die Ringspannung des fünfgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans **26a** zu sein, die in Lösung entropisch kompensiert wird.

Der zehngliedrige Ring **26b** kristallisiert bei  $-10^\circ\text{C}$  aus Hexan *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur von **26b** ist in den Abb. 16 und 17 dargestellt. Eine Diskussion der Abstände und Winkel erfolgt in **Kapitel 4.4**. Die NMR-spektroskopischen Daten und die Molekülstruktur bestätigen, daß sowohl **26a** als auch **26b** ausschließlich in der *meso*-Form vorliegen.

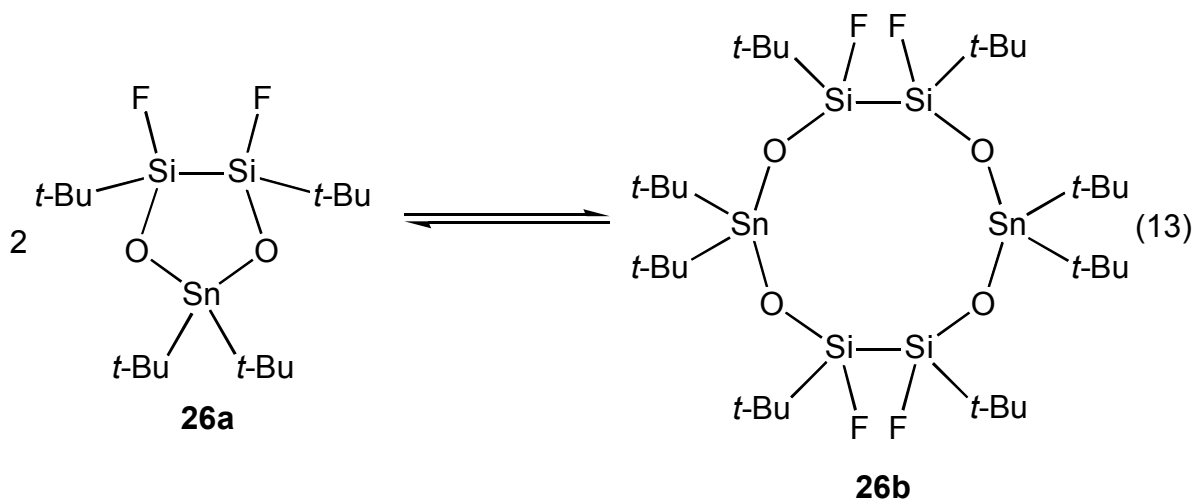
Die fünfgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane **23** und **26a** leiten sich vom Hexa-*tert.*-butyl-1,4,-dioxo-3,4-disila-1-stannacyclopentan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-Bu}_2)_2$  (**27**) ab. Dieses wurde durch die Reaktion von  $(t\text{-Bu}_2\text{SiOLi})_2$  mit  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  in 85 % Ausbeute dargestellt, ließ sich jedoch nicht vollständig rein isolieren (Gl. 14).

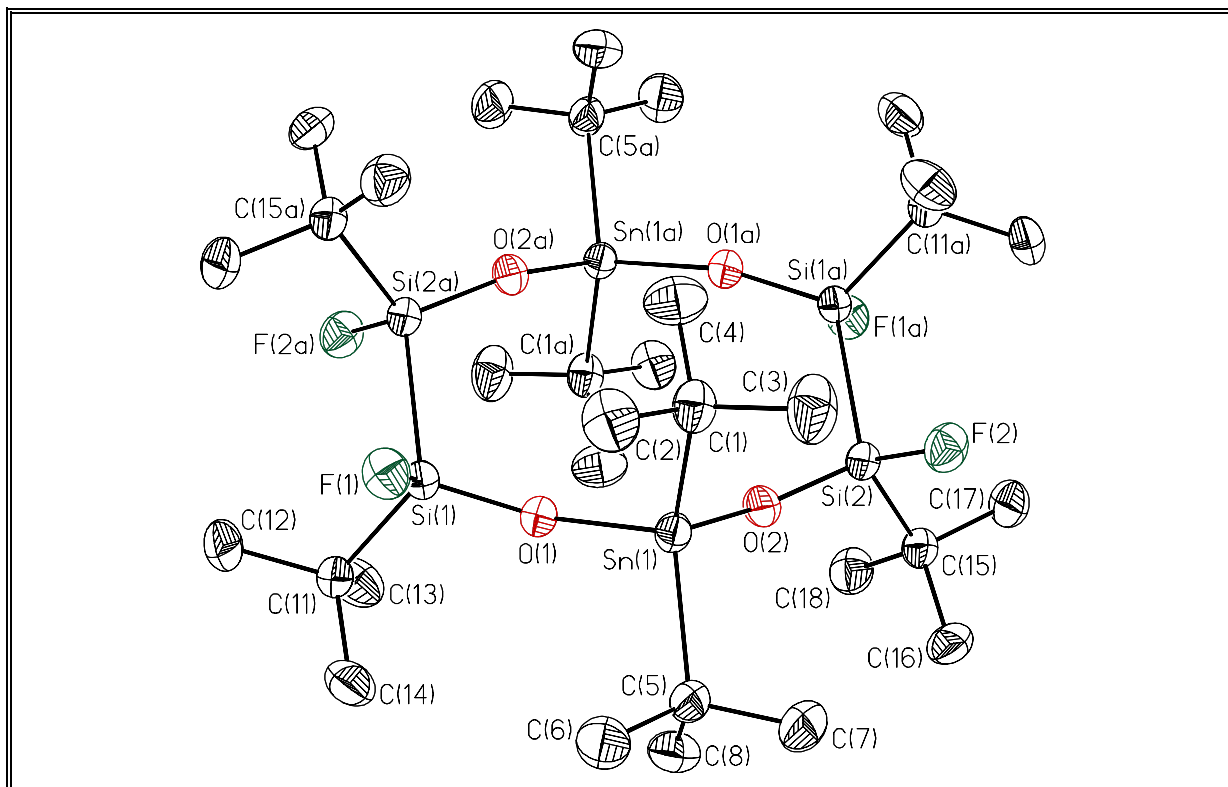
Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des Rohprodukts der Umsetzung nach Gl. 14 zeigt ein Signal bei  $-86.5$  ppm (Integral 62 %) mit einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{29}\text{Si})$ -Kopplung von 23 Hz, welches dem *cyclo*-Stannasiloxan **27** zugeordnet wird.

**Tabelle 7** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **26b**.

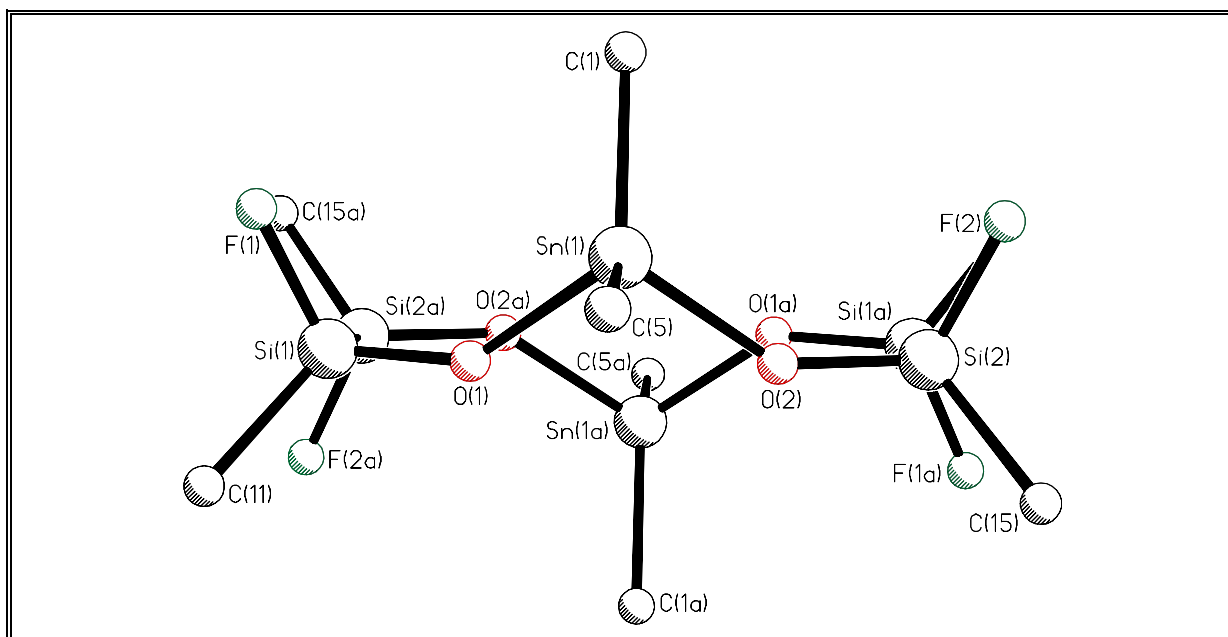
Sn(1)-O(2)	1.969(2)	Sn(1)-O(1)	1.975(2)
Sn(1)-C(1)	2.166(4)	Sn(1)-C(5)	2.167(4)
Si(1)-O(1)	1.605(3)	Si(1)-F(1)	1.610(2)
Si(1)-C(11)	1.883(4)	Si(1)-Si(2a)	2.3772(14)
Si(2)-O(2)	1.607(2)	Si(2)-F(2)	1.612(2)
Si(2)-C(15)	1.877(4)		
O(2)-Sn(1)-O(1)	99.97(11)	O(2)-Sn(1)-C(1)	110.14(13)
O(1)-Sn(1)-C(1)	109.68(13)	O(2)-Sn(1)-C(5)	104.72(14)
O(1)-Sn(1)-C(5)	105.46(13)	C(1)-Sn(1)-C(5)	124.1(2)
O(1)-Si(1)-F(1)	107.78(14)	O(1)-Si(1)-C(11)	111.3(2)
F(1)-Si(1)-C(11)	105.0(2)	O(1)-Si(1)-Si(2a)	110.92(10)
F(1)-Si(1)-Si(2a)	106.90(10)	C(11)-Si(1)-Si(2a)	114.45(13)
O(2)-Si(2)-F(2)	108.33(14)	O(2)-Si(2)-C(15)	111.2(2)
F(2)-Si(2)-C(15)	104.6(2)	O(2)-Si(2)-Si(1a)	110.57(10)
F(2)-Si(2)-Si(1a)	106.05(10)	C(15)-Si(2)-Si(1a)	115.57(13)
Si(1)-O(1)-Sn(1)	145.0(2)	Si(2)-O(2)-Sn(1)	147.1(2)
F(1)-Si(1)-O(1)-Sn(1)	18.0(3)	Si(2a)-Si(1)-O(1)-Sn(1)	98.7(3)
O(2)-Sn(1)-O(1)-Si(1)	-147.1(3)	F(2)-Si(2)-O(2)-Sn(1)	19.1(3)
Si(1a)-Si(2)-O(2)-Sn(1)	-96.7(3)	O(1)-Sn(1)-O(2)-Si(2)	145.8(3)
Si(2a)-Si(1)-C(11)-C(14)	179.3(3)	Si(2a)-Si(1)-C(11)-C(13)	60.3(3)
Si(2a)-Si(1)-C(11)-C(12)	-59.8(3)	Si(1a)-Si(2)-C(15)-C(18)	-68.8(3)

(Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x, -y, -z)



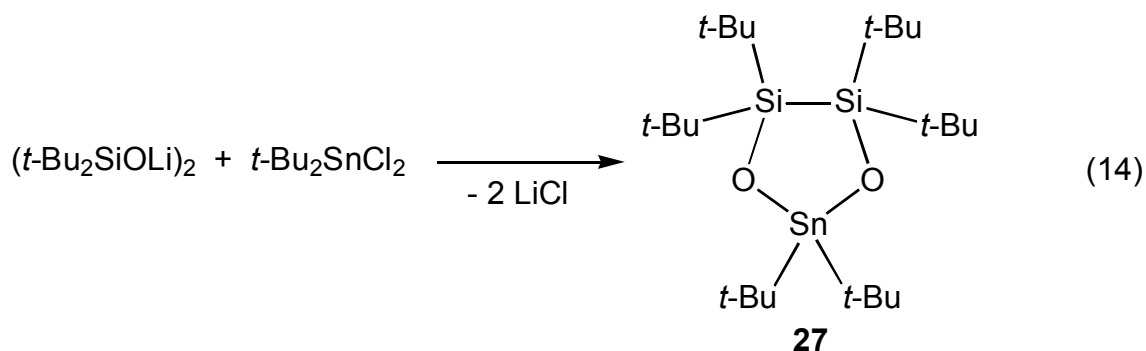


**Abb. 16** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **26b**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Abb. 17** Seitenansicht (SHELXTL-PLUS) auf ein Molekül von **26b**.

Außerdem sind weitere Signale bei -107.0 ppm (Integral 8 %) mit einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 293 Hz, bei -131.2 ppm (Integral 9 %) mit einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{29}\text{Si})$ -Kopplung von 24 Hz, bei -139.5 (Integral 7 %), bei -140.9 (Integral 2 %) und bei -158.5 ppm (Integral 12 %) vorhanden.



Das Signal bei -107.0 ppm identifiziert  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**) eindeutig als Nebenprodukt. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) der gleichen Probe weist ein Signal bei 15.5 ppm (Integral 64 %) mit einer analogen  $^2J(^{29}\text{Si}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplung von 23 Hz auf. Die Nebenprodukte rufen Signale bei 13.5, 11.7 und 9.4 ppm (Gesamtintegral 20 %) bei -17.2 ppm (Integral 9 %) mit einer  $^2J(^{29}\text{Si}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplung von 44 Hz, -17.8 ppm (Integral 2 %) mit einer  $^2J(^{29}\text{Si}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplung von 50 Hz (**2**), bei -19.9 und -21.9 ppm (Gesamtintegral 5 %) hervor.

Alle Versuche zur Isolierung von **27** blieben erfolglos. Verbindung **27** ist sehr hydrolyseempfindlich und reagiert mit Spuren von Luftfeuchtigkeit zu  $(t\text{-Bu}_2\text{SiOH})_2$  und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ .

Das reine Siliciumanalogon von **27**,  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSi}t\text{-Bu}_2)_2$  wurde bereits 1984 von WEIDENBRUCH synthetisiert.<sup>50f</sup>

## 1.8 Bewertung der Methode

Die Reaktionen sterisch anspruchslos substituierter Organochlorsilane mit Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  verläuft unter vollständiger Übertragung des Sauerstoffs und kann deshalb als *protonenfreie Hydrolyse* aufgefaßt werden. Bei der Übertragung des Sauerstoffs werden Stannasiloxane als Intermediate durchlaufen.

Bei Reaktionen sterisch anspruchsvoll substituierter Organochlorsilane werden Stannasiloxane gebildet, die jedoch nicht weiter zu reinen Siloxanen reagieren.

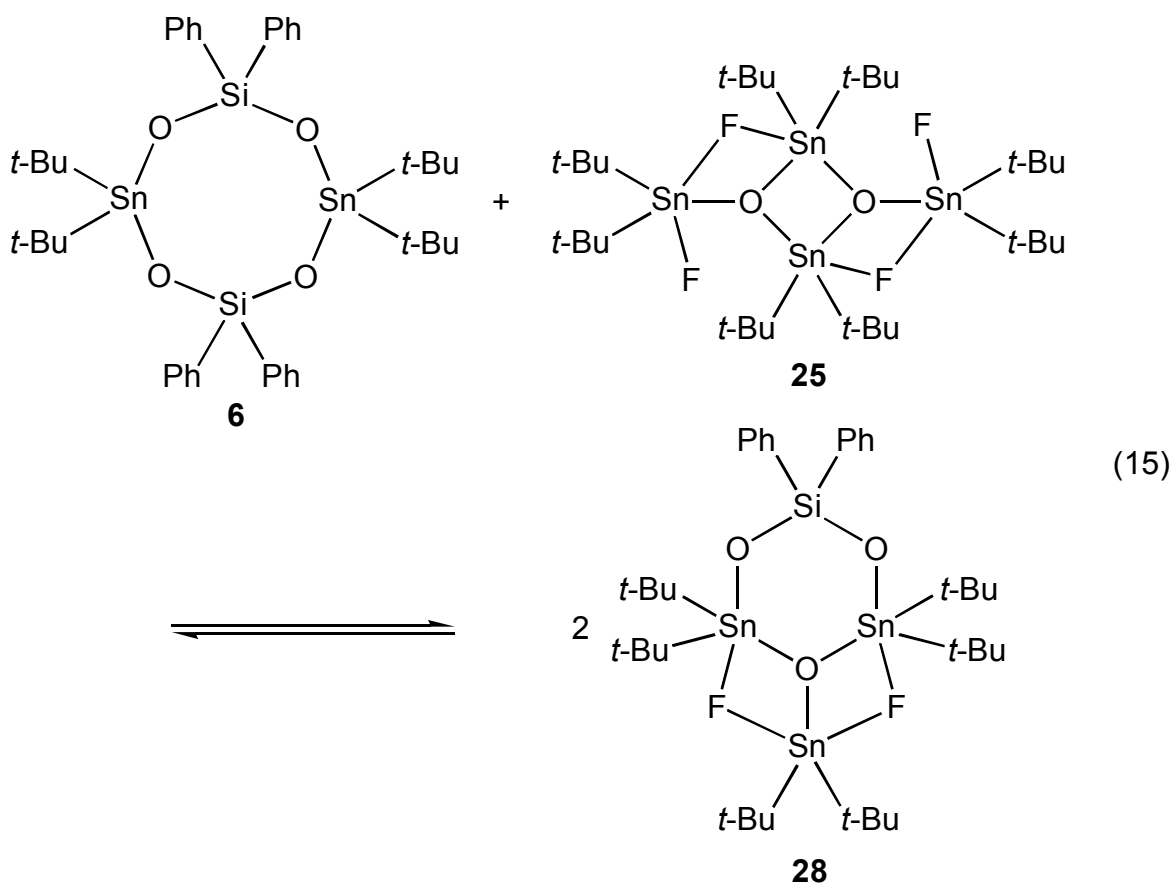
Die Reaktionen von Organofluorsilanen mit Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  verlaufen hingegen unabhängig vom Grad der sterischen Abschirmung durch organische Substituenten und führen zu Stannasiloxanen, ohne daß Si-O-Si-Bindungen geknüpft werden. In den untersuchten Fällen bleibt stets eines der Fluoratome am Silicium gebunden.

Die Reaktionen von Organohalogensilanen mit Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> liefern u. a. funktionalisierte Stannasiloxane.

### 1.9 Synthese eines fluorverbrückten trizyklischen Stannasiloxans

In **Kapitel 1.6** wurde gezeigt, daß bei der Reaktion von *tert.*-Butyltrifluorsilan  $t\text{-BuSiF}_3$  mit Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> [ $t\text{-Bu}(\text{F})\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2$ ] (**21**) gebildet wird. Versuche zur Isolierung der Verbindung **21** blieben jedoch erfolglos.

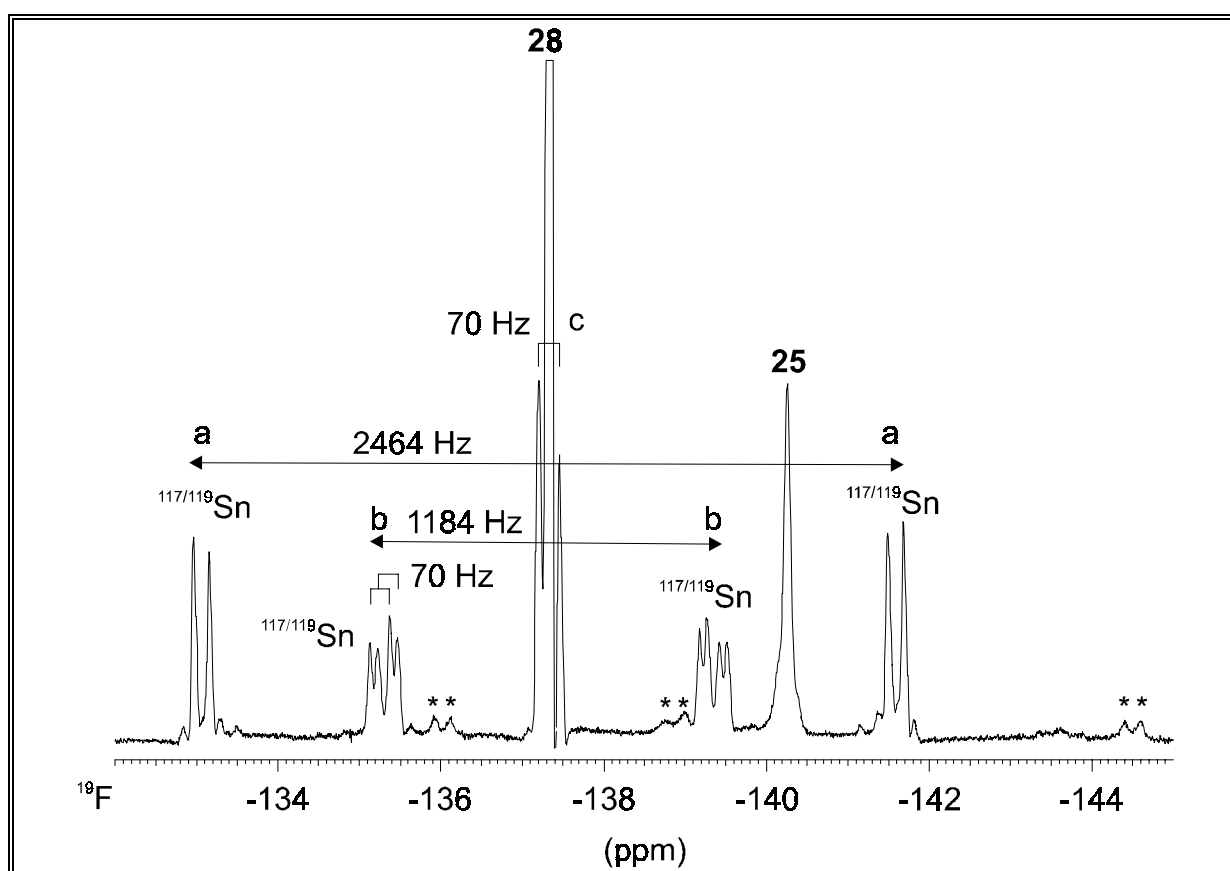
Das trizyklische Stannasiloxan [ $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2$ ] (**28**), ein Analogon von **21** wurde durch die Umsetzung des Tetraorganodistanoxans [ $t\text{-Bu}_2(\text{F})\text{SnOSn}(\text{F})t\text{-Bu}_2$ ]<sub>2</sub> (**25**) mit dem achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxan ( $\text{Ph}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> (**6**) in einer Ausbeute von 79 % synthetisiert (Gl. 15).



Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) einer Lösung von einkristallinem  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2]$  (**28**) zeigt ein Dublett von Dubletts bei -222.2 ppm mit einer  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F})$ -, einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn})$ -, einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn})$ - und einer  $^3J(^{119}\text{Sn}-\text{OSn}-^{19}\text{F})$ -Kopplung von 1171, 228, 50 und 7 Hz und ein Tripletts bei -280.8 ppm mit einer  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F})$ - und einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplung von 2465 bzw. 52 Hz im integralen Verhältnis von 2:1 (Gesamtintegral 88 %). Neben den Signalen für **28** sind noch die Signale der Edukte bei 149.5 (**6**) sowie -226.3 und -290.4 ppm (**25**) (Gesamtintegral 12 %) vorhanden.

Die Daten deuten darauf hin, daß in Lösung ein Gleichgewicht zwischen **6**, **25** und **28** existiert.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2]$  (**28**) zeigt ein Signal bei -139.6 ppm (Integral 92 %) mit einem komplexen Kopplungsmuster (Abb. 18). Es werden zwei Sätze von  $^1J(^{19}\text{F}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungen (a + b) mit dem zu erwartenden integralen Verhältnis von 1:1 beobachtet. Die inneren Satelliten (b) sind zusätzlich zu einem Dublett aufgespalten.



**Abb. 18**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (282.36 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **28** im Bereich der Zinnsatelliten. Die zusätzliche Aufspaltung resultiert aus einer  $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$ -Kopplung von 70 Hz. Sterne kennzeichnen die Satelliten von **25**.

Ein Dublett der gleichen Kopplungsgröße ( $c$ ) überlagert auch mit gleicher Intensität das Hauptsignal. Die Aufspaltung der inneren Zinnsatelliten ist eine Folge der magnetischen Inäquivalenz der beiden Fluoratome im  $^{19}\text{F}$ - $^{119}\text{Sn}$ -O- $^{120}\text{Sn}$ - $^{19}\text{F}$ -Isotopomer. Die beiden  $^1J(^{19}\text{F}$ - $^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen ( $a + b$ ) betragen 2464 bzw. 1184 Hz, während das Dublett ( $c$ ), das von einer  $^3J(^{19}\text{F}$ -OSnO- $^{19}\text{F})$ -Kopplung hervorgerufen wird, einen Wert von 70 Hz annimmt. Neben dem Hauptsignal wird noch ein Signal von geringer Intensität bei -142.6 ppm (Integral 8 %) beobachtet, das dem Tetraorganodistannoxan **25** zuzuordnen ist.

Wie das Tetraorganodistannoxan [ $t\text{-Bu}_2(\text{F})\text{SnOSn}(\text{F})t\text{-Bu}_2$ ]<sub>2</sub> (**25**) ist auch das trizyklische Stannasiloxan [ $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2$ ] (**28**) extrem hydrolyseempfindlich und reagiert mit Feuchtigkeit im Sinne der Rückreaktion von Gl. 15 zu  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{F})\text{OH}$ <sup>54</sup> und  $(\text{Ph}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O})_2$  (**6**).

Die Festkörperstruktur von **28** wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. [ $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2$ ] (**28**) kristallisiert bei Raumtemperatur aus Chloroform *monoklin* in der Raumgruppe  $P2_1/c$  als Chloroformaddukt mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Molekülstruktur ist in Abb. 19 dargestellt. Eine Diskussion der Abstände und Winkel erfolgt zusammen mit denen von **25** und [ $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$ ] (**33**) in Kapitel 3.2.1.

### 1.10 Betrachtungen zur ringöffnenden Polymerisation von $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**7a**)

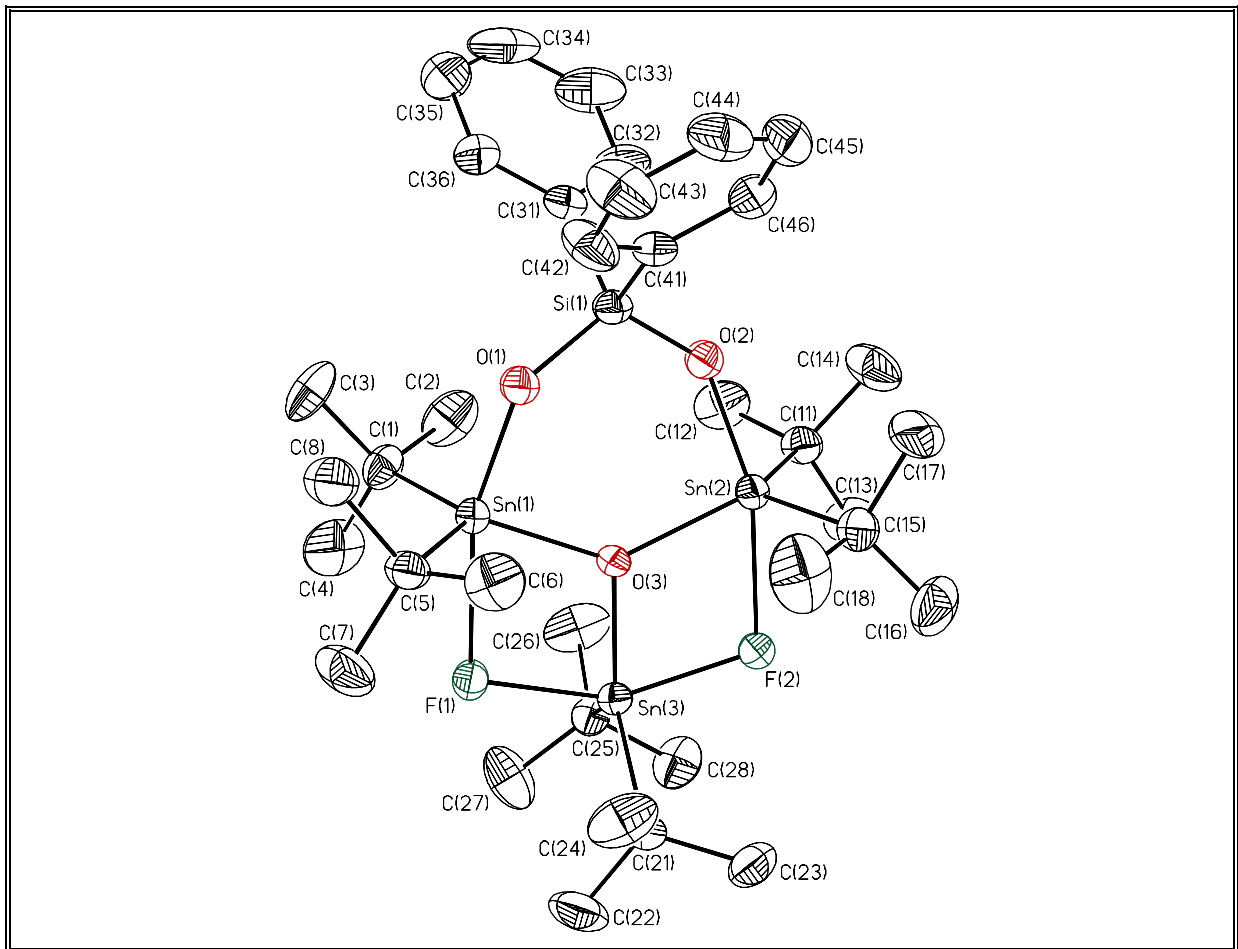
Polysiloxane stellen die wichtigste Klasse anorganischer Polymere dar.<sup>15</sup> Sie dienen in der Industrie u. a. als Hochleistungselastomere und -fluide, Oberflächenmodifizierer und Klebstoffe und auf dem biomedizinischen Sektor als verträgliche Materialien, wie z. B. für Kontaktlinsen. Zudem sind viele Polysiloxane flüssigkristallin und bilden ungeordnete Mesophasen.<sup>52</sup>

Ein erfolgreiche Methode zur Darstellung von Polysiloxanen ist die ringöffnende Polymerisation (ROP) gespannter Ringe. Die thermodynamische Triebkraft dieser Reaktionen ist das Freisetzen der Ringspannungsenergie, die in den gespannten Ringen gespeichert ist. Beispielsweise lässt sich  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$  bei Temperaturen zwischen 150 und 190°C in Gegenwart eines Initiators durch ringöffnende Polymerisation in Polydiphenylsiloxan PDPhS  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_n$  überführen.<sup>52g</sup>

**Tabelle 8** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] von **28**.

Sn(1)-O(1)	1.981(4)	Sn(1)-O(3)	2.098(4)
Sn(1)-C(1)	2.183(6)	Sn(1)-C(5)	2.183(6)
Sn(1)-F(1)	2.399(3)	Sn(2)-O(2)	1.999(4)
Sn(2)-O(3)	2.109(4)	Sn(2)-C(15)	2.167(6)
Sn(2)-C(11)	2.184(6)	Sn(2)-F(2)	2.353(3)
Sn(3)-O(3)	2.064(4)	Sn(3)-F(1)	2.074(3)
Sn(3)-F(2)	2.073(3)	Sn(3)-C(21)	2.177(6)
Sn(3)-C(25)	2.177(6)	Si(1)-O(1)	1.621(4)
Si(1)-O(2)	1.599(4)	Si(1)-C(31)	1.881(7)
Si(1)-C(41)	1.848(6)		
O(1)-Sn(1)-O(3)	95.29(15)	O(1)-Sn(1)-C(1)	100.9(2)
O(1)-Sn(1)-C(5)	93.9(2)	O(3)-Sn(1)-C(1)	111.9(2)
O(3)-Sn(1)-C(5)	120.8(2)	C(1)-Sn(1)-C(5)	123.3(3)
O(1)-Sn(1)-F(1)	162.50(14)	O(3)-Sn(1)-F(1)	68.30(12)
C(1)-Sn(1)-F(1)	91.3(2)	C(5)-Sn(1)-F(1)	89.78(19)
O(2)-Sn(2)-O(3)	94.72(15)	O(2)-Sn(2)-C(11)	95.6(2)
O(2)-Sn(2)-C(15)	100.8(2)	O(3)-Sn(2)-C(11)	121.8(2)
O(3)-Sn(2)-C(15)	111.9(2)	C(11)-Sn(2)-C(15)	121.9(3)
O(2)-Sn(2)-F(2)	162.67(14)	O(3)-Sn(2)-F(2)	68.68(12)
C(11)-Sn(2)-F(2)	89.5(2)	C(15)-Sn(2)-F(2)	90.4(2)
O(3)-Sn(3)-F(1)	75.64(13)	O(3)-Sn(3)-F(2)	75.23(13)
F(2)-Sn(3)-F(1)	150.82(13)	F(1)-Sn(3)-C(25)	99.70(19)
F(2)-Sn(3)-C(25)	96.39(19)	F(1)-Sn(3)-C(21)	96.5(2)
F(2)-Sn(3)-C(21)	97.64(19)	O(3)-Sn(3)-C(21)	122.5(2)
O(3)-Sn(3)-C(25)	120.5(2)	C(21)-Sn(3)-C(25)	117.0(2)
O(1)-Si(1)-O(2)	111.7(2)	O(1)-Si(1)-C(31)	109.4(3)
O(2)-Si(1)-C(31)	109.7(3)	O(1)-Si(1)-C(41)	108.4(3)
O(2)-Si(1)-C(41)	111.2(3)	C(41)-Si(1)-C(31)	106.2(3)
Sn(1)-F(1)-Sn(3)	102.21(13)	Sn(2)-F(2)-Sn(3)	103.27(13)
Sn(1)-O(3)-Sn(2)	133.39(18)	Sn(1)-O(3)-Sn(3)	113.85(16)
Sn(1)-O(1)-Si(1)	139.6(3)	Sn(2)-O(2)-Si(1)	140.6(2)
Sn(2)-O(3)-Sn(3)	112.76(17)		

Die Reaktion verläuft bei diesen Temperaturen unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen kinetisch kontrolliert ab. Wird eine solche Reaktionsmischung auf Temperaturen bis 300°C erhitzt, so stellt sich ein Gleichgewicht von oligomeren und polymeren Diphenylsiloxanen mit  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$  als thermodynamisch günstigstem Produkt ein.<sup>52g</sup>



**Abb. 19** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **28**; die thermischen Schwingungellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

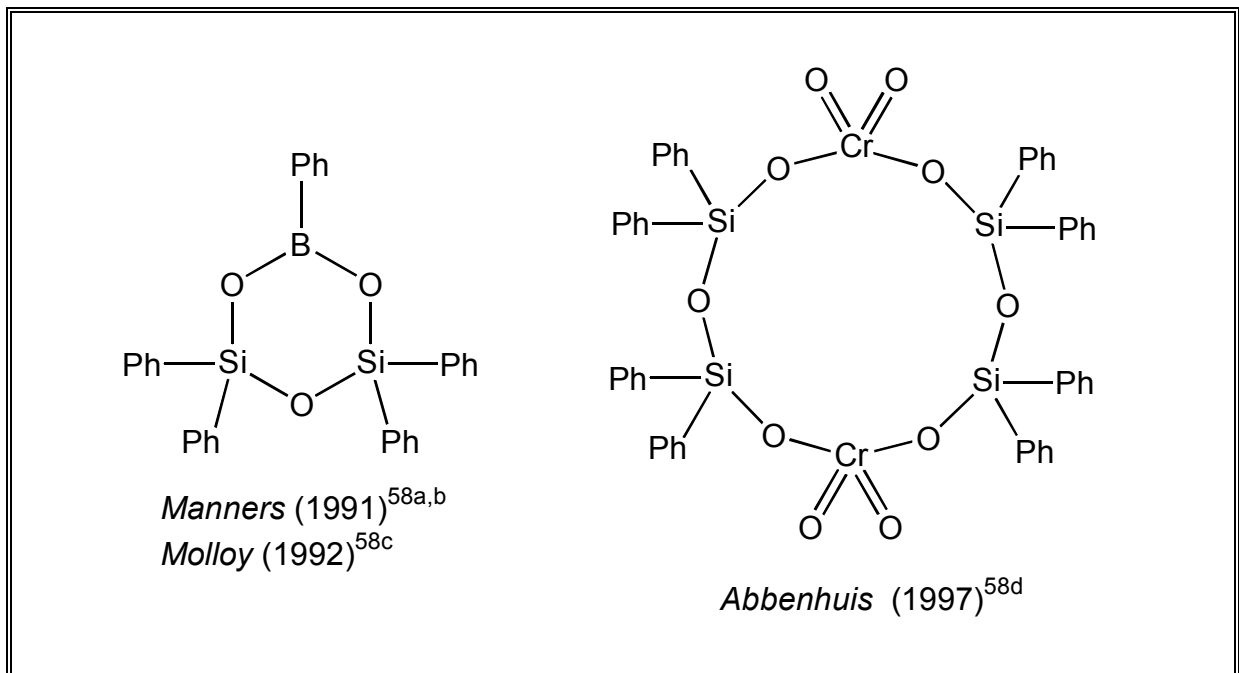
Die Polymerisation des sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  (**7a**) zu  $(t\text{-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O})_n$  (**7b**) läuft hingegen bei Raumtemperatur schnell auf der Laborzeitskala ab (Gl. 7). Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied liegt in der kinetischen Labilität der Sn-O-Bindungen in **7a**, die wahrscheinlich selektiv bei der Polymerisation gebrochen und neu geknüpft werden. Die thermodynamische Triebkraft der Polymerisation von **7a** ist wie auch bei  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$  die Ringspannung der sechsgliedrigen Ringe. Beim Auflösen von **7b** wird die sechsgliedrige Ringstruktur von **7a** zurückgebildet. Offensichtlich wird die Ringspannung in Lösung durch eine Entropieerhöhung bei der Bildung einer Vielzahl sechsgliedriger Ringe kompensiert.

Größere Ringe oder Oligomere sind in der Lösung von **7a** weder durch NMR-Spektroskopie noch durch Elektrospray-Massenspektrometrie nachweisbar. Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß die Ringöffnung an der Phasengrenze fest/flüssig abläuft.

Aufgrund der hohen Kristallinität und der damit verbundenen schlechten Löslichkeit ist die Konformation von PDPHS Gegenstand kontroverser Diskussionen in der Literatur.<sup>52</sup> Pulverdiffraktogramme und quantenmechanische Rechnungen geben Hinweise darauf, daß PDPHS eine zickzackartige und keine helikale Konformation annimmt.<sup>52</sup> Diese Hinweise werden durch die beobachtete Konformation von **7b** unterstützt (Abb. 8).

Ein Ansatz zur Erhöhung der Ringspannung in *cyclo*-Siloxanen ist der formale Austausch einzelner Silicium- gegen kleinere Boratome. Beispielsweise stellten MANNERS 1991 und MOLLOY 1992 unabhängig voneinander das *cyclo*-Borasiloxan  $\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  vor (Abb. 20),<sup>58b-d</sup> das sich vom trimeren Diphenylsiloxan  $(\text{PhSiO})_3$  ableitet. Dennoch blieben bisher alle Bemühungen,  $\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  in ein Polymer zu überführen, erfolglos.  $\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  liegt sowohl in Lösung als auch im Festkörper als sechsgliedriger Ring vor.

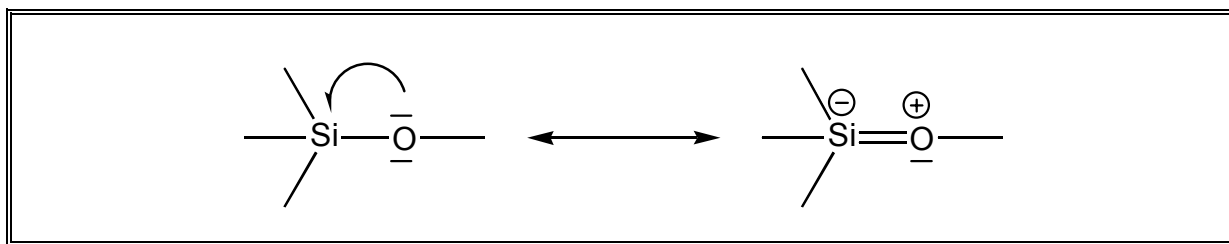
ABBENHUIS stellte 1997 die Synthese und Molekülstruktur des zwölfgliedrigen *cyclo*-Chromasiloxans  $[\text{O}_2\text{Cr}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_2$  vor (Abb. 20).<sup>58e</sup> Die angegebene <sup>29</sup>Si-NMR-chemischen Verschiebung ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von -31.9 ppm läßt jedoch vermuten, daß es sich auch bei dieser Verbindung in Lösung um einen sechsgliedrigen Ring handelt (**Kapitel 2.4**).



**Abb. 20** Beispiele für *cyclo*-Metallastannoxane, die sich von  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$  ableiten lassen.

Offensichtlich unterscheiden sich bei einigen metall- bzw. metalloidsubstituierten Diphenylsiloxanen die Strukturen im Festkörper und in Lösung.

Polysiloxane werden durch Si-O-Bindungssequenzen aufgebaut. Die Si-O-Si-Bindungswinkel zeichnen sich durch eine hohe Flexibilität aus und sind in der Regel wesentlich größer als der zunächst zu erwartende Tetraederwinkel. Beispielsweise beträgt der durch Elektronen- und Einkristallröntgenbeugung ermittelte Si-O-Si-Bindungswinkel von  $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$  144.1 bzw. 142.2°. <sup>59</sup> Die aufgeweiteten Si-O-Si-Bindungswinkel sind auf eine Rückbindung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs zum Silicium zurückzuführen (Abb. 21). In der Reaktivität der Siloxane äußern sich diese Rückbindungen durch eine im Vergleich zu Ethern stark verminderte Basizität. Die O-Si-O-Bindungswinkel sind dagegen vergleichsweise starr und nehmen Werte um den idealen Tetraederwinkel ein.



**Abb. 21** Partiieller Doppelbindungscharakter der Si-O-Bindung, veranschaulicht an mesomeren Grenzstrukturen.

Ringspannungen in *cyclo*-Siloxanen können durch quantenmechanischen Berechnungen abgeschätzt werden. Dazu werden Bildungsenthalpien von *cyclo*-Siloxanen  $(\text{R}_2\text{SiO})_n$  ( $n = 2 - 5$ ) unterschiedlicher Ringgröße berechnet. Die Bildungsenthalpie pro Siloxaneinheit konvergiert bei größeren Ringen gegen einen bestimmten Grenzwert, der repräsentativ für den spannungsfreien Zustand ist. Aus der Differenz der Bildungsenthalpien pro Siloxaneinheit für ein gespanntes *cyclo*-Siloxan und den spannungsfreien Zustand lassen sich Ringspannungsenergien ermitteln. <sup>60</sup> Diese Methode ist jedoch für *cyclo*-Metallasiloxane unbrauchbar.

Eine alternative Möglichkeit zur Abschätzung von Ringspannungen in *cyclo*-Metallasiloxanen stellen quantenmechanische Rechnungen an  $\text{H}_n\text{MOM}'\text{H}_m$ -Modellsubstanzen ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Si}, \text{Metalle}$ ) dar. Dabei werden die Bildungsenthalpien der  $\text{H}_n\text{MOM}'\text{H}_m$ -Modellsubstanzen in Abhängigkeit eingestellter Bindungswinkel berechnet und miteinander verglichen.

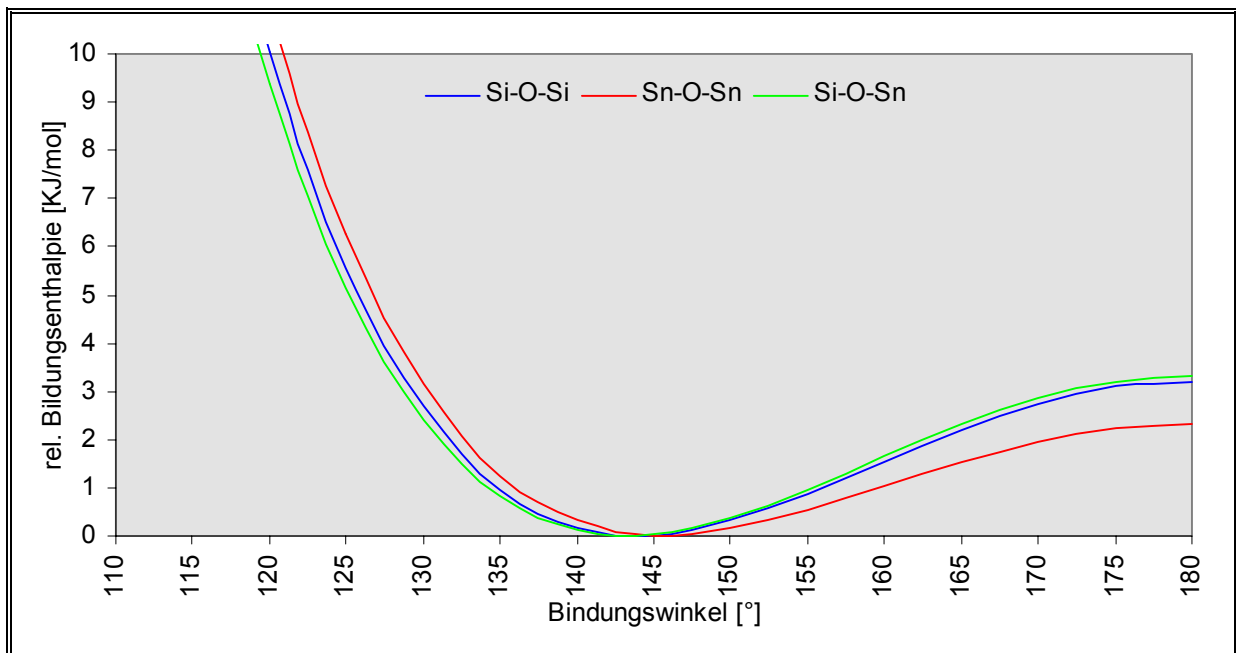
Die Lage des Bindungswinkels minimaler Bildungsenthalpie und die Energieänderung bei der Auslenkung aus diesem Winkel können als Maß zur Abschätzung von Spannungen in den einzelnen Si-O-Si-, Si-O-M- und M-O-M-Bindungswinkeln eines *cyclo*-Metallasiloxans herangezogen werden.  $H_nMOM'H_m$ -Modellsubstanzen können aufgrund ihrer geringen Größe gut parametrisiert werden. Rechnungen dieser Art wurden in der Vergangenheit bereits an  $H_3SiOSiH_3$  und  $H_3SiOBH_2$  durchgeführt.<sup>61</sup>

Um eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Festkörperstrukturen in den metall- bzw. metalloidsubstituierten Derivaten des Hexaphenyltrisiloxans zu finden, wurden DFT-Rechnungen an  $H_3MOM'H_3$ - ( $M, M' = Si, Ge, Sn$ ) und  $H_3SiOBH_2$ -Modellsubstanzen durchgeführt.<sup>62</sup> Dazu wurde zunächst die Geometrie der Modellsubstanzen bei fixierten Winkeln in 5°-Abständen in einem Bereich von 100 bis 180° optimiert und die Bildungsenthalpien berechnet.

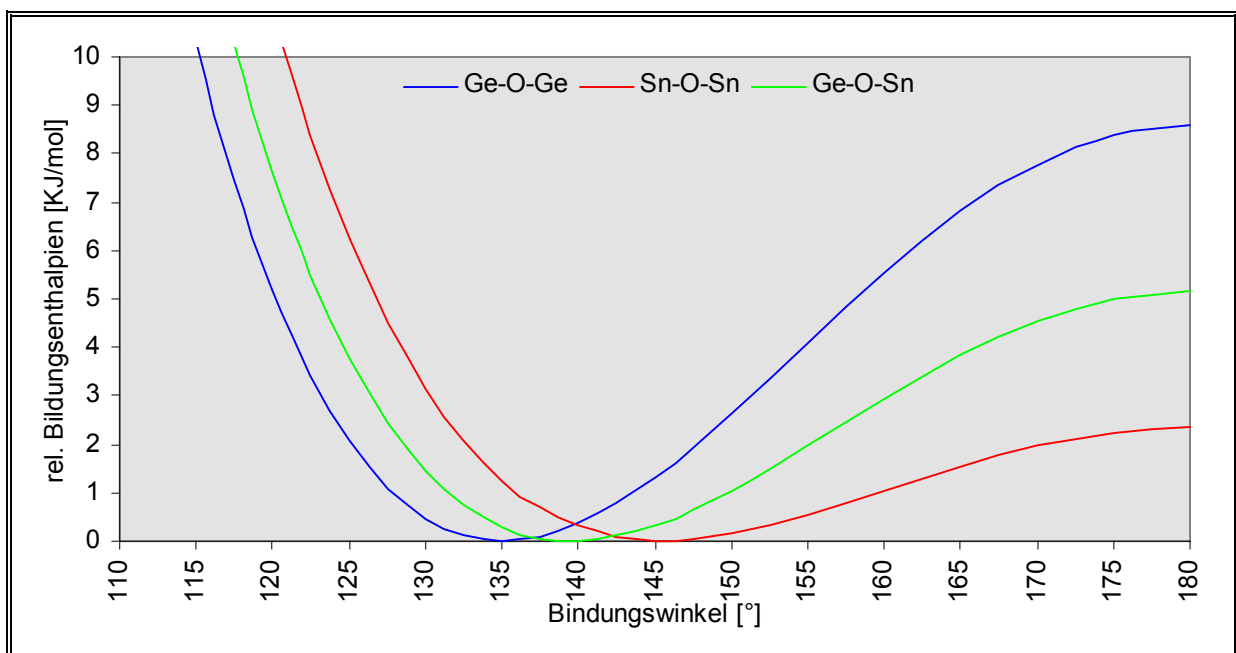
Die Abhängigkeit des M-O-M'-Bindungswinkels ( $M, M' = Si, Ge, Sn, B$ ) von der relativen Bildungsenthalpie ist für ausgewählte Kombinationen in den Abb. 22 bis 24 graphisch dargestellt.

Der Graph der berechneten Bildungsenthalpien beschreibt in allen Fällen eine Potentialmulde mit einem Minimum für den energetisch günstigsten Bindungswinkel und steigt nach dem Durchlaufen des Minimums zu hohen Bindungswinkeln nur noch vergleichsweise schwach an. Die Lage des Minimums und die Steigung des Graphen nach Durchlaufen des Minimums bei hohen Winkeln waren bei den  $H_nMOM'H_m$ -Modellsubstanzen graduell verschieden und werden im Folgenden diskutiert.

Der energetisch günstigste berechnete Si-O-Si-Bindungswinkel von  $H_3SiOSiH_3$  liegt mit 143.9° innerhalb der Fehlergrenzen des durch Elektronenbeugung bestimmten Werts von 144.1°. Der energetisch günstigste berechnete Ge-O-Ge-Bindungswinkel von  $H_3GeOGeH_3$  liegt mit 135.0° deutlich unter dem Wert von  $H_3SiOSiH_3$ . Der durch Elektronenbeugung bestimmte Ge-O-Ge-Bindungswinkel beträgt 126.5°.<sup>61</sup> Der energetisch günstigste berechnete Sn-O-Sn-Bindungswinkel für  $H_3SnOSnH_3$  liegt bei 145.5° und korreliert damit wesentlich besser mit dem Wert von  $H_3SiOSiH_3$  als mit dem Wert von  $H_3GeOGeH_3$ . Die Synthese von  $H_3SnOSnH_3$  wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben, so daß keine experimentellen Vergleichsdaten vorliegen.

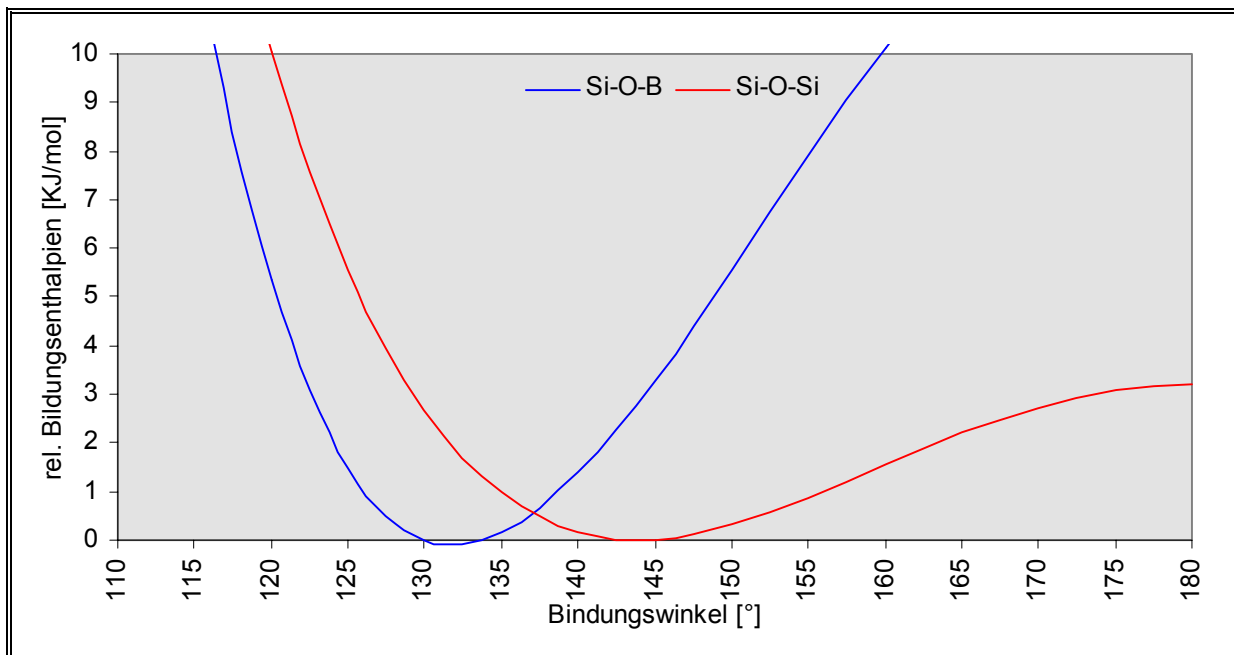


**Abb. 22** Relative Bildungsenthalpien von  $H_3MOM'H_3$  ( $M, M' = Si, Sn$ ) in Abhängigkeit des M-O-M'-Bindungswinkels.



**Abb. 23** Relative Bildungsenthalpien von  $H_3MOM'H_3$  ( $M, M' = Ge, Sn$ ) in Abhängigkeit des M-O-M'-Bindungswinkels.

Die energetisch günstigsten berechneten M-O-M'-Bindungswinkel ( $M \neq M' = Si, Ge, Sn$ ) der Spezies  $H_3SiOGeH_3$ ,  $H_3SiOSnH_3$  und  $H_3GeOSnH_3$  liegen mit 138.5, 143.2 und 139.4 zwischen den Werten der symmetrischen Verbindungen. Bei  $H_3SiOBH_2$  ist der energetisch günstigste berechnete Bindungswinkel mit 131.8° am kleinsten.



**Abb. 24** Relative Bildungsenthalpien von  $H_3MOM'H_n$  ( $M, M' = Si, B, n = 2, 3$ ) in Abhängigkeit des  $M-O-M'$ -Bindungswinkels.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der berechneten und aus Elektronenbeugung ermittelten Si-O-Si- und Ge-O-Ge-Bindungswinkel kann für diese Fälle von einer guten Parametrisierung ausgegangen werden. Bei den quantenmechanischen Berechnungen an Spezies, die Zinnatome enthalten, müssen relativistische Effekte berücksichtigt werden. Die Ergebnisse hängen deshalb oft sehr sensibel von den verwendeten quantenmechanischen Methoden ab. Eine Verifizierung der Berechnungen durch andere Methoden muß Ziel weiterer Arbeiten bleiben.

MOROSIN und HARRAH publizierten 1981 Einkristallröntgenstrukturanalysen von  $Ph_3MOM'Ph_3$ -Spezies ( $M, M' = Si, Ge, Sn$ ), deren  $M-O-M'$ -Bindungswinkel zum Vergleich mit den berechneten Bindungswinkeln herangezogen werden können.<sup>6b</sup> Die durch Röntgenbeugung bestimmten  $M-O-M$ -Bindungswinkel von  $Ph_3SiOSiPh_3$ ,  $Ph_3GeOGePh_3$  und  $Ph_3SnOSnPh_3$  betragen 180, 135.2 bzw. 137.3°, während die Bindungswinkel der unsymmetrischen Spezies  $Ph_3SiOGePh_3$ ,  $Ph_3SiOSnPh_3$  und  $Ph_3GeOSnPh_3$  Werte von 142.5, 144.2 bzw. 134.9° einnehmen.<sup>6b</sup> Die durch Einkristallröntgenstrukturanalysen ermittelten Bindungswinkel der  $Ph_3MOM'Ph_3$ -Spezies spiegeln die Tendenzen der berechneten Bindungswinkel der  $H_3MOM'H_3$ -Spezies korrekt wieder.

Neben der Lage des energetisch günstigsten  $M-O-M'$ -Bindungswinkels ist dessen Flexibilität ein wichtiger Parameter.

Die Flexibilität dokumentiert sich in der Energieabhängigkeit des M-O-M'-Bindungswinkels.

Die Energiedifferenz des Bindungswinkels minimaler Energie und des 180°-Winkels kann als ein Maß für die Flexibilität diskutiert werden. Die geringsten Differenzen bei den symmetrischen H<sub>3</sub>MOMH<sub>3</sub>-Modellsubstanzen werden bei den Si-O-Si- und Sn-O-Sn-Bindungswinkeln mit 3.2 und 2.3 KJ·mol<sup>-1</sup> gefunden. Dies hat zur Konsequenz, daß im Festkörper Packungseffekte einen großen Einfluß auf die Si-O-Si-Bindungswinkel haben können und bietet eine mögliche Erklärung, warum sich der durch Einkristallröntgenbeugung bestimmte Bindungswinkel von Ph<sub>3</sub>SiOSiPh<sub>3</sub> auf 180° beläuft.

Die durch Einkristallröntgenstrukturanalysen ermittelten Si-O-Si-Bindungswinkel in Metallasiloxanen mit der Sequenz -Ph<sub>2</sub>Si-O-SiPh<sub>2</sub>- reichen von 127.13(10)° für PhB(OSiPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O bis zu 180° für das Polymer (*t*-Bu<sub>2</sub>SnOSiPh<sub>2</sub>OSiPh<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (**7b**) und dokumentieren damit die große Flexibilität der Si-O-Si-Bindungen (Tabelle 9).

**Tabelle 9** Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Verbindungen mit der Bindungssequenz -O-MPh<sub>2</sub>-O-MPh<sub>2</sub>-O- (M = Si, Ge).

	M-O-M-Bindungswinkel	Struktur
	M=Si	
PhB(OSiPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	127.13(10)	sechsgliedriger Ring <sup>58a-c</sup>
[Me <sub>2</sub> (CH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Sn(OSiPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	132.2	sechsgliedriger Ring <sup>44a</sup>
(Ph <sub>2</sub> SiO) <sub>3</sub> ( <i>triklin</i> )	131.9(3), 132.6(3), 132.8(3)	sechsgliedriger Ring <sup>51j</sup>
(Ph <sub>2</sub> SiO) <sub>2</sub> ( <i>t</i> -Bu <sub>2</sub> SnO) <sub>2</sub> ( <b>31</b> )	140.3	achtgliedriger Ring
PhB(OSiPh <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	144.74(19), 149.12(20)	achtgliedriger Ring <sup>58b-d</sup>
<i>t</i> -Bu <sub>2</sub> Sn(OSiPh <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	145.66(14), 150.6(2)	achtgliedriger Ring
(Ph <sub>2</sub> SiO) <sub>4</sub>	152.8(4), 153.7(4), 167.1(5), 167.8(5)	achtgliedriger Ring <sup>51k</sup>
O(Ph <sub>2</sub> SiOPh <sub>2</sub> Ge) <sub>2</sub>	157.9(2)	siebengliedriger Ring <sup>58d</sup>
(Ph <sub>3</sub> SnOSiPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	165.4	lineare Kette <sup>7i</sup>
[O <sub>2</sub> Cr(OSiPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub>	169.25(13)	zwölfgliedriger Ring <sup>58d</sup>
( <i>t</i> -Bu <sub>2</sub> SnOSiPh <sub>2</sub> OSiPh <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ( <b>7b</b> )	180.0	lineares Polymer
	M=Ge	
<i>t</i> -Bu <sub>2</sub> Sn(OGeph <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O ( <b>61</b> )	127.1(1)	sechsgliedriger Ring
(Ph <sub>2</sub> GeO) <sub>3</sub>	127.7(2), 127.9(2), 130.3(2)	sechsgliedriger Ring <sup>66</sup>
(Ph <sub>2</sub> GeO) <sub>4</sub> ( <i>monoklin</i> )	131.2(4), 134.1(4), 136.9(4), 136.7(4)	achtgliedriger Ring <sup>66</sup>

Aufgrund der linearen Geometrie sollte der Si-O-Si-Bindungswinkel in  $(\text{Ph}_3\text{SnOSiPh}_2)_2\text{O}$  mit  $165.4^\circ$  einen spannungsfreien Zustand repräsentieren.<sup>71</sup>

Die wesentlich größere Differenz bei den berechneten Ge-O-Ge-Bindungswinkeln von  $\text{H}_3\text{GeOGeH}_3$  mit  $8.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ist Ausdruck einer graduell schwächeren Tendenz zur Winkelaufweitung. Die entsprechende Differenz bei den berechneten Si-O-B-Bindungswinkeln von  $\text{H}_3\text{SiOBH}_2$  beträgt  $15.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Somit muß für eine Aufweitung eines Si-O-B-Bindungswinkels eine wesentlich größere Energie aufgebracht werden als im Falle der anderen M-O-M'-Bindungswinkel (M, M' = Si, Ge, Sn).

Die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen stehen im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit und denen der Literatur.

Der Vergleich der Graphen von  $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$  und  $\text{H}_3\text{GeOGeH}_3$  führt zu dem Ergebnis, daß in vergleichbaren Verbindungen die Si-O-Si-Bindungswinkel generell größer als Ge-O-Ge-Bindungswinkeln sein sollten (Abb. 22 - 23). Die aus Einkristallröntgenstrukturanalysen bestimmten gemittelten Si-O-Si-Bindungswinkel von  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$  und  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$  sind mit  $132.4$  bzw.  $160.4^\circ$  um  $3.8^\circ$  bzw.  $25.7^\circ$  größer als die entsprechenden Ge-O-Ge-Bindungswinkel von  $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$  und  $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$  mit  $128.6$  bzw.  $147.8^\circ$  (Tabelle 9).<sup>51j,k,66</sup>

Die Graphen von  $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$  und  $\text{H}_3\text{SiOSnH}_3$  verlaufen im Bereich hoher Bindungswinkel wesentlich flacher als die Graphen der Verbindungen  $\text{H}_3\text{GeOGeH}_3$  und  $\text{H}_3\text{GeOSnH}_3$  (Abb. 22 - 23) und lassen erwarten, daß *cyclo*-Stannasiloxane eine höhere Tendenz zur ringöffnenden Polymerisation aufweisen sollten als vergleichbare *cyclo*-Germastannoxane. Die Verbindungen *t*-Bu<sub>2</sub>Sn(OSiPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (**7a**) und *t*-Bu<sub>2</sub>Sn(OGepH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (**61**) (Kapitel 6.2) bestätigen diese Erwartungen. Während für das *cyclo*-Stannasiloxan **7a** eine ringöffnende Polymerisation zu **7b** beobachtet wird, liegt das *cyclo*-Germastannoxan **61** sowohl in Lösung als auch im Festkörper als sechsgliedriger Ring vor.

Die Rechnungen legen weiterhin nahe, daß Si-O-B-Bindungswinkel sehr inflexibel sein sollten (Abb. 24). Trotz der Spannung in der -Ph<sub>2</sub>SiOSiPh<sub>2</sub>-Bindungssequenz und der geringen Größe des Bors im Vergleich zum Zinn oder Silicium ist es nicht gelungen, PhB(OSiPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O zu polymerisieren.<sup>58b-d</sup> Offenbar verhindern die zwei -Ph<sub>2</sub>Si-O-BPh-Bindungssequenzen die Polymerisation.

Das letzte Beispiel zeigt, daß bei der Abschätzung des Polymerisationsverhaltens von *cyclo*-Metallasiloxanen neben den Si-O-Si-Bindungswinkeln auch die entsprechenden Si-O-M-Bindungswinkel berücksichtigt werden müssen. Es ist zu erwarten, daß prinzipiell solche Elementkombinationen für potentiell polymerisierbare *cyclo*-Metallasiloxane geeignet sind, deren Si-O-M- und M-O-M-Bindungswinkel minimaler Energie hohe Werte annehmen und die Flexibilität im Bereich hoher Winkelzahlen groß ist.

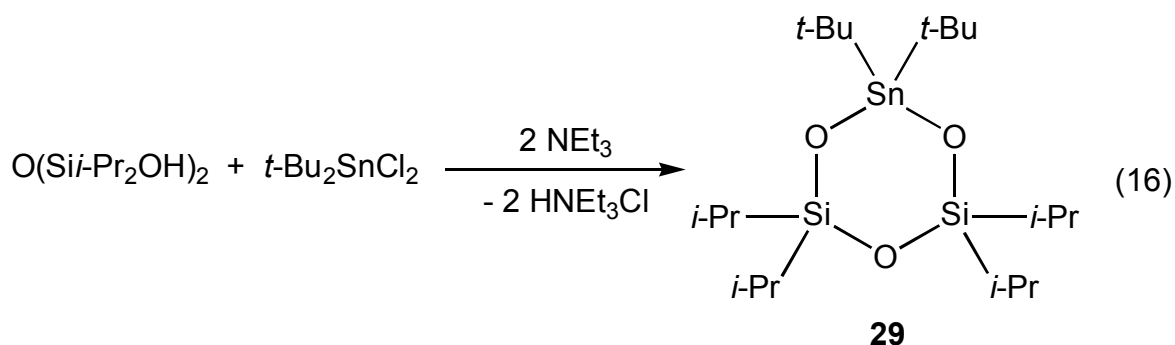
Es sollte jedoch erwähnt werden, daß aufgrund der quantenmechanischen Rechnungen *cyclo*-Stannoxane eine ähnlich hohe Tendenz zur Polymerisation aufweisen sollten wie *cyclo*-Siloxane. Es gibt bisher jedoch keinen Hinweis auf ein linear polymeres Diorganozinnoxid  $(R_2SnO)_n$  mit tetrakoordinierten Zinnatomen.

Sterisch anspruchslos substituierte Diorganozinnoxide sind im Festkörper aus höher koordinierten Zinnatomen aufgebaut und realisieren so andersartige, wahrscheinlich räumlich vernetzte Polymerstrukturen.<sup>42</sup> Alle sterisch stärker abschirmenden Reste stabilisieren sechs- bzw. viergliedrige Ringe.<sup>43,44</sup>

Lediglich für  $(i\text{-Pr}_2\text{SnS})_n$  konnte auf der Grundlage einer Einkristallröntgenstrukturanalyse eine linear polymere Struktur im Festkörper nachgewiesen werden.<sup>63</sup>

Neben den M-O-M'-Bindungswinkeln haben die exozyklischen organischen Reste einen maßgeblichen Einfluß auf die bevorzugten Strukturen.

Auch in *cyclo*-Stannasiloxanen läßt sich durch die Wahl eines geeigneten organischen Rests am Silicium die Tendenz der ringöffnenden Polymerisation unterdrücken. Das zu  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  (**7a**) analoge sechsgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}i\text{-Pr})_2\text{O}$  (**29**) wurde durch die Reaktion von 1,1,3,3-Tetraisopropyldisiloxan-1,3-diol  $(i\text{-Pr}_2\text{SiOH})_2\text{O}$  mit Di-*tert.*-butylzinndichlorid  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  in Gegenwart von Triethylamin in einer Ausbeute von 88 % dargestellt (Gl. 16).



Das *cyclo*-Stannasiloxan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi-Pr})_2\text{O}$  (**29**) ist ein niedrig schmelzender kristalliner Festkörper, der sehr gut in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich ist und keine Tendenz zur ringöffnenden Polymerisation zeigt.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von **29** ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt ein Signal bei -124.6 mit einer  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si})$ -Kopplung von 37 Hz, die auf eine sechsgliedrige Ringstruktur in Lösung schließen läßt (**Kapitel 2.4**). Das  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum von **29** zeigt ein Signal bei -126.3 ppm. Zusammen mit dem relativ niedrigen Schmelzpunkt kann davon ausgegangen werden, daß **29** im Festkörper ebenfalls als sechsgliedriger Ring vorliegt.

$t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi-Pr})_2\text{O}$  (**29**) leitet sich von  $(i\text{-Pr}_2\text{SiO})_3$  ab, in dem formal eine Diisopropylsilicium- gegen eine Di-*tert.*-butylzinn-Einheit ausgetauscht ist.<sup>64</sup>

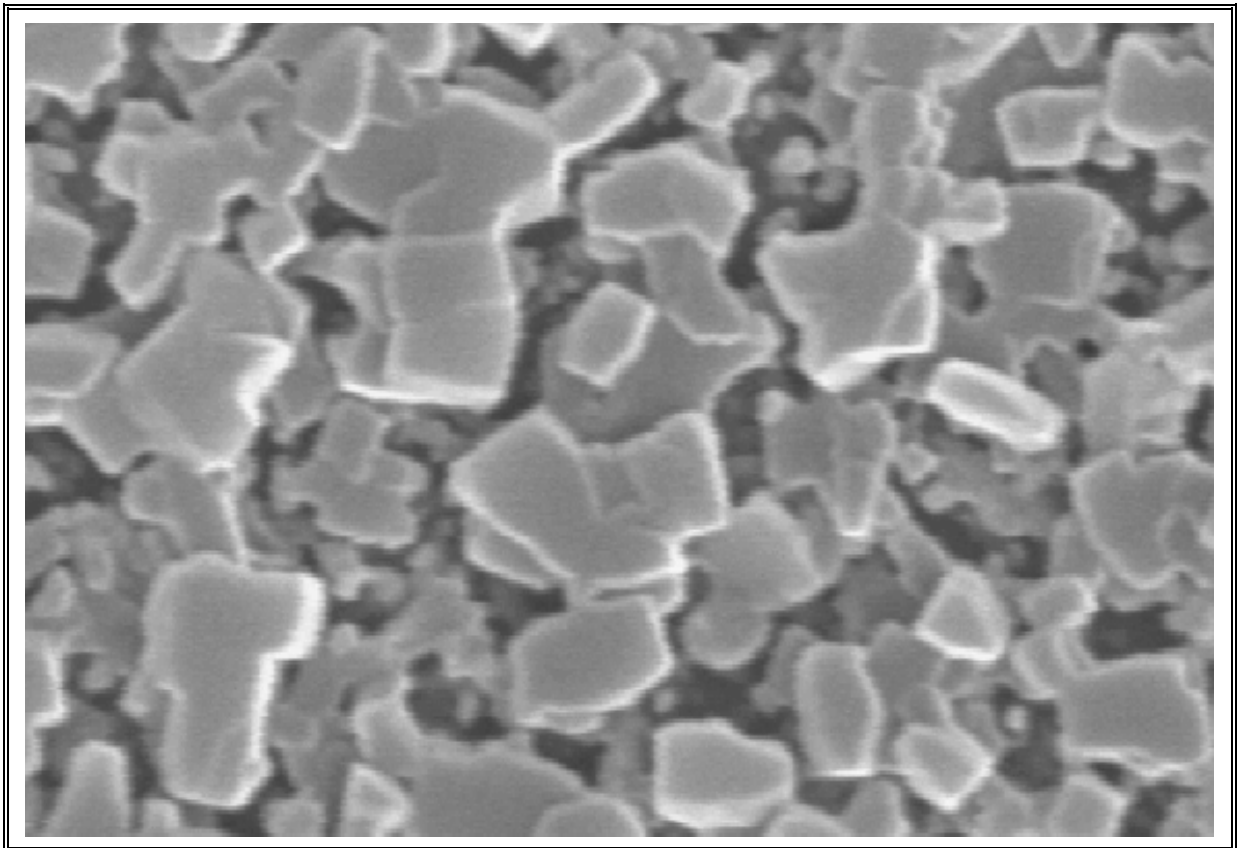
Aktuelle Arbeiten von JURKSCHAT und Mitarbeitern beschäftigen sich ausgehend von **7b** mit der systematisch Variation der strukturellen Parameter (Reste am Silicium/Zinn, Metalle etc.) um die zur Polymerisation führenden Faktoren genauer zu studieren.<sup>44c,65</sup>

Die O-M-O-Bindungswinkel ( $M = \text{Si}, \text{Sn}$ ) sind relativ inflexibel und hängen weitestgehend nur von den elektronischen und sterischen Faktoren der organischen Resten ab. Deshalb bietet die Wahl des jeweiligen Restes eine Möglichkeit zur Beeinflussung der Struktur. Beispielsweise konnte gezeigt werden, daß durch den Einsatz der Substituenten  $(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$  und  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$  der Polymerisationstendenz in  $[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  bzw.  $(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe})_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  entweder geometrisch oder elektronisch induziert entgegengewirkt werden kann.<sup>44c,65</sup>

### 1.11 Filmeigenschaften des Polystannasiloxans $(t\text{-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O})_n$ (**7b**)

Orientierende Versuche, durch *Spin-Coating* dünne Filme der Stannasiloxane **6**, **7b**, **8** und **31** auf Glasoberflächen zu erzeugen, ergaben, daß es nur mit dem Polymer  $(t\text{-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O})_n$  (**7b**) möglich war, homogene dünne Schichten herzustellen (Abb. 25). Ob dies tatsächlich eine Folge der polymeren Struktur von **7b** ist, muß Ziel weiterer Untersuchungen bleiben.

Filme von PDPHS zeigen im Detail noch nicht vollständig verstandene Photolumineszenzeigenschaften und sind deshalb für Anwendungen in Leuchtdioden (LEDs) von großem Interesse.<sup>67a</sup>



**Abb. 25** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Films von **7b** auf einer Glasoberfläche erzeugt durch *Spin-Coating* auf einer Glasoberfläche (Vergrößerung 1:25000).

Gegenwärtig besteht ein großer Bedarf an molekularen Vorstufen für die Herstellung von keramischen Materialien.<sup>67b</sup> Ein gravierender Nachteil des Sol-Gel-Verfahrens ist die unterschiedliche Hydrolysegeschwindigkeit der eingesetzten Komponenten. Beispielsweise hydrolysieren in einer Mischung aus Zinn- und Siliciumalkoxiden erstere wesentlich schneller.<sup>16</sup> Dies führt sehr häufig zu inhomogenen Produkten. Die Verwendung von sogenannten *Single-Source-Precursern* zur Herstellung von Keramiken ist eine Alternative zum Sol-Gel-Prozeß.<sup>67b</sup> Möglicherweise eignet sich  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  (**7a**) als Ausgangsmaterial für die Herstellung definierter Zinn-Silicium-Oxid-Schichten auf Glasoberflächen. TGA-Untersuchungen zeigen, daß in **7b** im Temperaturbereich von 250 bis 350°C die organischen Reste vollständig abgespalten werden können.

## 2 Redistributionsreaktionen von *cyclo*-Stannasiloxanen

### 2.1 Einleitung

Redistributionsreaktionen von zyklischen Diorganoelementchalkogeniden  $(R_2ME)_n$  ( $R = \text{Alkyl, Aryl}$ ;  $M = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ ;  $E = \text{O, S, Se, Te}$ ) der vierten Hauptgruppe fanden in der Vergangenheit vielseitiges Interesse.<sup>34</sup> Dabei standen häufig Fragen nach dem Mechanismus und der Triebkraft dieser Reaktionen im Vordergrund.

Redistributionsreaktionen werden im Falle des Siliciums und Germaniums hauptsächlich mit dem intermediären Auftreten von Spezies mit Element-Chalkogendoppelbindungen, wie z. B.  $R_2Si=E$  oder  $R_2Ge=E$  ( $E = \text{O, S, Se, Te}$ ) erklärt.<sup>34a,b,g,h,35</sup> Die Frage, ob Spezies dieser Art überhaupt existent sind, wird jedoch in der Literatur gegenwärtig kontrovers diskutiert.<sup>34,35,49,68</sup> Beispielsweise legen neuere quantenmechanische Berechnungen nahe, daß solche Spezies extrem instabil sein sollten.<sup>69</sup> Bisher gelang der Nachweis von Silanonen  $R_2Si=O$  und Germanonen  $R_2Ge=O$  ausschließlich in Argonmatrizes.<sup>70</sup> So scheint es bei vielen Redistributionsreaktionen sehr unwahrscheinlich, daß reaktive Spezies, wie Silanone  $R_2Si=O$  und Germanone  $R_2Ge=O$  bei den angegebenen Reaktionsbedingungen als Intermediate gebildet werden.

Im Falle des Zinns und Bleis sind es hauptsächlich assoziative Mechanismen unter Beteiligung höherkoordinierter Reaktionsintermediate mit denen Redistributionsreaktionen erklärt werden.<sup>34e,f,i,j</sup> Bei Reaktionen von zyklischen Diorganoelementchalkogeniden des Zinns und Bleis wird sehr häufig eine statistische Produktverteilung gefunden.<sup>34c,e,f,i,j</sup>

In **Kapitel 2.2** werden Reaktionen von *cyclo*-Stannasiloxanen mit Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  bzw. Di-*tert.*-butylzinnsulfid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$  beschrieben. Bei diesen Reaktionen spielen Ringspannungen und Entropieeffekte eine wesentliche Rolle für die Produktverteilung. Für eine Redistributionsreaktion zweier achtgliedriger *cyclo*-Stannasiloxane wird auf der Grundlage von Elektrospray-Massenspektrometrie ein möglicher Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

Zum Abfangen reaktiver Spezies wird in der Siliciumchemie sehr häufig 1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilacyclopentan  $(H_2CMe_2Si)_2O$ , ein gespanntes *cyclo*-Siloxan, eingesetzt.<sup>35</sup>

In **Kapitel 2.3** werden Reaktionen ausgewählter *cyclo*-Stannasiloxane mit 1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilacyclopentan ( $\text{H}_2\text{CMe}_2\text{Si}$ )<sub>2</sub>O beschrieben. Aus den Ergebnissen dieser Reaktionen läßt sich plausibel ableiten, daß Silanone  $\text{R}_2\text{Si}=\text{O}$  oder Stannone  $\text{R}_2\text{Sn}=\text{O}$  bei diesen Reaktionen als Intermediate ausgeschlossen werden können.

In **Kapitel 2.4** wird anhand einiger Beispiele eine Methode vorgestellt, die es erlaubt, besonders *cyclo*-Stannasiloxane unterschiedlicher Konstitution und Ringgröße, auch in Mischungen, zu identifizieren und zu charakterisieren. Bei dieser Methode spielen die beobachteten  $^2J(^{29}\text{Si}-\text{O}-^{119}\text{Sn})$ - und  $^2J(^{117}\text{Sn}-\text{X}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) eine besondere Rolle. Neben der Kopplungsgröße gibt besonders das integrale Verhältnis der Hauptsignale zu ihren Satelliten Auskunft über Konnektivitäten der Zinn- und Siliciumatome.<sup>36</sup>

Einige spektroskopische Trends der Di-*tert.*-butylzinn-haltigen Stannasiloxane werden diskutiert. Neben den jeweiligen  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemischen Verschiebungen hängen besonders die  $^2J(^{29}\text{Si}-\text{O}-^{119}\text{Sn})$ - und  $^2J(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) von der Ringgröße oder allgemeiner vom Si-O-Sn- bzw. Sn-X-Sn-Bindungswinkel ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) ab.<sup>37</sup>

Ein wichtiges Bindeglied zwischen den durch Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelten Molekülstrukturen und den durch NMR-spektroskopischen Methoden ermittelten Strukturen in Lösung stellt die  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektroskopie dar.<sup>71</sup>

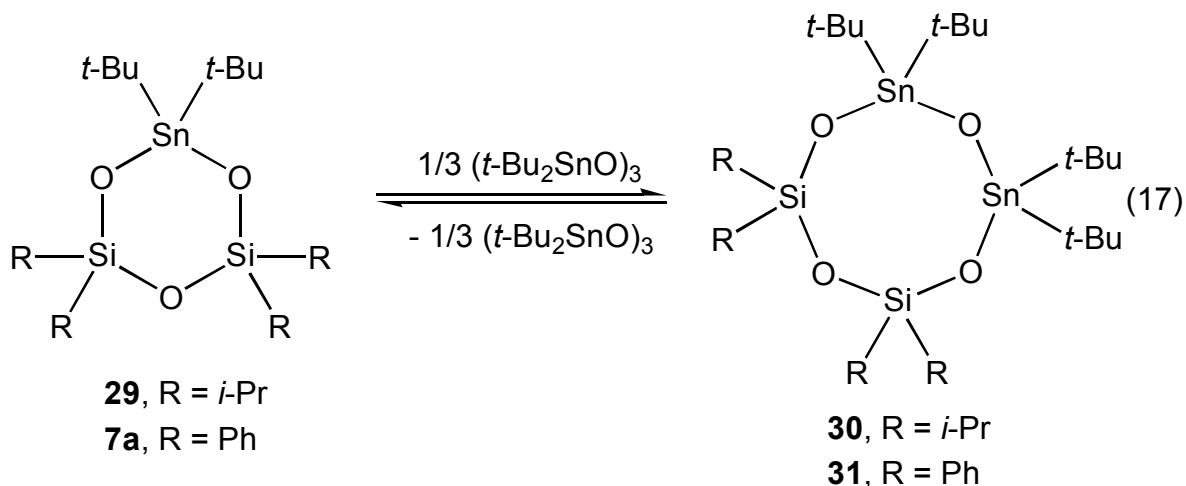
Die Anisotropie der chemischen Verschiebung im Festkörper führt in den  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektren zum Auftreten von Rotationsseitenbanden, die nach der Methode von HERZFELD und BERGER analysiert werden und Rückschlüsse auf Strukturen und Koordinationsgeometrien zulassen.<sup>72</sup>

An ausgewählten *cyclo*-Metallastannoxanen läßt sich eine Rotation der Moleküle im Kristallgitter nachweisen.<sup>73</sup>

## 2.2 Reaktionen von *cyclo*-Stannasiloxanen mit Di-*tert.*-butylzinnoxid und -sulfid

Das sechsgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  (**7a**), für das eine beträchtliche Ringspannung angenommen werden muß (**Kapitel 1**) bzw. dessen spannungsfreieres Analogon  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi-Pr}_2)_2\text{O}$  (**29**) wurden im NMR-Maßstab ( $\text{CDCl}_3$ ) mit Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> zur Reaktion gebracht.

Dabei kam es in beiden Fällen zur unvollständigen Bildung der achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2(\text{R}_2\text{SiO})_2$  (**30**, R = *i*-Pr; **31**, R = Ph), die durch  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert wurden (Gl. 17).



Trotz einer Verlängerung der Reaktionszeiten bzw. einer Erhöhung der Reaktions-temperaturen wird in Lösung kein vollständiger Umsatz erzielt. Dies lässt sich auf die Annahme von Gleichgewichten in Lösung zurückführen. Im Fall der Reaktion von  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi-}i\text{-Pr}_2)_2\text{O}$  (**29**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -124.6$ , Integral 44 %) und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  ( $\delta^{119}\text{Sn} = -84.5$ , Integral 44 %) zu  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2(i\text{-Pr}_2\text{SiO})_2$  (**30**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -137.5$ , Integral 12 %) liegt das Gleichgewicht deutlich auf der Seite der Edukte, während bei der Reaktion von  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  (**7a**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -119.5$ , Integral 12 %) und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  ( $\delta^{119}\text{Sn} = -84.5$ , Integral 12 %) zu  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2(\text{Ph}_2\text{SiO})_2$  (**31**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -125.7$ , Integral 76 %) das Produkt deutlich dominiert. Durch eine Temperaturerhöhung bzw. -erniedrigung wird keine wesentliche Verschiebung der Gleichgewichte erreicht.

Nebenprodukte wurden bei beiden Reaktionen nicht beobachtet. Insbesondere insertierte Di-*tert*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  nicht in eine der Si-O-Si-Bindungen unter Bildung des achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans  $(\text{Ph}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O})_2$  (**6**).

Die beiden Reaktionen wurden im präparativen Maßstab wiederholt. Eine Reaktionsmischung bestehend aus **29**,  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  und **30** wurde langsam bis zur Trockene eingedampft und der feinkristalline Rückstand  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden ausschließlich Signale der beiden Edukte **29** ( $\delta^{119}\text{Sn-MAS} = -126.2$ ) und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  ( $\delta^{119}\text{Sn-MAS} = -84.4$ ) detektiert.

Im Gegensatz dazu wurden bei gleicher Vorgehensweise aus einer Mischung aus **7a**,  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  und **31** farblose Einkristalle von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2(\text{Ph}_2\text{SiO})_2$  (**31**) erhalten. Das  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **31** zeigt zwei Signale im Verhältnis von 1:1 bei -123.0 und -132.3 ppm, was auf zwei kristallographisch inäquivalente Zinnatome im Festkörper schließen läßt.

Werden Einkristalle von **31** in Chloroform gelöst, so wird das oben beschriebene Gleichgewicht zurückgebildet.

Das achtegliedrige *cyclo*-Stannasiloxan  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2(\text{Ph}_2\text{SiO})_2$  (**31**) stellt ein Isomeres der Verbindung  $(t\text{-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{O})_2$  (**6**) dar.

Zur Bestimmung der Molekülstruktur von **31** wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt.  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2(\text{Ph}_2\text{SiO})_2$  (**31**) kristallisiert bei Raumtemperatur aus Hexan *monoklin* in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur von **31** ist in Abb. 26 dargestellt. Eine Diskussion der Abstände und Winkel erfolgt in **Kapitel 4.4**.

Offensichtlich begünstigen die kinetisch labilen Sn-O-Bindungen in den Stannasiloxanen **7a**, **29** bis **31** und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  ein Wechselspiel zwischen Ringspannung einerseits und Entropie andererseits, das zur Realisierung von Gleichgewichten bei Raumtemperatur in der Laborzeitskala führt.

Wird reines Polydiphenylsiloxan auf Temperaturen von etwa 300°C erhitzt, kommt es zur Bildung von Gleichgewichten, in denen  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$  überwiegt.

Der Einschub einer Di-*tert.*-butyl-Einheit in *cyclo*-Stannasiloxane und vergleichbare Substanzen kann als ein Maß für eine etwaige Ringspannung angesehen werden.

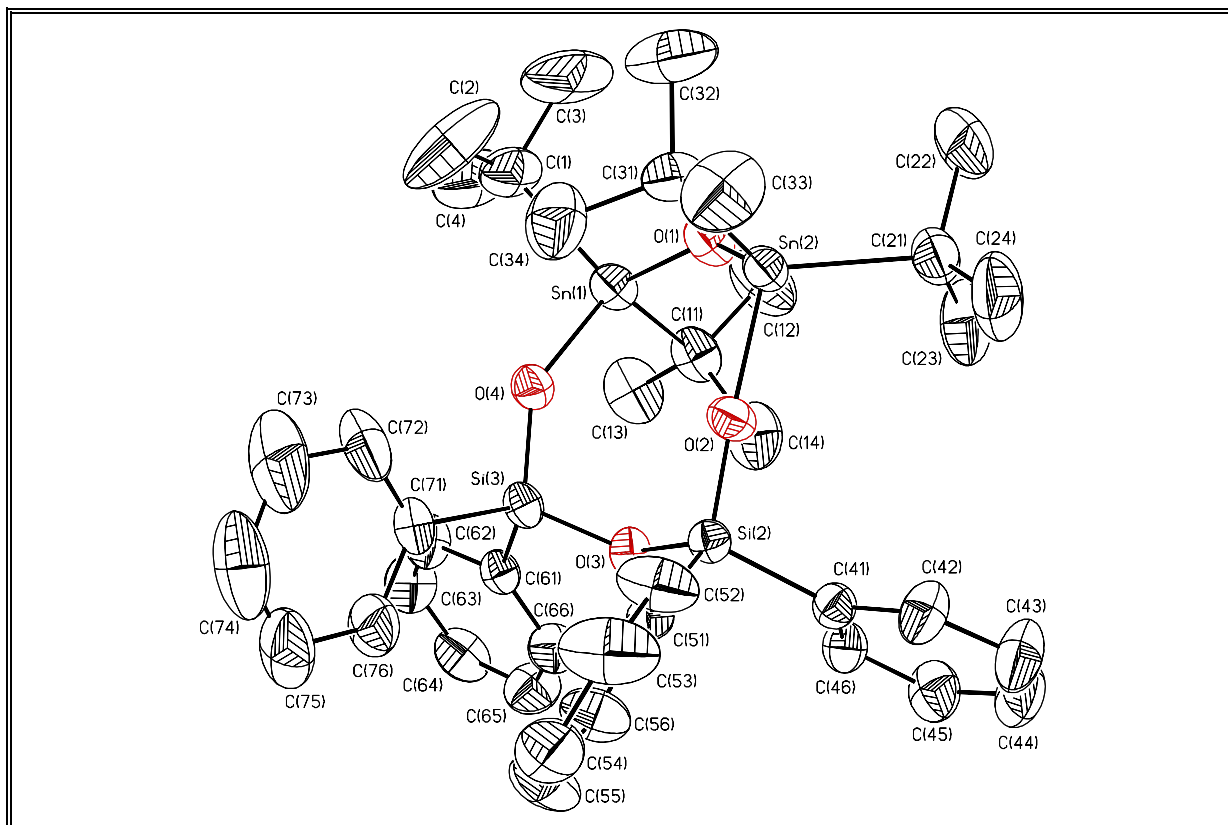
Darüber hinaus reagieren die achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane des Typs  $(\text{RR}'\text{SiOSnt-Bu}_2\text{O})_2$  (**1**,  $\text{R} = \text{R}' = t\text{-Bu}$ ; **6**,  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ ; **20**,  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{F}$ ) mit die Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  im NMR-Maßstab zu den sechsgliedrigen Spezies  $\text{RR}'\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**,  $\text{R} = \text{R}' = t\text{-Bu}$ ; **32**,  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ ; **22**,  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{F}$ ) (Gl. 18). Die Reaktionsmischungen wurden durch  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Im Falle der Verbindungen  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -107.2$ ) und  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}$  (**32**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -98.6$ ) verlaufen die Reaktionen quantitativ.

**Tabelle 10** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **31**.

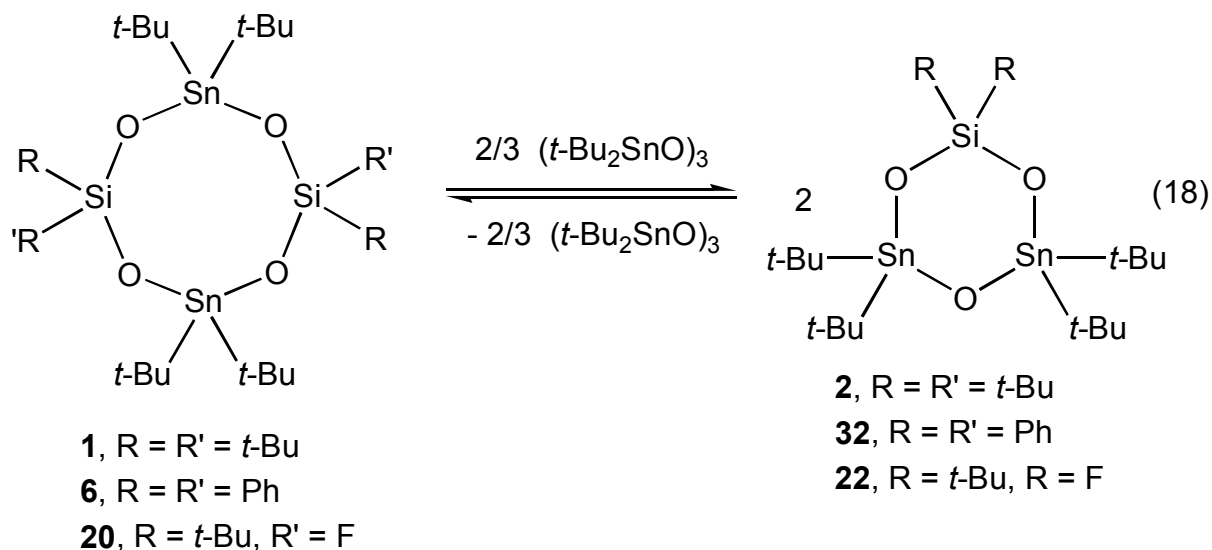
Sn(1)-O(1)	1.942 (3)	Sn(1)-O(4)	1.968 (3)
Sn(1)-C(1)	2.161 (6)	Sn(1)-C(11)	2.170 (5)
Sn(1)-O(1)	1.944 (3)	Sn(1)-O(2)	1.961 (3)
Sn(1)-C(21)	2.155 (5)	Sn(1)-C(31)	2.157 (5)
Si(2)-O(2)	1.600 (3)	Si(2)-O(3)	1.633 (3)
Si(2)-C(41)	1.863 (4)	Si(2)-C(51)	1.862 (4)
Si(3)-O(3)	1.637 (3)	Si(3)-O(4)	1.598 (3)
Si(3)-C(61)	1.851 (4)	Si(3)-C(71)	1.845 (4)
O(1)-Sn(1)-O(4)	103.3 (1)	O(1)-Sn(1)-C(1)	109.0 (2)
O(1)-Sn(1)-C(11)	106.7 (2)	O(4)-Sn(1)-C(1)	102.9 (2)
O(4)-Sn(1)-C(11)	110.3 (2)	C(1)-Sn(1)-C(11)	122.8 (2)
O(1)-Sn(1)-O(2)	108.3 (1)	O(1)-Sn(1)-C(21)	105.9 (2)
O(1)-Sn(1)-C(31)	109.2 (2)	O(2)-Sn(1)-C(21)	107.5 (2)
O(2)-Sn(1)-C(31)	102.4 (2)	C(21)-Sn(1)-C(31)	122.9 (2)
O(2)-Si(2)-O(3)	113.2 (2)	O(2)-Si(2)-C(41)	110.4 (2)
O(2)-Si(2)-C(51)	109.0 (2)	O(3)-Si(2)-C(41)	106.2 (2)
O(3)-Si(2)-C(51)	108.4 (2)	C(41)-Si(2)-C(51)	109.5 (2)
O(3)-Si(3)-O(4)	111.6 (2)	O(3)-Si(3)-C(61)	106.9 (2)
O(3)-Si(3)-C(71)	109.8 (2)	O(4)-Si(3)-C(61)	110.8 (2)
O(4)-Si(3)-C(71)	107.7 (2)	C(61)-Si(3)-C(71)	110.0 (2)
Sn(1)-O(1)-Sn(1)	142.4 (2)	Sn(1)-O(2)-Si(2)	156.4 (2)
Si(2)-O(3)-Si(3)	140.3 (2)	Si(3)-O(4)-Sn(1)	144.3 (2)
Sn(1)-O(1)-Sn(1)-O(2)	20.6 (3)	Sn(1)-O(2)-Si(2)-O(3)	-47.5 (5)
Si(2)-O(3)-Si(3)-O(4)	61.9 (3)	Si(3)-O(4)-Sn(1)-O(1)	-89.0 (3)
O(1)-Sn(1)-O(2)-Si(2)	31.7 (5)	O(2)-Si(2)-O(3)-Si(3)	-44.1 (3)
O(3)-Si(3)-O(4)-Sn(1)	49.8 (3)	O(4)-Sn(1)-O(1)-Sn(1)	9.7 (3)

Zwischen [*t*-Bu(F)SiOSn*t*-Bu<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> (**20**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -161.2/-164.9$ , Integral 18 %), (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> ( $\delta^{119}\text{Sn} = -84.5$ , Integral 18 %) und *t*-Bu(F)Si(OSn*t*-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (**22**,  $\delta^{119}\text{Sn} = -100.8$ , Integral 64 %) stellt sich ein Gleichgewicht ein.

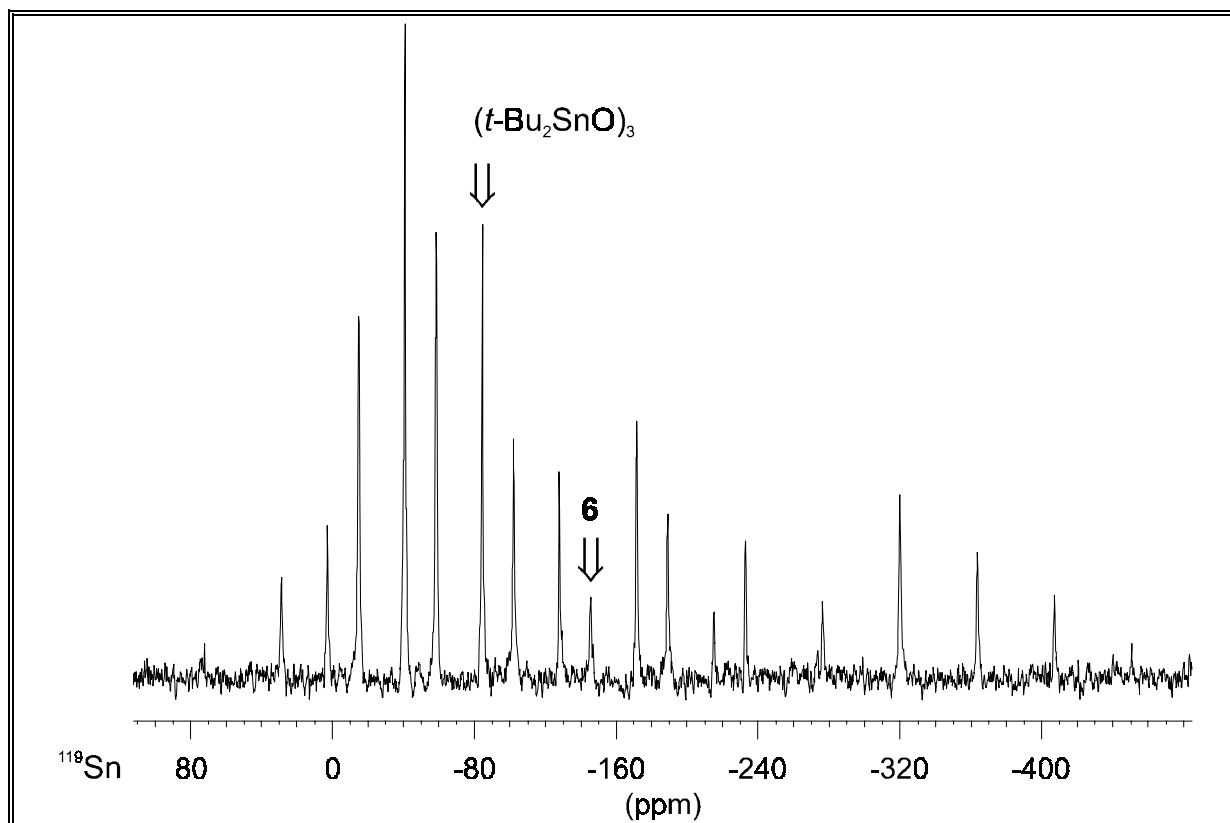
Die beiden zuvor genannten Reaktionen wurden im präparativen Maßstab wiederholt. Das *cyclo*-Stannasiloxan *t*-Bu<sub>2</sub>Si(OSn*t*-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (**2**) wurde quantitativ isoliert. Eindampfen einer Lösung von Ph<sub>2</sub>Si(OSn*t*-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (**32**) in Chloroform führte zur Bildung eines farblosen feinkristallinen Rückstands. Dieser Rückstand bestand laut des <sup>119</sup>Sn-MAS-NMR- und des Massenspektrums aus einem Gemenge der Edukte (Ph<sub>2</sub>SiOSn*t*-Bu<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (**6**) und (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub>.



**Abb. 26** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **31**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Im  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum wurden ausschließlich die zwei Signale der Edukte ( $\text{Ph}_2\text{SiOSnt-Bu}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> (**6**,  $\delta^{119}\text{Sn-MAS} = -145.6$ ) und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  ( $\delta^{119}\text{Sn-MAS} = -83.5$ ) im Verhältnis von 1:1 beobachtet (Abb. 27). Das Massenspektrum des Rückstands zeigte Fragmente mit je zwei Zinn- und Siliciumatomen, die aus dem achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxan **6** resultieren.

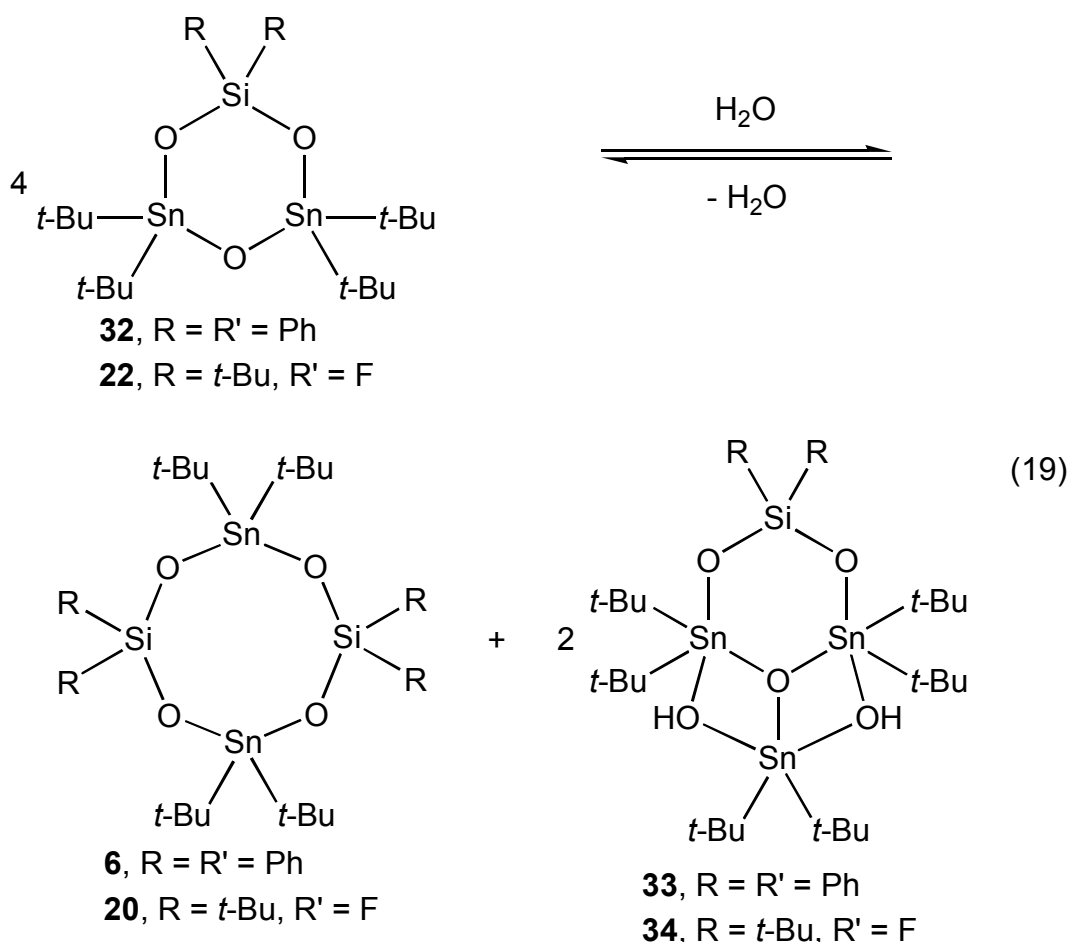


**Abb. 27**  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum (149.20 MHz) eines Feststoffgemenges von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  und  $(\text{Ph}_2\text{SiOSnt-Bu}_2\text{O})_2$  (**6**), das nach dem Eindampfen einer Lösung von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}$  (**32**) in Chlorform resultierte.

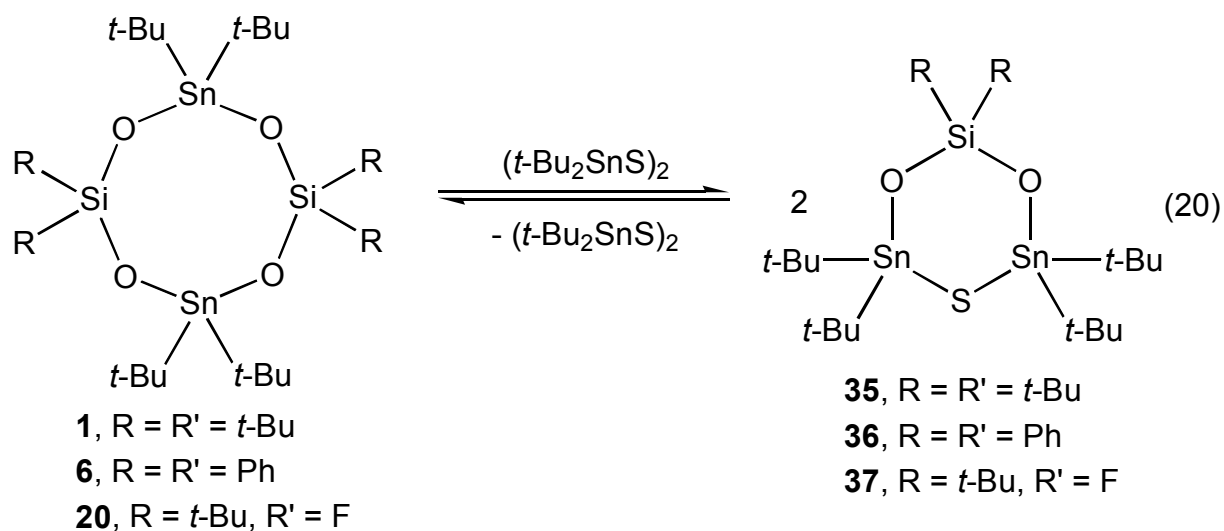
Offensichtlich liegt auch in dem *in situ* erzeugten sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxan  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}$  (**32**) eine gewisse Ringspannung vor, die in Lösung durch eine Vergrößerung der Teilchenzahl entropisch kompensiert wird. Der formale Austausch einer Di-*tert.*-butylzinn- gegen eine Bis(dimethylamino-propyl)zinn-Einheit führt zur Bildung des sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans  $[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]_2\text{SnOSnt-Bu}_2\text{OSiPh}_2\text{O}$ , das auch im Festkörper stabil ist.<sup>44c</sup>

Um die *in situ* dargestellten sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane  $\text{RR}'\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**,  $\text{R} = \text{R}' = t\text{-Bu}$ ; **32**,  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ ; **22**,  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{F}$ ) (Gl. 18) auf ihre Hydrolyseempfindlichkeit hin zu untersuchen, wurden die Lösungen jeweils mit einem Tropfen Wasser versetzt und nach 15 min erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Während im Falle des  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**) keine Reaktion zu beobachten war, traten in den  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) der Lösungen von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}$  (**32**) und  $t\text{-Bu}(\text{F})\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}$  (**22**) jeweils zwei neue Signale im integralen Verhältnis von 2:1 im Bereich von -260 bis -280 ppm auf, die zu pentakoodinierten Zinnatomen gehören.

Diese Zinnatome werden von den trizyklischen Stannasiloxanen  $[\text{RR}'\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]$  (**33**,  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ ; **34**,  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{F}$ ) hervorgeföhrt, von denen **33** gezielt synthetisiert und durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wird (**Kapitel 3.2**). Die trizyklischen Stannasiloxane  $\text{RR}'\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33**,  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ ,  $\delta^{119}\text{Sn} = -267.2/-269.0$ , Gesamtintegral 23 %; **34**,  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{F}$ ,  $\delta^{119}\text{Sn} = -268.5/-270.5$ , Gesamtintegral 63 %) stehen im Gleichgewicht mit den sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxanen  $\text{RR}'\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**32**,  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ ,  $\delta^{119}\text{Sn} = -98.6$ , Integral 69 %; **22**,  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{F}$ ,  $\delta^{119}\text{Sn} = -100.8$ , Integral 16 %) und den achthgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxanen  $(\text{RR}'\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O})_2$  (**6**,  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ ,  $\delta^{119}\text{Sn} = -149.5$ , Integral 8 %; **20**,  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{F}$ ,  $\delta^{119}\text{Sn} = -161.5/-163.1$ , Integral 21 %) (Gl. 19).



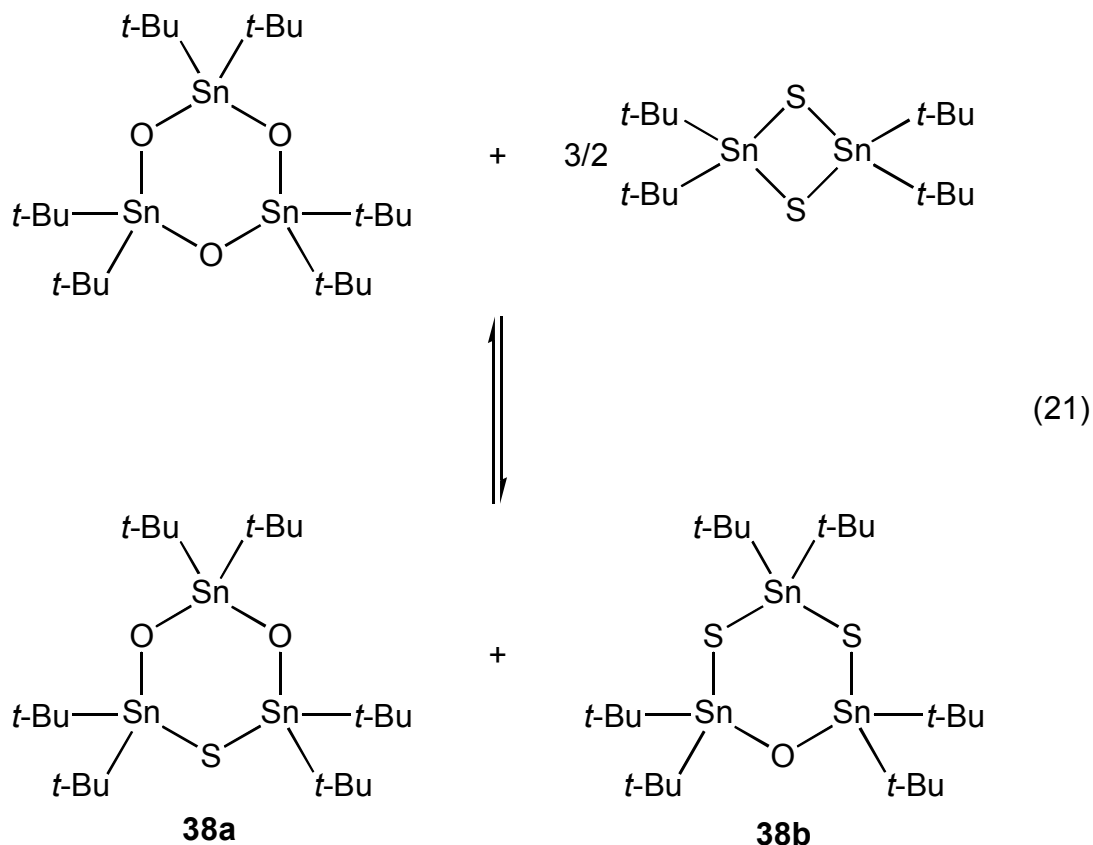
In Analogie zu den Reaktionen nach Gl. 18 reagieren die achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane  $(RR'SiOSnt-Bu_2O)_2$  (**1**,  $R = R' = t-Bu$ ; **6**,  $R = R' = Ph$ ; **20**,  $R = t-Bu$ ,  $R' = F$ ) auch mit Di-*tert*-butylzinnsulfid  $(t-Bu_2SnS)_2$  im NMR-Maßstab ( $CDCl_3$ ) zu den sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxanen  $RR'Si(OSnt-Bu_2)_2S$  (**35**,  $R = R' = t-Bu$ ; **36**,  $R = R' = Ph$ ; **37**,  $R = t-Bu$ ,  $R' = F$ ). Die Reaktion verläuft aber nur im Falle des  $t-Bu_2Si(OSnt-Bu_2)_2S$  (**35**,  $\delta^{119}Sn = -3.6$ ) quantitativ. Bei  $RR'Si(OSnt-Bu_2)_2S$  ( $R = R' = Ph$  (**36**,  $\delta^{119}Sn = 10.7$ , Integral 86 %);  $R = t-Bu$ ,  $R' = F$  (**37**,  $\delta^{119}Sn = 8.8$ , Integral 20 %) werden Gleichgewichte zu den Edukten  $(RR'SiOSnt-Bu_2O)_2$  (**6**,  $R = R' = Ph$ ,  $\delta^{119}Sn = -149.5$ , Integral 7 %; **20**,  $R = t-Bu$ ,  $R' = F$ ,  $\delta^{119}Sn = -161.5/-163.1$ , Integral 40 %) und  $(t-Bu_2SnS)_2$  ( $\delta^{119}Sn = 126.1$ , Integral 7 bzw. 40 %) beobachtet (Gl. 20).



Der Versuch,  $t-Bu_2Si(OSnt-Bu_2)_2S$  (**35**) im präparativen Maßstab durch langsames Eindampfen einer Lösung in Chloroform zu isolieren, führte zur Rückbildung der Edukte. Das  $^{119}Sn$ -MAS-NMR-Spektrum des Rückstands zeigt zwei Signale bei  $-178.1$  (**1**) und  $126.1$  ppm  $(t-Bu_2SnS)_2$  im integralen Verhältnis von 1:1.

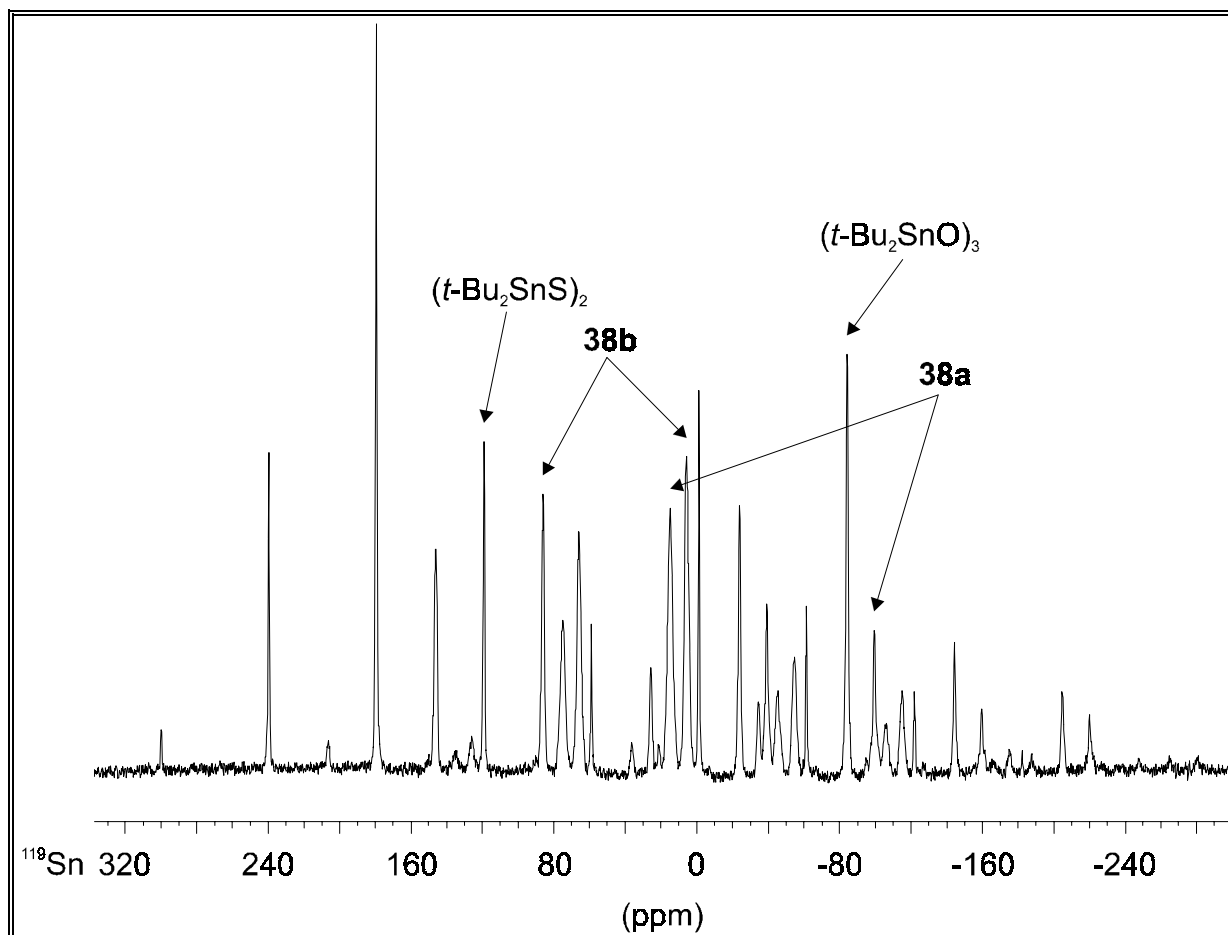
Die Redistributionsreaktionen der Gl. 18 bis 20 veranschaulichen, daß in Lösung und im Festkörper oftmals unterschiedliche Ringgrößen bevorzugt werden. Dabei entscheidet ein Wechselspiel aus Ringspannung und Entropiebegünstigung einer Vielzahl von Ringen, welche Produkte bevorzugt werden, bzw. ob sich Gleichgewichte einstellen. Die organischen Reste am Silicium bestimmen in diesem Wechselspiel die Feinbalance; große Reste begünstigen kleine Ringe und umgekehrt.

Die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Di-*tert.*-butylzinnsulfid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnS}$ )<sub>2</sub> im Verhältnis von 2:3 führt zur Bildung zweier sechsgliedriger *cyclo*-Thiastannoxane  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{S}$  (**38a**) und  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{SSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**38b**) (Gl. 21).



In Lösung ( $\text{CDCl}_3$ ) liegt ein Gleichgewicht zwischen **38a** ( $\delta^{119}\text{Sn} = 13.4, -99.5$  (2:1), Gesamtintegral 23 %), **38b** ( $\delta^{119}\text{Sn} = 86.2, -6.0$  (1:2), Gesamtintegral 7 %), ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> ( $\delta^{119}\text{Sn} = -84.5$ , Integral 30 %) und ( $t\text{-Bu}_2\text{SnS}$ )<sub>2</sub> ( $\delta^{119}\text{Sn} = 123.9$ , Integral 40 %) vor. Nach der Entfernung des Lösungsmittels kommt es nicht zur Rückbildung der Edukte. Im  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 28) werden sowohl die *cyclo*-Thiastannoxane **38a** ( $\delta^{119}\text{Sn} = 14.7, -99.5$  (2:1), Gesamtintegral 26 %) und **38b** ( $\delta^{119}\text{Sn} = 86.0, 5.6$  (1:2), Gesamtintegral 10 %) als auch die beiden Edukte ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> ( $\delta^{119}\text{Sn} = -84.3$ , Integral 28 %) und ( $t\text{-Bu}_2\text{SnS}$ )<sub>2</sub> ( $\delta^{119}\text{Sn} = 126.1$ , Integral 36 %) im nahezu unveränderten integralen Verhältnis beobachtet.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung bietet die Annahme, daß die beiden *tert.*-Butylgruppen die Festkörperstrukturen dieser Verbindungen dominieren und die Metalle bzw. Chalkogenide eine untergeordnete Rolle für den Aufbau des Kristallgitters spielen.



**Abb. 28**  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum (149.20 MHz) eines Festgemenges, bestehend aus **38a**, **38b**,  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$ .

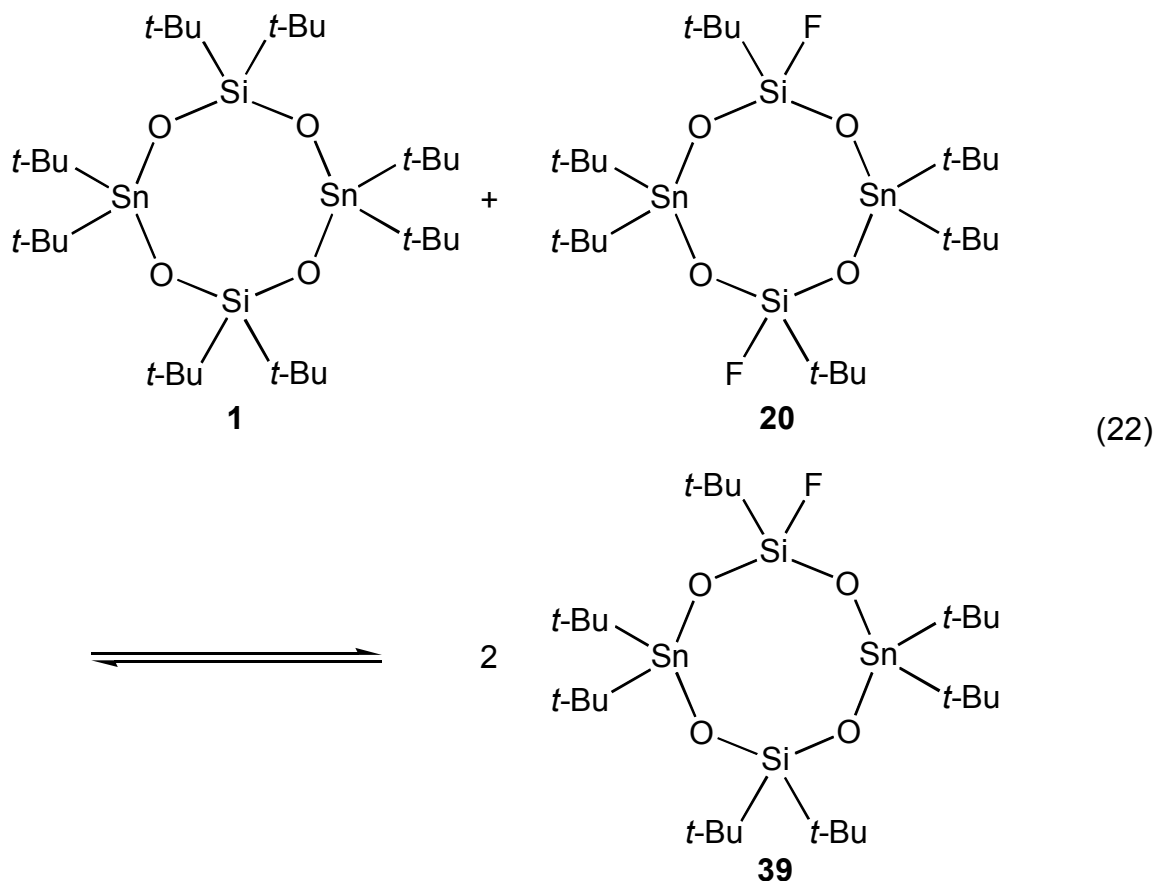
Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß die sechsgliedrigen Ringe  $(t\text{-Bu}_2\text{MO})_3$  ( $\text{M} = \text{Si},^{50\text{d}} \text{Ge},^{74} \text{Sn}^{43\text{a,d}}$ ) isostrukturell sind, und daß die Metalle in den *cyclo*-Metallastannoxanen  $t\text{-Bu}_2\text{M}(\text{OS}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**,  $\text{R} = \text{Si}$ ; **50**,  $\text{R} = \text{Ge}$ ) (**Kapitel 6.2**) in hohem Maße fehlgeordnet vorliegen.

Die kinetische Stabilität des viergliedrigen *cyclo*-Thiastannoxans  $\text{O}(\text{R}_2\text{Sn})_2\text{S}$  ( $\text{R} = 2,4,6\text{-Et-C}_6\text{H}_2$ ) steht im Gegensatz zu der Redistributionsreaktion in Gl. 21.<sup>75</sup>

Von den *in situ* dargestellten sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxanen **2**, **22**, **32** und **35** bis **37** konnte lediglich  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OS}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**) isoliert werden. Bei den achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxanen  $(\text{RR}'_2\text{SiOS}t\text{-Bu}_2\text{O})_2$  (**1**,  $\text{R} = \text{R}' = t\text{-Bu}$ ; **6**,  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ ; **20**,  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{F}$ ) ist die Verbindung **1** als einzige hydrolyseempfindlich und reagiert mit Luftfeuchtigkeit unter Ringverkleinerung zu **2** und  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ .

Diese Tatsachen geben einen Hinweis darauf, daß zwei *tert.*-Butylgruppen am Silicium tendenziös kleinere Ringe begünstigen als zwei Phenylgruppen bzw. die Kombination der Reste *tert.*-Butyl/Fluor.

Dieser Tendenz zweier *tert.*-Butylgruppen am Silicium, bevorzugt kleinere Ringe zu stabilisieren, ist die Triebkraft der quantitativen *in situ* Reaktion der achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane ( $t\text{-Bu}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2$ )<sub>2</sub> (**1**) und [ $t\text{-Bu}(\text{F})\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}$ ]<sub>2</sub> (**20**) zur monofluorsubstituierten Verbindung **39** (Gl. 22).



Um Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus der oben geschriebenen Redistributionsreaktionen zu erlangen wurden von ausgewählten Substanzen Elektrospray-Massenspektren aufgenommen.<sup>76</sup>

Bei der Elektrospray-Massenspektrometrie kommt es in der Regel nicht zu einer Fragmentierung der Verbindungen wie sie bei anderen MS-Methoden üblich ist. Bei dieser Methode können ionogene Spezies, die in Lösung durch Autoionisation entstehen detektiert werden.

Die Ergebnisse der Massenspektrometrie hängen stark von den verwendeten Lösungsmitteln ab. Beispielsweise zeigten die *cyclo*-Stannasiloxane **6**, **7a** und **8** in Acetonitril lediglich im negativem Modus Signale an.

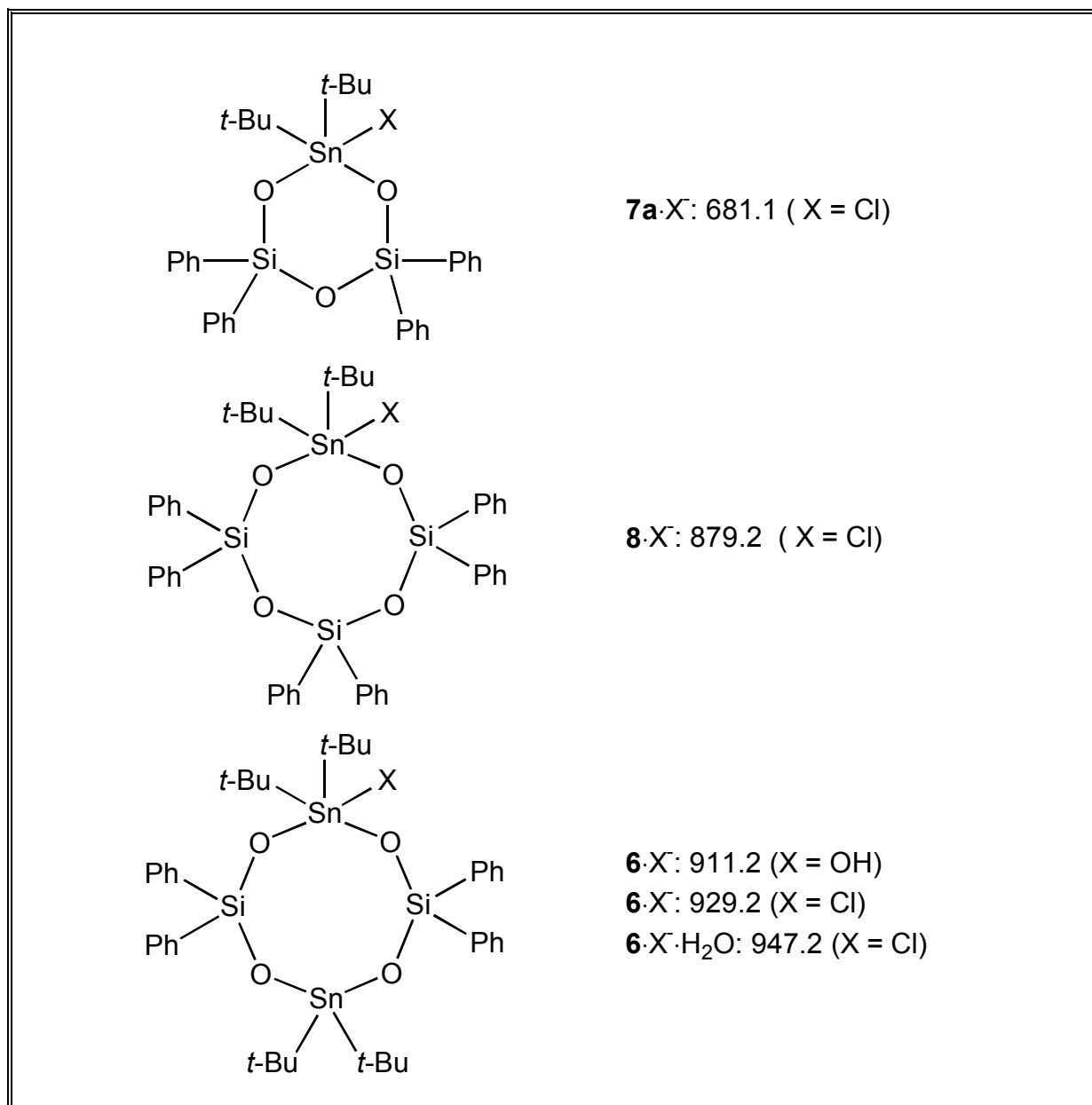
Darunter befinden sich die Signale der Chlorid-Addukte von **6**, **7a** und **8**, die zweifelsfrei anhand des korrekt simulierten Isotopenmusters identifiziert wurden (Abb. 29). Die Chloridionen stammen aus der Geräteumgebung. Höhere Signale, insbesondere Dimere von **6**, **7a** oder **8**, wurden nicht detektiert. Die achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane  $(\text{Ph}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O})_2$  (**6**) und  $[t\text{-Bu(F)SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}]_2$  (**22**) zeigten im Lösungsmittelgemisch Acetonitril/Isopropanol/Wasser ausschließlich Signale im positivem Modus an (Abb. 30). Im gleichen Lösungsmittelgemisch zeigte Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  identifizierbare Signale, die ionogene Spezies mit zwei bzw. drei Zinnatomen zugeordnet werden (Abb. 31). Die Zusammensetzung der Spezies im positiven Modus legt sehr häufig nahe, daß die Zinnatome pentakoordiniert vorliegen.

Die Tatsache, daß in polaren Lösungsmittel offensichtlich ionogene Spezies in geringen Spuren vorhanden sind, erlaubt die Formulierung eines möglichen Mechanismus für die Reaktion der achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane  $(t\text{-Bu}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O})_2$  (**1**) und  $[t\text{-Bu(F)SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}]_2$  (**20**) zum monofluorsubstituierten Ring (**39**) (Gl. 22, Schema 7).

In einem denkbaren ersten Schritt könnte es zur Addition eines Moleküls Wasser an **1** und **22** kommen. In einem zweiten Schritt würden die Addukte zu den sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxanen **2** bzw. **22** und Di-*tert.*-butylsilandiol  $t\text{-Bu}_2\text{Si(OH)}_2$  bzw. *tert.*-Butylfluorosilandiol  $t\text{-BuFSi(OH)}_2$  gespalten. Eine kreuzweise Rekombination würde schließlich unter Eliminierung von Wasser zu dem monosubstituierten Ring **39** führen (Schema 7).

### 2.3 Reaktionen von *cyclo*-Stannasiloxanen mit 1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilacyclopentan

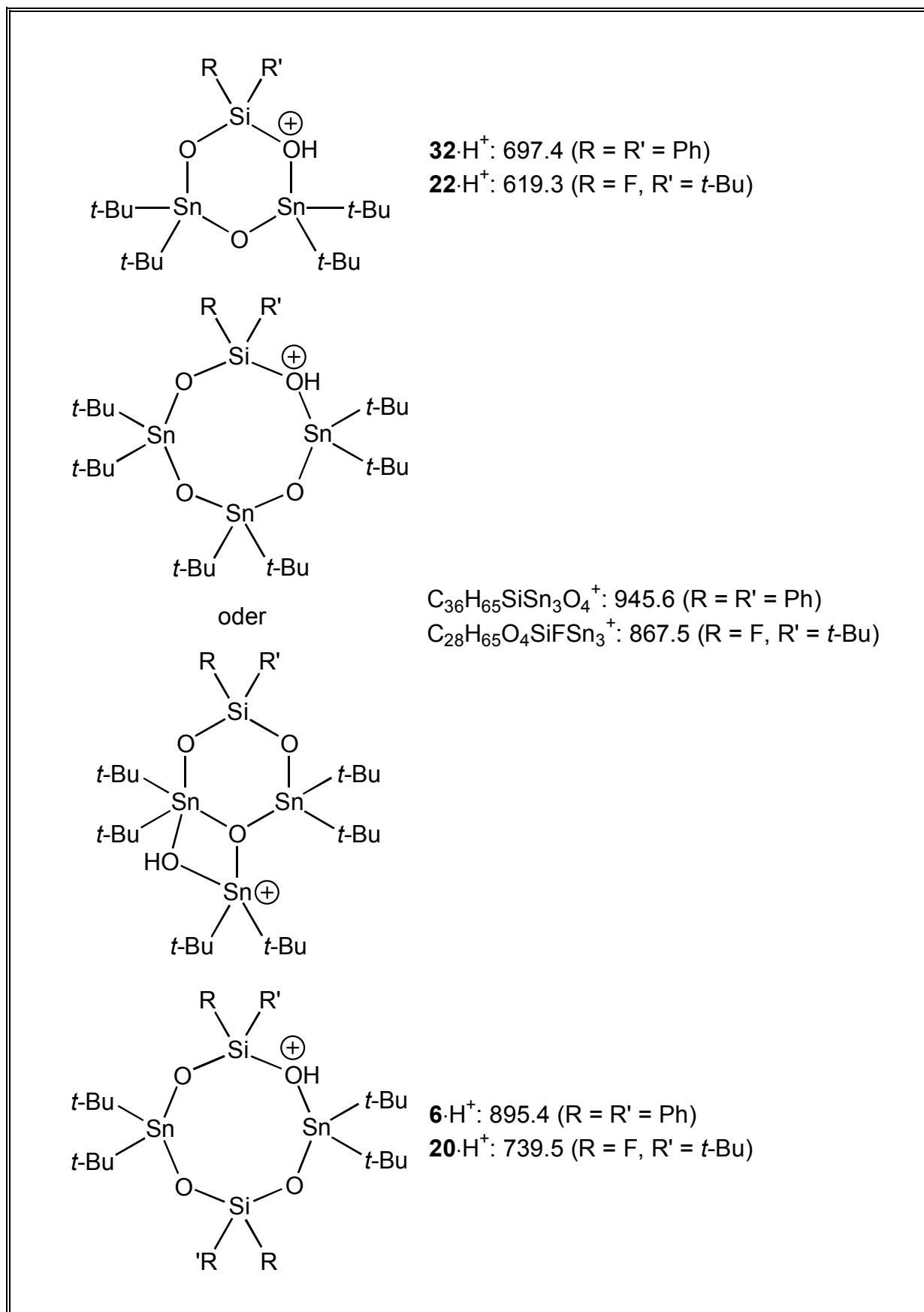
Die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit 1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilacyclopentan, einem gespannten fünfgliedrigen *cyclo*-Siloxan, führt zur quantitativen Bildung des siebengliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans  $t\text{-Bu}_2\text{Sn(OSiMe}_2\text{CH}_2)_2$  (**40**) (Gl. 23).  $t\text{-Bu}_2\text{Sn(OSiMe}_2\text{CH}_2)_2$  (**40**) wurde in Form eines farblosen Öls isoliert. Alle NMR-spektroskopischen Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) bestätigen die Struktur des siebengliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans in Lösung.



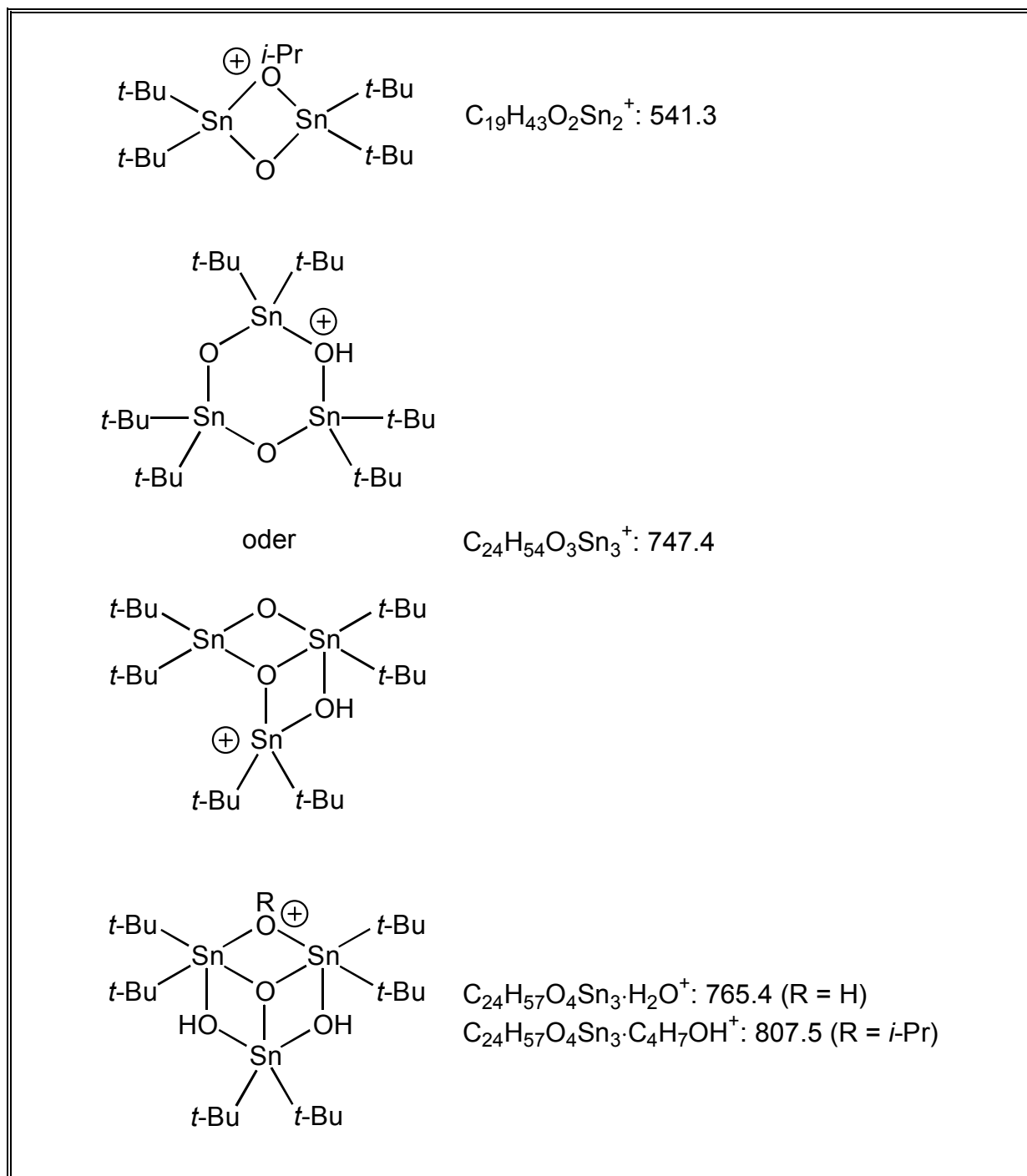
**Abb. 29** Ausgewählte Elektrospray-MS-Signale ( $\text{H}_3\text{CCN}$ , negativer Modus) und Strukturvorschläge von **6**, **7a**, und **20**.

Diese Reaktion ist die bislang erste, in der Si-O-Si-Bindungen zu gunsten von Si-O-Sn-Bindungen gespalten werden. Früheren Arbeiten zufolge zerfallen viel Stannasiloxane, besonders solche mit sterisch anspruchslosen Resten zu reinen Siloxanen und Stannoxanen.<sup>4c,j,k</sup> Eine mögliche Triebkraft der Reaktion zur Bildung von **40** liegt in der hohen Ringspannung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilacyclopentan ( $\text{H}_2\text{CMe}_2\text{Si}$ )<sub>2</sub>O.

Dennoch ist es bemerkenswert, daß ( $\text{H}_2\text{CMe}_2\text{Si}$ )<sub>2</sub>O nicht mit (gespannten) *cyclo*-Siloxanen, Silanolen oder Wasser reagiert.<sup>35</sup>



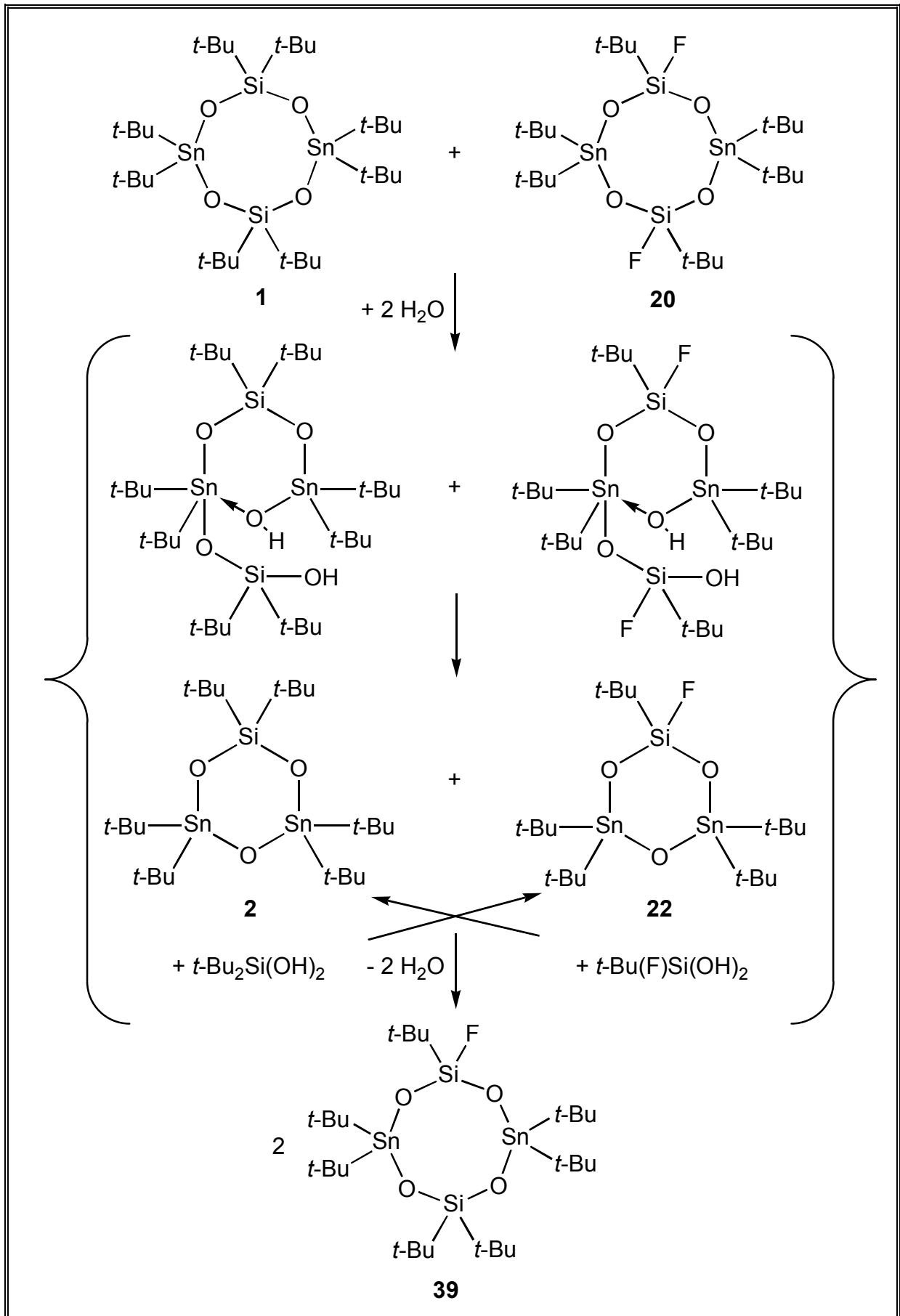
**Abb. 30** Ausgewählte Elektrospray-MS-Signale ( $H_3CCN/i\text{-}PrOH/H_2O$ , positiver Modus) und Strukturvorschläge von **6** und **20**.



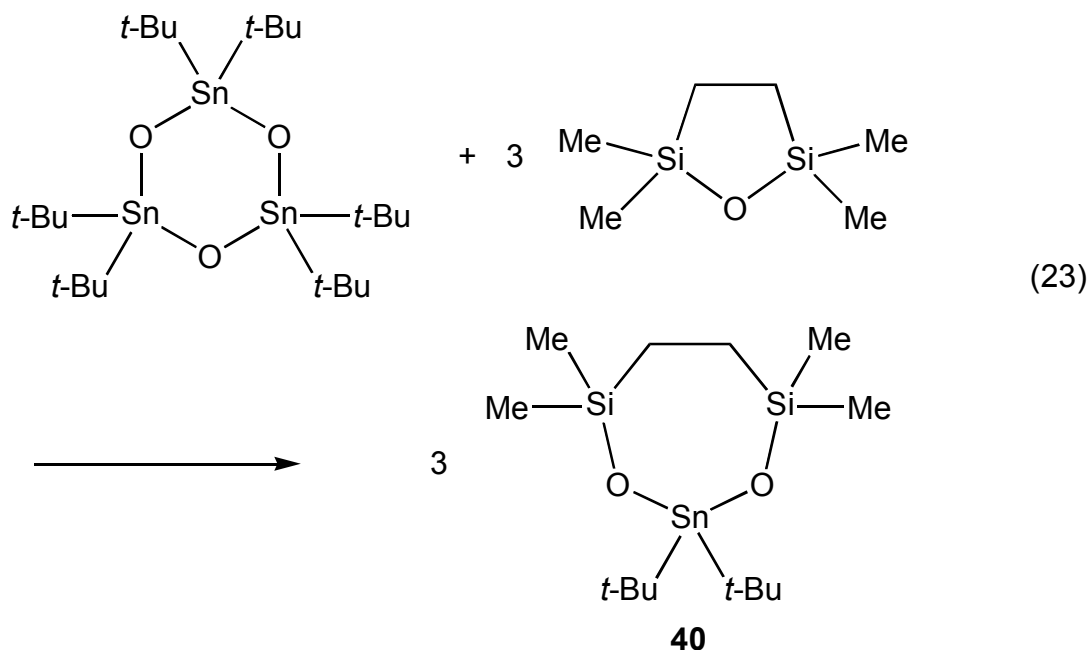
**Abb. 31** Ausgewählte Elektrospray-MS-Signale ( $H_3CCN/i\text{-}PrOH/H_2O$ , positiver Modus) und Strukturvorschläge von  $(t\text{-}Bu_2SnO)_3$ .

Die Reaktion des *cyclo*-Stannasiloxans  $t\text{-}Bu_2Si(OSnt\text{-}Bu_2Sn)_2O$  (**2**) mit  $(H_2CMe_2Si)_2O$  führt im NMR-Maßstab ( $CDCl_3$ ) zur quantitativen Bildung von  $(t\text{-}Bu_2SiOSnt\text{-}Bu_2O)_2$  (**1**) und  $t\text{-}Bu_2Sn(OSiMe_2CH_2)_2$  (**40**) (Gl. 24).

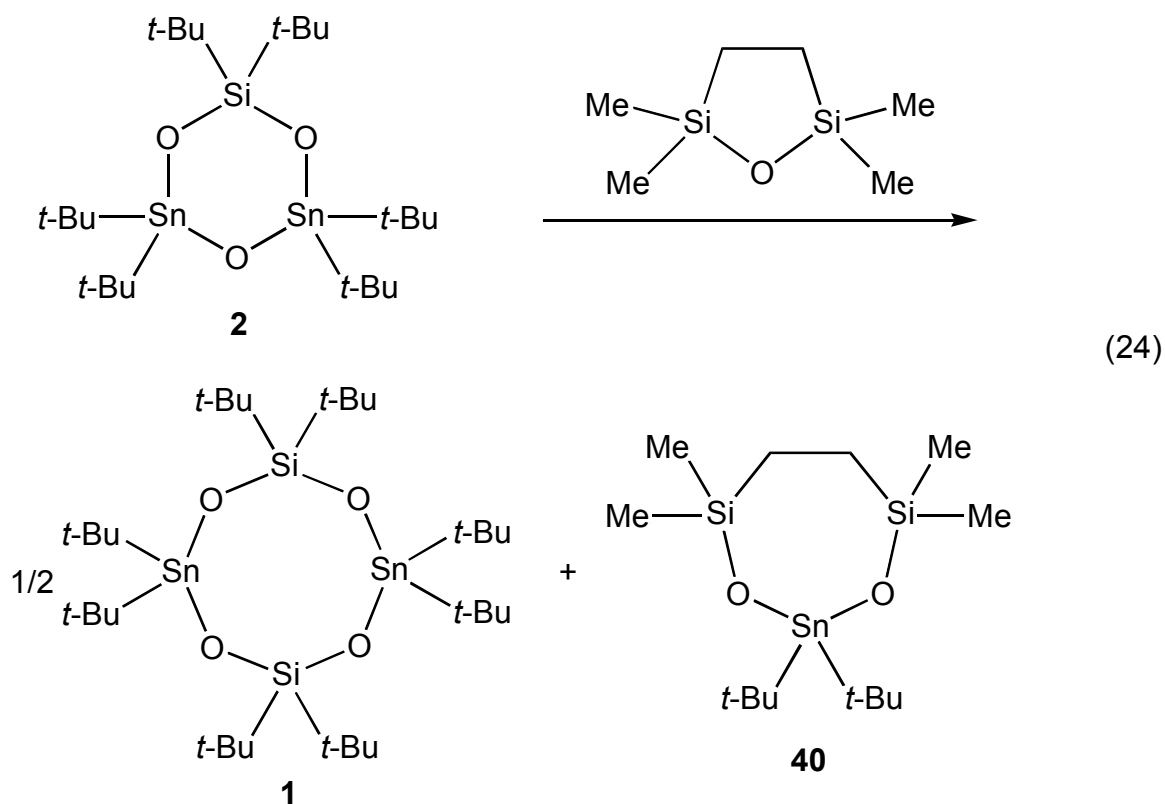
Das achtegliedrige *cyclo*-Stannasiloxan **1** reagiert, wie auch die anderen Verbindungen des Typs  $RR'SiOSnt\text{-}Bu_2O)_2$  (**6**, R = R' = Ph; **20**, R = *t*-Bu, R' = F), nicht mit  $(H_2CMe_2Si)_2O$ .

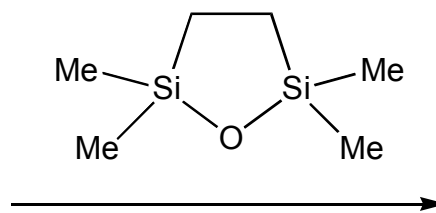
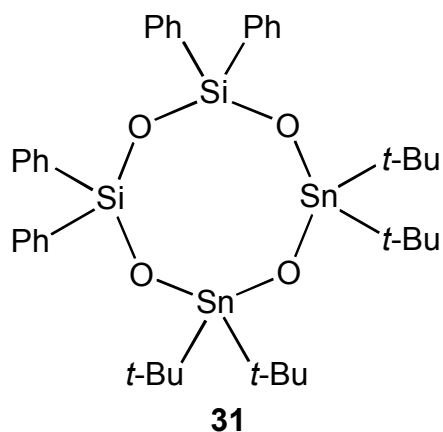


**Schema 7** Vorgeschlagener Redistributionsmechanismus für die Bildung von **39**

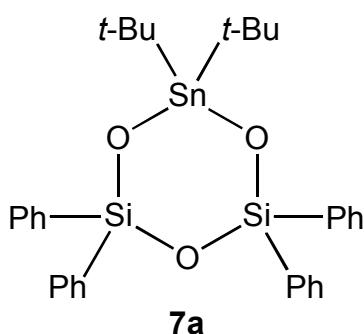


Die Reaktion des achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_2(\text{t-Bu}_2\text{SnO})_2$  (**31**) mit  $(\text{H}_2\text{CMe}_2\text{Si})_2\text{O}$  führt im NMR-Maßstab quantitativ zur Bildung von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}$  (**7a**) und  $\text{t-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_2\text{CH}_2)_2$  (**40**) (Gl. 25). Das sechsgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan **7a** reagiert trotz seiner Ringspannung nicht mit  $(\text{H}_2\text{CMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ .

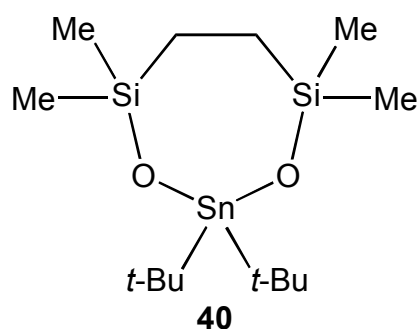




(25)



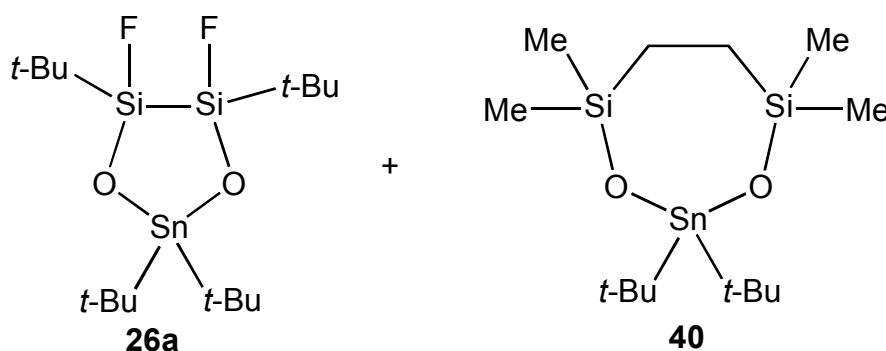
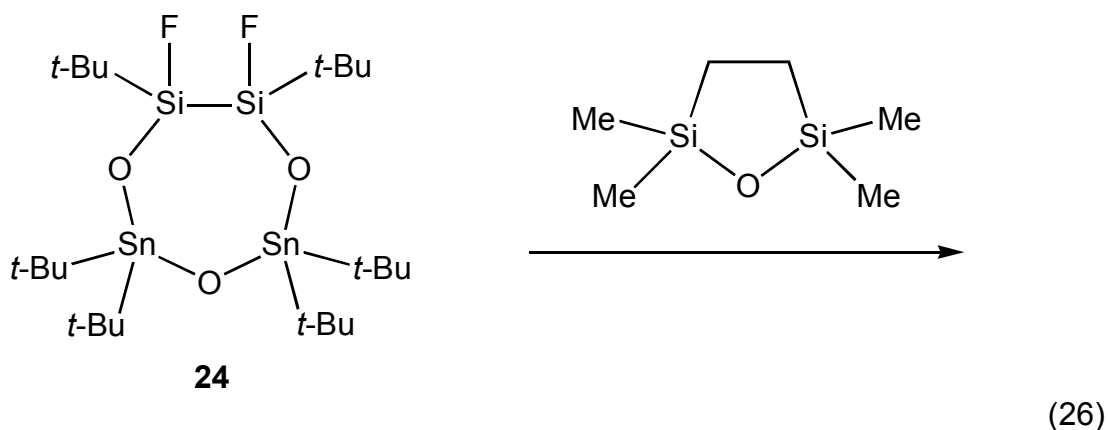
+



Das siebengliedrige *cyclo*-Stannasiloxan  $[t\text{-Bu}(\text{F})\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2]_2\text{O}$  (**24**) reagiert mit  $(\text{H}_2\text{CMe}_2\text{Si})_2\text{O}$  zum fünfgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}[\text{OSi}(\text{F})t\text{-Bu}_2]_2$  (**26a**) und  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_2\text{CH}_2)_2$  (**40**) (Gl. 26), während das gespannte **26a** nicht weiter mit  $(\text{H}_2\text{CMe}_2\text{Si})_2\text{O}$  reagiert.

Zusammenfassend läßt sich aus den Ergebnissen der Reaktionen von Gl. 23 bis 26 die Regel ableiten, daß *cyclo*-Stannasiloxane nur dann mit  $(\text{H}_2\text{CMe}_2\text{Si})_2\text{O}$  reagieren, wenn ausschließlich Si-O-Sn-Bindungen neu geknüpft werden. Dies betrifft nur Stannasiloxane, die eine Sn-O-Sn-Bindungssequenz aufweisen. Es wurde in keiner der Reaktionen die Knüpfung einer Si-O-Si-Bindung beobachtet. Die Redistributionsreaktionen der Gl. 23 bis 26 werden also von der Reaktivität der Sn-O-Bindungen bestimmt.

Literaturangaben zufolge sollte  $(\text{H}_2\text{CMe}_2\text{Si})_2\text{O}$  ein effektives Abfangreagenz für Silanone sein.<sup>35</sup> Demnach können Silanone  $\text{R}_2\text{Si}=\text{O}$  bei den hier beschriebenen Reaktionen als Intermediate ausgeschlossen werden. Stannone  $\text{R}_2\text{Sn}=\text{O}$ , obgleich sie noch instabiler und damit reaktiver als Silanone sein sollten,<sup>69</sup> sind als Reaktionsintermediate genauso unwahrscheinlich, da die hier beschriebenen Redistributionsreaktionen im hohen Maße selektiv ablaufen.



Beispielsweise wird bei der Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**7a**) mit  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  ausschließlich  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_2(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2$  (**31**) erhalten aber nicht die Bildung von  $(\text{Ph}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O})_2$  (**6**) beobachtet, obwohl der synthetische Zugang zu letzterer Verbindung in **Kapitel 1.3** aufgezeigt wurde.

## 2.4 Identifizierung von Stannasiloxanen durch $^{119}\text{Sn}$ - und $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie

Die Elemente Zinn und Silicium besitzen mit den Isotopen  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{29}\text{Si}$  NMR-aktive Kerne (alle Spin  $\frac{1}{2}$ ), die sich mit ihren natürlichen Häufigkeiten von 8.58, 7.61 bzw. 4.70 % in idealer Weise dazu eignen, Stannasiloxane in Lösung und im Festkörper durch NMR-Spektroskopie zu charakterisieren.

Die auftretenden  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{29}\text{Si})$ - und  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{X}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungen ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) enthalten Informationen zur Konnektivität der Elemente Silicium und Zinn und die Größe der entsprechenden  $\text{M}-\text{X}-\text{M}'$ -Bindungswinkel ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Si}, \text{Sn}; \text{X} = \text{O}, \text{S}$ ).

Unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeiten der Isotope  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{29}\text{Si}$  ermöglicht das integrale Verhältnis der Satelliten zu ihren Hauptsignalen die Bestimmung der Substitutionsmuster.<sup>36</sup>

Die charakteristischen  ${}^2J({}^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si})$ -Kopplungen, die sowohl in den  ${}^{119}\text{Sn}$ - als auch in den  ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren beobachtet werden, erlauben in Mischungen mehrerer Spezies, wie sie z. B. in **Kapiteln 1** und **2** vorkommen, die Zuordnung einzelner  ${}^{119}\text{Sn}$ - und  ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale zu einer bestimmten Verbindung.<sup>37</sup>

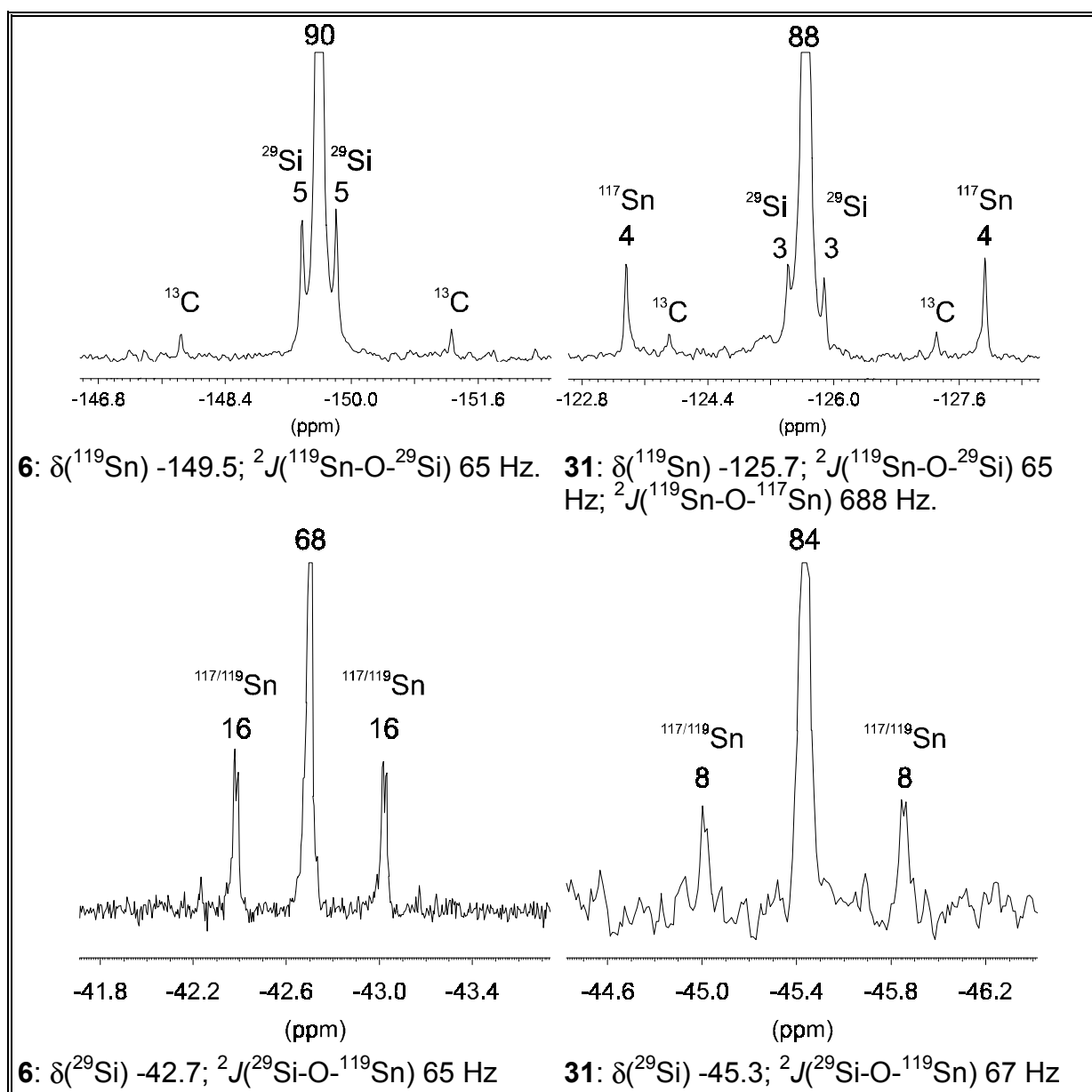
Diese Methode soll im Folgenden anhand der beiden Konstitutionsisomere  $(\text{Ph}_2\text{SiOSnt-Bu}_2\text{O})_2$  (**6**) und  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_2(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2$  (**31**) erläutert werden. Das  ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **6** zeigt ein Signal bei -149.5 ppm mit einer  ${}^2J({}^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 65 Hz, während das  ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **31** ein Signal bei -125.7 ppm mit einer  ${}^2J({}^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si})$ -Kopplung von 67 Hz und einer  ${}^2J({}^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 688 Hz zeigt. Das integrale Verhältnis der Siliciumsatelliten zum Hauptsignal beträgt für **6** und **31** ungefähr 5:90:5 bzw. 2:88:2. Das integrale Verhältnis der Zinnsatelliten zum Hauptsignal entspricht bei **31** ungefähr 4:86:4 (Abb. 32).

Die  ${}^{29}\text{Si}$ -NMR Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) von **6** und **31** zeigen Signale bei -42.7 und -45.3 ppm mit denselben  ${}^2J({}^{29}\text{Si-O-}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen. Das integrale Verhältnis der Hauptsignale zu den Zinnsatelliten ( ${}^{119}\text{Sn}$  und  ${}^{117}\text{Sn}$ ) für **6** und **31** beträgt 16:68:16 bzw. 8:84:8 (Abb. 32).

#### 2.4.1 ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemische Verschiebungen

Die  ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der Stannasiloxane mit  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O})_2$ -Fragmenten liegen zwischen -86.5 (**27**) und -178.5 (**1**) ppm und sind damit gegenüber  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit -83.5 ppm zum hohen Feld verschoben. Stannasiloxane mit dem  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{O}$ -Fragment zeigen Signale im Bereich von -49.9 (**23**) und -67.9 ppm (**3**) und liegen damit ungefähr zwischen den Werten von  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  ( $\delta^{119}\text{Sn} = 55.5$ ) und denen der zuvor erwähnten Verbindungsklasse. Die Gruppe der Stannasiloxane mit pentakoordinierten Zinnatomen und  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O})_3$ -Fragmenten weist Signale zwischen -222.2 (**28**) und -280.8 ppm (**28**) auf (Tabelle 11).

Die  ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der *cyclo*-Stannasiloxane hängen stark von der Ringgröße ab, vorausgesetzt, die betrachteten Zinnatome weisen das gleiche Substitutionsmuster auf.<sup>37</sup>



**Abb. 32**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-(149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-(79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) Spektren von **6** und **31** im Bereich der Satelliten.

Bei Verbindungen mit einem  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi-})_2$ -Substitutionsmuster liegen die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane ( $\text{R}_2\text{SiOSnt-Bu}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> (**1**, **6**, **18**, **20**, **42**, **39**) und  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSiPh}_2)_2\text{OSnt-Bu}_2$  (**8**) zwischen -149.5 (**6**) und -178.5 ppm (**1**), während die sechsgliedrige *cyclo*-Stannasiloxane  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiR}_2)_2\text{O}$ , (**7a**, **29**) zwischen -119.5 (**7a**) und -124.6 (**29**) liegen.

Für fünfgliedrige *cyclo*-Stannasiloxane  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiR}_2)_2$  (**23**, **26a**, **27**) werden Werte zwischen -86.5 (**27**) und -88.8 (**23**) beobachtet.

Bei Verbindungen mit einem  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi-})(\text{OSn-})$ -Substitutionsmuster rufen die achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane  $(\text{R}_2\text{SiO})_2(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2$  (**30**, **31**) Signale bei -137.5 bzw. -125.7 ppm hervor, während für die sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane  $\text{RR}'\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**, **32**, **22**, **43**) Signale im Bereich von -98.6 (**32**) bis -107.2 ppm (**2**) beobachtet werden.

Die Winkelabhängigkeit der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemischen Verschiebungen äußert sich auch beim sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  (**7a**), das sich während der Kristallisation reversibel in das Polymer  $(t\text{-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O})_n$  (**7b**) umlagert. **7a** weist eine  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemische Verschiebung von -119.5 ppm auf, während die  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-chemische Verschiebung von **7b** -167.1 ppm beträgt. Dieser Wert ist sehr ähnlich zu denen der offenkettigen Stannasiloxane  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiR}_2\text{R}')_2$  (**9** - **13**, **16**, **19**), die im Bereich von -152.6 (**12**) bis -164.7 ppm (**9**) liegen (Tabelle 11).

#### 2.4.2 $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemische Verschiebungen

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der *cyclo*-Stannasiloxane spiegeln bei Betrachtung gleicher Reste am Silicium die Ringgröße wieder.

In der Reihe der Diphenylsilicium-haltigen Verbindungen werden für die sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane (**7a**, **32**, **36**) Signale im Bereich von -35.9 (**7a**) bis -39.9 (**36**) ppm beobachtet. Die achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane (**6**, **31**, **8**) rufen Signale zwischen -42.7 (**6**) und -45.8 ppm (**8**) hervor. Für  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$  und  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$  wurden Werte von -33.3 bzw. -42.4 ppm berichtet,<sup>51</sup> während für die Borasiloxane  $\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ ,  $(\text{Ph}_2\text{SiOBPhO})_2$  und  $\text{PhB}(\text{OSiPh}_2\text{O})_2\text{SiPh}_2$  Werte von -30.8, -43.3 bzw. -40.3 und -42.8 ppm gefunden wurden.<sup>58c</sup>

Aufgrund der signifikant unterschiedlichen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der sechs- und achtegliedrigen Diphenylsilicium-haltigen *cyclo*-Metallasiloxane kann für das zwölfgliedrige *cyclo*-Chromasiloxan  $[\text{O}_2\text{Cr}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_2$  (Abb. 20) mit einer  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebung von -31.9 ppm ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) eine sechsgliedrige Ringstruktur in Lösung vorausgesagt werden.

Die sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSi}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**) und  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}i\text{-Pr}_2\text{O})_2\text{O}$  (**29**) haben mit -17.9 bzw. -14.8 ppm vergleichbare  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemische Verschiebungen wie  $(t\text{-Bu}_2\text{SiO})_3$  und  $(i\text{-Pr}_2\text{SiO})_3$  mit Werten von -16.2 bzw. -13.2 ppm.<sup>50,64</sup>

Die Werte der korrespondierenden achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane ( $t\text{-Bu}_2\text{SiOSn}(t\text{-Bu}_2\text{O})_2$  (**1**) und  $(i\text{-Pr}_2\text{SiO})_2(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2$  (**30**) sind jedoch mit -25.7 bzw. -25.8 ppm deutlich zum höheren Feld verschoben.

#### 2.4.3 $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si})$ - und $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn})$ -Kopplungen

Die beobachteten  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si})$ - und  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn})$ -Kopplungen repräsentieren in besonderer Weise die Größe der Sn-O-Si- und Sn-O-Sn-Bindungswinkel in Lösung. Anders als die  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebungen hängen sie nur sehr wenig vom Substitutionsmuster des Siliciums und Zinns ab und reagieren besonders empfindlich auf Änderungen der Si-O-Sn- und Sn-O-Sn-Bindungswinkel.

Die  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si})$ -Kopplungen liegen für die fünfgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane (**23**, **26a**, **27**) zwischen 12 (**23**) und 22 Hz (**27**), für die sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane (**2**, **7a**, **22**, **29**, **32**, **35** - **37**, **43**) zwischen 34 (**7a**) und 60 Hz (**35**) und für das siebengliedrige *cyclo*-Stannasiloxan **24** bei 74 Hz, während die  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si})$ -Kopplungen in achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxanen (**1**, **6**, **8**, **18**, **20**, **30**, **31**, **39**, **42**) Werte zwischen 65 (**6**) und 98 Hz (**1**) annehmen.

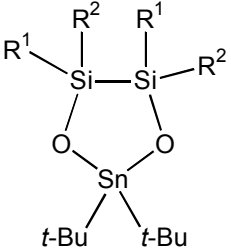
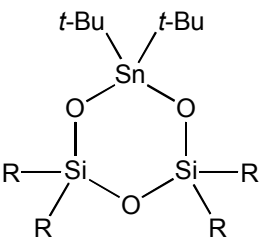
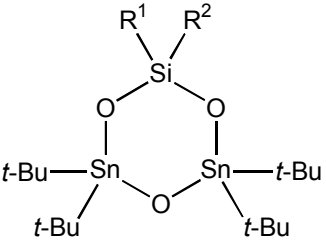
Die  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn})$ -Kopplungen der sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane **2**, **22** und **33** liegen zwischen 293 (**2**) und 323 Hz (**22**). Beim siebengliedrigen *cyclo*-Stannasiloxan beträgt die  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn})$ -Kopplung 612 Hz, während sie bei den achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxanen **30** und **31** bei 792 bzw. 688 Hz liegt.

#### 2.4.4 $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektroskopie

Ein wichtiges Bindeglied zwischen der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie in Lösung und der Einkristallröntgenstrukturanalyse stellt die  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektroskopie dar. Bei ähnlichen Strukturen im Festkörper und in Lösung entsprechen sich die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemischen Verschiebungen bis auf 8 ppm; bei sich unterscheidenden Strukturen weichen die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemischen Verschiebungen erheblich voneinander ab.

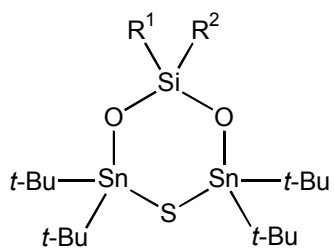
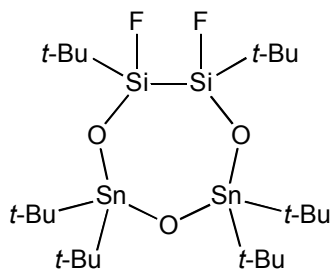
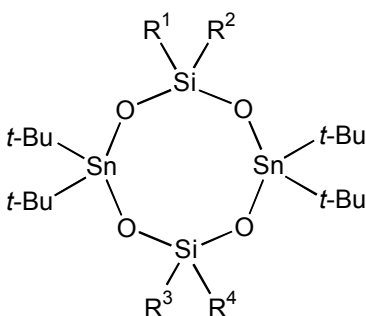
Informationen aus Einkristallröntgenstrukturanalysen und aus der Festkörper-NMR-Spektroskopie sind in ihrem Gehalt komplementär.

**Tabelle 11a** Ausgewählte NMR-Parameter Di-*tert.*-butylzinn-haltiger Stannasiloxane.

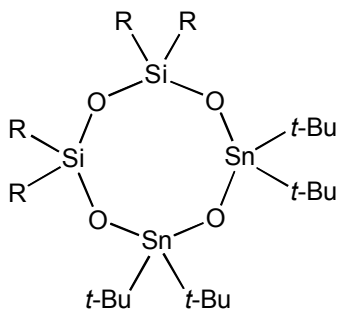
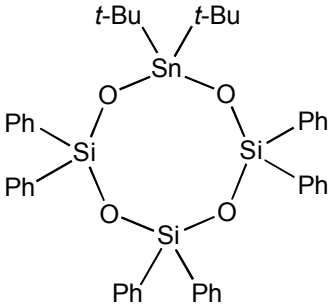
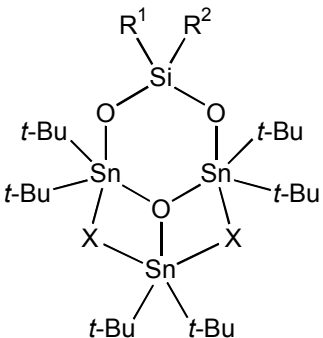
		<b>27</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = <i>t</i> -Bu; <b>26a</b> , R <sup>1</sup> = <i>t</i> -Bu, R <sup>2</sup> = F; <b>23</b> , R <sup>1</sup> = <i>t</i> -Bu, R <sup>2</sup> = OSn <i>t</i> -Bu <sub>2</sub> Cl				
	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$	$^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn})$	$^1J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$
<b>27</b>	-86.5 <sup>meso</sup>		15.4		22 <sup>a</sup>	
<b>26a</b>	-95.0 <sup>meso</sup>		-7.3		16 <sup>a</sup>	353 <sup>b</sup>
<b>23</b>	-88.8		-14.3		12 <sup>a</sup>	
		<b>29</b> , R = <i>i</i> -Pr; <b>7a</b> , R = Ph				
	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$	$^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn})$	$^1J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$
<b>29</b>	-124.6	-126.3	-14.8		37 <sup>a</sup>	
<b>7a</b>	-119.5	-167.1 ( <b>7b</b> )	-35.9		34 <sup>a</sup>	
		<b>2</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = <i>t</i> -Bu; <b>32</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Ph; <b>22</b> , R <sup>1</sup> = <i>t</i> -Bu, R <sup>2</sup> = F; <b>43</b> , R <sup>1</sup> = <i>t</i> -Bu, R <sup>2</sup> = OH				
	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$	$^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn})$	$^1J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$
<b>2</b>	-107.2	-106.6	-17.9	293	50	
<b>32</b>	-98.6		-38.3	298	36 <sup>a</sup>	
<b>22</b>	-100.8 <sup>c</sup>		-52.5	323	43 <sup>a</sup>	290
<b>43</b>	-100.6		-46.2	317	42 <sup>a</sup>	

<sup>a</sup>Kopplung war nicht aufgelöst, daher gemittelte  $^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplung; <sup>b</sup> $^2J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 52$  Hz; <sup>c</sup> $^3J(^{119}\text{Sn}-\text{OSi}-^{19}\text{F}) = 7$  Hz; <sup>d</sup> $^2J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 58$  Hz; <sup>e</sup>Fehlordnung; <sup>f</sup> $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 1171$  Hz; <sup>g</sup> $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2465$  Hz; <sup>h</sup> $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 1250$  Hz; <sup>i</sup> $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2450$  Hz.

**Tabelle 11b** Ausgewählte NMR-Parameter Di-*tert*-butylzinn-haltiger Stannasiloxane.

		<b>35</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = <i>t</i> -Bu; <b>36</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Ph; <b>37</b> , R <sup>1</sup> = <i>t</i> -Bu, R <sup>2</sup> = F				
	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$	$^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn})$	$^1J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$
<b>35</b>	-3.6		-19.7	35	60 <sup>a</sup>	
<b>36</b>	10.7		-39.9	36	41 <sup>a</sup>	
<b>37</b>	8.8		-53.1	48	50 <sup>a</sup>	308
						
	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$	$^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn})$	$^1J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$
<b>24</b>	-121.2 <sup>meso</sup>		-12.0	612	74	346 <sup>d</sup>
<b>24</b>	-126.8 <sup>racem</sup>			712	76	
		<b>1</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = <i>t</i> -Bu; <b>6</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = Ph; <b>18</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = <i>t</i> -Bu, R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = Cl; <b>20</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = <i>t</i> -Bu, R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = F; <b>42</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = <i>t</i> -Bu, R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = OH; <b>39</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = <i>t</i> -Bu, R <sup>4</sup> = F				
	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$	$^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn})$	$^1J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$
<b>1</b>	-178.5	-178.1	-25.7		98	
<b>6</b>	-149.5	-145.6	-42.7		65	
<b>18</b>	-166.6 <sup>trans</sup>		-38.9		95	
	-167.7 <sup>cis</sup>		-39.1		95	
<b>20</b>	-161.5 <sup>trans</sup>	-161.2, -164.9 <sup>e</sup>	-55.7		81	282
	-163.1 <sup>cis</sup>		-56.0		82	278
<b>42</b>	-151.7 <sup>cis</sup>	-156.7	-47.9		73	
	-153.8 <sup>trans</sup>		-48.9		75	
<b>39</b>	-169.2		-25.9		97	
			-56.5		82	282

**Tabelle 11c** Ausgewählte NMR-Parameter Di-*tert*-butylzinn-haltiger Stannasiloxane.

		<b>30</b> , R = <i>i</i> -Pr; <b>31</b> , R = Ph				
	$\delta(^{119}\text{Sn})$ $\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$ $\delta(^{29}\text{Si})$ $^2J(^{119}\text{Sn-}^{117}\text{Sn})$ $^2J(^{29}\text{Si-}^{119}\text{Sn})$ $^1J(^{29}\text{Si-}^{19}\text{F})$					
<b>30</b>	-137.5		-25.8	792	82	
<b>31</b>	-125.7	-123.0, -132.3	-45.3	688	67	
						
	$\delta(^{119}\text{Sn})$ $\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$ $\delta(^{29}\text{Si})$ $^2J(^{119}\text{Sn-}^{117}\text{Sn})$ $^2J(^{29}\text{Si-}^{119}\text{Sn})$ $^1J(^{29}\text{Si-}^{19}\text{F})$					
<b>8</b>	-153.1	-149.2	-43.2, -45.8		70	
		<b>33</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Ph, X = OH; <b>34</b> , R <sup>1</sup> = <i>t</i> -Bu, R <sup>2</sup> = F, X = OH; <b>41</b> , R <sup>1</sup> = <i>t</i> -Bu, R <sup>2</sup> = OH, X = OH; <b>28</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Ph, X = F; <b>21</b> , R <sup>1</sup> = <i>t</i> -Bu, R <sup>2</sup> = F, X = F				
	$\delta(^{119}\text{Sn})$ $\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$ $\delta(^{29}\text{Si})$ $^2J(^{119}\text{Sn-}^{117}\text{Sn})$ $^2J(^{29}\text{Si-}^{119}\text{Sn})$ $^1J(^{29}\text{Si-}^{19}\text{F})$					
<b>33</b>	-267.2, 2: -269.0 1	-265.7, -273.7	-42.7	n.b.	59	
<b>34</b>	-268.5, 1: -270.6 2		-55.3	n.b.	n.b.	282
<b>41</b>	-268.5, 1: -268.7 2		-45.4	n.b.	63	
<b>28</b>	-222.2, <sup>f</sup> 2: -280.8 <sup>g</sup> 1		-40.8	228, 51 52	51	
<b>21</b>	-228.3, <sup>h</sup> 2: -279.5 <sup>i</sup> 1		-52.3	n.b.	57	278

**Tabelle 11d** Ausgewählte NMR-Parameter Di-*tert.*-butylzinn-haltiger Stannasiloxane.

$t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiR}_2^1\text{R}^2)_2$		<b>9</b> , $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$ , $\text{R}^2 = \text{F}$ ; <b>10</b> , $\text{R}^1 = i\text{-Pr}$ , $\text{R}^2 = \text{F}$ ; <b>11</b> , $\text{R}^1 = \text{Et}$ , $\text{R}^2 = \text{F}$ ; <b>12</b> , $\text{R}^1 = \text{Ph}$ , $\text{R}^2 = \text{F}$ ; <b>16</b> , $\text{R}^1 = \text{Cl}$ , $\text{R}^2 = t\text{-Bu}$ ; <b>19</b> , $\text{R}^1 = \text{F}$ , $\text{R}^2 = t\text{-Bu}$ ; <b>13</b> , $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$ , $\text{R}^2 = \text{H}$				
	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{119}\text{Sn}\text{-MAS})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$^2J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{117}\text{Sn})$	$^2J(^{29}\text{Si}\text{-}^{119}\text{Sn})$	$^1J(^{29}\text{Si}\text{-}^{19}\text{F})$
<b>9</b>	-164.7	-162.1	-15.0		84	312
<b>10</b>	-161.9		-11.2		73	302
<b>11</b>	-159.4		-7.1		65	290
<b>12</b>	-152.6		-35.3		67	282
<b>16</b>	-160.1		-14.6		87	
<b>19</b>	-164.7		-58.4		73	293
<b>13</b>	-161.4	-160.2	7.5		77	
$t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiR}_2^1\text{R}^2)\text{Cl}$		<b>4</b> , $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$ , $\text{R}^2 = \text{Cl}$ ; <b>14</b> , $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$ , $\text{R}^2 = \text{F}$ ; <b>5</b> , $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$ , $\text{R}^2 = \text{OH}$ ; <b>15</b> , $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$ , $\text{R}^2 = \text{H}$ ; <b>17</b> , $\text{R}^1 = \text{Cl}$ , $\text{R}^2 = t\text{-Bu}$ ; <b>3</b> , $\text{R}^1 = t\text{-Bu}$ , $\text{R}^2 = \text{OSn}t\text{-Bu}_2\text{Cl}$ ; <b>23</b> , $\text{R}^1/\text{R}^2 = \text{cyclo}\text{-Silastannaoxapentan}$				
	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{119}\text{Sn}\text{-MAS})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$^2J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{117}\text{Sn})$	$^2J(^{29}\text{Si}\text{-}^{119}\text{Sn})$	$^1J(^{29}\text{Si}\text{-}^{19}\text{F})$
<b>4</b>	-58.5		6.7		105	
<b>14</b>	-60.1		-13.9		88	314
<b>5</b>	-56.8		-14.7		85	
<b>15</b>	-58.4		9.4		85	
<b>17</b>	-53.2		-14.0		94	
<b>3</b>	-67.9		-23.5		105	
<b>23</b>	-49.9		-14.4		112	

Während die Röntgenstrukturanalyse periodisch sensitiv auf Änderungen der Kristallmetrik reagiert, erlaubt die Festkörper-NMR-Spektroskopie lokale Änderungen am Kernort zu detektieren. Im Idealfall läßt sich für jedes kristallographisch inäquivalente Zinnatom eine  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-chemische Verschiebung beobachten. Dies hat zur Folge, daß statistische Fehlordnungen, die bei der Lösung von Röntgenstrukturen mitunter Probleme bereiten, einfacher interpretiert oder bestätigt werden können. Ein solches Beispiel wird in **Kapitel 4.4** an  $[t\text{-Bu}(\text{F})\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}]_2$  (**20**) gegeben.

Die NMR-chemische Verschiebung eines Kerns hängt in erster Linie vom Grad der Abschirmung durch kernnahe Elektronen ab.

Da sich die Elektronen in der Regel nicht kugelsymmetrisch um einen Kern verteilen, ist die Abschirmung prinzipiell anisotrop und damit die chemische Verschiebung eine tensorielle Größe. In Lösung bewegen sich die meisten Moleküle nach dem Modell der Molekularbewegung nach BROWN schnell auf der NMR-Zeitskala, und im NMR-Experiment läßt sich für jeden NMR-aktiven Kern ein isotropes, zeitlich gemitteltes Signal detektieren. Im Festkörper sind Molekülbewegungen stark eingeschränkt bzw. vollkommen unmöglich, d. h. die Anisotropie der chemischen Verschiebung im festen Zustand ist nicht zeitlich gemittelt und die beobachteten Signale sind sehr stark verbreitert. Dies wird durch das Auftreten charakteristischer Pulverspektren deutlich, die eine Folge der Überlagerung aller statistisch möglichen Orientierungen der Moleküle im Festkörper sind. Derartig verbreiterte Signale lassen sich durch drei unabhängige Parameter, die sogenannten Tensorkomponenten, eindeutig beschreiben. Jeder dieser Parameter weist Informationen über die lokale Symmetrie am Kernort auf.

Praktisch bedeutet dies, daß sich einem qualitativ gutem Festkörper-NMR-Spektrum neben der isotropen chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$  zwei weitere strukturabhängige Parameter, die Anisotropie  $\Delta\sigma$  und die Asymmetrie  $\eta$  entnommen werden können. Diese Parameter werden in der Regel durch eine Analyse der Rotationsseitenbanden nach einer Methode von HERZFELD und BERGER ermittelt.<sup>72</sup> Die Katalogisierung dieser tensoriellen Parametern steht jedoch erst am Anfang und derzeit besteht noch für viele Probleme ein Mangel an ausreichenden Vergleichssubstanzen.

Einen mathematischen Zusammenhang zwischen der Symmetrie und den tensoriellen Parametern liefert die Gruppentheorie. Bei speziellen Symmetrien nehmen die Parameter  $\Delta\sigma$  und  $\eta$  bestimmte Werte an.<sup>72</sup> In einigen Fällen suggerieren tensorielle Parameter aber auch Pseudosymmetrien, die für das Substitutionsmuster des gemessenen Kerns eigentlich nicht erfüllt werden können. In diesen Fällen liegen Hinweise auf Bewegungsprozesse im Festkörper vor.<sup>73</sup>

Für  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  und den ausgewählten *cyclo*-Metallastannoxanen  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**),  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**59**),  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}i\text{-Pr}_2)_2\text{O}$  (**29**),  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$  (**61**),  $(\text{Ph}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2$  (**6**) und  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2\text{O})_2\text{SiPh}_2$  (**8**) wurden Tensoranalysen durchgeführt.

Dazu wurden simulierte Spektren iterativ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentell ermittelte Spektren angepaßt.<sup>77</sup>

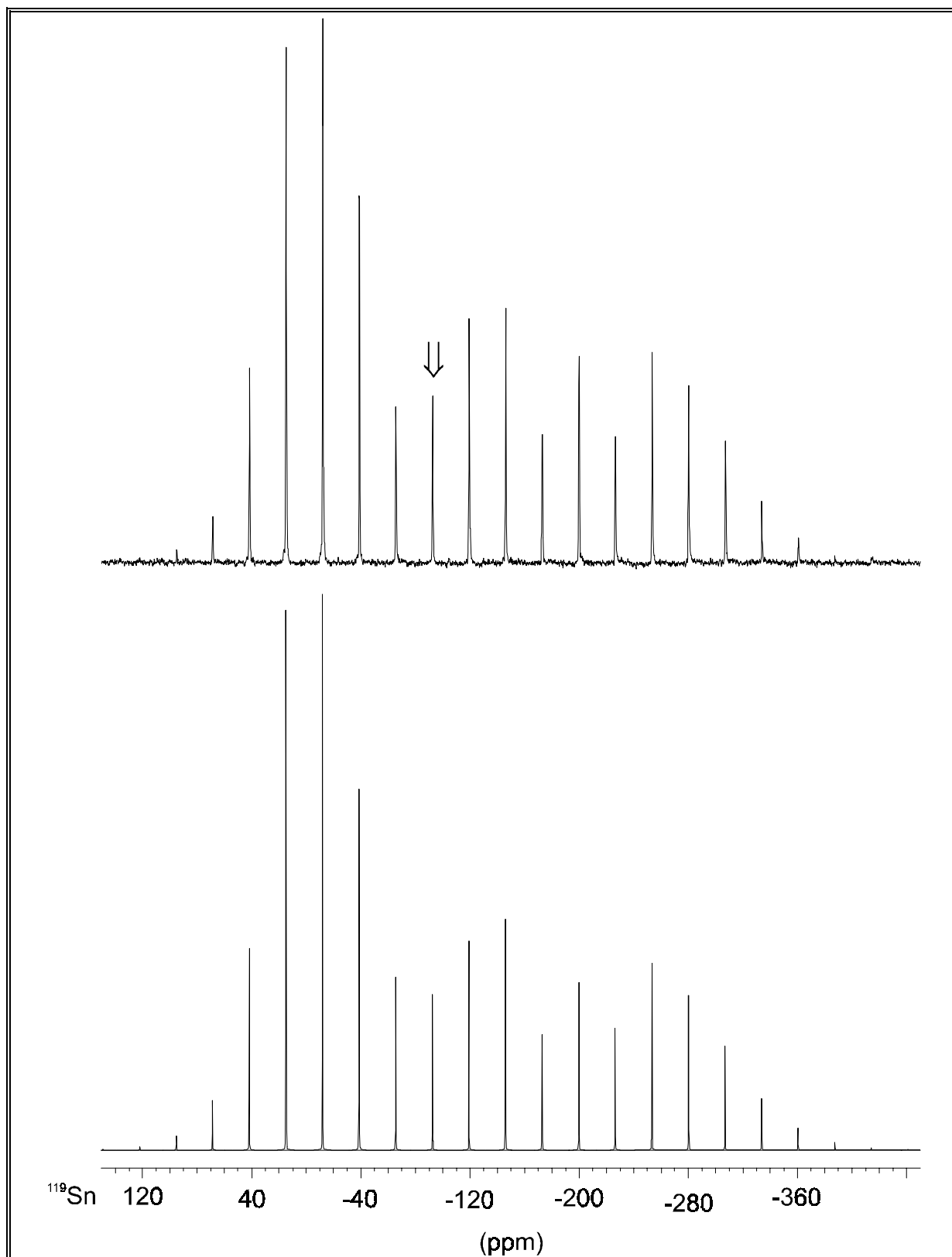
Das simulierte und das experimentell bestimmte <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum von *t*-Bu<sub>2</sub>Sn(OGePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (**61**) (Kapitel 6.2) sind exemplarisch in Abb. 33 dargestellt. Die experimentellen und simulierten Spektren zeigen bei Di-*tert*.-butylzinn-Verbindungen generell eine sehr gute Übereinstimmung, während Bis(trimethylsilylmethyl)zinnhaltige Verbindungen keine Bestimmung der Tensorkomponenten zulassen. Die Ergebnisse der Tensoranalysen sind in Tabelle 12 zusammengefaßt und werden im Folgenden diskutiert.

**Tabelle 12** Ausgewählte <sup>119</sup>Sn-MAS-NMR-Parameter von *cyclo*-Metallastannoxanen.

	$\delta_{11}$	$\delta_{22}$	$\delta_{33}$	$\delta_{iso}$	$\Delta\sigma$	$\eta$
( <i>t</i> -Bu <sub>2</sub> SnO) <sub>3</sub>	-12.6	-12.6	-227.5	-84.3	-214.8	0.00
<b>59</b>	4.5	-18.2	-270.4	-94.7	-263.6	0.13
<b>2</b>	33.9	-44.6	-309.1	-106.6	-303.8	0.39
<b>29</b>	36.0	33.3	-447.9	-126.2	-482.6	0.01
<b>61</b>	42.4	22.1	-342.5	-92.3	-374.8	0.08
<b>6</b>	2.6	2.2	-441.6	-145.6	-444.0	0.00
<b>8</b>	44.6	-0.3	-494.1	-149.9	-516.3	0.13

Die Asymmetrie  $\eta$  beträgt bei Di-*tert*.-butylzinnoxid (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> und bei dem achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxan (Ph<sub>2</sub>SiOSn*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>2</sub> 0.00. In Einklang mit der Gruppentheorie kann dieser Wert aufgrund des tetraedrischen A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Substitutionsmusters des Zinns eigentlich nicht angenommen werden. Daß dieser Wert dennoch beobachtet wird, ist auf eine Rotation der Moleküle im Kristallgitter zurückzuführen, die bei Raumtemperatur schnell auf der <sup>119</sup>Sn-MAS-NMR-Zeitskala verläuft und somit zu zeitlich gemittelten Tensorkomponenten führt. Bei ausreichend tiefen Temperaturen ist zu erwarten, daß die Rotation einfriert und sich die Parameter  $\Delta\sigma$  und  $\eta$ , bei einer nahezu gleichbleibenden isotropen chemischen Verschiebung  $\delta_{iso}$ , stark verändern. Bei den übrigen untersuchten *cyclo*-Metallastannoxanen weichen die Werte von  $\eta$  teilweise deutlich von 0.00 ab. Dies kann damit erklärt werden, daß die Rotation dieser Verbindungen einer höheren Aktivierungsenergie unterliegen.

Offensichtlich gibt es keinen Zusammenhang zwischen der Konformation der Ringe und den tensoriellen Parametern.



**Abb. 33** Gemessenes (oben) und simuliertes (unten)  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum (149.20 MHz) von **61**; der Pfeil kennzeichnet die zentrale Bande.

Innerhalb der Reihe der isostrukturellen Verbindungen  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ ,  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**59**) und  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**) steigen sowohl die Werte  $\Delta\sigma$  als auch die Werte  $\eta$  von -214.8 bzw. 0.00 auf -303.8 bzw. 0.39 deutlich an.

Die Anisotropie  $\Delta\sigma$  ist bei  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  am geringsten und steigt tendenziös über die Germastannoxane **59** und **61** zu den Stannasiloxanen **2**, **6**, **8** und **9** an.

Ein weiteres Anwendungsbeispiel für die Diskussion von Tensorcomponenten wird in **Kapitel 3.2** anhand der Verbindungen  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2 \cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]$  (**33**),  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33a**) und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  gegeben. Di-*tert.*-butylzinndihydroxid  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33a**) ist nur im Festkörper beständig und kondensiert beim Versuch, es in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln zu lösen. Dieses Beispiel zeigt wie die Parameter Anisotropie  $\Delta\sigma$  und Asymmetrie  $\eta$  von der Koordinationszahl abhängen.

### 3. Reaktionen von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit Organosilanolen

#### 3.1 Einleitung

Die Verbindungsklasse der Organosilanole fand in der vergangenen Zeit vielseitiges Interesse und wurde und kürzlich in einer Übersichtsarbeit zusammengefaßt.<sup>31</sup> Im Festkörper realisieren die Hydroxygruppen der Organosilanole eine Vielzahl unterschiedlicher Wasserstoffbrückenbindungssysteme. Organosilanole weisen deshalb eine besonders facettenreiche Strukturchemie auf.<sup>31,78</sup> Kürzlich stellten JURKSCHAT und Mitarbeiter mit  $\text{H}(\text{OSiPh}_2)_4\text{OH}$  das erste Silanol vor, das keine Wasserstoffbrücken im Festkörper realisiert.<sup>47</sup>

Organosilanole dienen seit langem als Bausteine für die Synthese verschiedener Metallasiloxane.<sup>2</sup> Die Methode, Stannasiloxane durch Kondensation von Organosilanolen mit Organostannoxanen herzustellen, wurde in der Literatur vereinzelt beschrieben.<sup>4h,s,5c,7i</sup> Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß nur Wasser als Nebenprodukt auftritt, welches bequem durch azeotrope Destillation entfernt werden kann. Die in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionen machen sich den Vorteil dieser Methode zu nutze.

In **Kapitel 3.2** wird die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Diorganosilandiolen  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  beschrieben. In Abhängigkeit von den organischen Resten kommt es zur Bildung unterschiedlicher Produkte. Ein zu **28** analoges trizyklisches Stannasiloxan [ $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$ ] (**33**) wird vorgestellt. Die Verbindung **33** weist ein  $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2$ -Strukturmotiv mit pentakoordinierten Zinnatomen auf. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen von **25**, **28** und **33** werden vergleichend diskutiert.

In **Kapitel 3.3** wird die Reaktion von *tert.*-Butylsilantriol  $t\text{-BuSi}(\text{OH})_3$  mit Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> bzw. Di-*tert.*-butylzinndichlorid  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  beschrieben. Unabhängig von den Reaktionsbedingungen lassen sich ausschließlich Produkte beobachten, bei denen nur zwei der drei möglichen Hydroxygruppen mit Organozinnfragmenten substituiert sind. Im achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxan [ $t\text{-Bu}(\text{OH})\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ ]<sub>2</sub> (**42**) realisieren die Hydroxygruppen keine Wasserstoffbrücken.

In **Kapitel 3.4** wird die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Di-*tert.*-butylsilanol  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{H})\text{OH}$  beschrieben.

Darüber hinaus wird die Einkristallröntgenstrukturanalyse von Di-*tert.*-butylsilanol  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{H})\text{OH}$  bestimmt und dessen Wasserstoffbrückenbindungsmotiv untersucht.

In **Kapitel 3.5** erfolgt eine Bewertung der Methode, Stannasiloxane durch Kondensation von Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit Organosilanolen herzustellen.

### 3.2 Reaktionen von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit Diorganosilanolen

Die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit Diphenylsilandiol  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  und Di-*tert.*-butylsilandiol  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  führt unabhängig von der Stöchiometrie der Reaktanden zur Bildung des sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**) (**Kapitel 2.2**) und zur Bildung des trizyklischen Stannasiloxans  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]$  (**33**) (Schema 8).

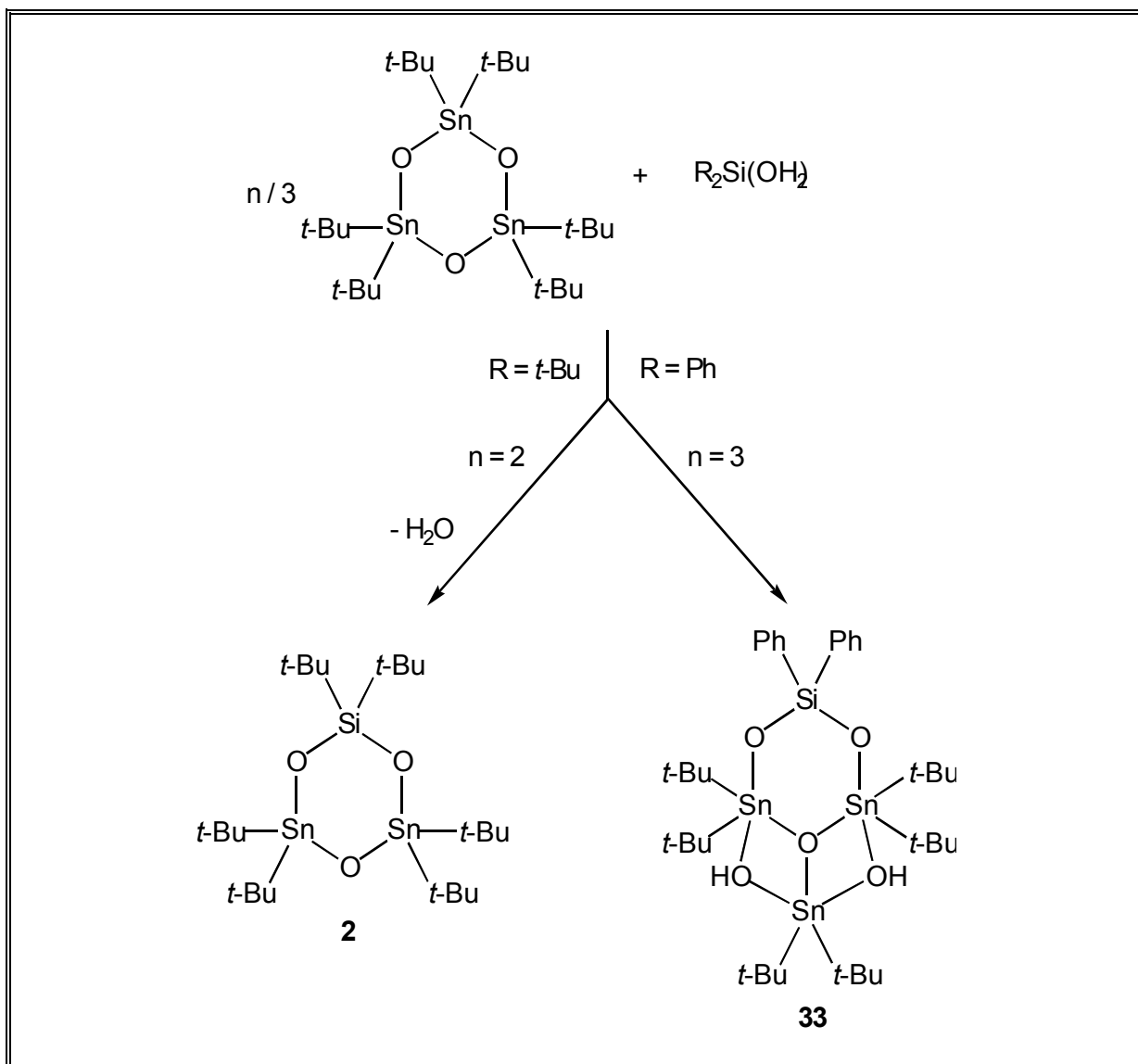
Die Bevorzugung unterschiedlicher Produkte kann durch den höheren Raumanspruch der *tert.*-Butylgruppen im Vergleich zu den Phenylgruppen und dem damit verbundenen kleineren O-Si-O-Bindungswinkel erklärt werden.

In  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]$  (**33**) sind alle drei Zinnatome pentakoordiniert. Das  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei -265.7 und -273.7 ppm im integralen Verhältnis von 1:2 (Abb. 34).

Die Existenz der Hydroxygruppen wird durch eine scharfe  $\nu(\text{OH})$ -Bande im IR-Spektrum bei  $3664\text{ cm}^{-1}$  und eine entsprechende Linie im Raman-Spektrum bei  $3649\text{ cm}^{-1}$  belegt.

Beim Erhitzen verliert  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]$  (**33**) im Temperaturbereich von 93 bis  $166^\circ\text{C}$  genau ein Äquivalent Wasser.

Das trizyklische Stannasiloxan **33** ist ein strukturelles Analogon der Verbindung  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2\text{Sn})_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2]$  (**28**), in der formal die Fluoratome gegen Hydroxygruppen ausgetauscht sind. Verbindung **33** ist jedoch im Gegensatz zu **28** nicht hydrolyseempfindlich und gut in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Darüber hinaus gehört der Trizyklus **33** zu einer Klasse von Verbindungen des Typs  $[\text{E}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]$  ( $\text{E} = \text{OC},^{79} \text{MesB},^{9e} \text{Me}_2\text{Si}^{8i}$ ). Die zuletzt genannte Verbindung entstand zufällig in einer Reaktion von  $\text{Me}_3\text{PbLi}$  und  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  mit Siliconschliffett.<sup>8i</sup> Die Existenz der Verbindung  $[(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2\cdot t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2]$  mit ihrer sogenannten Dreiviertel-Leiterstruktur wurde auf der Grundlage von  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie postuliert.<sup>40k</sup>

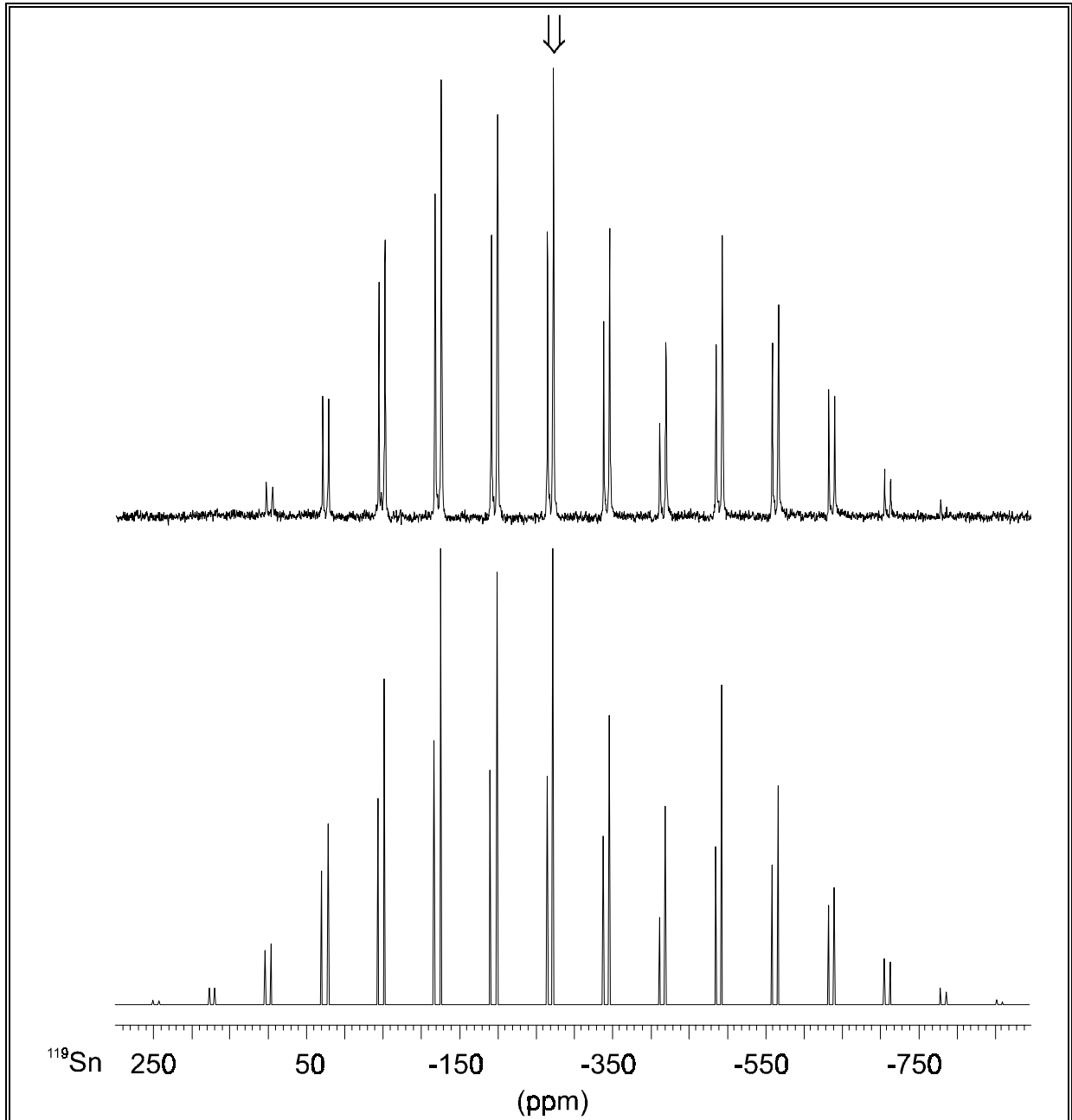


**Schema 8** Reaktion von  $(\text{t-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit  $\text{t-Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ .

Das  $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2$ -Strukturmotiv von  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O} \cdot \text{t-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]$  (**33**) steht außerdem im engen Verhältnis mit denen der dimeren Tetraorganodistannoxane mit ihren Leiterstrukturen.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (THF- $d_8$ ) von **33** zeigt zwei Signale im integralen Verhältnis von 1:2 bei -270.3 ppm mit einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{119/117}\text{Sn})$  von 55 Hz und -274.3 ppm mit einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{119/117}\text{Sn})$  und  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{119/117}\text{Sn})$  Kopplung von 159 bzw. 55 Hz und steht damit im Einklang mit der trizyklischen Struktur im Festkörper.

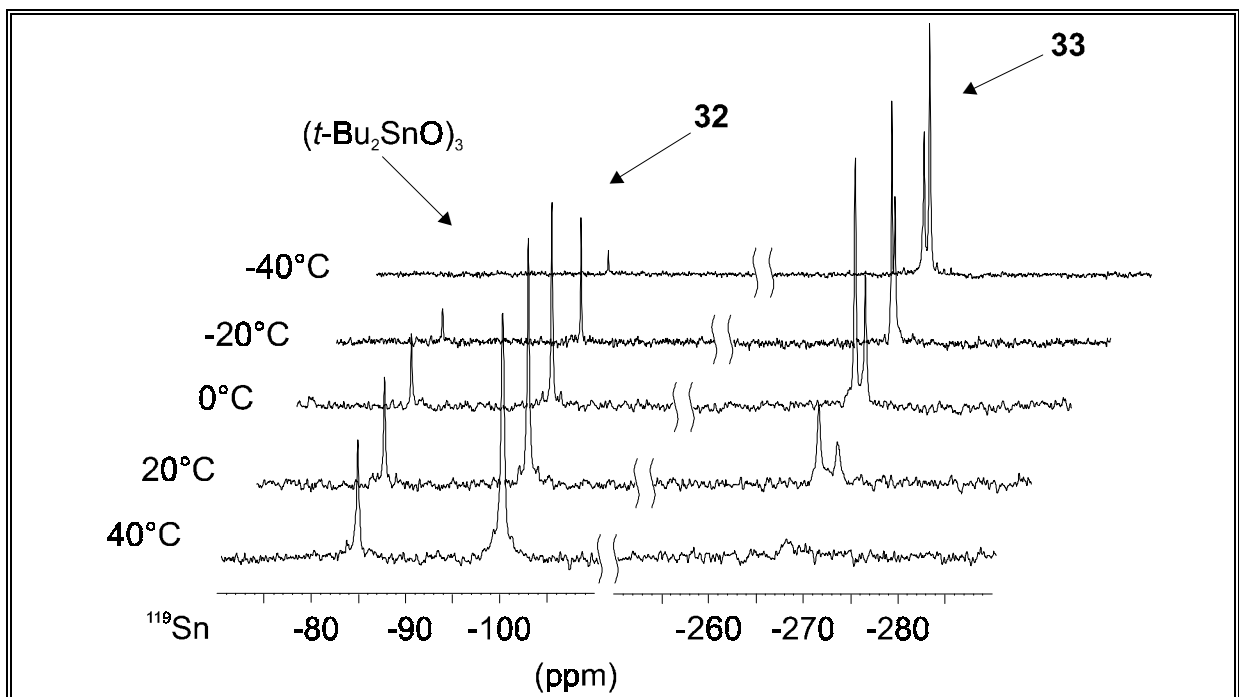
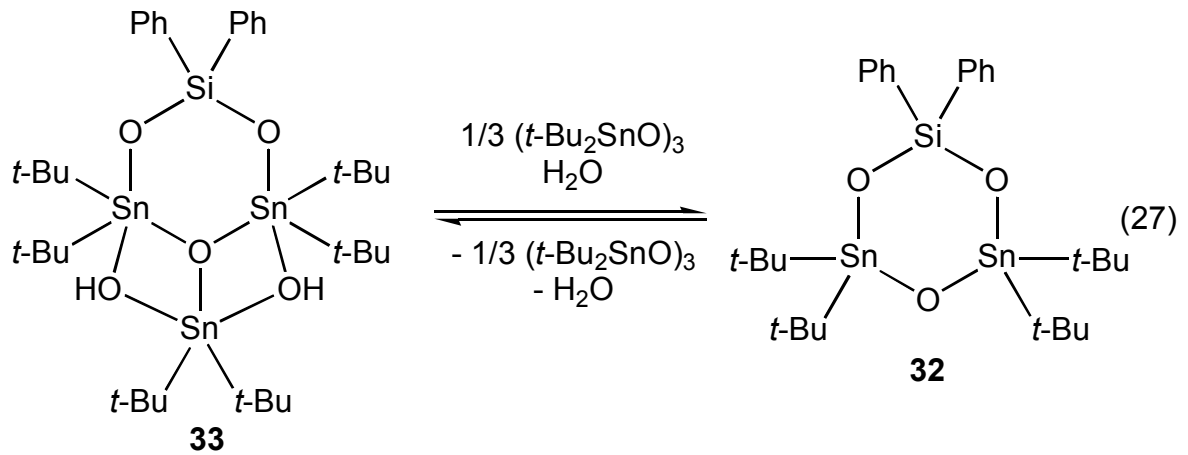
In  $\text{CDCl}_3$  realisiert Verbindung **33** ein Gleichgewicht mit dem sechsgliedrigen Ring  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**32**),  $\text{t-Bu}_2\text{SnO}_3$  und Wasser.



**Abb. 34** Gemessenes (oben) und simuliertes (unten)  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum (149.20 MHz) von **33**; der Pfeil kennzeichnet die zentralen Banden.

Dieses Gleichgewicht wurde durch  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie bei Temperaturen von  $-40$  bis  $40^\circ\text{C}$  untersucht (Gl. 27, Abb. 35). Bei  $-40^\circ\text{C}$  dominiert das trizyklische Stannasiloxan **33** und bei  $40^\circ\text{C}$  die sechsgliedrigen Ringe  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**32**) und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ . Die Temperaturabhängigkeit entspricht einem van't-Hoff-Verlauf und erlaubt die Bestimmung der Reaktionsenthalpie von etwa  $52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

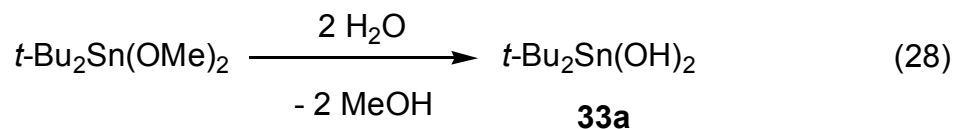
Das trizyklische Stannasiloxan  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]$  (**33**) kann als Komplex zwischen dem sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxan  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**32**) und Di-*tert.*-butylzinn-dihydroxid  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33a**) aufgefaßt werden.



**Abb. 35** Temperaturabhängige  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **33**.

Bei der Dissoziation dieses Komplexes kann davon ausgegangen werden, daß zunächst Di-*tert.*-butylzinndihydroxid  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33a**) entsteht, das dann unter Wasserabspaltung zu Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  kondensiert.

Zur Darstellung von Di-*tert.*-butylzinndihydroxid  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33a**) wurde eine Lösung von Di-*tert.*-butylzinndimethoxid  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  in Methanol vorsichtig bei Raumtemperatur mit einem Überschuß Wasser hydrolysiert (Gl. 28).



Di-*tert.*-butylzinndihydroxid  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33a**) wurde quantitativ in Form eines amorphen Festkörpers isoliert. In Hexan hydrolysiert Di-*tert.*-butylzinndimethoxid  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  ausschließlich zu Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ . Donorhaltige Lösungsmittel wie Methanol oder THF scheinen einen stabilisierenden Einfluß auf die pentakoordinierten Zinnatome von **33** bzw. **33a** zu haben.

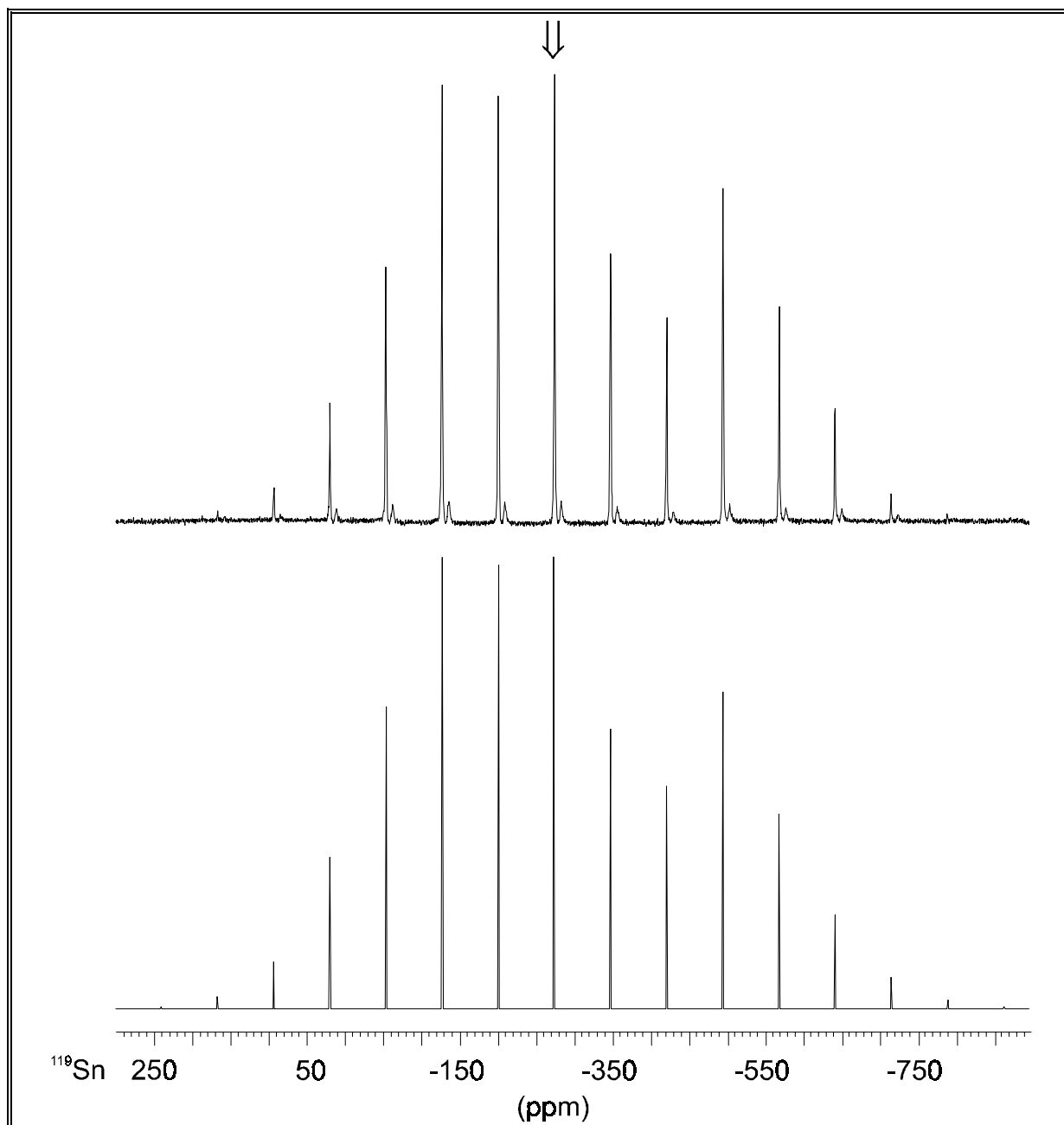
Di-*tert.*-butylzinndihydroxid  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33a**) wurde bereits früher in der Literatur erwähnt, jedoch nicht ausreichend charakterisiert. Es zeichnet sich durch eine scharfe  $\nu(\text{OH})$ -Bande bei  $3653\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum und eine entsprechende Linie im Raman-Spektrum bei  $3655\text{ cm}^{-1}$  aus. Die Form der IR-Bande deutet darauf hin, daß die Hydroxygruppen nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind.

Di-*tert.*-butylzinndihydroxid (**33a**) verliert beim Erhitzen zwischen  $88$  und  $154^\circ\text{C}$  genau ein halbes Äquivalent Wasser und ist damit thermolabiler als **33**.

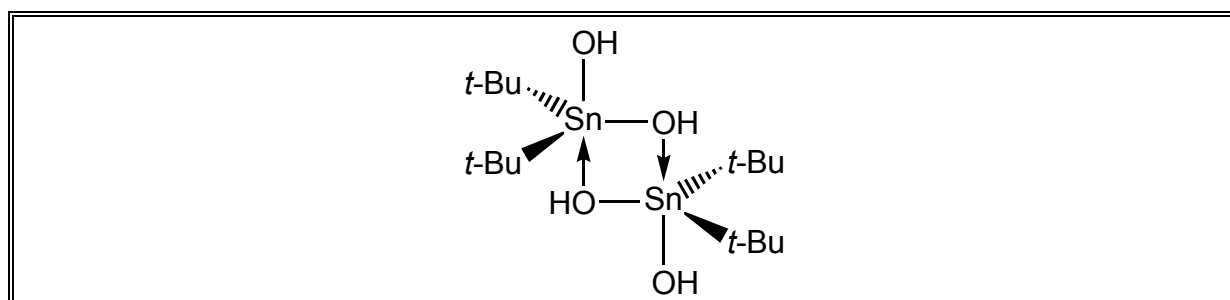
Das  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  zeigt ein Signal bei  $-276.3$  ppm im pentakoordinierten Bereich (Abb. 36). Die nach der Methode von HERZFELD und BERGER ermittelten tensoriellen Parameter Anisotropie  $\Delta\sigma$  und Asymmetrie  $\eta$  betragen für  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$   $-598.6$  ppm bzw.  $0.69$  und stimmen damit mit den entsprechenden Werten des trizyklischen Stannasiloxans **33** mit  $-706.2$  bzw.  $625.9$  ppm und  $0.61$  bzw.  $0.68$  nahezu überein. Aufgrund dieser Übereinstimmungen kann für die Zinnatome von  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33a**) von einer trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie ausgegangen werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß **33a** eine dimere Struktur im Festkörper einnimmt, wie sie allgemein von Verbindungen des Typs  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{X})\text{OH}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{O}(\text{S})\text{P}(\text{OEt})_2$ )<sup>54,81</sup> realisiert wird (Abb. 37).

Zu Vergleichszwecken wird eine Tensoranalyse von Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  durchgeführt. Die Zinnatome in  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  liegen im Festkörper tetrakoordiniert vor.<sup>43a,d</sup> Aus dem  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  werden die Parameter Anisotropie  $\Delta\sigma$  und Asymmetrie  $\eta$  mit  $-214.8$  ppm bzw.  $0.00$  ermittelt (Abb. 38). Der axialsymmetrische Tensor ( $\eta = 0.00$ ) deutet auf eine Rotation der Moleküle von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  um die dreizählige Symmetrieachse im Kristallgitter hin (**Kapitel 2.4**).

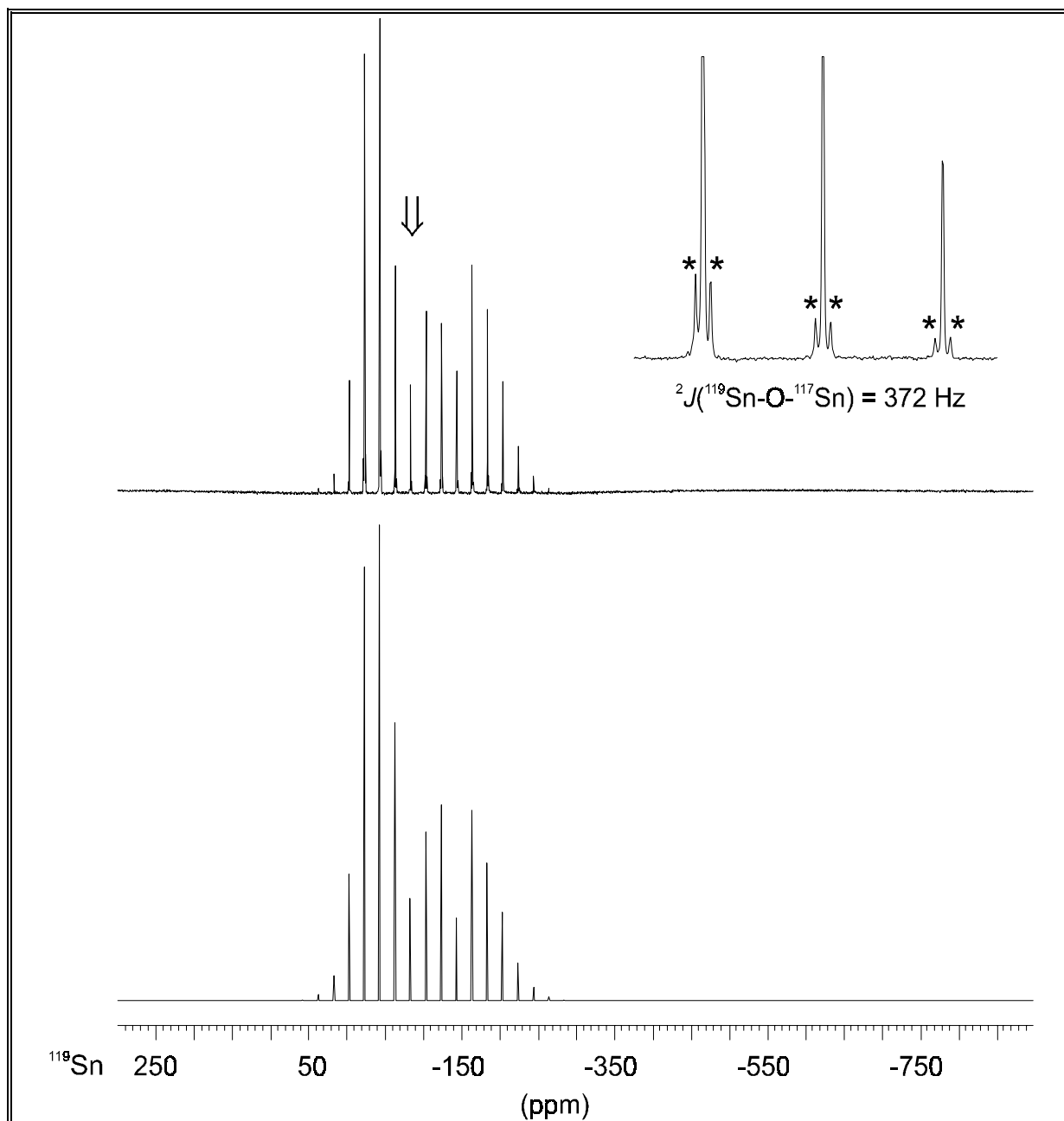
Das trizyklische Stannasiloxan  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2\text{O})_2 \cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]$  (**33**) wird zusätzlich durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Es kristallisiert aus Hexan/Chloroform (1:1) bei  $-10^\circ\text{C}$  *monoklin* in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle.



**Abb. 36** Gemessenes (oben) und simuliertes (unten)  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum (149.20 MHz) von **33a**; der Pfeil kennzeichnet die zentrale Bande.



**Abb. 37** Strukturvorschlag für Di-*tert.*-Butylzinnindihydroxid  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33a**).



**Abb. 38** Gemessenes (oben) und simuliertes (unten)  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum (149.20 MHz) von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ ; der Pfeil kennzeichnet die zentrale Bande.

Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur von **33** ist in Abb. 39 dargestellt.

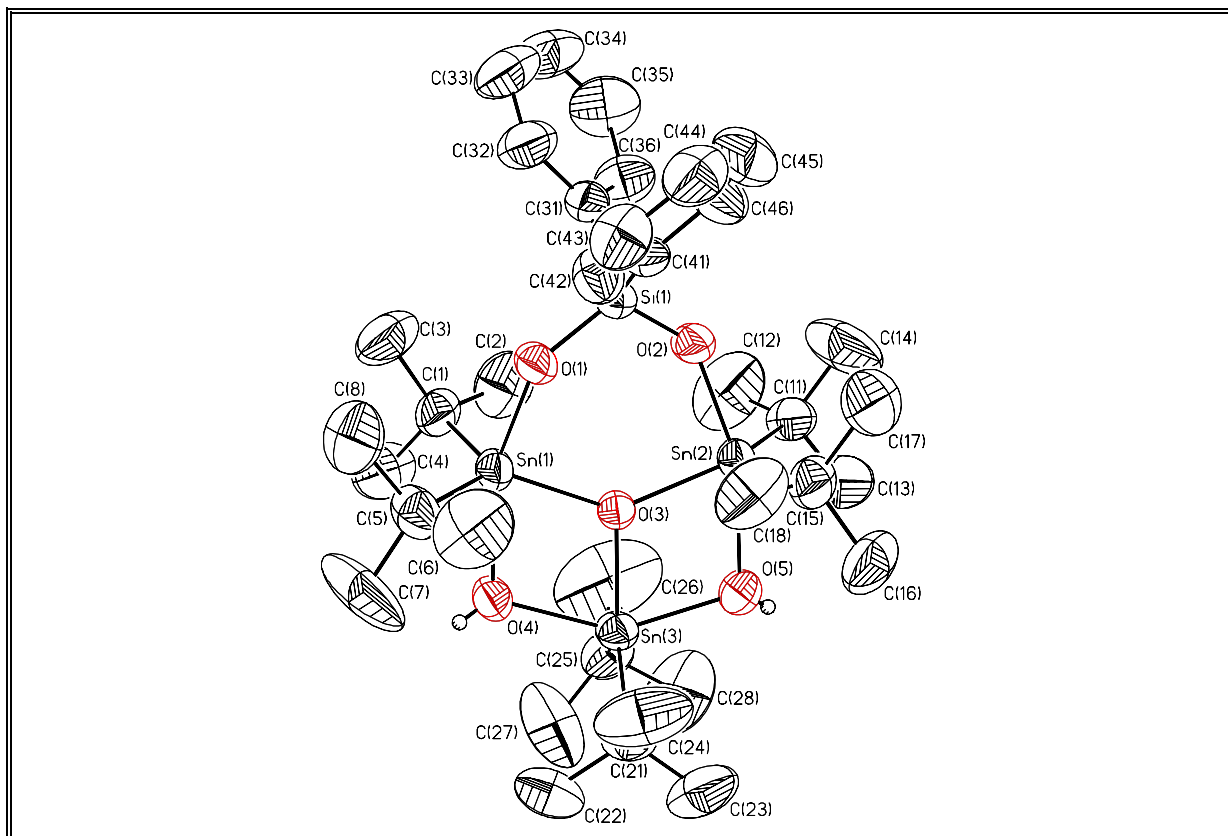
### 3.2.1 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturen von **25**, **28**, **33** und $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{F}$

Die Molekülstrukturen von **25**, **28**, **33** und  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{F}$  haben gemeinsam, daß sie aus pentakoordinierten Zinnatomen mit ähnlichen Substitutionsmustern aufgebaut sind.

**Tabelle 13** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **33**.

Sn(1)-O(1)	2.020(2)	Sn(1)-O(3)	2.092(2)
Sn(1)-O(4)	2.261(3)	Sn(1)-C(1)	2.189(5)
Sn(1)-C(5)	2.171(4)	Sn(2)-O(2)	2.018(3)
Sn(2)-O(3)	2.093(2)	Sn(2)-O(5)	2.264(3)
Sn(2)-C(11)	2.177(4)	Sn(2)-C(15)	2.182(5)
Sn(3)-O(3)	2.091(2)	Sn(3)-O(4)	2.106(3)
Sn(3)-O(5)	2.103(3)	Sn(3)-C(21)	2.171(5)
Sn(3)-C(25)	2.166(5)	Si(1)-O(1)	1.604(2)
Si(1)-O(2)	1.605(2)	Si(1)-C(31)	1.871(4)
Si(1)-C(41)	1.876(4)	O(4)-H(4)	0.66(3)
O(5)-H(5)	0.63(3)		
O(1)-Sn(1)-O(3)	92.28(9)	O(1)-Sn(1)-O(4)	160.84(11)
O(3)-Sn(1)-O(4)	70.03(10)	O(1)-Sn(1)-C(1)	99.00(14)
O(1)-Sn(1)-C(5)	93.1(2)	O(3)-Sn(1)-C(1)	112.87(14)
O(3)-Sn(1)-C(5)	124.1(2)	O(4)-Sn(1)-C(1)	94.8(2)
O(4)-Sn(1)-C(5)	91.1(2)	C(1)-Sn(1)-C(5)	121.1(2)
O(2)-Sn(2)-O(3)	92.34(9)	O(2)-Sn(2)-O(5)	161.85(11)
O(3)-Sn(2)-O(5)	70.07(10)	O(2)-Sn(2)-C(11)	93.63(14)
O(2)-Sn(2)-C(15)	97.9(2)	O(3)-Sn(2)-C(11)	122.1(2)
O(3)-Sn(2)-C(15)	114.0(2)	O(5)-Sn(2)-C(11)	92.2(2)
O(5)-Sn(2)-C(15)	93.5(2)	C(11)-Sn(2)-C(15)	121.9(2)
O(3)-Sn(3)-O(4)	73.17(11)	O(3)-Sn(3)-O(5)	73.36(11)
O(4)-Sn(3)-O(5)	146.46(13)	O(3)-Sn(3)-C(21)	120.2(2)
O(3)-Sn(3)-C(25)	122.9(2)	O(4)-Sn(3)-C(21)	101.3(2)
O(4)-Sn(3)-C(25)	96.4(2)	O(5)-Sn(3)-C(21)	97.2(2)
O(5)-Sn(3)-C(25)	99.8(2)	C(21)-Sn(3)-C(25)	117.0(2)
O(1)-Si(1)-O(2)	111.91(14)	O(1)-Si(1)-C(31)	112.5(2)
O(1)-Si(1)-C(41)	107.8(2)	O(2)-Si(1)-C(31)	108.5(2)
O(2)-Si(1)-C(41)	112.3(2)	C(31)-Si(1)-C(41)	103.6(2)
Sn(1)-O(1)-Si(1)	138.36(14)	Sn(2)-O(2)-Si(1)	138.49(14)
Sn(1)-O(3)-Sn(2)	136.68(12)	Sn(1)-O(3)-Sn(3)	111.68(10)
Sn(2)-O(3)-Sn(3)	111.64(10)	Sn(1)-O(4)-Sn(3)	104.82(13)
Sn(2)-O(5)-Sn(3)	104.82(14)		

Die Sn-O- und Sn-F-Bindungsabstände in **25**, **28**, **33** und *t*-Bu<sub>2</sub>Sn(F)OH<sup>54</sup> sind infolge der Pentakoordination gegenüber den Normalabständen von 1.97 bzw. 1.96 Å tetrakoordinierter Zinnverbindungen bis zu 2.264(3) Å in **33** bzw. 2.353(3) Å in **28** aufgeweitet.<sup>81</sup>



**Abb. 39** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **33**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Im Vergleich von **28** und **33** fällt auf, daß die zwischen den Zinnatomen befindlichen Hydroxygruppen symmetrischer verbrücken als die Fluoratome, die sich wesentlich näher am exozyklischen Zinnatom befinden. So beträgt der gemittelte  $\text{Sn}_{\text{endo}}\text{-O(H)}$ -Bindungsabstand 2.263 Å während der entsprechende  $\text{Sn}_{\text{endo}}\text{-F}$ - Bindungsabstand mit 2.376 Å länger ist. Der Unterschied der  $\text{Sn}_{\text{exo}}\text{-O(H)}$ - und  $\text{Sn}_{\text{exo}}\text{-F}$ - Bindungsabstände ist mit 2.105 bzw. 2.074 Å weniger ausgeprägt.

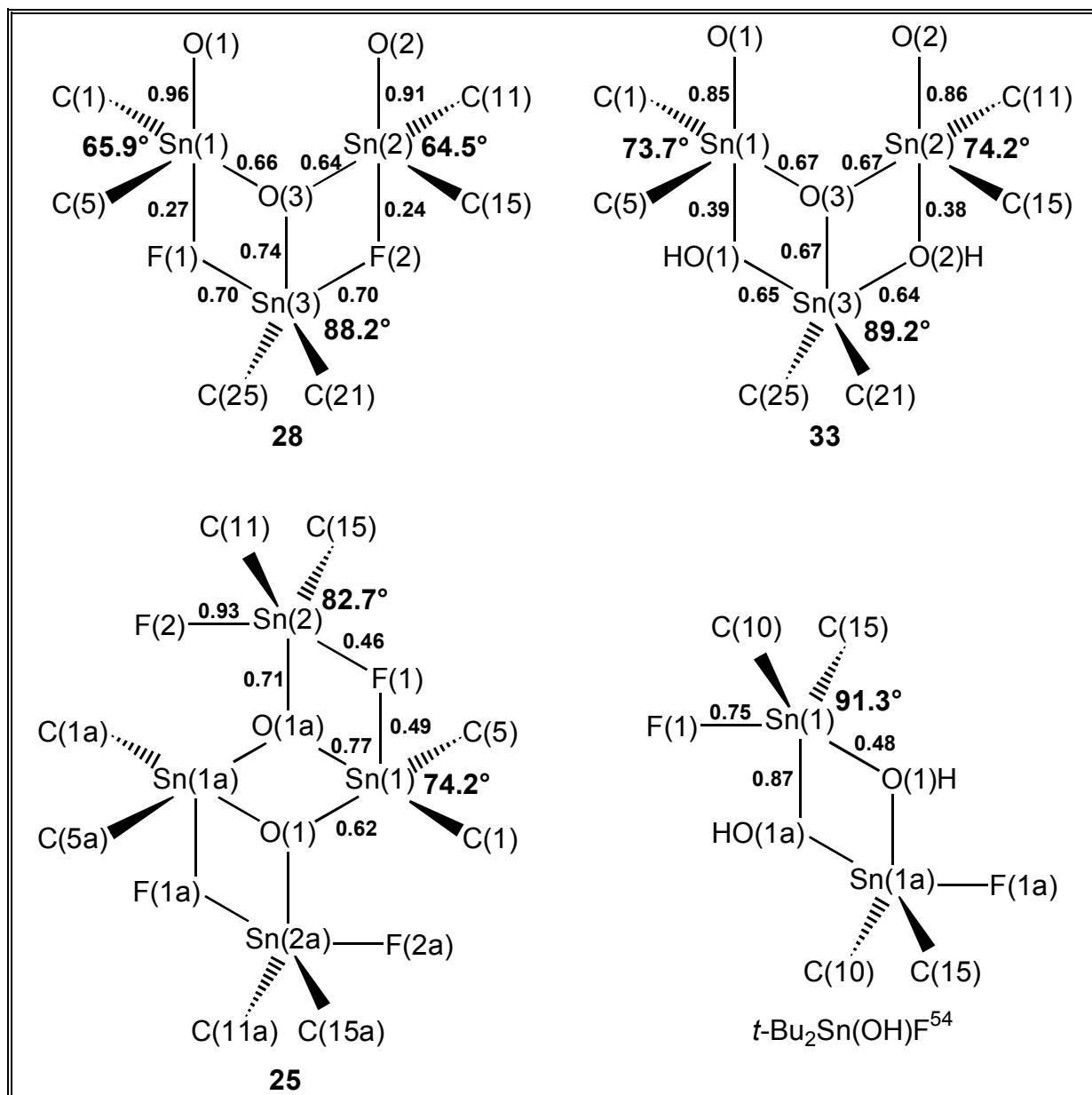
Ein ähnlicher Trend wird auch in Lösung beobachtet. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von **28** ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt zwei Signale im integralen Verhältnis von 2:1 bei -222.2 und -280.8 ppm mit je einer  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F})$ -Kopplung von 1170 bzw. 2465 Hz, während das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{THF-d}_8$ ) von **33** zwei Signale bei -274.3 und -270.3 ppm aufweist, d. h., die beiden Zinnatome in **33** sind untereinander ähnlicher als die entsprechenden Zinnatome in **28**.

Einen qualitativen Vergleich andersartiger Bindungen im Festkörper gestattet die Reduzierung von Bindungsabständen auf Bindungsordnungen nach PAULING. Diese Methode wurde erstmals 1981 von BRITTON und DUNITZ<sup>83</sup> und dann später von DRÄGER, JURKSCHAT und TUDELA auf pentakoordinierte Zinnatome angewendet.<sup>8e,84</sup>

Die Bindungsordnung BO läßt sich aus dem Abstand  $d$  durch die Formel  $BO = \exp [-c \cdot (d - d_{\text{Standard}})]$  unter Verwendung eines Standardbindungsabstands  $d_{\text{Standard}}$  und eines Proportionalitätsfaktors  $c$  errechnen. Für Sn-O- und Sn-F-Standardbindungsabstände lassen sich die bereits erwähnten Werte für tetrakoordinierte Zinnatome einsetzen. Der Proportionalitätsfaktor  $c$  variiert in der Literatur, wurde aber in neueren Arbeiten auf den Wert 1.41 gesetzt.<sup>8e,84f</sup>

Die relevanten Bindungsordnungen für **25**, **28** und **33** sind in Abb. 40 gegenübergestellt. Die Summe der Bindungsordnungen sollte bei allen Zinnatomen vier ergeben. In  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O} \cdot t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2]$  (**28**) wird beim exozyklischen Zinnatom Sn(3) die Summe mit 4.14 leicht überschritten während sie bei den endozyklischen Zinnatomen Sn(1) und Sn(2) mit 3.89 bzw. 3.79 leicht unterschritten wird. ALCOCK bezeichnete dieses Phänomen mit den Begriffen Überschuß- bzw. Unterschußbindungen.<sup>85</sup> Die Summe der Bindungsordnungen beträgt beim exozyklischen Zinnatom Sn(3) der Verbindung **33** nur 3.96. Die Summe der Bindungsordnungen der endozyklischen Zinnatome Sn(1) und Sn(2) beträgt bei **33** jeweils 3.91, so daß in diesem Fall von einer homogeneren Elektronendichteverteilung als bei **28** ausgegangen werden kann.

Wie an den Bindungsordnungen der axialen Bindungen ersichtlich ist, weisen die trigonal-bipyramidalen Geometrien der endozyklischen Zinnatome von **28** und **33** eine große Asymmetrie auf. Die Sn(1)-O(1)- und Sn(2)-O(2)-Bindungsordnungen liegen für **28** bei 0.96 und 0.91 und für **33** bei 0.85 und 0.86, während die Sn(1)-F(1)- und Sn(1)-F(2)-Bindungsordnungen für **28** nur 0.27 bzw. 0.24 und die korrespondierenden Sn(1)-O(1)- und Sn(2)-O(2)-Bindungsordnungen für **33** 0.39 bzw. 0.39 betragen. Wie an den Bindungsordnungen der axialen Bindungen deutlich wird, weisen die trigonalen Bipyramiden der endozyklischen Zinnatome von **28** und **33** eine starke Asymmetrie auf. Die Sn(1)-O(1)- und Sn(2)-O(2)-Bindungsordnungen liegen für **28** bei 0.96 und 0.91 und für **33** bei 0.85 und 0.86, während die Sn(1)-F(1)- und Sn(1)-F(2)-Bindungsordnungen für **28** nur 0.27 bzw. 0.24 und die korrespondierenden Sn(1)-O(1)- und Sn(2)-O(2)-Bindungsordnungen für **33** nur 0.39 bzw. 0.38 betragen. Damit liegt die Geometrie dieser Zinnatome zwischen einer idealen trigonalen Bipyramide und einem idealen Tetraeder und kann deshalb als 4 + 1-koordiniert bezeichnet werden. Die Asymmetrie ist bei **28** ausgeprägter als bei **33**.



**Abb. 40** Strukturelle Güten  $\Sigma\vartheta$  [ $^\circ$ ] und Bindungsordnungen BO der trigonalen-bipyramiden Zinnatome von **25**, **28**, **33** und  $t\text{-Bu}_2\text{Sn(OH)F}$ .<sup>54</sup>

Trigonal-bipyramidale Zinnatome mit asymmetrischer Anordnung der axialen Substituenten sind in der Regel energetisch günstiger als solche mit symmetrischen Anordnungen, da sie zusätzlich durch ionogene Bindungsanteile stabilisiert werden.<sup>86</sup> Dies könnte eine mögliche Erklärung dafür sein, warum das trizyklische Stannasiloxan **33**, nicht aber sein Analogon **28**, in Chloroform dissoziiert (Gl. 27).

Um 4 + 1-Koordinationsgeometrien, die zwischen einem idealen Tetraeder und einer idealen trigonalen Bipyramide liegen, qualitativ einordnen zu können, entwickelte DRÄGER eine Methode zur Berechnungen der sogenannten strukturellen Güte  $\Delta\Sigma\vartheta$ .<sup>84</sup>

Bei dieser Methode werden nur die sechs Bindungswinkel der tetraedrischen Grundgeometrie betrachtet. Beim Übergang zur trigonalen Bipyramide wandert einer der tetraedrischen Liganden in eine axiale Position, und die drei anderen bilden die trigonale Grundfläche. Dabei steigt die Winkelsumme der trigonalen Liganden  $\Sigma\vartheta_{\text{äq}}$  von 328.5 auf 360° an, während die Winkelsumme der übrigen drei axialen Winkel  $\Sigma\vartheta_{\text{ax}}$  von 328.5 auf 270° abfällt. Die strukturelle Güte  $\Delta\Sigma\vartheta$ , die als Differenz der beiden Winkelsummen  $\Sigma\vartheta_{\text{äq}} - \Sigma\vartheta_{\text{ax}}$  definiert ist, variiert damit zwischen 0 und 90° für einen idealen Tetraeder bzw. eine ideale trigonale Bipyramide.<sup>84</sup>

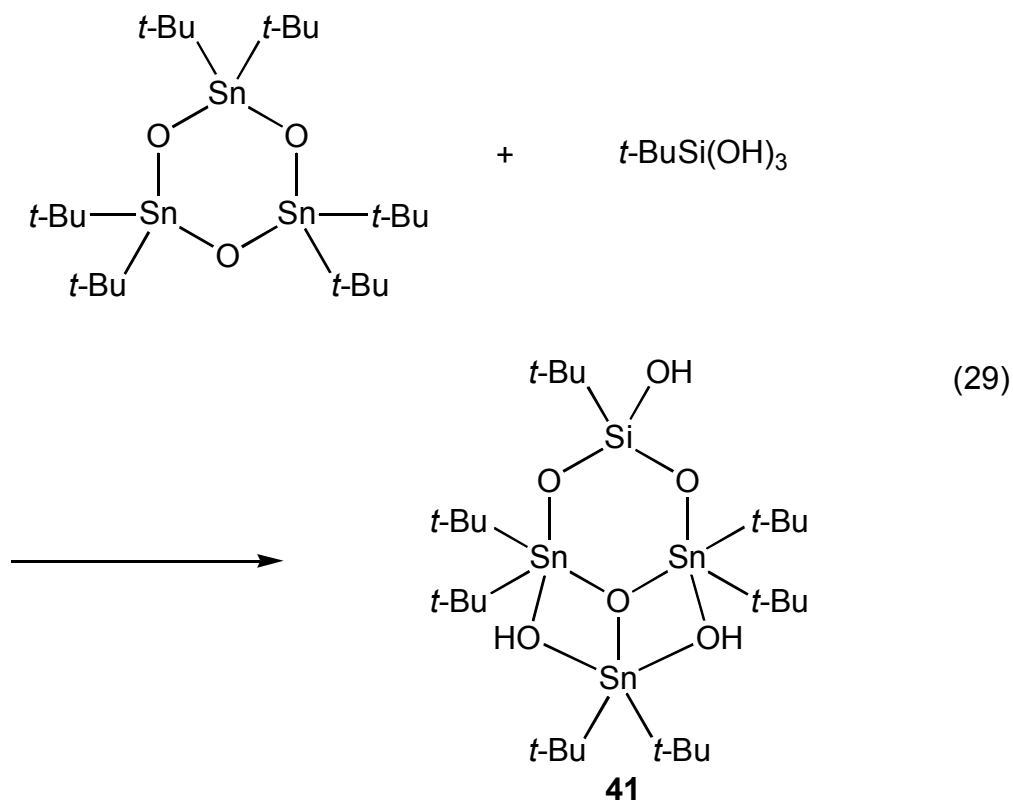
Die strukturelle Güte  $\Delta\Sigma\vartheta$  der endozyklischen Zinnatome Sn(1) und Sn(2) von **28** und **33** beträgt im Mittel 65.2 bzw. 74.0°, während die exozyklischen Zinnatome Sn(3) Werte von 88.2 und 89.2° aufweisen und damit praktisch ideal trigonal-bipyramidal koordiniert vorliegen. Die Geometrie des Zinnatoms Sn(1) von *t*-Bu<sub>2</sub>Sn(F)OH ist ebenfalls ideal trigonal-bipyramidal. Die strukturelle Güte überschreitet mit 91.3° etwas die obere Grenze der Definition. Die Geometrie der Zinnatome Sn(1) und Sn(2) von **25** liegt in beiden Fällen zwischen der einem Tetraeder und einer trigonalen Bipyramide. Die strukturelle Güte  $\Delta\Sigma\vartheta$  liegt beim exozyklischen Zinnatom Sn(2) mit 82.7° etwas höher als beim endozyklischen Zinnatom Sn(1) mit 74.2°.

Die Zinn-Sauerstoff-Fluor-Struktur motive von **25**, **28**, und **33** sind nahezu planar. Die größte Abweichung von der Ebene, die durch die Zinnatome aufgespannt wird, beträgt 0.236(4) Å bei **28** (O(2)).

### 3.3 Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit *tert.*-Butylsilantriol

Die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> mit *tert.*-Butylsilantriol *t*-BuSi(OH)<sub>3</sub> führte unabhängig von der Stöchiometrie der Reaktanden zur Substitution von nur zwei der drei Hydroxygruppen durch Organozinnfragmente. Im Reaktandenverhältnis von 1:1 entsteht quantitativ das zu **33** analoge trizyklische Stannasiloxan [(*t*-Bu(OH)Si(OSn*t*-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O·*t*-Bu<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>2</sub>] (**41**) (Gl. 29).

Das trizyklische Stannasiloxan **41** wird in Form farbloser großer Einkristalle als THF-Addukt erhalten. Außerhalb der Mutterlauge verlieren die Kristalle von **41** schnell das gebundene THF und zerfallen in einen amorphen Festkörper. [(*t*-Bu(OH)Si(OSn*t*-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O·*t*-Bu<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>2</sub>] (**41**) ist gut in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich.



Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **41** zeigt zwei Hauptsignale im integralen Verhältnis von 1:2 bei -268.5 ppm mit einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplung von 52 Hz und bei -268.7 ppm mit  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn})$ - und  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungen von 242 bzw. 53 Hz (Gesamtintegral 89 %). Darüber hinaus sind sechs Nebenprodukte bei -80.4 ( $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ , Integral 2 %), -96.0 (**43**, Integral 5 %), -144.7, 149.2 (**42**, *trans/cis*-Mischung (91:9 %), Integral 2 %) sowie im pentakoordinierten Bereich bei -264.8 und -298.5 ppm zu beobachten. Die beiden letzten Signale könnten zum dimeren Tetra-*tert.*-butyldihydroxydistannoxan  $[(t\text{-Bu}_2(\text{HO})\text{SnOSn}(\text{OH})t\text{-Bu}_2)_2]$  (**33b**) gehören.

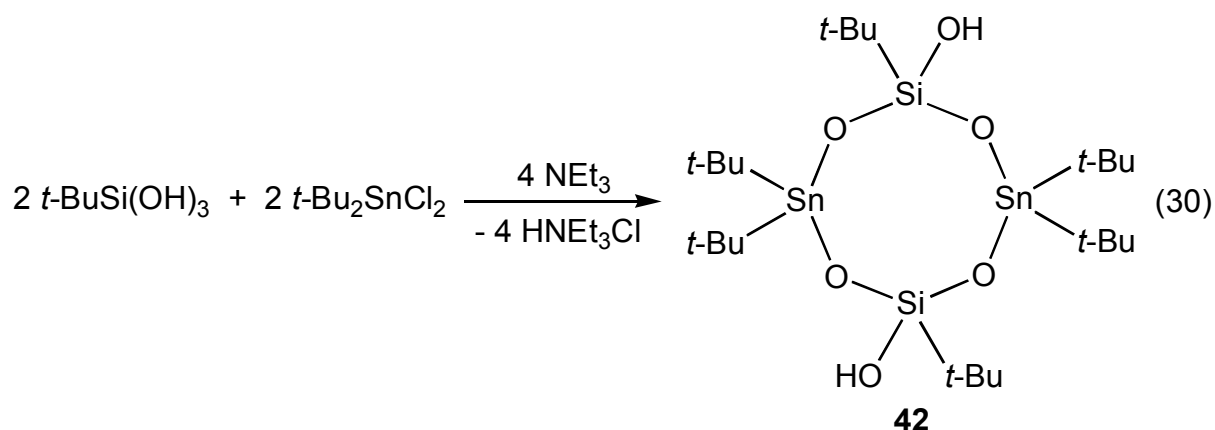
Alle weiteren NMR-Parameter und eine Molekularmassenbestimmung stehen im Einklang mit der achtgliedrigen Ringstruktur von **41**.

Das IR-Spektrum von  $[(t\text{-Bu}(\text{OH})\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2)]$  (**41**) zeigt zwei scharfe  $\nu(\text{OH})$ -Banden bei 3700 und 3655  $\text{cm}^{-1}$ .

Bei der Reaktion von Organozinnverbindungen mit Siliciumdioxidoberflächen verschwindet bei vollständiger Bedeckung im IR-Spektrum die  $\nu(\text{OH})$ -Bande der terminalen Hydroxygruppen der Oberfläche, und es werden neue  $\nu(\text{OH})$ -Banden beobachtet, für die es bisher keine plausible Erklärung gibt.<sup>25</sup>

Ein mögliche Erklärung liefert die Annahme, daß sich auf den Siliciumdioxidoberflächen Spezies bilden, die ein  $\text{SnO}(\text{OH})_2$ -Strukturmotiv, ähnlich wie in **31** oder **41**, enthalten.

Das achtgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan  $[\textit{t}\text{-Bu}(\text{OH})\text{SiOSn}\textit{t}\text{-Bu}_2\text{O}]_2$  (**42**) wird durch die Reaktion von *tert.*-Butylsilantriol  $\textit{t}\text{-BuSi}(\text{OH})_3$  mit Di-*tert.*-butylzinnchlorid  $\textit{t}\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  in Gegenwart von Triethylamin in einer Ausbeute von 87 % dargestellt.



In Lösung liegt  $[\textit{t}\text{-Bu}(\text{OH})\text{SiOSn}\textit{t}\text{-Bu}_2\text{O}]_2$  (**42**) als *cis/trans*-Isomerenmischung im Verhältnis von 91:9 % vor. Aus der Anzahl der  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Signale kann abgeleitet werden, daß das *cis*-Isomer überwiegt. Möglicherweise wird das *cis*-Isomer in Lösung durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum von **42** zeigt nur ein Signal bei -156.7 ppm. Im Festkörper scheint demnach nur ein Isomer vorzuliegen.

Das IR-Spektrum belegt die Existenz der Hydroxygruppen mit  $\nu(\text{OH})$ -Banden bei 3696, 3665 und 3465  $\text{cm}^{-1}$ .

Alle Versuche, auch die dritte Hydroxygruppe in **42** zu substituieren, waren nicht erfolgreich. Im Gegensatz dazu berichtete ROESKY von der vollständigen Substitution aller Hydroxygruppen in  $\text{RSi}(\text{OH})_3$  ( $\text{R} = (2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NSiMe}_3$ ) durch  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  unter gleichen Reaktionsbedingungen, die zur Synthese von  $\text{RSi}(\text{OSnPh}_2\text{O})_3\text{SiR}$  führte.<sup>8a</sup> Daß alle Hydroxygruppen in  $\textit{t}\text{-BuSi}(\text{OH})_3$  durch Organozinnfragmente substituierbar sind, zeigt die synthetische Verfügbarkeit von  $\textit{t}\text{-BuSi}(\text{OSnMe}_3)_3$ .<sup>7j</sup> Die exozyklischen Hydroxygruppen von **42** sollten demnach prinzipiell für weitere Substitutionsreaktionen nutzbar sein.

Von  $[t\text{-Bu(OH)SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}]_2$  (**42**) wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt. Die Verbindung **42** kristallisiert aus Hexan bei Raumtemperatur *monoklin* in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tabelle 14 zusammengestellt. Die Molekülstruktur ist in Abb. 41 dargestellt. Eine Diskussion der Abstände und Winkel erfolgt in **Kapitel 4.4**.  $[t\text{-Bu(OH)SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}]_2$  (**42**) liegt im Festkörper als *trans*-Isomer vor.

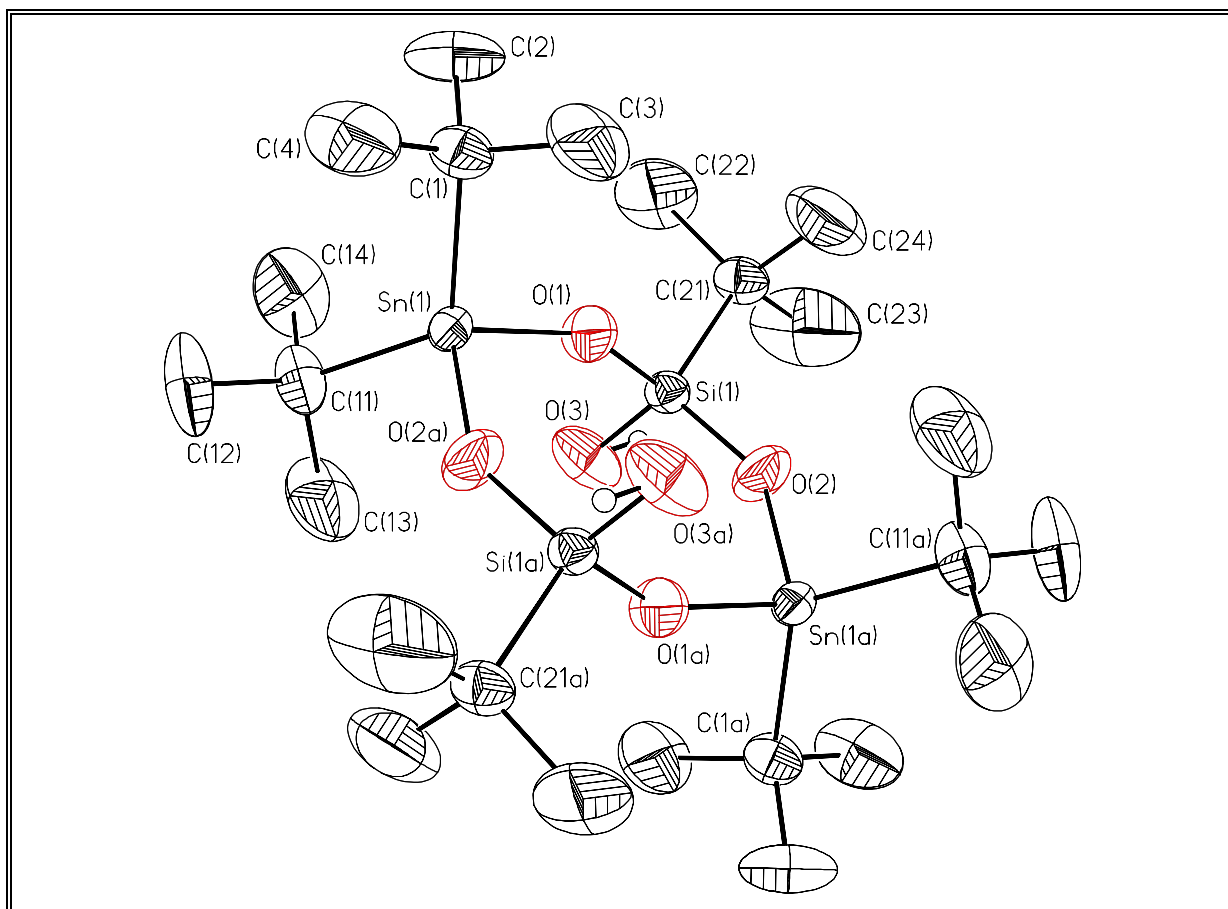
**Tabelle 14** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **42**.

Sn(1)-O(1)	1.936(3)	Sn(1)-O(2a)	1.953(3)
Sn(1)-C(1)	2.170(5)	Sn(1)-C(11)	2.163(5)
Si(1)-O(1)	1.596(3)	Si(1)-O(2)	1.592(3)
Si(1)-O(3)	1.634(5)	Si(1)-C(21)	1.874(4)
O(3)-H(3)	0.90(7)		
O(1)-Sn(1)-O(2a)	105.65(15)	O(1)-Sn(1)-C(1)	104.68(17)
O(2a)-Sn(1)-C(1)	106.77(18)	O(1)-Sn(1)-C(11)	109.53(17)
O(2a)-Sn(1)-C(11)	106.0(2)	C(1)-Sn(1)-C(11)	123.0(2)
O(1)-Si(1)-O(2)	109.8(2)	O(1)-Si(1)-O(3)	108.6(2)
O(2)-Si(1)-O(3)	112.6(2)	O(1)-Si(1)-C(21)	108.9(2)
O(2)-Si(1)-C(21)	107.9(2)	O(3)-Si(1)-C(21)	108.9(3)
Sn(1)-O(1)-Si(1)	153.0(2)	Sn(1a)-O(2)-Si(1)	145.5(2)
Si(1)-O(3)-H(3)	84(5)		
Sn(1)-O(1)-Si(1)-O(2)	-88.4(5)	O(1)-Si(1)-O(2)-Sn(1a)	48.7(5)
Si(1)-O(2)-Sn(1a)-O(1a)	-20.2(5)	O(2)-Sn(1a)-O(1a)-Si(1a)	-67.5(5)
Sn(1a)-O(1a)-Si(1a)-O(2a)	88.4(5)	O(1a)-Si(1a)-O(2a)-Sn(1)	-48.7(5)
Si(1a)-O(2a)-Sn(1)-O(1)	20.2(5)	O(2a)-Sn(1)-O(1)-Si(1)	67.5(5)

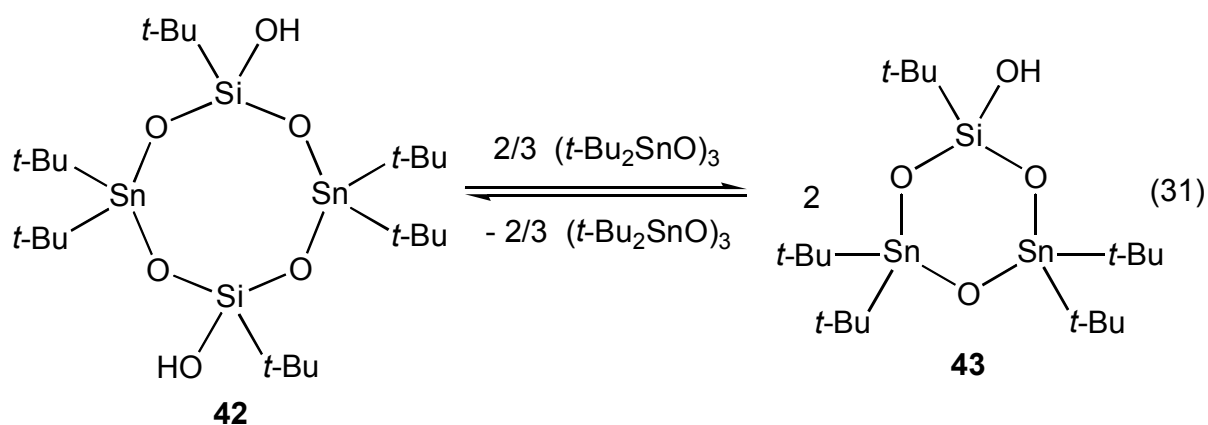
(Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x + 1, -y + 1, -z)

Die quantitative *in situ*-Synthese des sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans  $t\text{-Bu(OH)Si(OSn}t\text{-Bu}_2\text{O)}_2$  (**43**) erfolgte analog zu Gl. 18 durch die Reaktion des achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans  $[t\text{-Bu(OH)SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O}]_2$  (**42**) mit Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> (Gl. 31).

Die sechsgliedrige Ringsstruktur von **43** lässt sich in Lösung insbesondere durch <sup>119</sup>Sn- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie nachweisen (**Kapitel 2.4**).



**Abb. 41** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **42**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



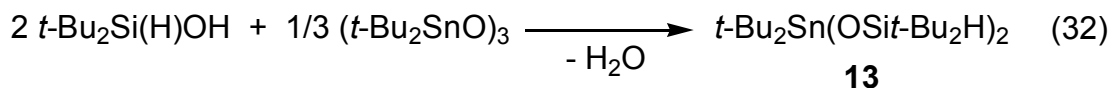
Beim längerem Erhitzen unter Rückfluß in Chloroform entsteht aus  $t\text{-Bu(OH)Si(OSn}t\text{-Bu}_2\text{)}_2\text{O}$  (**43**) ein neues Produkt **43a**, das jedoch nicht isoliert werden konnte.

Die Verbindung **43a** zeigt im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) ein Signal bei  $-136.1$  ppm mit einer  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si})$ -Kopplung von 60 Hz.

Die chemische Verschiebung und die Kopplungsgröße erlauben den Schluß, daß es sich bei **43a** um das achtegliedrige *cyclo*-Stannasiloxan  $[t\text{-Bu}(\text{OH})\text{SiO}]_2(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2$ , ein Analogon von **30** und **31** handelt, das durch Kondensation zweier Hydroxygruppen entstanden ist. Bestimmte Organostannoxane sind dafür bekannt, Organosilanole unter milden Bedingungen zu Organosiloxanen zu kondensieren.<sup>32</sup> Versuche, **43** oder **43a** zu isolieren, blieben erfolglos.

### 3.4 Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit Di-*tert.*-butylsilanol

Die Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit Di-*tert.*-butylsilanol  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{H})\text{OH}$  führt zur Bildung von  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-Bu}_2\text{H})_2$  (**13**), das nahezu quantitativ isoliert wurde (Gl. 32).



Diese Reaktion stellt eine Alternative zur Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit Di-*tert.*-butylchlorsilan  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$  dar (**Kapitel 1.4**).

Organosilanole realisieren eine Vielzahl von unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungssystemen im Festkörper.<sup>31,78</sup> Dabei ordnen sich mehrere Moleküle selbstorganisatorisch zu abgegrenzten oder polymeren Sekundärstrukturen an. Oftmals führen geringe Änderungen der organischen Reste am Silicium zur Bevorzugung völlig anderer Struktur motive.<sup>31</sup> Die Gründe für dieses Verhalten sind weitestgehend unverstanden. Trotz der Vielzahl publizierter Einkristallröntgenstrukturanalysen von Organosilanolen wurde mit  $(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{CMeSi}(\text{H})\text{OH}$  bisher erst ein Beispiel eines Diorganohydridosilanols veröffentlicht.<sup>78b</sup>

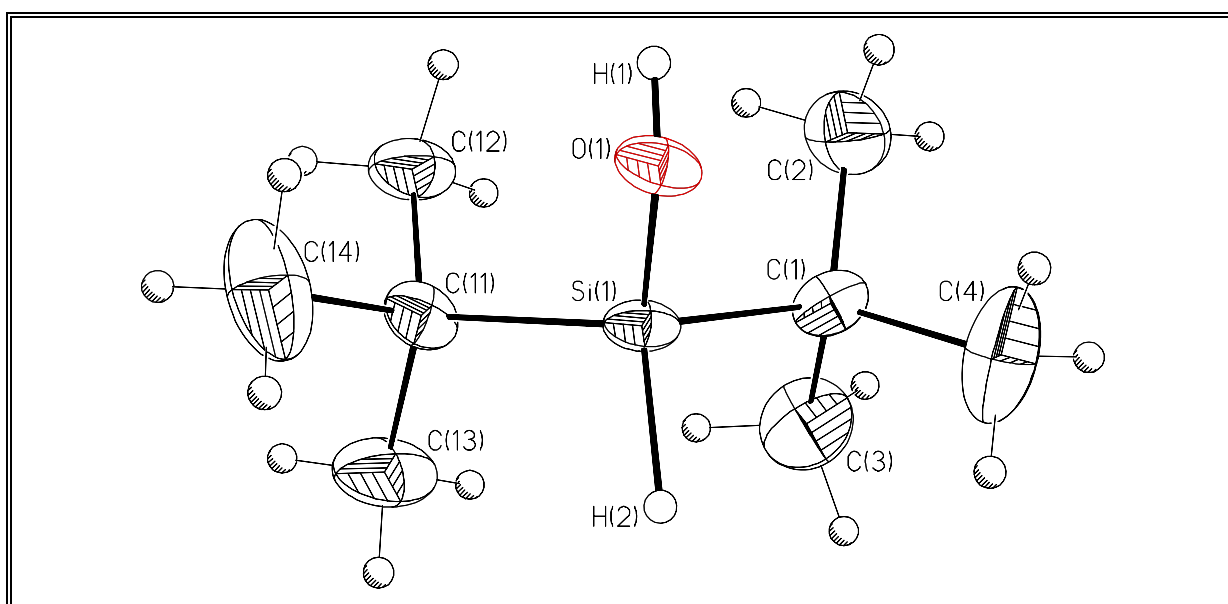
Einkristalle von  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{H})\text{OH}$ , die im Verlaufe mehrerer Wochen durch Sublimation an der Gefäßwand entstanden, wurden einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterworfen.  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{H})\text{OH}$  kristallisiert *tetragonal* in der Raumgruppe *I-4* mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur und das Wasserstoffbrückenbindungsmotiv sind in Abb. 42 bzw. 43 dargestellt.

Die Si-O- und Si-C-Bindungsabstände liegen mit 1.651(3) und 1.889(5) bzw. 1.878(5) Å im Bereich literaturbekannter Werte.<sup>31,78</sup>

**Tabelle 15** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von *t*-Bu<sub>2</sub>Si(H)OH.

Si(1)-O(1)	1.651(3)	Si(1)-C(1)	1.889(5)
Si(1)-C(11)	1.878(5)	Si(1)-H(2)	1.43(5)
O(1)-O(1a)	2.700(4)	O(1)-H(1)	0.8200
O(1)-H(1a)	1.998		
O(1)-Si(1)-C(1)	108.9(2)	O(1)-Si(1)-C(11)	109.6(2)
C(1)-Si(1)-C(11)	117.8(2)	O(1)-Si(1)-H(2)	110(2)
C(1)-Si(1)-H(2)	104(2)	C(11)-Si(1)-H(2)	106(2)
O(1)-H(1)-O(1a)	143.2	Si(1)-O(1)-H(1)	109.5

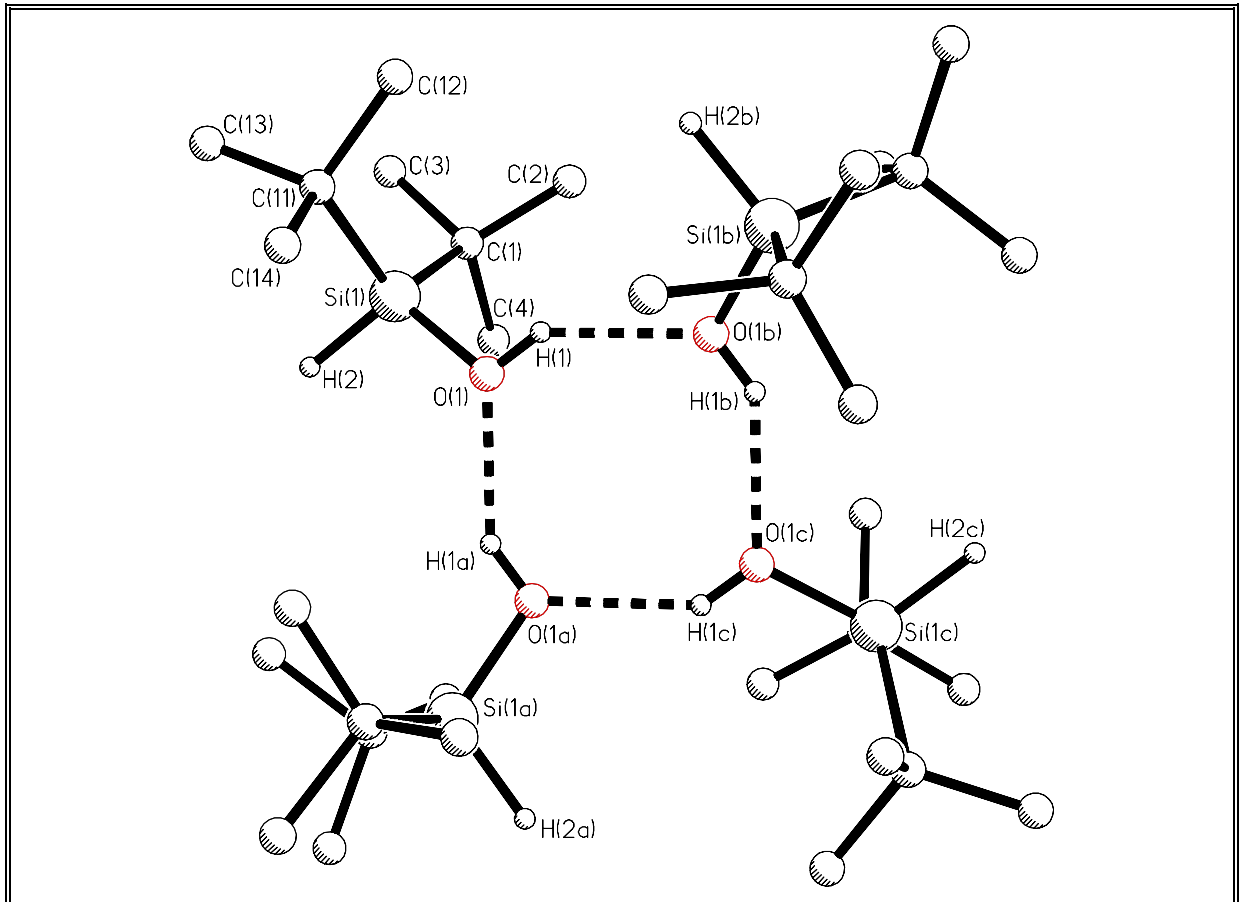
(Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = y, -x, -z; b = -y, x, -z)



**Abb. 42** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von *t*-Bu<sub>2</sub>Si(H)OH. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Siliciumatom Si(1) ist leicht verzerrt tetraedrisch von den Substituenten umgeben. Die größte Abweichung wird in Folge der sterischen Abstoßung der großen *tert.*-Butylgruppen beim C(1)-Si(1)-C(11)-Bindungswinkel mit 117.8(2) beobachtet.

Im Kristall bilden jeweils vier Moleküle *t*-Bu<sub>2</sub>Si(H)OH eine sekundäre Einheit. Darin spannen die Hydroxygruppen in sich abgeschlossene Wasserstoffbrücken in Form achteckiger Ringe auf. Dieses Wasserstoffbrückenbindungsmotiv wird auch von *t*-Bu<sub>2</sub>Si(F)OH realisiert.<sup>78a</sup> Offenbar dominieren die beiden *tert.*-Butylgruppen auch in dieser Reihe von Verbindungen die Festkörperstrukturen.



**Abb. 43** Wasserstoffbrückenbindungsmotiv (SHELXTL-PLUS) von *t*-Bu<sub>2</sub>Si(H)OH im Kristall.

### 3.5 Bewertung der Methode

Die Methode, Stannasiloxane durch Kondensation von Di-*tert.*-butylzinnoxid (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> mit Organosilanolen darzustellen, hat den Vorteil, daß nur Wasser als Nebenprodukt entsteht, das in der Regel destillativ abgetrennt werden kann. Mit den trizyklischen Stannasiloxanen **31** und **41** wurden Verbindungen isoliert, die zwei Hydroxygruppen an einem Zinnatom enthalten. Die Synthese hydrolyseempfindlicher Verbindungen entzieht sich jedoch dieser Methode.

## 4 Synthese Bis(trimethylsilylmethyl)-haltiger Organostannoxane

### 4.1 Einleitung

Die basische Hydrolyse von Diorganozinndihalogeniden führt in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen und der organischen Reste entweder zu polymeren Diorganozinnoxiden  $(R_2SnO)_n$ ,<sup>42</sup> dimeren Tetraorganodistannoxanen  $[R_2(X)SnOSn(X)R_2]_2$ <sup>38-40</sup> oder trimeren Diorganozinnoxiden  $(R_2SnO)_3$ .<sup>43</sup> Obwohl eine Reihe dieser Verbindungen durch Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert wurde, fehlt es bisher an einem Beispiel, in dem alle möglichen Hydrolyseprodukte mit dem gleichen organischen Rest röntgenographisch untersucht wurden. Dies ist jedoch für den unmittelbaren Vergleich der strukturellen Parameter unerlässlich.

In **Kapitel 4.2** wird die Hydrolyse von Bis(trimethylsilylmethyl)zinndihalogeniden  $(Me_3SiCH_2)_2SnX_2$  ( $X = Cl, Br$ ) bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen beschrieben. Dabei werden alle denkbaren Hydrolyseprodukte einer Reihe synthetisiert und durch Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert.

Verbindung **48** stellt das zweite bekannte Bis(tetraorganodihydroxodistannoxan) dar. Es bildet in Lösung ein Gleichgewicht mit dem korrespondierenden trimeren Diorganozinnoxid **50**.

Alle bisher beschriebenen Stannasiloxane dieser Arbeit enthalten Di-*tert.*-butylzinn-Fragmente. Der sterische Anspruch eines Trimethylsilylmethylrests ist etwas geringer als der eines *tert.*-Butylrests.

In **Kapitel 4.3** wird die Synthese eines acht- und eines sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans mit Trimethylsilylmethylresten beschrieben. Es erfolgt eine Diskussion der <sup>119</sup>Sn-NMR-chemischen Verschiebungen bis(trimethylsilylmethyl)haltiger Organostannoxane.

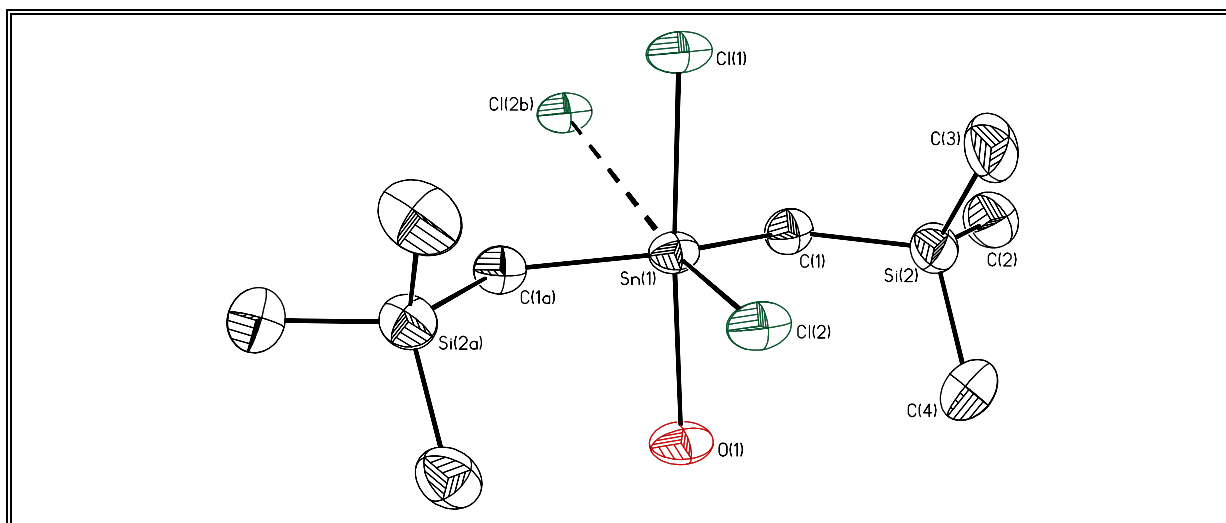
In **Kapitel 4.4** erfolgt eine Diskussion der Molekülstrukturen aller Stannasiloxane dieser Arbeit. Dabei fällt auf, daß sich besonders die Molekülstrukturen achtgliedriger *cyclo*-Stannasiloxane hinsichtlich ihrer Ringkonformationen unterscheiden. Diese Beobachtung wurde auch bei anderen *cyclo*-Metallasiloxanen gemacht.<sup>45,87</sup> Obwohl Konformationsanalysen bei organischen Ringsystemen seit langem durchgeführt werden,<sup>88</sup> sind die Faktoren, die zu der strukturellen Vielfalt der Konformationen von *cyclo*-Metallasiloxanen führen, noch weitestgehend unbekannt.<sup>87v</sup>



**Tabelle 16** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **44a**.

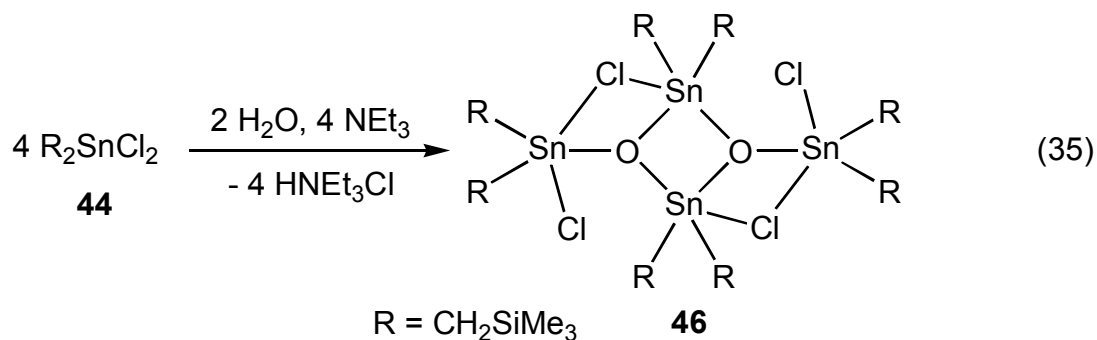
Sn(1)-O(1)	2.405(8)	Sn(1)-Cl(1)	2.497(3)
Sn(1)-Cl(2)	2.376(2)	Sn(1)-Cl(2b)	3.805(2)
Sn(1)-C(1)	2.109(7)		
O(1)-Sn(1)-Cl(1)	171.1(3)	O(1)-Sn(1)-Cl(2)	81.2(2)
O(1)-Sn(1)-C(1)	86.4(2)	Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	89.85(10)
Cl(1)-Sn(1)-C(1)	97.06(18)	Cl(2)-Sn(1)-C(1)	112.08(19)
C(1)-Sn(1)-C(1a)	133.5(4)		

(Symmetrieeoperation zu Erzeugung äquivalenter Atome: a = x, -y, z; b = x, y, z + 1)



**Abb. 44** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **44a**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Reaktion von Bis(trimethylsilylmethyl)zinndichlorid ( $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnCl}_2$  (**44**) mit Wasser führt in Gegenwart von Triethylamin zur Bildung von Bis(tetrakis(trimethylsilylmethyl)dichlorodistannoxan)  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{Cl})\text{SnOSn}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**46**) (Gl. 35).



$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{Cl})\text{SnOSn}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**46**) ist ein hoch schmelzender kristalliner Festkörper, der die für Tetraorganodistannoxane typische Leiterstruktur aufweist.<sup>38-40</sup>

Das Tetraorganodistannoxan **46** kristallisiert bei Raumtemperatur aus Hexan *triklin* in der Raumgruppe *P-1* mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 17 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur von **46** ist in Abb. 45 dargestellt.

Die kontrollierte Hydrolyse von  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnBr}_2$  (**45**) mit wäßrigem Natriumhydroxid führt über Bis(tetrakis(trimethylsilylmethyl)bromohydroxydistannoxan)  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{Br})\text{SnOSn}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**47**) zu Bis(tetrakis(trimethylsilylmethyl)-dihydroxydistannoxan)  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{OH})\text{SnOSn}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**48**) (Schema 9).

In Gegenwart von Natriumfluorid bildet sich bei der Hydrolyse von  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnBr}_2$  (**46**) Bis(tetrakis(trimethylsilylmethyl)bromohydroxydistannoxan)  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{Br})\text{SnOSn}(\text{F})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**49**) (Schema 9).

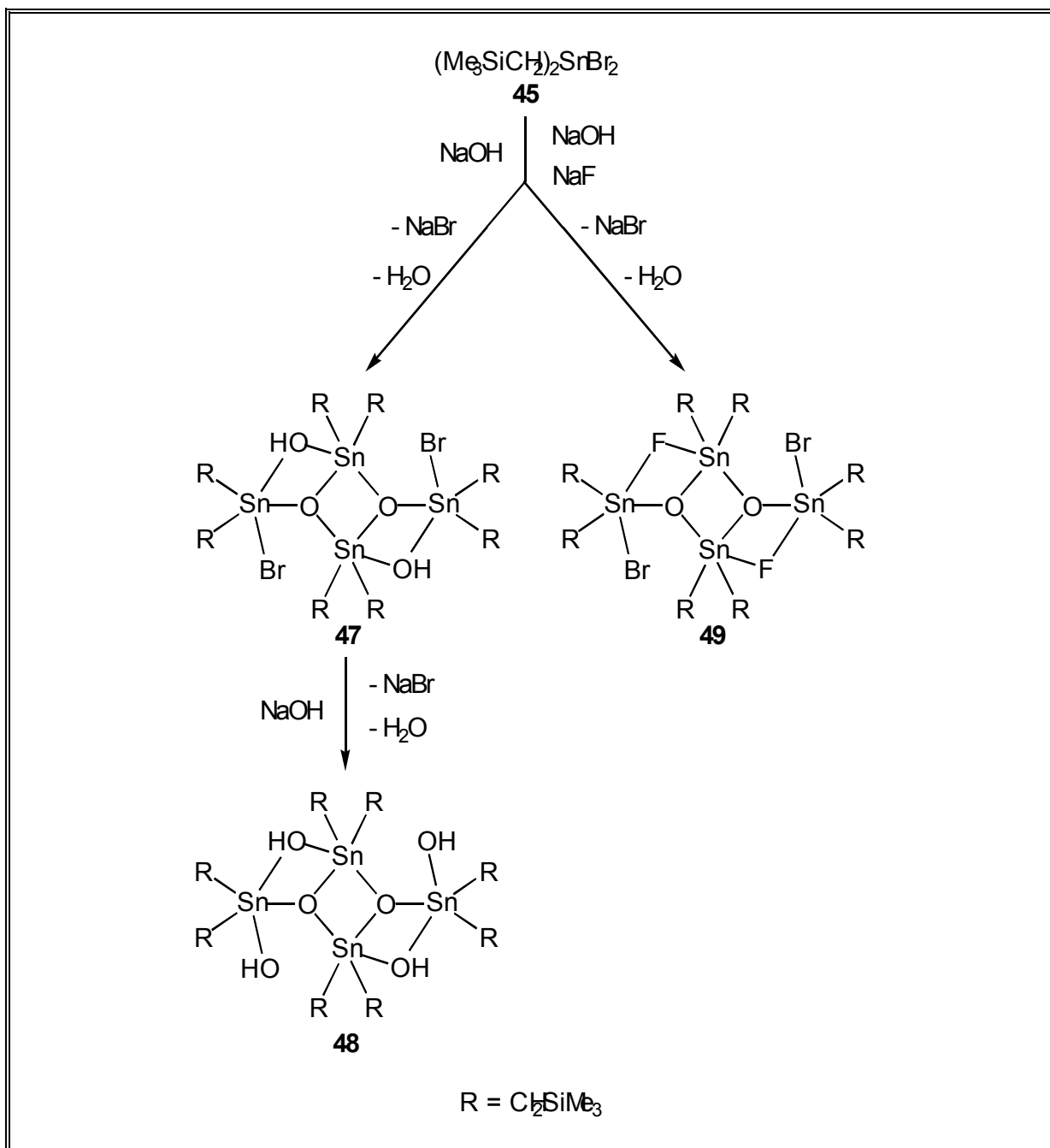
Die Tetraorganodistannoxane **47** bis **49** stellen hoch schmelzende, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr gut lösliche kristalline Festkörper dar.

$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{OH})\text{SnOSn}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**48**) wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. **48** kristallisiert aus Hexan *triklin* in der Raumgruppe *P-1* mit einem Molekül in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 18 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur von **48** ist in Abb. 46 dargestellt.

Kristalle von  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{Br})\text{SnOSn}(\text{F})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**49**) neigen zur Zwillingbildung. Ein  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum von **49** zeigt mit zwei Dubletts bei -110.3 und -156.8 ppm mit  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F})$ -Kopplungen von 854 bzw. 1617 Hz. Damit ist sehr wahrscheinlich, daß in der Molekülstruktur ein Inversionszentrum auftritt.

Ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von **49** ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt zwei Dubletts bei -118.4 und -131.0 ppm (Gesamtintegral 95 %) mit  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F})$ -Kopplungen von 988 bzw. 1560 Hz und  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungen von 196 bzw. 203 Hz. Darüber hinaus treten Signale geringer Intensität bei -111.2, -116.2, -117.4, -120.2, -123.3, -128.3, -130, -131.0 und -136.8 auf (Gesamtintegral 5 %). Die Signale geringerer Intensität sind trotz des mehrmaligen Umkristallisierens reproduzierbar und werden deshalb Spezies, die sich mit **49** im Gleichgewicht befinden, zugeordnet (Abb. 47)

Diese Annahme wird durch ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **49** gestützt (Abb. 48).



**Schema 9** Kontrollierte Hydrolyse von  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnBr}_2$  (**45**).

Das Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt für **49** ein Signal bei  $-78.8$  ppm (Integral 73 %) mit zwei  $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen von 1560 und 912 Hz. Darüber hinaus treten drei Signale im Verhältnis von 1:1:1 (Gesamtintegral 27 %) bei  $-74.9$  ppm mit zwei  $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen von 1557 und 1045 Hz und einer  $^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$ -Kopplung von 43 Hz, bei  $-79.2$  ppm mit zwei  $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen von 1617 und 912 Hz und bei  $-138.2$  ppm mit einer  $^1J(^{19}\text{F}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplung von 2517 und einer  $^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$ -Kopplung von 47 Hz auf (Abb. 48).

**Tabelle 17** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **46**.

Sn(1)-O(1)	2.203(3)	Sn(1)-O(2)	2.054(3)
Sn(1)-Cl(1)	2.5775(15)	Sn(1)-Cl(4)	3.6477(17)
Sn(1)-C(1)	2.108(6)	Sn(1)-C(11)	2.119(5)
Sn(2)-O(2)	2.021(3)	Sn(2)-Cl(1)	2.9206(16)
Sn(2)-Cl(3)	2.3949(18)	Sn(2)-C(21)	2.117(6)
Sn(2)-C(31)	2.148(7)	Sn(3)-O(1)	2.051(3)
Sn(3)-O(2)	2.191(3)	Sn(3)-Cl(2)	2.5865(16)
Sn(3)-Cl(3)	3.6161(19)	Sn(3)-C(41)	2.126(6)
Sn(3)-C(51)	2.123(5)	Sn(4)-O(1)	2.015(3)
Sn(4)-Cl(2)	2.8574(16)	Sn(4)-Cl(4)	2.4137(16)
Sn(4)-C(61)	2.131(6)	Sn(4)-C(71)	2.129(5)
O(1)-Sn(1)-O(2)	74.78(13)	O(1)-Sn(1)-Cl(1)	156.37(10)
O(1)-Sn(1)-C(1)	93.23(19)	O(1)-Sn(1)-C(11)	94.66(17)
O(2)-Sn(1)-Cl(1)	81.61(10)	O(2)-Sn(1)-C(1)	118.9(2)
O(2)-Sn(1)-C(11)	107.96(18)	C(11)-Sn(1)-Cl(1)	93.41(16)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	97.44(17)	C(1)-Sn(1)-C(11)	132.9(3)
O(2)-Sn(2)-Cl(1)	73.77(10)	O(2)-Sn(2)-Cl(3)	93.19(11)
O(2)-Sn(2)-C(21)	108.8(2)	O(2)-Sn(2)-C(31)	114.3(2)
Cl(3)-Sn(2)-Cl(1)	166.91(6)	Cl(1)-Sn(2)-C(21)	85.06(19)
Cl(1)-Sn(2)-C(31)	81.65(19)	Cl(3)-Sn(2)-C(21)	98.42(19)
Cl(3)-Sn(2)-C(31)	105.4(2)	C(21)-Sn(2)-C(31)	128.7(3)
O(1)-Sn(3)-O(2)	75.08(13)	O(1)-Sn(3)-Cl(2)	80.79(10)
O(1)-Sn(3)-C(41)	122.0(2)	O(1)-Sn(3)-C(51)	107.85(18)
O(2)-Sn(3)-Cl(2)	155.71(10)	O(2)-Sn(3)-C(41)	98.5(2)
O(2)-Sn(3)-C(51)	95.92(17)	Cl(2)-Sn(3)-C(41)	91.8(2)
Cl(2)-Sn(3)-C(51)	94.07(16)	C(41)-Sn(3)-C(51)	130.1(2)
O(1)-Sn(4)-Cl(2)	74.78(10)	O(1)-Sn(4)-Cl(4)	92.52(10)
O(1)-Sn(4)-C(61)	112.0(2)	O(1)-Sn(4)-C(71)	114.5(2)
Cl(2)-Sn(4)-Cl(4)	167.14(5)	Cl(2)-Sn(4)-C(61)	85.51(18)
Cl(2)-Sn(4)-C(71)	83.50(18)	Cl(4)-Sn(4)-C(21)	97.69(17)
Cl(4)-Sn(4)-C(71)	104.04(18)	C(61)-Sn(4)-C(71)	127.1(3)
Sn(1)-O(1)-Sn(3)	104.11(14)	Sn(1)-O(1)-Sn(4)	130.44(16)
Sn(3)-O(1)-Sn(4)	121.30(16)	Sn(1)-O(2)-Sn(2)	121.74(17)
Sn(1)-O(2)-Sn(3)	104.45(15)	Sn(2)-O(2)-Sn(3)	128.34(17)
Sn(1)-Cl(1)-Sn(2)	80.44(4)	Sn(3)-Cl(2)-Sn(4)	81.07(4)
Sn(2)-Cl(3)-Sn(3)	75.19(5)	Sn(1)-Cl(4)-Sn(4)	75.32(4)

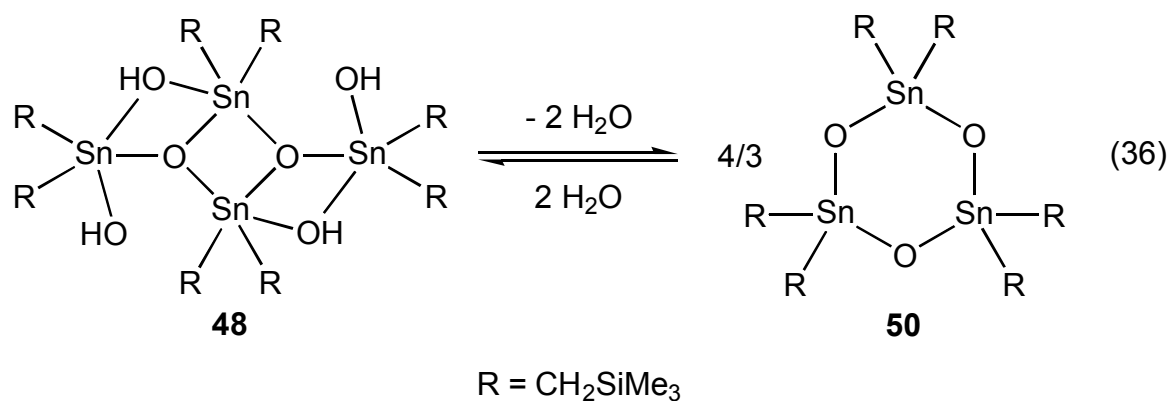
**Tabelle 18** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **48**.

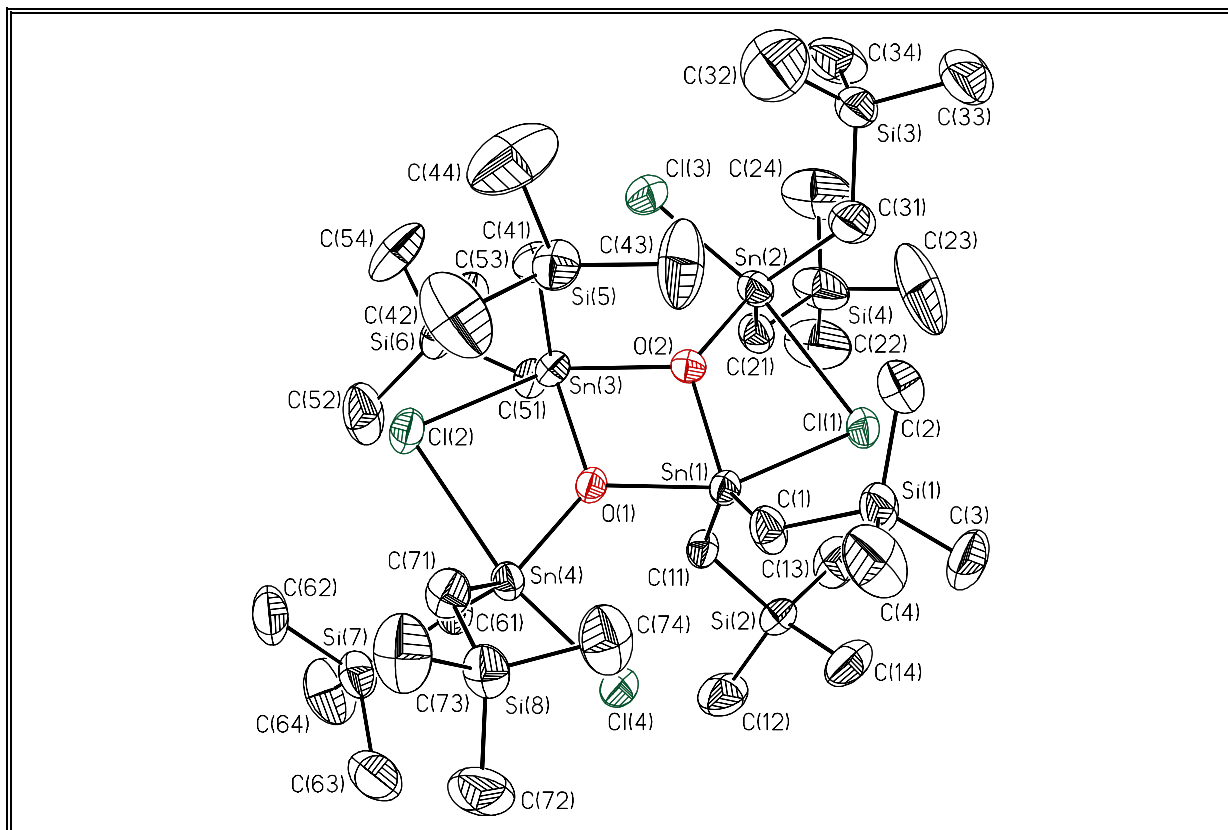
Sn(1)-O(1)	2.147(4)	Sn(1)-O(2)	2.047(4)
Sn(1)-O(2a)	2.129(4)	Sn(1)-O(3a)	3.583(5)
Sn(1)-C(1)	2.109(6)	Sn(1)-C(11)	2.134(7)
Sn(2)-O(1)	2.342(4)	Sn(2)-O(2)	2.019(4)
Sn(2)-O(3)	2.032(4)	Sn(2)-C(21)	2.111(6)
Sn(2)-C(31)	2.128(7)		
O(2)-Sn(1)-O(1)	74.27(15)	O(1)-Sn(1)-O(2a)	146.59(15)
O(2)-Sn(1)-O(2a)	72.50(17)	O(1)-Sn(1)-C(1)	95.2(2)
O(1)-Sn(1)-C(11)	100.6(2)	O(2)-Sn(1)-C(1)	119.5(2)
O(2)-Sn(1)-C(11)	120.8(2)	O(2a)-Sn(1)-C(1)	98.1(2)
O(2a)-Sn(1)-C(11)	99.1(2)	C(1)-Sn(1)-C(11)	119.7(3)
O(1)-Sn(2)-O(2)	70.57(14)	O(1)-Sn(2)-O(3)	158.49(18)
O(2)-Sn(2)-O(3)	88.67(17)	O(1)-Sn(2)-C(21)	87.3(2)
O(1)-Sn(2)-C(31)	93.2(2)	O(2)-Sn(2)-C(21)	118.1(2)
O(2)-Sn(2)-C(31)	110.8(3)	O(3)-Sn(2)-C(21)	98.0(2)
O(3)-Sn(2)-C(31)	99.6(3)	C(21)-Sn(2)-C(31)	128.0(3)
Sn(1)-O(2)-Sn(1a)	107.50(17)	Sn(1)-O(1)-Sn(2)	99.62(15)
Sn(1)-O(2)-Sn(2)	115.12(16)	Sn(1a)-O(2)-Sn(2)	136.47(19)

(Symmetrieoperation zu Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x, -y, -z - 1)

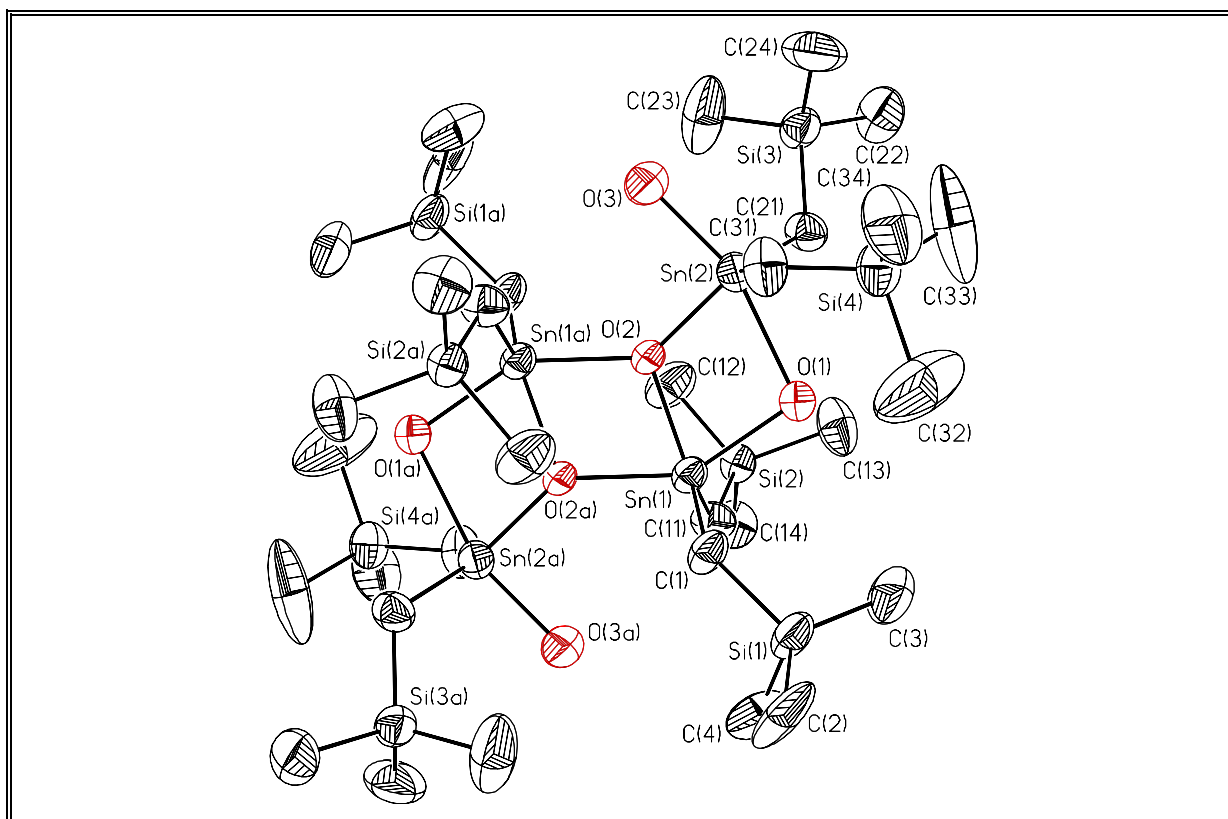
Eine Zuordnung der Signale geringer Intensität zu bestimmten Spezies gelang bisher nicht.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) vom Tetraorganodistannoxan **48** zeigt neben zwei Signalen bei -141.2 und -155.0 ppm (Gesamtintegral 90 %) ein weiteres Signal bei 48.2 ppm (Integral 10 %), das zu Hexakis(trimethylsilylmethyl)zinnoxid  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$  (**50**) gehört (Gl. 36).

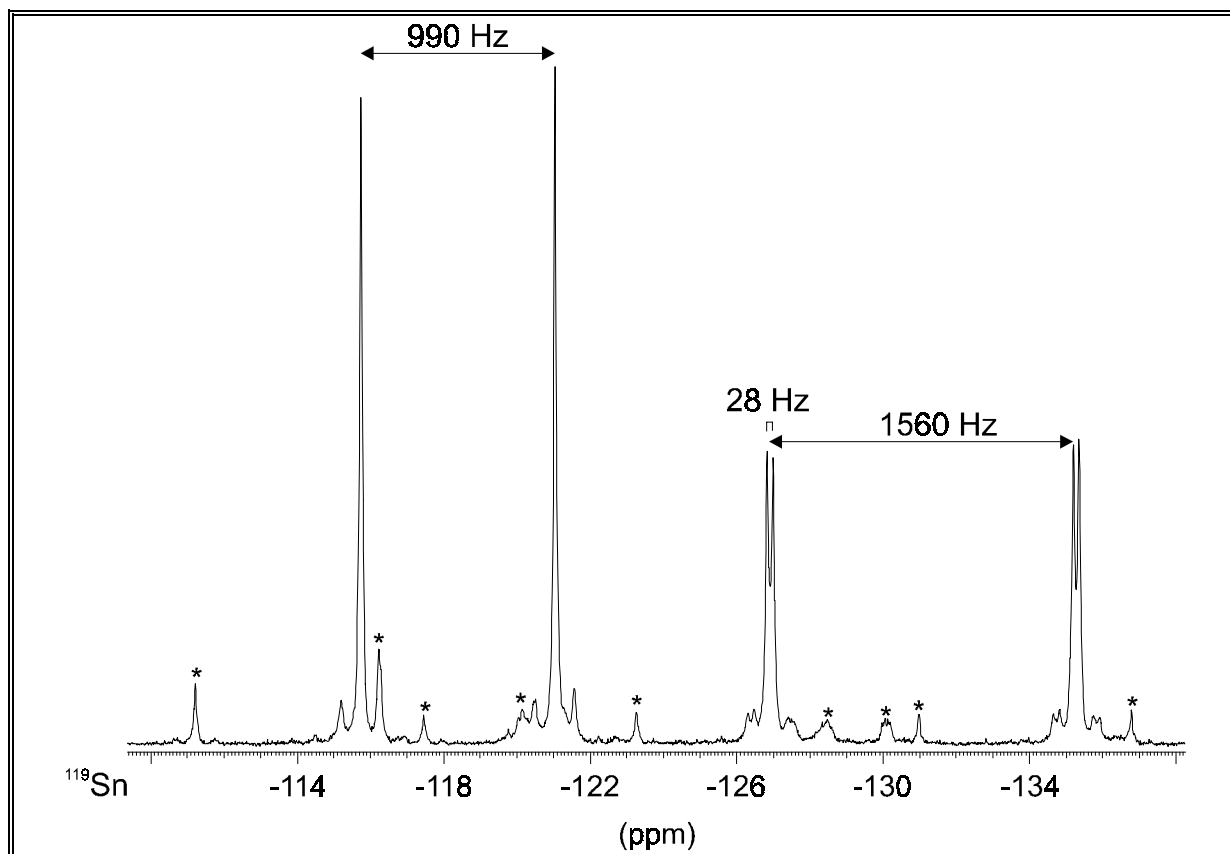




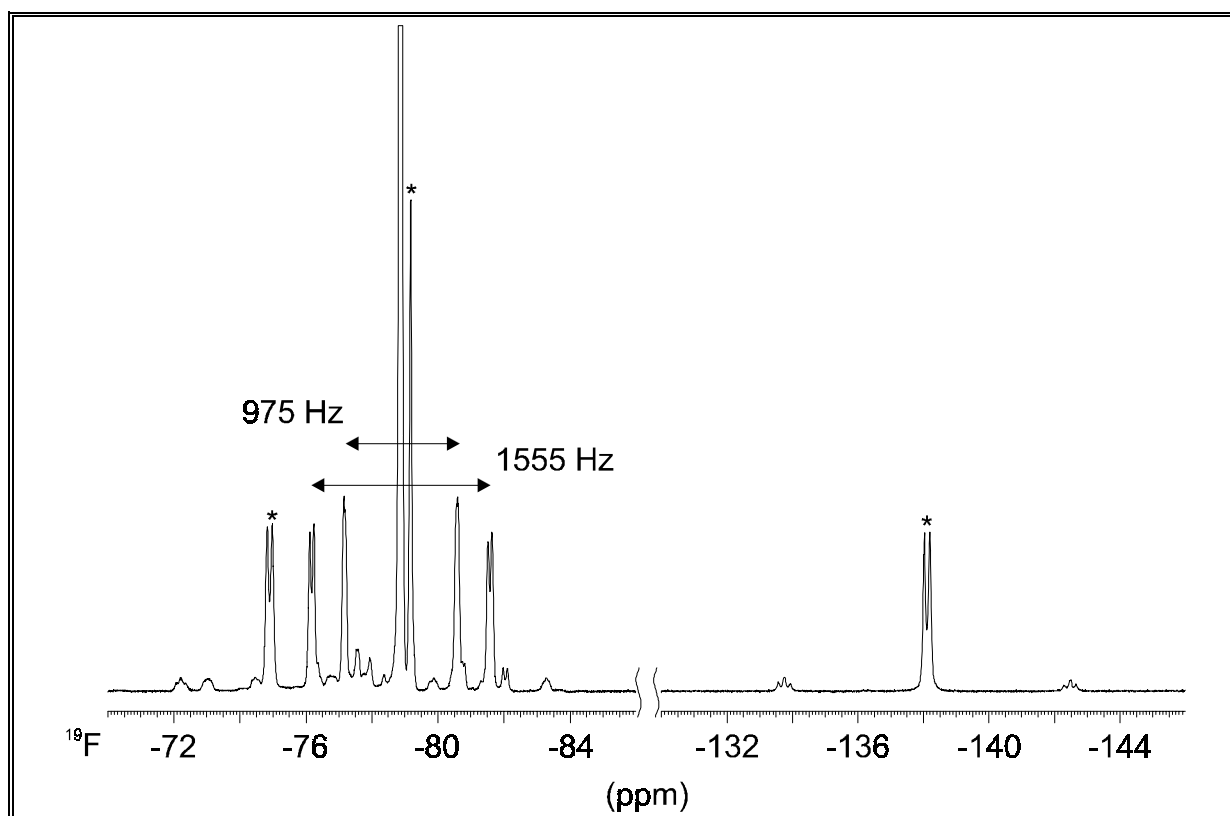
**Abb. 45** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **46**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Abb. 46** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **48**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Abb. 47**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (186.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **49**; die Sterne kennzeichnen Signale, die nicht zugeordnet werden konnten.



**Abb. 48**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (282.41 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **49** im Bereich der Zinnsatelliten; die Sterne kennzeichnen Signale geringer Intensität.

Das Gleichgewicht zwischen **48** und **50** kann durch den Zusatz von Molekularsieb als Trockenmittel vollständig auf die Seite von **50** verschoben werden.

$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$  (**50**) fand bereits Erwähnung in der Literatur.<sup>89d</sup> Dort wurden jedoch keine Angaben zur Struktur gemacht.<sup>89d</sup> Die Verbindung **50** ist ein strukturelles Analogon von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> und sehr gut in den gängigen Lösungsmitteln löslich.  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$  (**50**) lagert sich Gegenwart von Luftfeuchtigkeit schnell in **48** um.

Das <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von **50** zeigt ein Hauptsignal (Integral 97 %) bei 48.2 ppm mit einer <sup>2</sup>*J*(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>117</sup>Sn)-Kopplung von 380 Hz. Die Kopplungsgröße und das integrale Verhältnis der Satelliten zum Hauptsignal bestätigen, daß **50** in Lösung als sechsgliedriger Ring vorliegt. Daneben wurde ein weiteres Signal bei 31.5 ppm (Integral 3 %) beobachtet, das immer im gleichen Verhältnis zum Hauptsignal auftritt und eventuell  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_4$  (**50a**) zugeordnet werden kann.

$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$  (**50**) wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. **50** kristallisiert aus wenig Hexan bei -10°C *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände, sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tabelle 19 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur von **50** ist in Abb. 49 dargestellt.

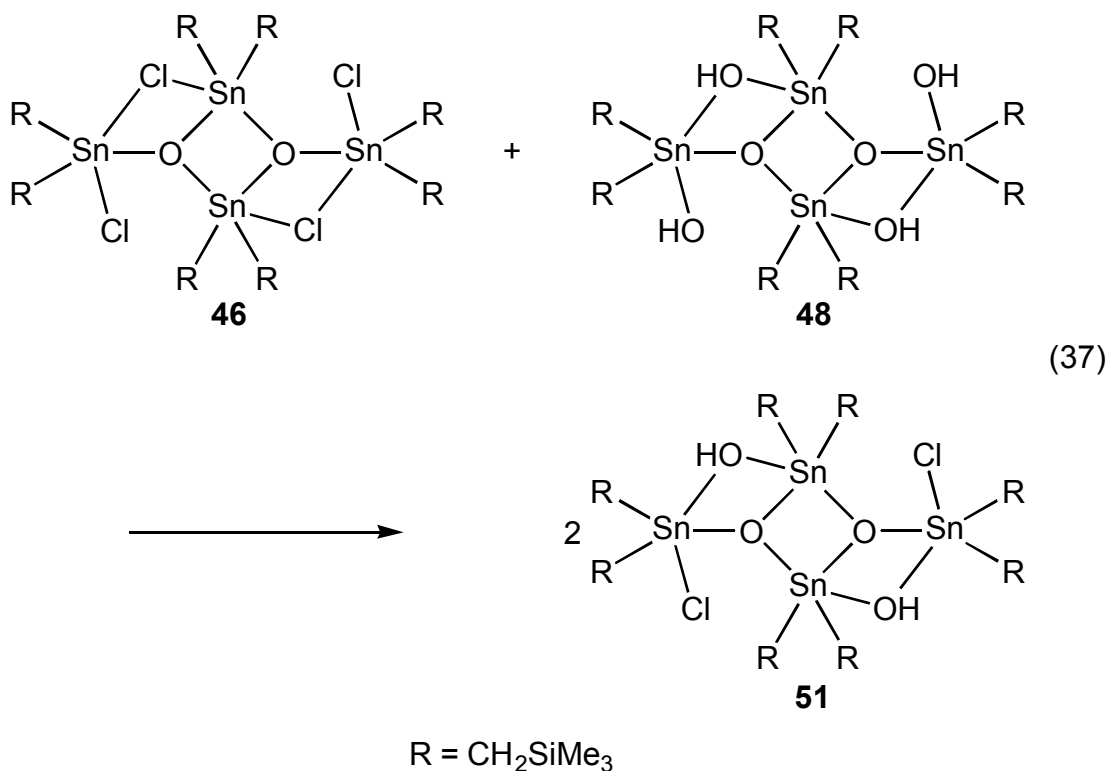
Die Redistributionsreaktion der beiden Bis(tetrakis(trimethylsilylmethyl)distannoxane **46** und **49** führt zu  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{Cl})\text{SnOSn}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**51**), der letzten noch fehlenden Verbindung in der Reihe der Hydrolyseprodukte von Bis(trimethylsilylmethyl)zinndihalogeniden (Gl. 37). Die Verbindung **48** wurde bereits 1983 von PUFF durch die basische Hydrolyse von **44** dargestellt und durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

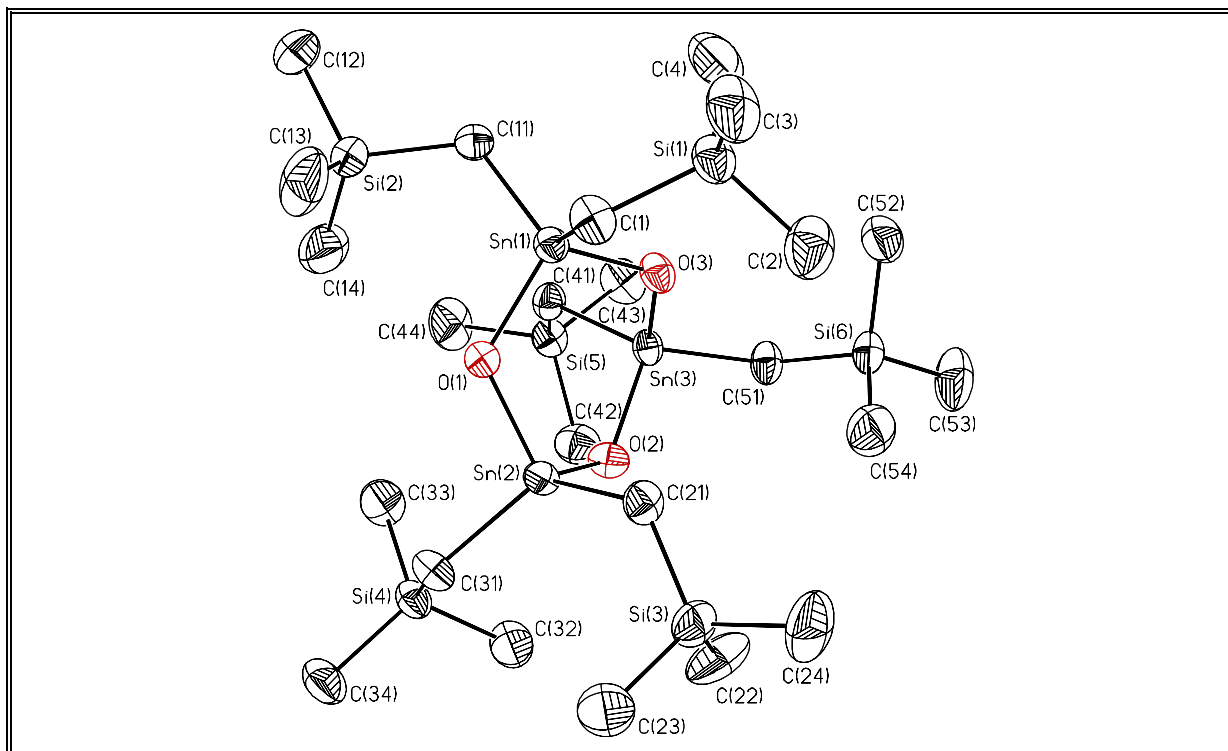
NMR-spektroskopische Daten von **51** wurden jedoch nicht berichtet. Das <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von **51** zeigt zwei Signale bei -147.0 und -153.9 ppm. Signale von **46** und **49** wurden nicht beobachtet.

Ein <sup>119</sup>Sn-MAS-NMR-Spektrum von **51** zeigt mehr als vier Signale, die jedoch nicht eindeutig lokalisiert wurden. Dies läßt darauf schließen, daß die untersuchte Probe von **51** nicht phasenrein war.

**Tabelle 19** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **50**.

Sn(1)-O(1)	1.961(2)	Sn(1)-O(3)	1.966(3)
Sn(1)-C(1)	2.127(4)	Sn(1)-C(11)	2.125(4)
Sn(2)-O(1)	1.966(3)	Sn(2)-O(2)	1.965(3)
Sn(2)-C(21)	2.144(4)	Sn(2)-C(31)	2.129(4)
Sn(3)-O(2)	1.962(3)	Sn(3)-O(3)	1.980(2)
Sn(3)-C(41)	2.133(4)	Sn(3)-C(51)	2.120(4)
O(1)-Sn(1)-O(3)	101.73(11)	O(1)-Sn(1)-C(1)	109.24(14)
O(1)-Sn(1)-C(11)	108.18(13)	O(3)-Sn(1)-C(1)	109.52(14)
O(3)-Sn(1)-C(11)	110.71(15)	C(1)-Sn(1)-C(11)	116.43(18)
O(1)-Sn(2)-O(2)	104.04(11)	O(1)-Sn(2)-C(21)	109.07(14)
O(1)-Sn(2)-C(31)	105.14(15)	O(2)-Sn(2)-C(21)	105.80(14)
O(2)-Sn(2)-C(31)	111.28(13)	C(21)-Sn(2)-C(31)	120.38(16)
O(2)-Sn(3)-O(3)	103.83(11)	O(2)-Sn(3)-C(41)	105.91(14)
O(2)-Sn(3)-C(51)	108.59(15)	O(3)-Sn(3)-C(41)	108.83(14)
O(3)-Sn(3)-C(51)	110.48(13)	C(41)-Sn(3)-C(51)	118.16(16)
Sn(1)-O(1)-Sn(2)	122.93(13)	Sn(1)-O(3)-Sn(3)	122.10(12)
Sn(2)-O(2)-Sn(3)	122.29(14)		
Sn(1)-O(1)-Sn(2)-O(2)	-60.06(17)	O(1)-Sn(2)-O(2)-Sn(3)	25.44(17)
Sn(2)-O(2)-Sn(3)-O(3)	23.91(17)	O(2)-Sn(3)-O(3)-Sn(1)	-60.90(18)
Sn(3)-O(3)-Sn(1)-O(1)	34.38(18)	O(3)-Sn(1)-O(1)-Sn(2)	31.34(18)





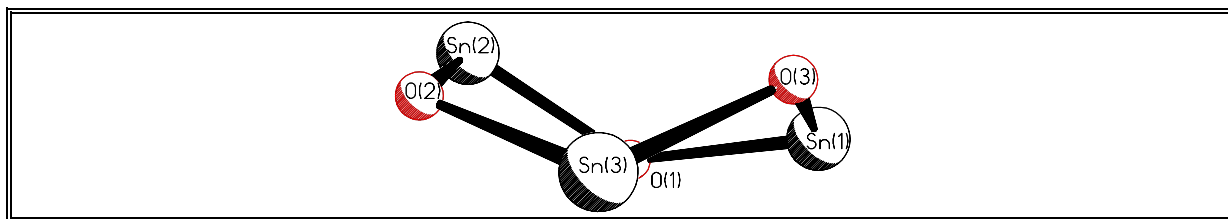
**Abb. 49** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **50**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

#### 4.2.1 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturen von **44a**, **46**, **48**, **50** und **51**

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalysen von **44a**, **46**, **48**, **50** und **51**<sup>39c</sup> diskutiert. Dabei dient  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$  (**50**), in dem alle Zinnatome tetrakoordiniert vorliegen, als Referenzverbindung.

Im Festkörper sind alle drei Zinnatome von  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$  (**50**) kristallographisch inäquivalent. Dies wird durch drei beobachtete  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Signale bei 46.6, 49.5 und 68.5 ppm mit  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungen von 299, 281 bzw. 274 Hz bestätigt. Die Sn-O- und Sn-C-Bindungsabstände von **50** liegen zwischen 1.96 und 1.97 bzw. 2.12 und 2.13 Å im Erwartungsbereich molekularer Diorganozinnoxide.<sup>43</sup> Die Zinnatome von **50** sind leicht verzerrt tetraedrisch von je zwei Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen umgeben. Die O-Sn-O- und C-Sn-C-Bindungswinkel liegen zwischen 101 und 104 bzw. 116 und 121° im Bereich literaturbekannter Vergleichssubstanzen.<sup>43</sup> Die Aufweitung der C-Sn-C-Bindungswinkel ist eine Folge des sterischen Raumanspruchs der Trimethylsilylmethylreste.

Die Konformation des sechsgliedrigen Rings von **50** ist im Gegensatz zu der anderer Hexaorganotristannoxane relativ stark gewellt (Abb. 50).<sup>43</sup>



**Abb. 50** Konformation (SHELXTL-PLUS) des sechsgliedrigen Rings von **50**.

Die größte Abweichung von der idealen Ringebene beträgt 1.399(3) Å für O(3).

Die Zinnatome der Verbindungen **44a**, **46**, **48** und **51** liegen pentakoordiniert vor. Die Zinnatome von **44a** realisieren eine leicht verzerrte quadratisch-pyramidale Geometrie. Zusätzlich erfahren diese Zinnatome eine schwache intermolekulare Koordination durch ein Chloratom eines benachbarten Moleküls, so daß eine eindimensional polymere Verknüpfung im Kristallgitter entsteht (Abb. 44).

Die Tetraorganodistannoxane **46**, **51**<sup>39c</sup> und **48** weisen die für diese Verbindungsklasse typische Leiterstruktur mit einem Sn<sub>4</sub>O<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>-Strukturmotiv (X, Y = OH, Cl) auf. Darin realisieren alle Zinnatome verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrien mit je zwei Kohlenstoffatomen und je einem Sauerstoffatom in den äquatorialen Positionen. Die axialen Positionen sind, im Einklang mit der Regel von BENT,<sup>92</sup> von Hydroxygruppen bzw. Chloratomen besetzt. In ihren Verzerrungen unterscheiden sich die Geometrien der Zinnatome besonders in den axialen Positionen. Die Pentakoordination hat eine Aufweitung der Sn-O-Bindungsabstände zur Folge. Diese Aufweitung ist in den axialen Positionen stärker ausgeprägt als in den äquatorialen Positionen. Die maximalen Sn-O- bzw. Sn-Cl-Bindungsabstände betragen 2.405(8) Å (**44a**, Sn(1)-O(1)) bzw. 2.52(1) Å (**51**, Sn(3)-Cl(1)).<sup>39c</sup>

Beim Vergleich der Strukturen fällt ein ungewöhnlich kleiner Sn(3)-O(1)-Abstand von 1.95(2) Å für **51** auf.<sup>39c</sup> Da dieser Wert kleiner als die oben erwähnten Sn-O-Bindungsabstände von **50** ist, liegt möglicherweise in der Publikation von PUFF ein Druckfehler vor.<sup>39c</sup>

Die Tetraorganodistannoxane **46**, **48** und **51** weisen innerhalb der Leiterstrukturen einen zentralen Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierling auf. Innerhalb der Sn<sub>4</sub>O<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>-Struktur motive (X, Y = OH, Cl) sind die Sprossen der Leiter deutlich kürzer als die Holme.

In den dimeren Tetraorganodistannoxanen **46** und **48** liegen mit den Chloratomen bzw. Hydroxygruppen vier relativ starke bzw. vier relative schwache Elektrodendonatoren vor.

In **51** stehen mit je zwei Chloratomen und zwei Hydroxygruppen starke und schwache Donatoren miteinander in Konkurrenz.

Um die Sn-O- bzw. Sn-Cl-Bindungsabstände unmittelbar miteinander vergleichen zu können wurden, aus den Abständen Bindungsordnungen nach PAULING errechnet,<sup>83,84</sup> wie bereits in **Kapitel 3.2.1** beschrieben. Als Standardbindungsabstände ( $d_{\text{Standard}}$ ) wurden für Sn-O- bzw. Sn-Cl-Bindungen 1.96 bzw. 2.36 Å eingesetzt.<sup>82,93</sup> Die Bindungsordnungen sind Abb. 51 zusammengefaßt.

Die Summe der Bindungsordnungen sollte bei Zinnatomen den Wert vier nicht überschreiten. Dieser Wert wird bei den Verbindungen **44a**, **46**, **48** und **51** in allen Fällen unterschritten und liegt zwischen 3.63 (**51**, Sn(1)) und 3.97 (**48**, Sn(2)). Diese Werte könnten durch die Wahl eines größeren Proportionalitätsfaktors  $c$  besser an den Wert 4 angepaßt werden.

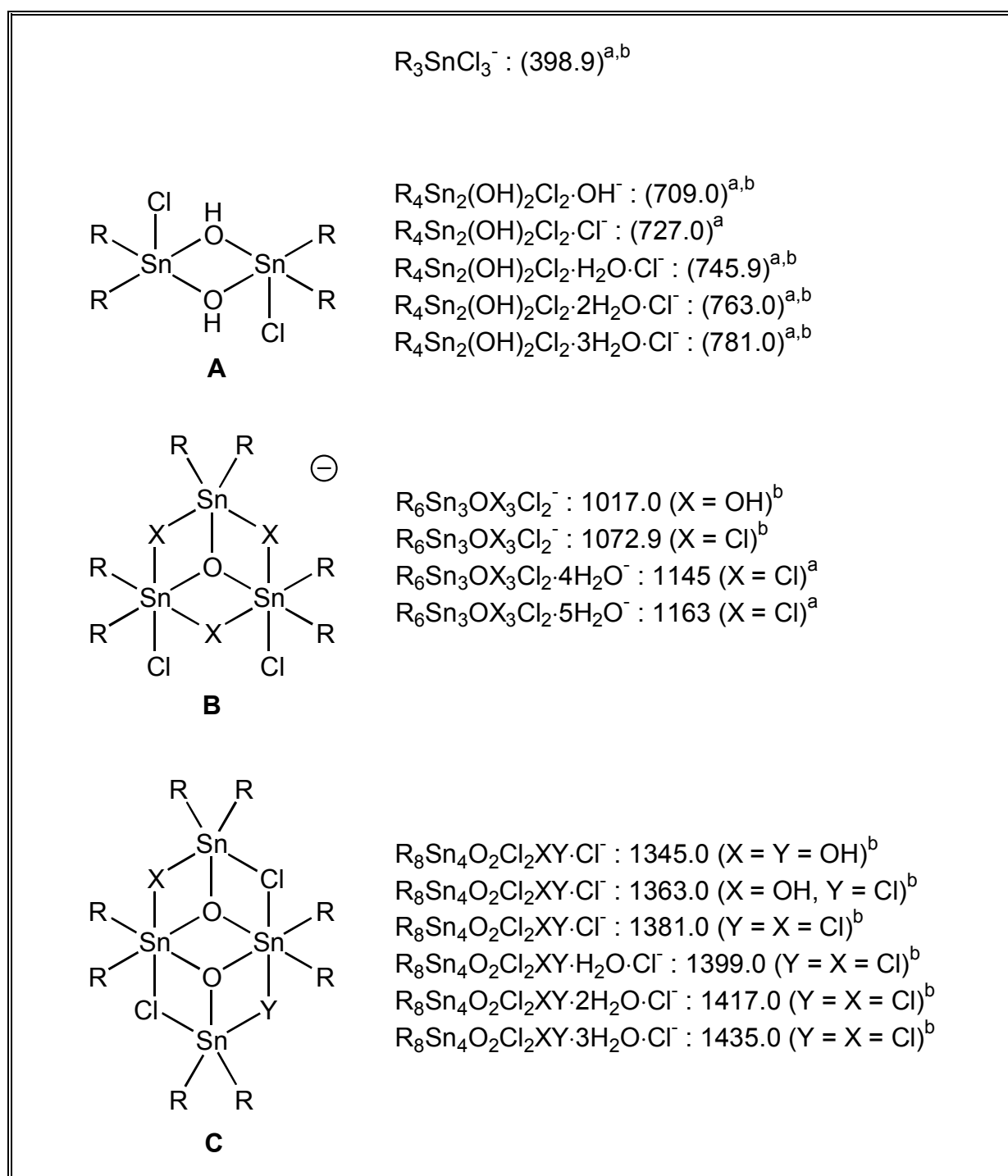
Bei der Betrachtung der exozyklischen Zinnatome von **46**, **48** und **51** fällt auf, daß die Bindungsordnung der nicht verbrückenden Liganden wesentlich größer als die der verbrückenden Liganden sind. Dies hat insbesondere für **51** zur Konsequenz, daß die Chloratome relativ gesehen näher an das Zinnatom gebunden sind als die Hydroxygruppen, obwohl diese die stärkeren Elektronendonatoren darstellen. Auch in **44a** ist die Sn-O-Bindungsordnung kleiner als die der Sn-Cl-Bindungen.

Beim Vergleich der Geometrien der endozyklischen Zinnatome von **46**, **48** und **51** läßt sich beobachten, daß die Bindungsordnungen der axialen Bindungen in **46** und **48** jeweils paarweise ungefähr gleich groß sind, während sie in **51** deutlich verschieden sind. Dies bedeutet, daß die trigonalen Bipyramiden der endozyklischen Zinnatome von **46** und **48** entlang des axialen Vektors relativ symmetrisch sind, während sie bei **51** vergleichsweise asymmetrisch sind. Die Kombination eines starken und eines schwachen Elektronendonators ist gegenüber den Kombinationen stark/stark bzw. schwach/schwach energetisch bevorzugt.<sup>86</sup> Die Realisierung von asymmetrisch konfigurierten trigonalen Bipyramiden kann als eine mögliche Triebkraft der Redistributionsreaktion von **46** und **48** zu **51** angesehen werden (Gl. 37).

Leiterähnliche Struktur motive sind nicht auf die Chemie des Zinns beschränkt. Sie werden beispielsweise auch bei Verbindungen des Titans und des Silbers gefunden.<sup>94</sup>



Die besten Ergebnisse wurden in Acetonitril im negativen Modus erzielt. Die detektierten Massensignale und Strukturvorschläge sind in Abb. 52 wiedergegeben.



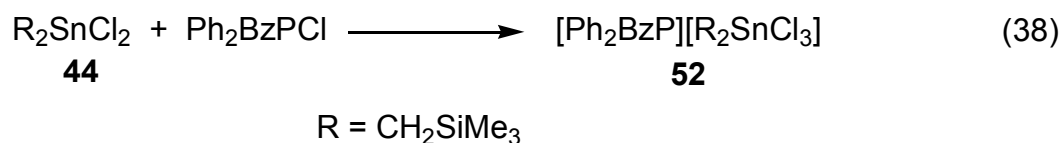
**Abb. 52** Ausgewählte Elektrospray-MS-Signale ( $H_3CCN$ , negativer Modus) und Strukturvorschläge von **44**<sup>a</sup> und **46**<sup>b</sup>.

Neben dem Bis(trimethylsilylmethyl)trichlorostannat-Anion  $(Me_3SiCH_2)_2SnCl_3^-$  wurden drei Gruppen von Organozinnspezies **A** bis **C** beobachtet, die sich in der Zahl ihrer Zinnatome unterschieden.

Die Spezies der Gruppe **A** haben gemein, daß sie aus einem viergliedrigen Ring mit je zwei Sauerstoff und zwei Zinnatomen bestehen, an den exozyklisch je zwei Hydroxygruppen gebunden sind. Sie weisen damit eine zu  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{OH}$  analoge Struktur auf.<sup>54</sup> Die Spezies der Gruppe **B** sind aus drei Zinnatomen aufgebaut und besitzen die Struktur einer Dreiviertelleiter.<sup>40k</sup> Spezies der Gruppe **C** weisen die für Tetraorganodistannoxane übliche Leiterstruktur auf.<sup>40</sup>

Bisher wurden mit  $(\text{Me}_2\text{Sn})_5\text{O}_3\text{Cl}_5^-$  und  $(\text{Ph}_2\text{Sn})_2\text{O}_2\text{Cl}_2^{2-}$  zwei anionische Organozinnspezies in der Literatur beschrieben, die sich formal von Tetraorganodistannoxanen ableiten lassen.<sup>95</sup>

Das Bis(trimethylsilylmethyl)trichlorostannat-Anion wurde durch die Reaktion von Benzyltriphenylphosphoniumchlorid mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnCl}_2$  (**44**) quantitativ als Benzyltriphenylphosphoniumsalz  $[\text{Ph}_3\text{BzP}][(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnCl}_3]$  (**52**) dargestellt (Gl. 38).

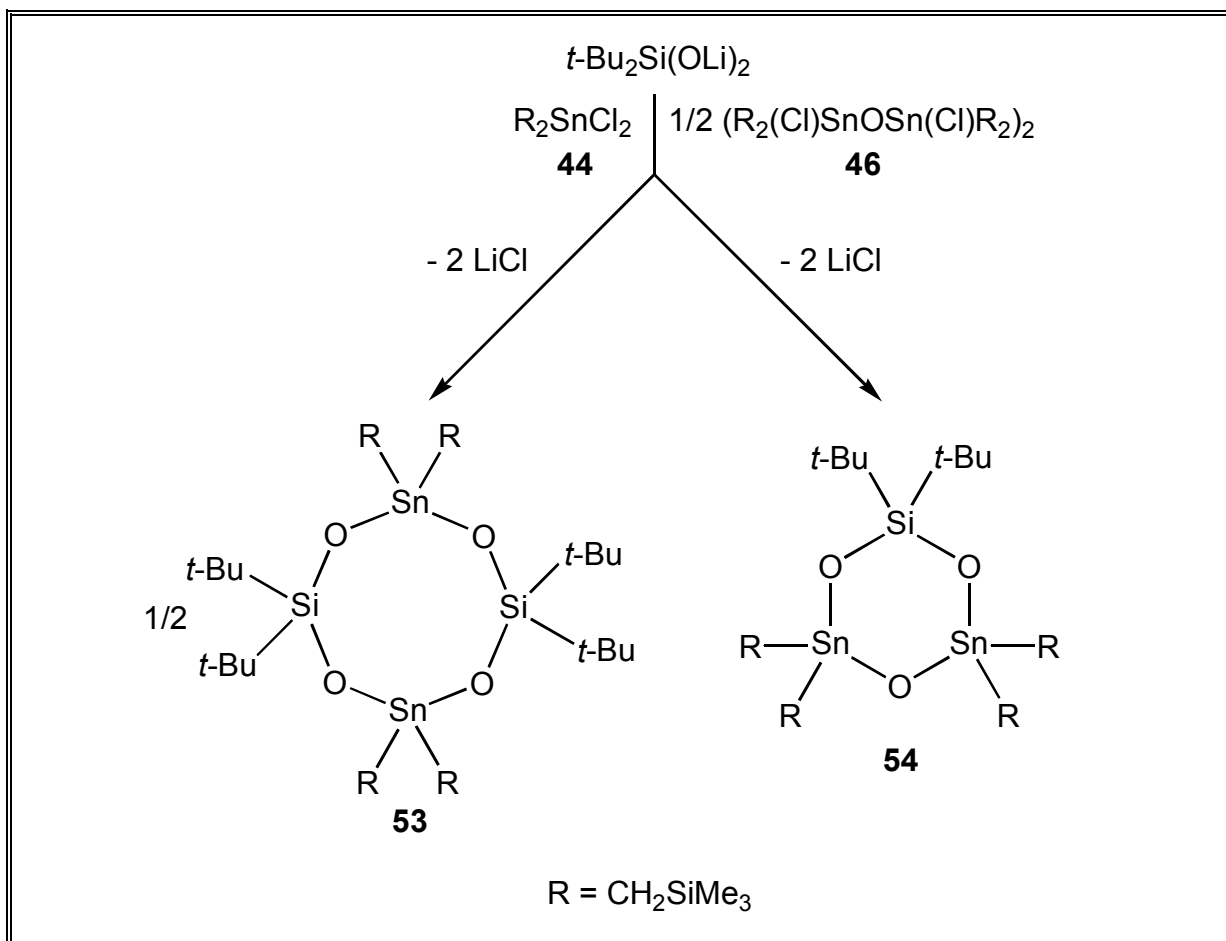


$[\text{Ph}_3\text{BzP}][(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnCl}_3]$  (**52**) fällt in Form eines feinkristallinen Festkörpers an, der gut in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich ist. Ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **52** zeigt ein Signal im pentakoordinierten Bereich bei -86.9 ppm.

### 4.3 Trimethylsilylmethylsubstituierte Stannasiloxane

Die Reaktion von Lithium-di-*tert.*-butylsilandiolat  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OLi})_2$  mit Bis(trimethylsilylmethyl)zinndichlorid  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnCl}_2$  (**44**) und Bis(tetrakis(trimethylsilylmethyl)dichlorodistannoxan)  $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{Cl})\text{SnOSn}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**46**) führt zur Bildung der *cyclo*-Stannasiloxane  $[t\text{-Bu}_2\text{SiOSn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{O}]_2$  (**53**)  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**54**), die in 92 % bzw. 98 % Ausbeute isolierten wurden (Schema 10).

Die acht- bzw. sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane **53** und **54** stellen strukturelle Analoga zu den in **Kapitel 1** beschriebenen Schlüsselverbindungen **1** und **2** dar, in denen formal die *tert.*-Butyl- gegen Trimethylsilylmethylreste ausgetauscht sind.



**Schema 10** Synthese der *cyclo*-Stannasiloxane **53** und **54**.

Die Verbindungen **53** und **54** sind niedrig schmelzende Festkörper, die sich sehr gut in den gängigen Lösungsmitteln lösen. Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) von **53** und **54** stehen im Einklang mit der acht- bzw. sechsgliedrigen Ringstruktur in Lösung.

Von  $[\text{t-Bu}_2\text{SiOSn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{O}]_2$  (**53**) wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt. Geeignete Kristalle wurden aus wenig Hexan bei  $-10^\circ\text{C}$  erhalten. **53** kristallisiert *triklin* in der Raumgruppe *P-1* mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tabelle 20 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur von **53** ist in Abb. 53 dargestellt. Eine Diskussion der Struktur erfolgt in **Kapitel 4.4**.

#### 4.3.1 $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie bis(trimethylsilylmethyl)haltiger Organozinnverbindungen

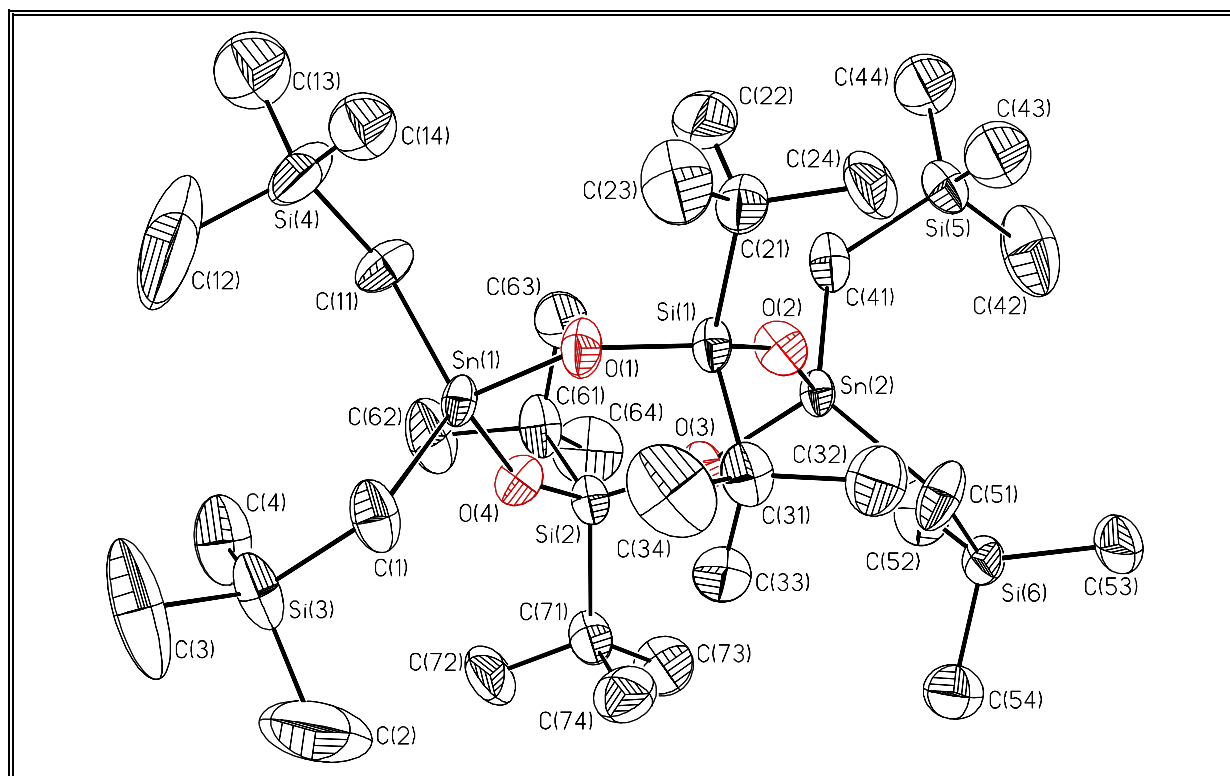
Wie erwartet hat die Koordinationszahl der Zinnatome einen sehr großen Einfluß auf die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der Verbindungen **44** bis **53** (Tabelle 21).

**Tabelle 20** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **53**.

Sn(1)-O(1)	1.923(7)	Sn(1)-O(4)	1.949(7)
Sn(1)-C(1)	2.119(13)	Sn(1)-C(11)	2.131(11)
Sn(2)-O(2)	1.942(7)	Sn(2)-O(3)	1.949(7)
Sn(2)-C(41)	2.098(14)	Sn(2)-C(51)	2.109(12)
Si(1)-O(1)	1.621(7)	Si(1)-O(2)	1.598(7)
Si(1)-C(21)	1.882(12)	Si(1)-C(31)	1.881(13)
Si(2)-O(3)	1.598(8)	Si(2)-O(4)	1.606(7)
Si(2)-C(61)	1.900(13)	Si(2)-C(71)	1.892(13)
O(1)-Sn(1)-O(4)	105.3(3)	O(1)-Sn(1)-C(1)	106.4(4)
O(1)-Sn(1)-C(11)	106.0(5)	O(4)-Sn(1)-C(1)	106.0(5)
O(4)-Sn(1)-C(11)	109.6(4)	C(1)-Sn(1)-C(11)	122.4(6)
O(2)-Sn(2)-O(3)	105.8(3)	O(2)-Sn(2)-C(41)	105.0(4)
O(2)-Sn(2)-C(51)	106.8(4)	O(3)-Sn(2)-C(41)	108.4(4)
O(3)-Sn(2)-C(51)	108.2(5)	C(41)-Sn(2)-C(51)	121.6(6)
O(2)-Si(1)-O(1)	112.4(4)	O(1)-Si(1)-C(21)	106.4(5)
O(1)-Si(1)-C(31)	107.2(5)	O(2)-Si(1)-C(21)	106.1(5)
O(2)-Si(1)-C(31)	108.4(5)	C(21)-Si(1)-C(31)	116.4(6)
O(3)-Si(2)-O(4)	112.6(4)	O(3)-Si(2)-C(61)	107.9(5)
O(3)-Si(2)-C(71)	107.5(5)	O(4)-Si(2)-C(61)	107.3(5)
O(4)-Si(2)-C(71)	106.0(5)	C(61)-Si(2)-C(71)	115.6(6)
Sn(1)-O(1)-Si(1)	153.9(5)	Sn(1)-O(4)-Si(2)	156.6(5)
Sn(2)-O(2)-Si(1)	157.1(5)	Sn(2)-O(3)-Si(2)	157.7(5)
O(2)-Si(1)-O(1)-Sn(1)	45.1(14)	O(4)-Sn(1)-O(1)-Si(1)	-13.3(14)
O(1)-Si(1)-O(2)-Sn(2)	-44.5(15)	O(3)-Sn(2)-O(2)-Si(1)	15.9(15)
O(4)-Si(2)-O(3)-Sn(2)	-21.3(15)	O(2)-Sn(2)-O(3)-Si(2)	22.8(14)
O(3)-Si(2)-O(4)-Sn(1)	43.7(12)	O(1)-Sn(1)-O(4)-Si(2)	-49.3(12)

Beispielsweise zeigt das tetrakoordinierte Zinnatom von  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnCl}_2$  (**44**) ein  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemische Verschiebung ( $\text{CDCl}_3$ ) von 146.6 ppm, während das pentakoordinierte Zinnatom des Wasseraddukts  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**44a**) einen Wert von -53.9 ppm aufweist. Der gleiche Trend wird für  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$  (**50**) und  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{OH})\text{SnOSn}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_2$  (**48**) beobachtet. Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemischen Verschiebungen ( $\text{CDCl}_3$ ) von **50** und **48** betragen 48.2 bzw. -141.2 und -155.0 ppm.

Im Vergleich zur Koordinationszahl haben das Substitutionsmuster und die Ringgröße zyklischer Verbindungen einen geringen Einfluß auf die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemische Verschiebung.



**Abb. 53** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **53**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die acht- bzw. sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane **53** und **54** zeigen  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemische Verschiebungen ( $\text{CDCl}_3$ ) von 25.5 und -42.7 ppm, die gegenüber dem Wert von **50** hochfeldverschoben sind. Die beobachteten  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungen von **50** und **54** betragen 335 bzw. 316 Hz und liegen damit in der Größenordnung sechsgliedriger Ringe. Die dimeren Tetraorganodistannoxane **46** bis **49** und **51** weisen jeweils zwei Signale ( $\text{CDCl}_3$ ) im Bereich von -60 bis -170 ppm auf. Eine sichere Zuordnung der Signale zu den endo- und exozyklischen Zinnatomen ist bis auf Ausnahme von **46** und **49** nicht möglich. Bei Verbindung **46** wird das Signal bei -60.1 den exozyklischen und das Signal bei -133.5 ppm den endozyklischen Zinnatomen zugeordnet. Die für **49** beobachtete  $^3J(^{119}\text{Sn}-\text{OSn}-^{19}\text{F})$ -Fernkopplung von 28 Hz erlaubt die Zuordnung des Signals bei -131.4 ppm zu endozyklischen Zinnatomen (Abb. 47).

Die  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-chemischen Verschiebungen stimmen gut mit den Werten in Lösung überein. Für jedes der kristallographisch inäquivalenten Zinnatome von **44a**, **46**, **48** und **50** wird ein Signal gefunden.

**Tabelle 21** Ausgewählte NMR-Parameter Bis(trimethylsilylmethyl)-haltiger Organozinnverbindungen.

R = CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$
R <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> ( <b>44</b> ), R <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>44a</b> )	146.6	-53.9 ( <b>44a</b> )
R <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub> ( <b>45</b> )	68.3	nicht bestimmt
[BzPh <sub>3</sub> P][R <sub>2</sub> SnCl <sub>3</sub> ] ( <b>52</b> )	-86.9	nicht bestimmt
[R <sub>2</sub> (Cl)SnOSn(Cl)R <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>46</b> )	-60.1, -133.5	-28.4, -54.6, -124.0, -131.6
[R <sub>2</sub> (HO)SnOSn(Cl)R <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>51</b> )	-147.0, -153.9	mehr als vier Signale <sup>a</sup>
[R <sub>2</sub> (HO)SnOSn(OH)R <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>48</b> )	-141.2, -155.0	-143.8, -162.6
(R <sub>2</sub> SnO) <sub>3</sub> ( <b>50</b> )	48.2	46.6, 49.5, 68.5
[R <sub>2</sub> (HO)SnOSn(Br)R <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>47</b> )	-154.1, -170.0	-159.6, -169.5, -176.9, -186.4
[R <sub>2</sub> (F)SnOSn(Br)R <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>49</b> )	-118.4, -131.3	-110.3, -156.8
(R <sub>2</sub> SnOSi <sup><i>t</i></sup> -Bu <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ( <b>54</b> )	25.5	nicht bestimmt
R <sub>2</sub> Sn(OSi <sup><i>t</i></sup> -Bu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O ( <b>53</b> )	-42.7	nicht bestimmt

<sup>a</sup> Produkt wahrscheinlich nicht phasenrein.

Bei Verbindung **51** werden mehr als vier Signale beobachtet, was wahrscheinlich auf ein nicht phasenreines Produkt zurückzuführen ist.

#### 4.4 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturen von **1**, **6**, **7b**, **8**, **20**, **31** und **42**.

Die *cyclo*-Stannasiloxane **1**, **6**, **8**, **20**, **31**, **42** und **53** stellen achtegliedrige Ringe dar, während **26b** als zehngliedriger Ring und **7b** als ein lineares Polymer vorliegen.

(Ph<sub>2</sub>SiOSn<sup>*t*</sup>-Bu<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (**6**), *t*-Bu<sub>2</sub>Sn(OSiPh<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (**8**) und (Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>(*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>2</sub> (**31**) leiten sich formal von (Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>4</sub> ab, in dem ein oder zwei Diphenylsilicium- gegen *tert.*-Butylzinn-Einheiten ausgetauscht sind.

Die Zinnatome der Verbindungen **1**, **6**, **7b**, **8**, **20**, **31** und **42** sind leicht verzerrt tetraedrisch durch je zwei Sauerstoffatome und je zwei *tert.*-Butylgruppen umgeben. Die Sn-C- und Sn-O-Bindungsabstände liegen zwischen 2.156(3) in **8** und 2.179(6) Å in **1** bzw. zwischen 1.936(3) in **42** und 1.978(2) Å in **8** und entsprechen damit literaturbekannten Werten.<sup>43</sup> Die C-Sn-C-Bindungswinkel bewegen sich zwischen 115.7(2) in **1** und 125.3(2) in **7b**.

Die Aufweitung gegenüber einem idealen Tetraederwinkel ist eine Folge des sterischen Anspruchs der *tert.*-Butylgruppen.

Die Si-O- und Si-C-Bindungsabstände liegen zwischen 1.584(3) in **20** und 1.637(3) in **31** bzw. zwischen 1.844(5) in **20** und 1.922(7) in **1** und befinden sich damit im Erwartungsbereich.<sup>50,51</sup> Die O-Si-O-Bindungswinkel betragen sich von 108.6(2) in **48** bis 113.6(1) in **8**.

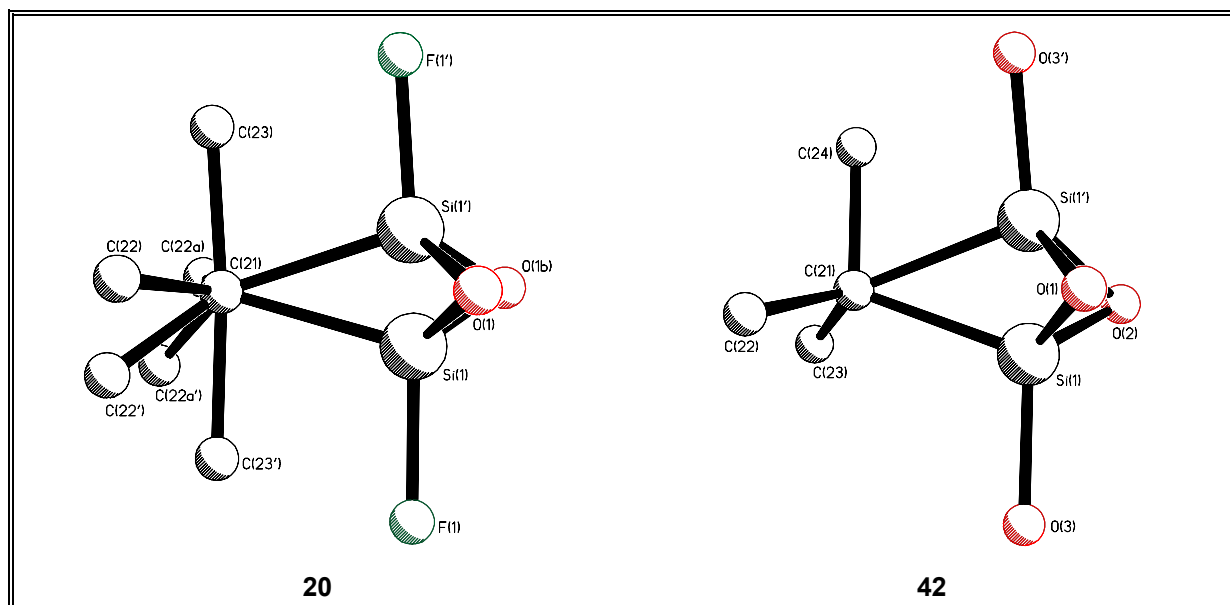
Die M-O-M'-Bindungswinkel (M, M' = Si, Sn) weichen erheblich vom zunächst erwarteten Tetraederwinkel ab. Dies ist eine Folge des eingeschränkten Raumanpruchs der nichtbindenden Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen. In der Literatur wurden Aufweitungen des Si-O-Si-Bindungswinkels mit dem Auftreten von Rückbindungen des Sauerstoffs zum Silicium interpretiert (Abb. 29, **Kapitel 1.10**).<sup>61</sup> Die Si-O-Si-Bindungswinkel betragen 140.3 bei **31** und 180.0° bei **7b**. Es ist bemerkenswert, daß der Si-O-Si-Winkel von **31** wesentlich kleiner ist als der durchschnittliche Winkel von (Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>4</sub> mit 160.4°. <sup>51k</sup> Die außerordentliche Flexibilität des Si-O-Si-Bindungswinkels in der -Ph<sub>2</sub>SiOSiPh<sub>2</sub>-Bindungssequenz ist in Tabelle 9 dokumentiert. Der kleinste derzeit beobachtete Winkel beträgt 127.13(10)° in PhB(OSiPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O.<sup>58a-c</sup> Der Sn-O-Sn-Bindungswinkel in **31** ist mit 142.4(2)° größer als der entsprechende Winkel in (t-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> mit 133.1°. Die Si-O-Sn-Bindungswinkel liegen zwischen 139.96(2) in **28** und 159.4(3) in **1**. Für das sechsgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan [Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Sn(OSiPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O wurde ein minimaler Winkel von 132.2° beobachtet.<sup>44c</sup>

Im Festkörper liegen **20** und **42** ausschließlich als *trans*-Isomere vor. Beide Strukturen weisen eine Fehlordnung um die Siliciumatome auf, die in Abb. 54 illustriert ist. Die Besetzungsfaktoren betragen 0.676(4):0.324(4) für **20** und 0.817(4):0.183(4) für **42**

#### 4.5 Konformationsanalyse achtegliedriger *cyclo*-Stannasiloxane

Beim Vergleich der Molekülstrukturen der achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane **1**, **6**, **8**, **20**, **31**, **42** und **53** fällt auf, daß bei ähnlichen Verbindungen oft völlig unterschiedliche Ringkonformationen realisiert werden (Abb. 55). Diese Beobachtung wurde bereits für andere *cyclo*-Metallasiloxane gemacht.<sup>87</sup>

Um die Vielfalt der Konformationen qualitativ beschreiben zu können, führte PUFF 1994 ein Klassifizierungsschema für achtegliedrige *cyclo*-Germasiloxane ein.<sup>45</sup> Dazu wird eine Ebene durch die acht Ringatome gelegt.



**Abb. 54** Fehlordnungen (SHELXTL-PLUS) von **20** und **42**.

Die Atome in dieser Ebene werden mit einer „0“ gekennzeichnet, während Atome, die oberhalb oder unterhalb dieser Ebene liegen mit den Symbolen „+“ oder „-“ versehen werden.

Obwohl Konformationsanalysen für organische Ringsysteme vielfach durchgeführt wurden, sind die Faktoren, die die Konformationen von *cyclo*-Metallasiloxanen beeinflussen, noch weitestgehend unbekannt.<sup>87o</sup>

Grundsätzlich sollten zwei entgegengesetzte Kräfte einen maßgeblichen Einfluß auf die Konformation eines Rings haben. Zum einen sollte das Bestreben der Ringatome, ihre tetraedrische Geometrie zu realisieren, zu gewellten Ringen führen, und zum anderen sollte die sterische Abstoßung der exoyklischen organischen Reste zu planaren Ringen führen. Da die M-O-M'-Bindungswinkel (M, M' = Si, Sn) sehr flexibel sind, sollte der letzte der beiden Gründe überwiegen, und die *cyclo*-Stannasiloxane sollten nahezu planar sein (**Kapitel 1.10**).

Kürzlich wurde die Molekülstruktur von  $(\text{Cl}_2\text{SiO})_4$ , mit der quantenmechanisch berechneten Struktur verglichen und Kristallpackungseffekte für den Unterschied verantwortlich gemacht.<sup>60</sup>

TIEKINK berechnete Energieunterschiede zwischen kristallographisch ermittelten und quantenmechanisch optimierten Geometrien exemplarischer Organozinnverbindungen und führte die Unterschiede auf Kristallpackungseffekte zurück.<sup>89</sup>

Wird das Klassifizierungsschema nach PUFF auf die *cyclo*-Stannasiloxane **1**, **6**, **8**, **20**, **31**, **42** und **53** angewendet, nehmen **20** und **42** eine D-Typ-, **8** und **31** eine G-Typ-Konformation bzw. **1**, **6** und **53** die neuen Konformationen der Typen I, J, und K ein (Abb. 55).

Um die Gründe, die für die unterschiedlichen Konformationen verantwortlich sind, zu ermitteln, wurden PM3- und RHF-Rechnungen an den Verbindungen **1**, **6**, **8**, **20**, **31**, **42** und **53** durchgeführt. Dazu werden ausgehend von den Kristallstrukturkoordinaten Geometrieoptimierungen durchgeführt.

#### 4.5.1 Güte des quantenmechanischen Modells

Um die Güte der verwendeten quantenmechanischen Methoden abzuschätzen wurden Geometrieoptimierungen an *t*-Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> durchgeführt und die Strukturen mit denen durch Röntgen- und Elektronenbeugung bestimmten Strukturen verglichen. Prinzipiell sollte die berechneten Strukturen besser mit der Gasphasen- als mit den Einkristallröntgenstrukturen übereinstimmen. Dies trifft besonders gut für die PM3-Strukturen zu (Tabelle 22). Hier stimmen sowohl die Bindungsabstände als auch die Bindungswinkel nahezu überein.

**Tabelle 22** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] für *t*-Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>, ermittelt aus Röntgen- und Elektronenbeugung und aus PM3- und RHF-(LANL2MB) Rechnungen.

	Kristallstruktur <sup>93</sup>	Gasphasenstruktur <sup>96a</sup>	PM3-opt. Struktur	RHF-opt. Struktur
Sn-Cl	2.334(1), 2.335(1)	2.363(3)	2.375, 2.375	2.5367, 2.5368
Sn-C	2.149(4), 2.151(4)	2.161(12)	2.195, 2.195	2.2523, 2.2524
Cl-Sn-Cl	101.86(5)	103.1(5)	105.5	105.29
C-Sn-C	133.1(2)	118.6(5)	120.0	136.36
Cl-Sn-C	104.0(1), 104.3 (1), 104.7(1), 105.2 (1)	108.5(2)	107.8, 107.5, 107.8, 107.5	103.03, 103.03, 103.03, 103.05

Insbesondere weicht der C-Sn-C-Bindungswinkel infolge der sterischen Abstoßung der *tert.*-Butylgruppen in der Röntgenstruktur mit 133.1(2)° stark gegenüber dem entsprechenden Winkel der Gasphasenstruktur mit 118.6(5)° ab. Der berechnete Winkel beträgt in diesem Fall 120.0°. Bei der RHF-(LANL2MB) Methode liegt der C-Sn-C-Bindungswinkel 136.6°. Darüber hinaus sind sowohl die Sn-C- als auch die Sn-O-Bindungsabstände etwas zu lang (Tabelle 22).

Sollten die unterschiedlichen Typen von Ringkonformationen von elektronischen Effekten der Reste herrühren, müssten sich diese Effekte bei den Geometrieoptimierungen noch stärker auswirken und die Ringe damit noch weiter deformiert werden.

Sollten die unterschiedlichen Typen von Konformeren jedoch allein aus Packungseffekten im Kristallgitter resultieren, so müssten die Geometrieoptimierungen zu wesentlich symmetrischeren bzw. planaren Konformationen führen, ohne das sich die Bildungsenthalpie der Verbindungen wesentlich ändert.

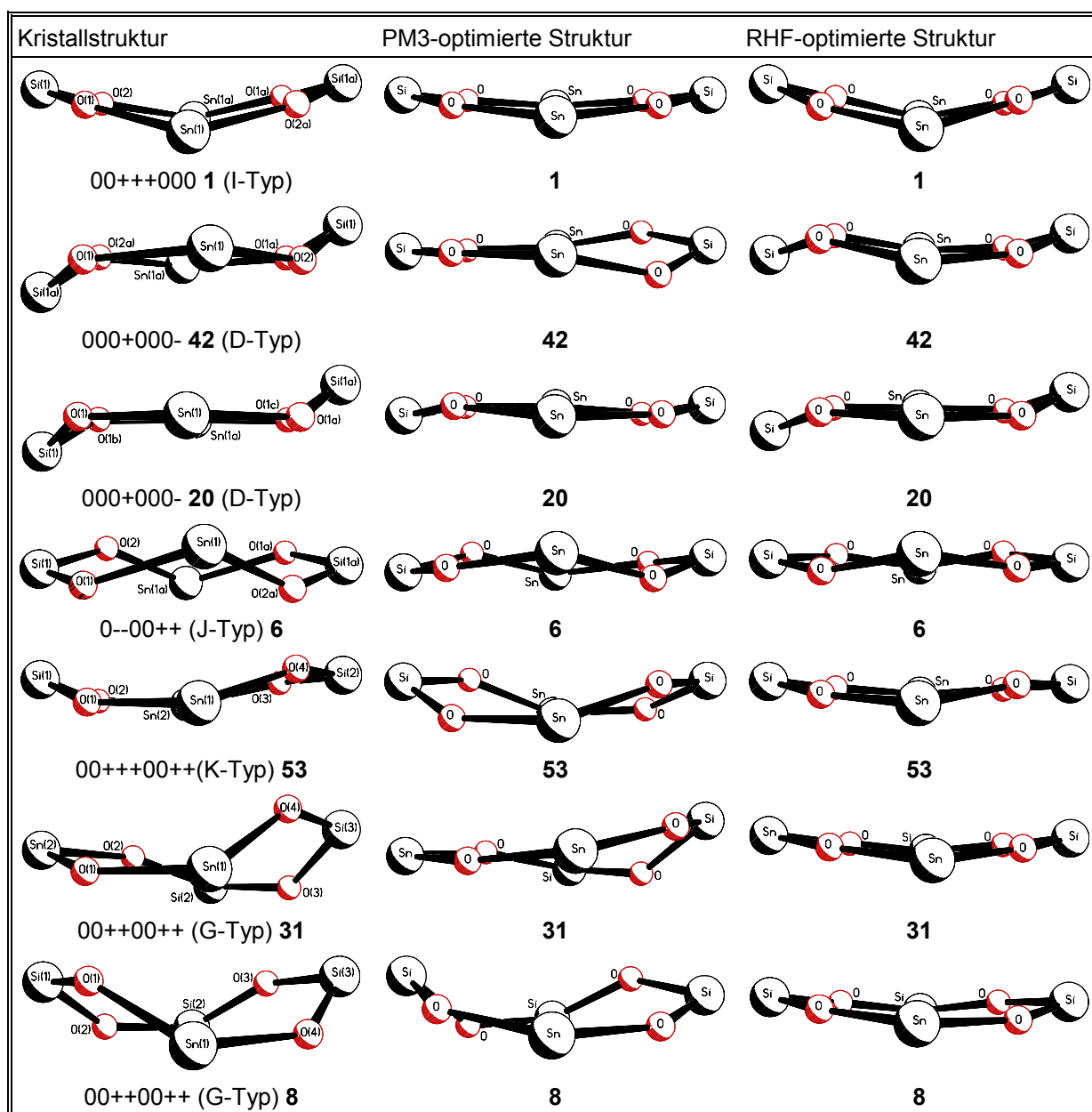
Die aus den Einkristallröntgenstrukturanalysen ermittelten und die nach den PM3- und RHF-(LANL2MB) Methoden berechneten Konformationen sind in Abb. 55 dargestellt. Die relativen Bildungsenthalpien sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

**Tabelle 23** Bildungsenthalpien achtegliedriger *cyclo*-Stannasiloxane, errechnet aus den röntgenographisch ermittelten und den geometrisch optimierten Strukturen.

	PM3 Kristallstrk. (hartrees)	PM3 geom.-opt. (hartrees)	PM3 Differenz (kJ·mol <sup>-1</sup> )	RHF Kristallstrk. (hartrees)	RHF geom.-opt. (hartrees)	RHF Differenz (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Verhältnis RHF/PM3
<b>1</b>	-0.696505	-0.794384	-256.98	-1548.09	-1548.23	-377.12	1.470
<b>42</b>	-0.855742	-0.942856	-228.72	-1387.23	-1387.34	-309.08	1.351
<b>20</b>	-0.678436	-1.005507	-858.72	-1434.16	-1434.56	-1035.95	1.206
<b>6</b>	-0.398629	-0.456617	-152.24	-1837.93	-1838.01	-217.71	1.430
<b>53</b>	-0.818712	-0.967785	-391.39	-1567.35	-1567.64	-764.46	1.956
<b>31</b>	-0.339679	-0.469862	-341.80	-1837.84	-1838.01	-453.71	1.327
<b>8</b>	-0.357721	-0.435180	-203.37	-1983.36	-1983.45	-252.82	1.243

Die Konformationen der berechneten Strukturen sind in allen Fällen planarer als die der Ausgangsstrukturen. Mit einer Ausnahme (**1**) sind die Konformationen der RHF-optimierten Strukturen planarer als die PM3-optimierten Strukturen.

Die Energiedifferenzen der Kristallstrukturen und der PM3- und RHF-optimierten Strukturen unterscheiden sich deutlich. Sie liegen bei den PM3-Rechnungen zwischen 152 und 859 KJ·mol<sup>-1</sup> und bei den RHF-Rechnungen zwischen 218 und 1036 KJ·mol<sup>-1</sup>. Die Energiedifferenzen zeigen keine Korrelation mit der sichtbaren Veränderung der Konformationen und sind wohl hauptsächlich auf die Unterschiede der Bindungsabstände vor und nach der Optimierung zurückzuführen.



**Abb. 55** Konformationen (SHELXTL-PLUS) der achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane **1**, **6**, **8**, **20**, **31**, **42**, **53**.

Darüber hinaus ist zu bemerken, daß die Hyperpotentialflächen am Ende der Optimierungen sehr flach waren, d. h., daß die optimierten Strukturen nur langsam gegen das Abbruchkriterium konvergierten. Dies ist auf die hohe Flexibilität der M-O-M'-Bindungen (M, M' = Si, Sn) zurückzuführen.<sup>61</sup> Mit strengeren Konvergenzkriterien ist zu erwarten, daß die Ringe noch planarer werden, ohne daß sich die relativen Energien signifikant ändern.

Aus der Tatsache, daß alle optimierten Strukturen eine planarere Ringkonformation aufweisen als die durch Röntgenbeugung bestimmten, läßt sich schließen, daß Packungseffekte im Kristall für die unterschiedlichen Konformationen realer *cyclo*-Stannasiloxane verantwortlich sind.

Die achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane  $(\text{Ph}_2\text{SiOSn}t\text{-Bu}_2\text{O})_2$  (**6**) und  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_2(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2$  (**31**) stellen Konstitutionsisomere dar. Beim Vergleich der absoluten Bildungsenthalpien fällt auf, daß **31** nach der PM3- und RHF-Methode um 236 bzw. 155  $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  stabiler ist als **6**.

## 5 Kohydrolyse von Trimethylsilylmethylzintrichlorid mit Trimethylchlorsilan

### 5.1 Einleitung

Die erschöpfende basische Hydrolyse von Organozintrihalogeniden  $\text{RSnCl}_3$  führt in der Regel zu amorphen unlöslichen Produkten, die aufgrund ihrer ungefähren Zusammensetzung  $\text{RSnO}(\text{OH})$  als Stannonsäuren bezeichnet werden.<sup>97</sup>

Unter kontrollierten Reaktionsbedingungen entstehen bei der basischen Hydrolyse von Organozintrichloriden  $\text{RSnCl}_3$  definierte molekulare Käfigverbindungen des Typs  $(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  ( $\text{R} = \text{Bu}, i\text{-Pr}$ ), von denen einige durch Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert wurden.<sup>46</sup>

Neben den Verbindungen des Typs  $(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  sind noch weitere unvollständige Hydrolyseprodukte von Organotrighloriden bekannt.<sup>98</sup>

Sowohl die Stannonsäuren als auch die Verbindungen des Typs  $(\text{RSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  dienen in Reaktionen mit Carbon- und Phosphonsäuren als Ausgangsmaterialien für weitere Käfigverbindungen mit unterschiedlichen Strukturmotiven.<sup>99</sup>

Kürzlich wurde durch die protonenfreie Hydrolyse von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSnCl}_3$  die Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSn}]_4\text{O}_6$  dargestellt, die eine Adamantanstruktur aufweist.<sup>100</sup>

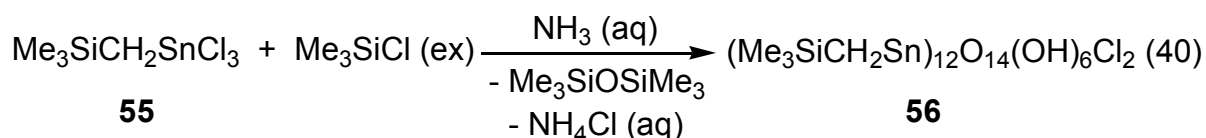
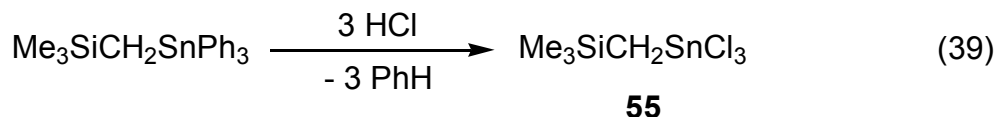
Die Kohydrolyse von Triorganozinchloriden bzw. Diorganozindichloriden mit Trimethylchlorsilan führt zu einer Reihe von Stannasiloxanen der Typen  $\text{Me}_3\text{SiOSnR}_3$ ,  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_3)_3$  oder  $[\text{R}_2(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SnOSn}(\text{OSiMe}_3)\text{R}_2]_2$ .<sup>4c,d,f,g,q,47</sup> Es ist bisher nicht bekannt, ob die Reaktionen von Organozintrichloriden mit Trimethylchlorsilan ebenfalls zu Stannasiloxanen führt.

In **Kapitel 5.2** wird die Kohydrolyse von Organozintrichloriden mit Trimethylchlorsilan beschrieben. Dabei entsteht kein Stannasiloxan, sondern eine Verbindung der Zusammensetzung  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , die durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.

### 5.2 Synthese eines Organozinnkäfigs

Trimethylsilylmethylzintrichlorid  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SnCl}_3$  (**55**) wurde ausgehend von Trimethylsilylmethyltriphenylzinn  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SnPh}_3$  durch Phenylgruppenabspaltung mit gasförmigem Chlorwasserstoff gewonnen (Gl. 39).<sup>98a</sup>

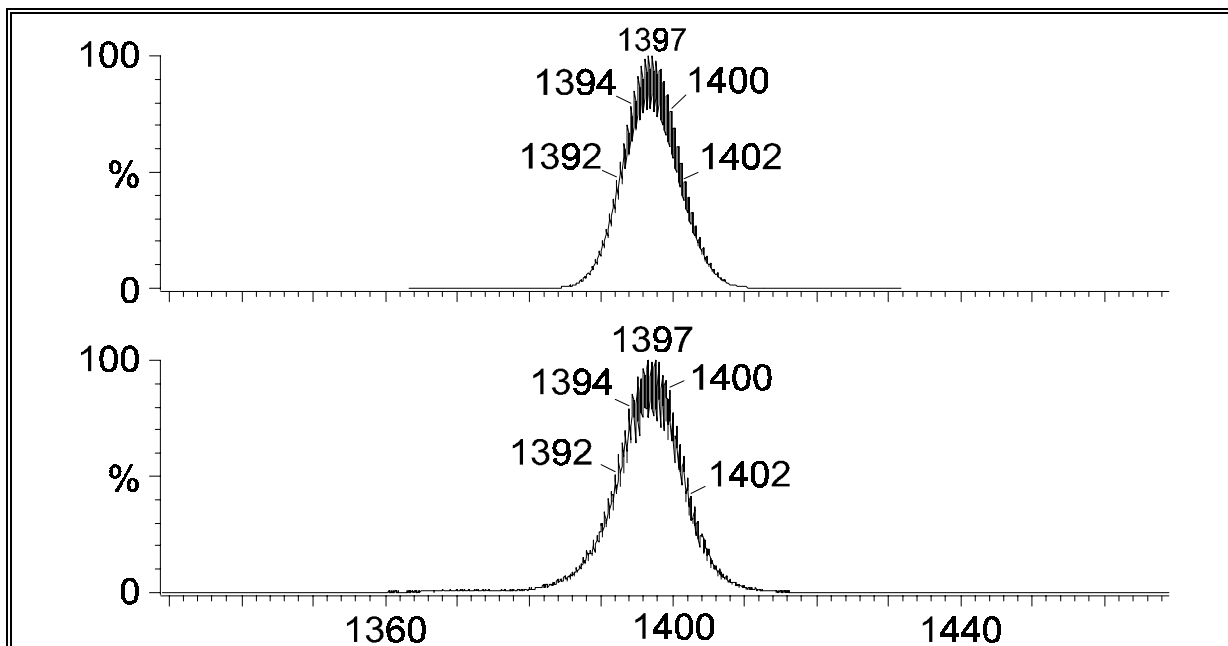
Aus der Kohydrolyse von **55** und Trimethylchlorsilan nach der Methode von OKAWARA resultierte die Verbindung  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  (**56**) in 93 % Ausbeute (Gl. 40).



$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  **56** ist schlecht in den gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit nimmt die Löslichkeit von **56** rasch weiter ab. Diese Beobachtung wurde auch für die literaturbekannten Verbindungen diesen Typs gemacht.<sup>46</sup> Der Alterungsprozeß ist mit einer Erhöhung der Koordinationszahl am Zinn verbunden, wie durch  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte.<sup>46</sup> Die Löslichkeit kann durch mehrstündiges Erhitzen auf 110°C im Ölpumpenvakuum regeneriert werden. Eine mögliche Erklärung für das Altern könnte die Aufnahme von Wasser im Festkörper sein.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **56** zeigt zwei Signale im integralen Verhältnis von 1:1 bei -269.6 ppm mit  $^2J(^{119}\text{Sn}_{\text{qpy-O}}-^{117/119}\text{Sn}_{\text{okt}})$ - und  $^2J(^{119}\text{Sn}_{\text{qpy-O}}-^{117}\text{Sn}_{\text{qpy}})$ -Kopplungen von 434 bzw. 183 Hz und bei -460.5 ppm mit  $^2J(^{119}\text{Sn}_{\text{okt-O}}-^{117/119}\text{Sn}_{\text{qpy}})$ - und  $^2J(^{119}\text{Sn}_{\text{okt-O}}-^{117}\text{Sn}_{\text{okt}})$ -Kopplungen von 434 bzw. 191 Hz. Das Signal bei -269.6 ppm ist den pentakoordinierten Zinnatomen zugeordnet, während das Signal bei -460.5 ppm zu den hexakoordinierten Zinnatomen gehört.

Das Elektrospray-Massenspektrum ( $\text{H}_3\text{CCN}$ ) von **56** zeigt im positiven Modus ausschließlich ein Signal bei  $1397 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , das dem zweifach positiv geladenen  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sn})_{12}\text{O}_{16}(\text{OH})_2^{2+}$ -Kation entspricht. Die Masse dieses Kations unterscheidet sich von der des  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6^{2+}$ -Kations um genau zwei Äquivalente Wasser. Es gibt bisher keine Erklärung für die Abgabe von Wasser unter Elektrospray-MS-Bedingungen.



**Abb. 56** Simuliertes (oben) und gemessenes (unten) Elektrospray-Massenspektrum von **56**.

( $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sn}$ )<sub>12</sub>(OH)<sub>14</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> (**56**) wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Einkristalle wurden aus Chloroform bei Raumtemperatur erhalten. **56** kristallisiert als zweifaches Chloroformaddukt *triklin* in der Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 24 zusammengestellt. Die Molekülstruktur von **56** ist in den Abb. 57 und 58 dargestellt.

Die Festkörperstruktur von **56** enthält sechs kristallographisch inäquivalente Zinnatome, von denen jeweils drei pentakoordiniert und drei hexakoordiniert von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen umgeben sind. Die Sn-O-Bindungsabstände liegen zwischen 2.032(3) (Sn(1)-O(10)) und 2.148(3) Å (Sn(4)-O(7)) während die Sn-C-Bindungsabstände zwischen 2.102(4) (Sn(3)-C(31)) und 2.138 Å (Sn(2)-C(21)) liegen. Die pentakoordinierten Zinnatome weisen eine verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie mit vier Sauerstoffatomen auf der Grundfläche und einem Kohlenstoffatom in der Spitze der Pyramide auf. Die hexakoordinierten Zinnatome sind verzerrt oktaedrisch von fünf Sauerstoff- und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die Bindungswinkel von **56** unterscheiden sich nur wenig von denen analoger Käfigverbindungen.<sup>46</sup>

**Tabelle 24a** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **56**.

Sn(1)-O(1)	2.070(3)	Sn(1)-O(2)	2.102(3)
Sn(1)-O(3)	2.033(3)	Sn(1)-O(10)	2.032(3)
Sn(1)-C(11)	2.106(5)	Sn(2)-O(1)	2.111(3)
Sn(2)-O(2)	2.102(3)	Sn(2)-O(4)	2.130(3)
Sn(2)-O(5)	2.097(3)	Sn(2)-O(6)	2.143(3)
Sn(2)-C(21)	2.138(4)	Sn(3)-O(2)	2.038(3)
Sn(3)-O(3)	2.100(3)	Sn(3)-O(8)	2.037(3)
Sn(3)-O(9)	2.084(3)	Sn(3)-C(31)	2.102(4)
Sn(4)-O(3a)	2.100(3)	Sn(4)-O(4)	2.129(3)
Sn(4)-O(5)	2.083(3)	Sn(4)-O(7)	2.148(3)
Sn(4)-O(9a)	2.113(3)	Sn(4)-C(41)	2.116(4)
Sn(5)-O(5)	2.084(3)	Sn(5)-O(6)	2.141(3)
Sn(5)-O(7)	2.116(3)	Sn(5)-O(8)	2.107(3)
Sn(5)-O(10a)	2.115(3)	Sn(5)-C(51)	2.131(4)
Sn(6)-O(1a)	2.037(3)	Sn(6)-O(8)	2.091(3)
Sn(6)-O(9)	2.036(3)	Sn(6)-O(10a)	2.097(3)
Sn(6)-C(61)	2.110(4)	Cl(1)-O(4)	3.085(3)
Cl(1)-O(6)	3.175(3)	Cl(1)-O(7)	3.203(3)
O(1)-Sn(1)-O(2)	77.32(10)	O(2)-Sn(1)-O(3)	78.10(10)
O(1)-Sn(1)-O(3)	135.82(11)	O(1)-Sn(1)-O(10)	77.75(10)
O(2)-Sn(1)-O(10)	136.11(11)	O(3)-Sn(1)-O(10)	95.96(11)
O(1)-Sn(1)-C(11)	112.59(16)	O(2)-Sn(1)-C(11)	107.41(16)
O(3)-Sn(1)-C(11)	109.55(17)	O(10)-Sn(1)-C(11)	115.36(16)
O(1)-Sn(2)-O(2)	76.41(10)	O(1)-Sn(2)-O(4)	90.16(11)
O(1)-Sn(2)-O(5)	87.30(10)	O(1)-Sn(2)-O(6)	160.99(10)
O(2)-Sn(2)-O(4)	159.71(11)	O(2)-Sn(2)-O(5)	87.66(10)
O(2)-Sn(2)-O(6)	92.28(11)	O(4)-Sn(2)-O(5)	76.43(10)
O(4)-Sn(2)-O(6)	96.18(11)	O(5)-Sn(2)-O(6)	76.86(10)
O(1)-Sn(2)-C(21)	96.27(16)	O(2)-Sn(2)-C(21)	101.10(15)
O(4)-Sn(2)-C(21)	95.36(15)	O(5)-Sn(2)-C(21)	171.09(15)
O(6)-Sn(2)-C(21)	100.94(16)	O(2)-Sn(3)-O(3)	78.04(10)
O(2)-Sn(3)-O(8)	95.22(10)	O(2)-Sn(3)-O(9)	135.54(11)
O(3)-Sn(3)-O(8)	135.20(11)	O(3)-Sn(3)-O(9)	77.18(10)
O(8)-Sn(3)-O(9)	77.75(10)	O(2)-Sn(3)-C(31)	111.51(16)
O(3)-Sn(3)-C(31)	110.06(15)	O(8)-Sn(3)-C(31)	113.49(16)
O(9)-Sn(3)-C(31)	111.47(16)	O(3a)-Sn(4)-O(4)	159.82(10)
O(3a)-Sn(4)-O(5)	87.71(10)	O(3a)-Sn(4)-O(7)	91.89(11)
O(3a)-Sn(4)-O(9a)	76.55(10)	O(4)-Sn(4)-O(5)	76.76(10)
O(4)-Sn(4)-O(7)	96.74(11)	O(4)-Sn(4)-O(9a)	89.90(11)
O(5)-Sn(4)-O(7)	76.23(10)	O(5)-Sn(4)-O(9a)	87.88(10)

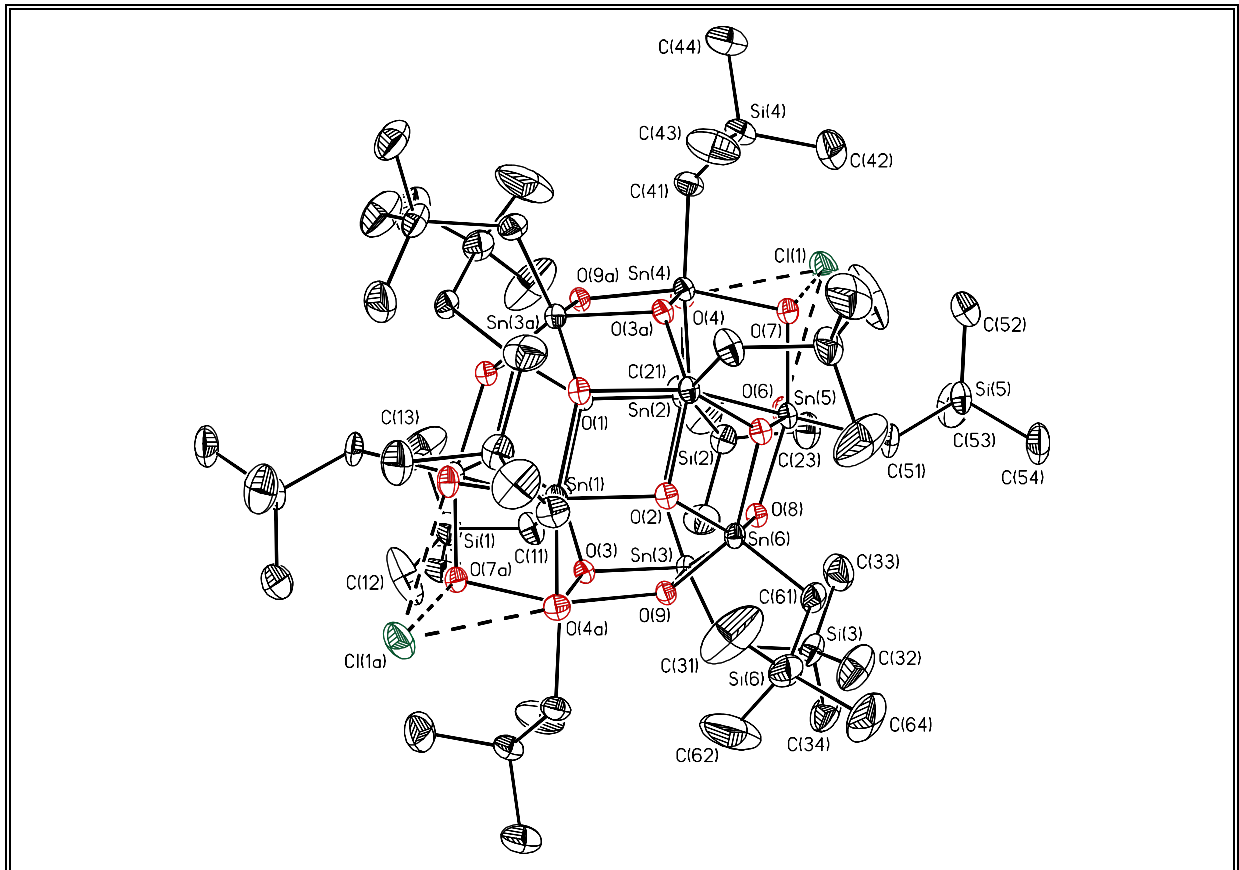
**Tabelle 24b** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **56**.

O(7)-Sn(4)-O(9a)	160.80(10)	O(3a)-Sn(4)-C(41)	100.69(16)
O(4)-Sn(4)-C(41)	95.93(16)	O(5)-Sn(4)-C(41)	170.58(16)
O(7)-Sn(4)-C(41)	99.04(16)	O(9a)-Sn(4)-C(41)	98.15(16)
O(5)-Sn(5)-O(6)	77.18(10)	O(5)-Sn(5)-O(7)	76.89(10)
O(5)-Sn(5)-O(8)	87.44(10)	O(5)-Sn(5)-O(10a)	87.25(10)
O(6)-Sn(5)-O(7)	94.52(11)	O(6)-Sn(5)-O(8)	92.59(11)
O(7)-Sn(5)-O(8)	160.87(11)	O(6)-Sn(5)-O(10a)	161.46(10)
O(7)-Sn(5)-O(10a)	91.63(11)	O(8)-Sn(5)-O(10a)	76.53(10)
O(5)-Sn(5)-C(51)	178.04(15)	O(6)-Sn(5)-C(51)	100.99(16)
O(7)-Sn(5)-C(51)	102.68(16)	O(8)-Sn(5)-C(51)	93.34(16)
O(10a)-Sn(5)-C(51)	94.68(16)	O(1a)-Sn(6)-O(8)	134.78(11)
O(1a)-Sn(6)-O(9)	96.16(11)	O(1a)-Sn(6)-O(10a)	77.03(10)
O(8)-Sn(6)-O(9)	77.62(10)	O(8)-Sn(6)-O(10a)	77.26(10)
O(9)-Sn(6)-O(10a)	135.62(11)	O(1a)-Sn(6)-C(61)	112.88(16)
O(8)-Sn(6)-C(61)	110.90(16)	O(9)-Sn(6)-C(61)	111.70(15)
O(10a)-Sn(6)-C(61)	111.24(15)	Sn(1)-O(1)-Sn(2)	103.41(12)
Sn(1)-O(1)-Sn(6a)	102.92(11)	Sn(2)-O(1)-Sn(6a)	135.59(14)
Sn(1)-O(2)-Sn(2)	102.65(12)	Sn(1)-O(2)-Sn(3)	101.73(11)
Sn(2)-O(2)-Sn(3)	136.13(13)	Sn(1)-O(3)-Sn(3)	101.96(11)
Sn(1)-O(3)-Sn(4a)	135.43(14)	Sn(3)-O(3)-Sn(4a)	102.99(12)
Sn(2)-O(4)-Sn(4)	101.95(11)	Sn(2)-O(5)-Sn(4)	104.64(11)
Sn(2)-O(5)-Sn(5)	104.36(11)	Sn(4)-O(5)-Sn(5)	104.86(11)
Sn(2)-O(6)-Sn(5)	100.92(11)	Sn(4)-O(7)-Sn(5)	101.53(11)
Sn(3)-O(8)-Sn(5)	136.00(13)	Sn(5)-O(8)-Sn(6)	103.25(12)
Sn(3)-O(8)-Sn(6)	102.12(11)	Sn(3)-O(9)-Sn(4a)	103.09(12)
Sn(3)-O(9)-Sn(6)	102.37(11)	Sn(4a)-O(9)-Sn(6)	135.29(14)
Sn(1)-O(10)-Sn(5a)	135.50(14)	Sn(1)-O(10)-Sn(6a)	102.14(11)
Sn(5a)-O(10)-Sn(6a)	102.75(12)		

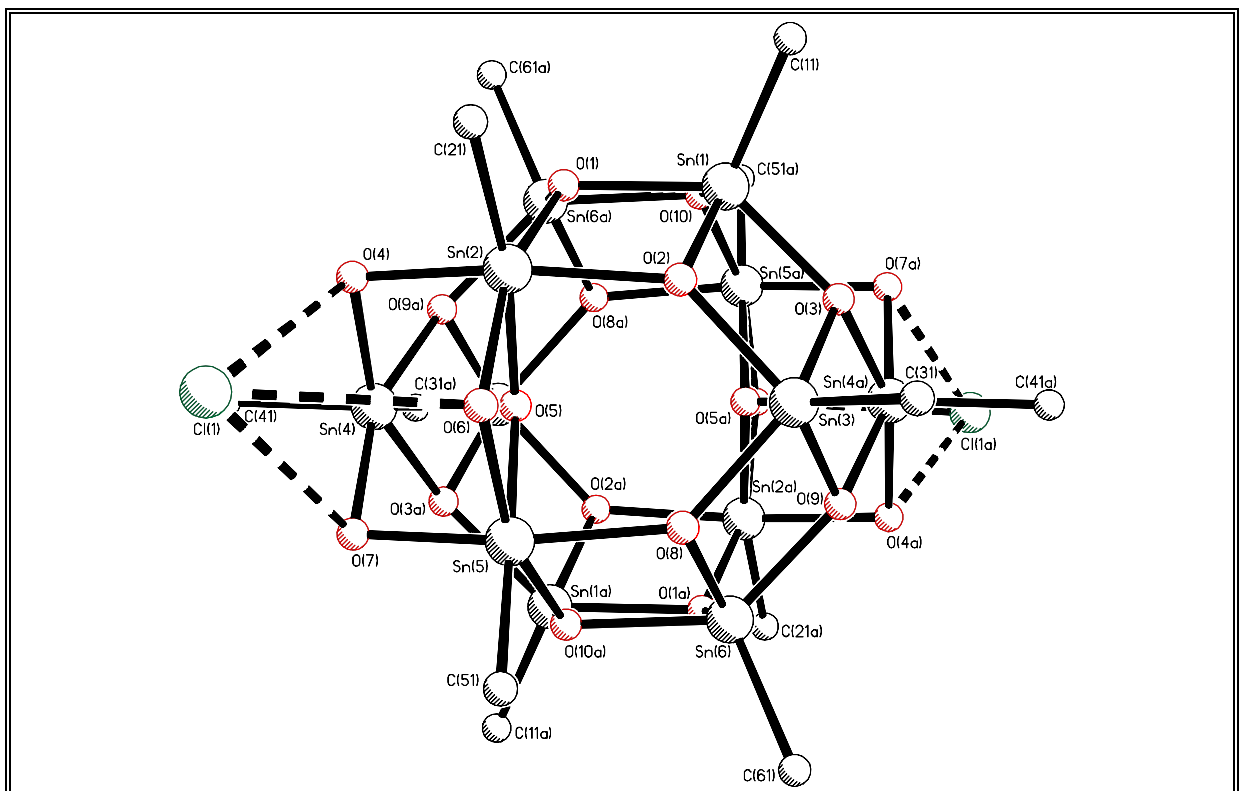
(Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x + 1, -y + 1, -z)

Die beiden Chloratome sind durch Wasserstoffbrücken an den gegenüberliegenden Seiten des Käfigs gebunden. Der kleinste Abstand zu einem Zinnatom ist größer als 4 Å, so daß kovalente Kontakte ausgeschlossen werden können.

In der Literatur wurden weitere molekulare Elementoxide mit der gleichen Käfigstruktur beschrieben, wie z. B. bei  $\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{O}i\text{-Pr})_{16}$ .<sup>101</sup>



**Abb. 57** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **56**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Abb. 58** Seitenansicht (SHELXTL-PLUS) von **56**; nur die  $\alpha$ -Kohlenstoffatome sind dargestellt.

## 6 Synthese ausgewählter Germa- und Tellurastannoxane

### 6.1 Einleitung

Metallasiloxane sind aufgrund des breiten Anwendungsspektrums von Siliconen mit nahezu allen Metallen bekannt.<sup>2</sup> Mit der Suche nach neuen Materialien stehen seit kurzem auch molekulare Mischoxide mit anderen Metallkombinationen im Blickpunkt des Interesses. Darunter stellen Metallastannoxane eine bisher wenig beachtete Verbindungsklasse dar.<sup>9-14</sup>

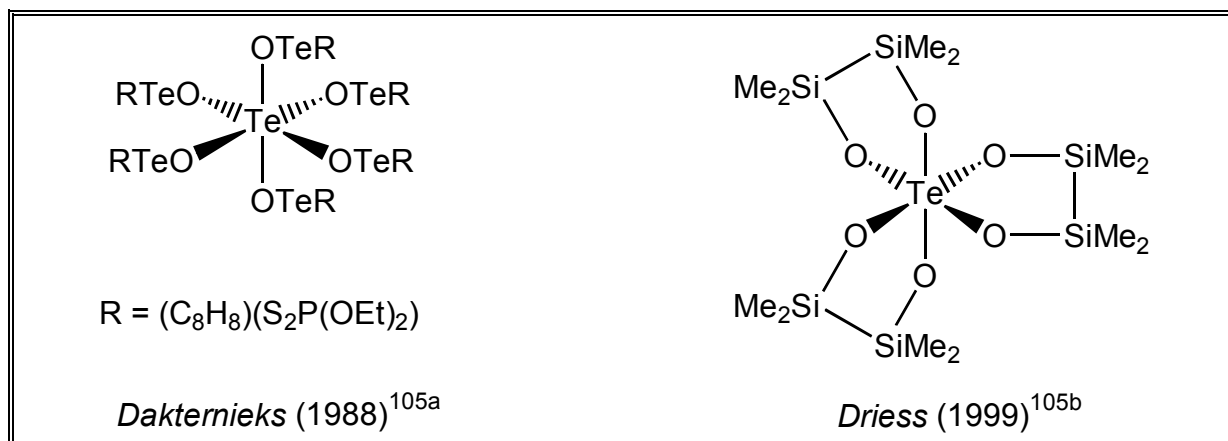
In der Gruppe der Germastannoxane wurden bisher lediglich einige einfache Verbindungen synthetisiert.<sup>4i,6b,9</sup> Strukturelle Untersuchungen erfolgten bisher nur an  $\text{Ph}_3\text{GeOSnPh}_3$ , das jedoch bezüglich der Metallpositionen fehlgeordnet vorliegt.<sup>6b</sup>

Ein möglicher Grund für das Vorliegen nur weniger Beispiele ist der Mangel an Organogermanolen, die zur Synthese von Germastannoxanen dienen können.<sup>74b,102</sup> Organogermanole neigen wesentlich stärker zur Selbstkondensation als Organosilanole. Alle bekannten Organogermanole realisieren Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper.<sup>74b,102</sup>

In **Kapitel 6.2** wird die Synthese und strukturelle Charakterisierung ausgewählter *cyclo*-Germastannoxane beschrieben. Die sechsgliedrigen *cyclo*-Germastannoxane  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**59**) und  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$  (**61**) stellen Analoga zu den Schlüsselverbindungen  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**) und  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  (**7a**) dar. Die Verbindungen des Typs  $t\text{-Bu}_2\text{M}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**, M = Si; **59**, M = Ge) weisen in ihren Einkristallröntgenstrukturanalysen eine Fehlordnung der Metallpositionen auf. Das Germastannoxan **61** zeigt im Gegensatz zu **7a** keine Tendenz zur Polymerisation.

Die Struktur von Orthotellursäure  $\text{Te}(\text{OH})_6$  ist seit langem bekannt,<sup>103</sup> und obgleich einfache Ester, wie z. B.  $\text{Te}(\text{OMe})_6$ , bereits zu Anfang dieses Jahrhunderts, dargestellt wurden,<sup>104</sup> finden sich erst kürzlich Beispiele für metall- bzw. metalloidsubstituierte Orthotellursäureester in der Literatur<sup>105</sup> (Abb. 59). Beispiele für Tellurastannoxane wurden bisher nicht geschrieben.

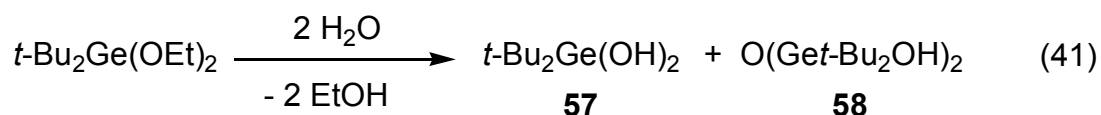
In **Kapitel 6.3** wird ausgehend von Orthotellursäure  $\text{Te}(\text{OH})_6$  die Synthese der ersten beiden Tellurastannoxane beschrieben.



**Abb. 59** Beispiele metall- bzw. metalloidsubstituierter Orthotellursäureester.

## 6.2 Molekulare Germastannoxane

Die schonende Hydrolyse von Di-*tert.*-butylgermaniumdiethoxid  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OEt})_2$  mit einem Überschuß Wasser bei 40°C führt zur Bildung von Di-*tert.*-butylgermandiol  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$  (**57**), das nahezu quantitativ isoliert wurde (Gl. 41). Überraschenderweise führt die Hydrolyse mit der stöchiometrischen Menge Wasser unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen zu einer Mischung von  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$  (**57**) und  $\text{O}(\text{Ge}t\text{-Bu}_2\text{OH})_2$  (**58**) (Gl. 41).



Während  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$  (**57**) bereits auf anderem Wege in moderaten Ausbeuten isoliert und durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde,<sup>74b</sup> stellt  $\text{O}(\text{Ge}t\text{-Bu}_2\text{OH})_2$  (**58**) das erste bekannte 1,3-Digermanoxandiol dar.

Bereits 1983 stellte PUFF das trimere Di-*tert.*-butylgermaniumoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{GeO}$ )<sub>3</sub> vor, das durch Kondensation von  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$  (**57**) mit Molekularsieb in siedendem Xylol entsteht, ohne jedoch von **58** zu berichten.<sup>74</sup>

Zur Trennung von **57** und **58** wurde eine fraktionierte Kristallisation, wie sie auch bei den siliciumanalogen Verbindungen  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  und  $\text{O}(\text{Si}t\text{-Bu}_2\text{OH})_2$  erfolgreich war, erwogen.<sup>50g</sup> Eine Mischung, bestehend aus **57** und **58** im Verhältnis von 2:1 konnte jedoch auch nach mehreren Versuchen auf diesem Weg nicht getrennt werden. Dies führte zur Vermutung, daß es eventuell zu einer Kokristallisation von **57** und **58** kommt.

Eine Trennung von **57** und **58** gelingt schließlich durch Size-Exclusion-Chromatographie.

Zur Klärung, ob tatsächlich ein Kokristalliat aus **57** und **58** vorliegt, wurde ein entsprechender Einkristall **58a**, erhalten aus Chloroform bei  $-10^{\circ}\text{C}$ , einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen. **58** kristallisiert mit zwei Molekülen **57** und einem Molekül Wasser *monoklin* in der Raumgruppe *C2/c* mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel von **58a** sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Die asymmetrische Einheit ist in Abb. 60 dargestellt. Ein Netz von Wasserstoffbrücken in **58a** bewirkt die zweidimensional polymere Verknüpfung von **57**, **58** und Wasser in Form von Doppelkettensträngen.

Die Positionen relevanter Wasserstoffatome konnte im Elektronendichteatlas ermittelt und verfeinert werden. Die Bindungsabstände und -winkel der Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Die polymere Verknüpfung von **58a** ist in Abb. 61 dargestellt.

**Tabelle 25** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **58a**.

Ge(1)-O(1)	1.7599(12)	Ge(1)-O(2)	1.779(4)
Ge(1)-C(5)	1.957(4)	Ge(1)-C(1)	1.962(4)
Ge(2)-O(4)	1.772(4)	Ge(2)-O(3)	1.783(3)
Ge(2)-C(15)	1.953(4)	Ge(2)-C(11)	1.963(5)
O(1)-Ge(1)-O(2)	109.12(18)	O(1)-Ge(1)-C(5)	109.14(13)
O(2)-Ge(1)-C(5)	107.3(2)	O(1)-Ge(1)-C(1)	105.49(17)
O(2)-Ge(1)-C(1)	105.8(2)	C(5)-Ge(1)-C(1)	119.6(2)
O(4)-Ge(2)-O(3)	103.04(18)	O(4)-Ge(2)-C(15)	109.4(2)
O(3)-Ge(2)-C(15)	108.62(17)	O(4)-Ge(2)-C(11)	103.7(2)
O(3)-Ge(2)-C(11)	108.7(2)	C(15)-Ge(2)-C(11)	121.8(2)
Ge(1a)-O(1)-Ge(1)	143.9(2)		
O(2)-Ge(1)-O(1)-Ge(1a)	-28.09(17)	C(5)-Ge(1)-O(1)-Ge(1a)	88.88(15)
C(1)-Ge(1)-O(1)-Ge(1a)	-141.40(16)		

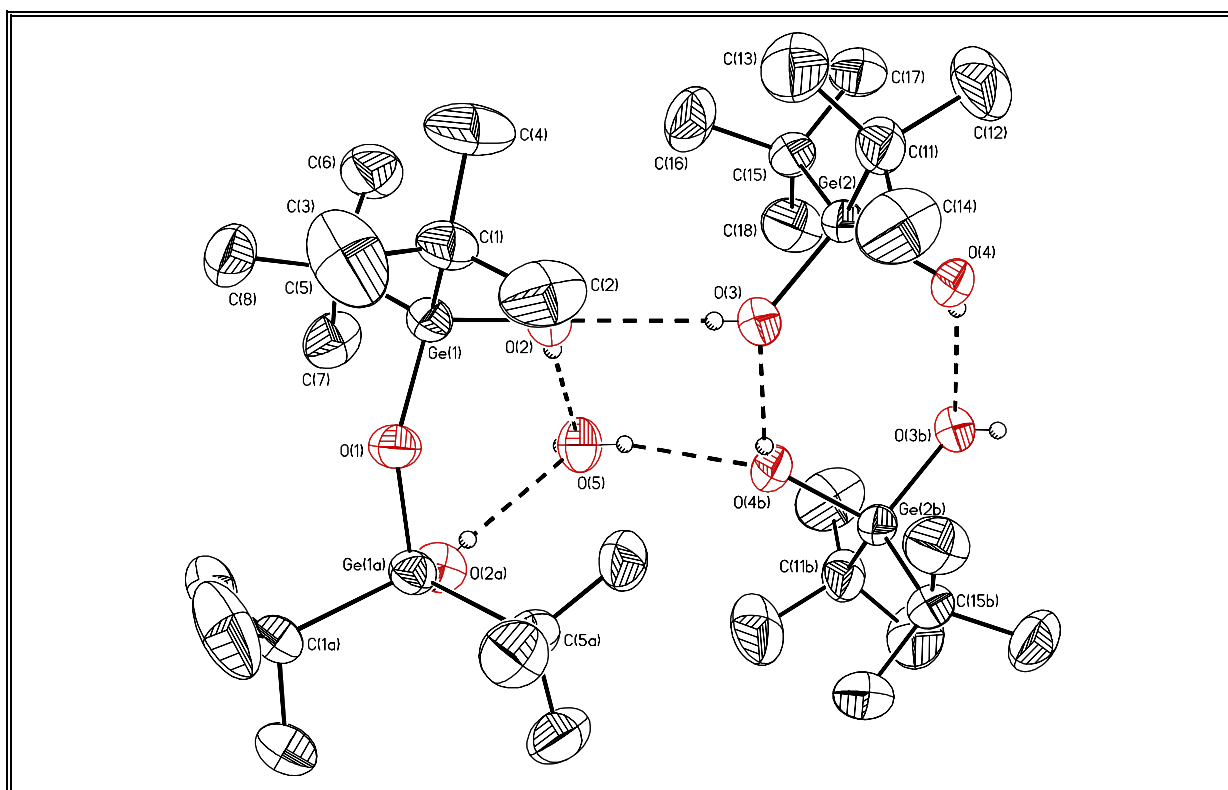
(Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome:  $a = -x + 1, y, -z + 0.5$ )

Die Ge-O- und Ge-C-Bindungsabstände von **1** und **2** bewegen sich im Mittel um 1.77 bzw. 1.96 Å und liegen damit im Bereich literaturbekannter Werte.<sup>74b,102</sup>

**Tabelle 26** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrücken von **58a**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2')...O(5)	0.58(5)	2.27(5)	2.840(7)	173(8)
O(3)-H(3')...O(2b)	0.61(4)	2.24(4)	2.849(5)	175(7)
O(4)-H(4')...O(3c)	0.60(5)	2.20(5)	2.775(6)	162(8)
O(5)-H(5'')...O(4)	0.65(6)	2.21(6)	2.829(4)	162(8)

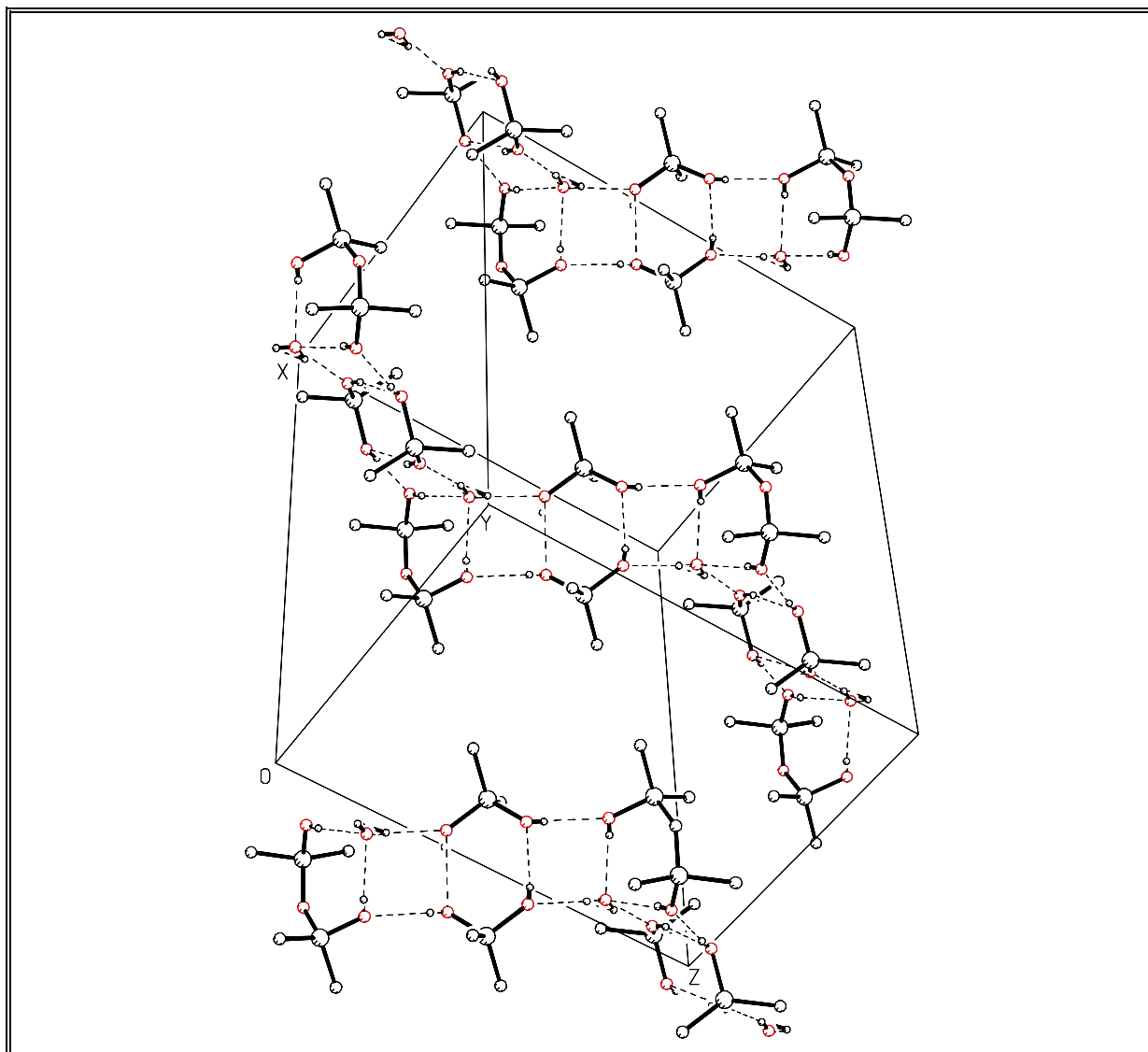
(Symmetrieeoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome:  $b = x, -y + 1, z + 0.5$ ;  
 $c = -x + 1; -y + 1, -z + 1$ )



**Abb. 59** Asymmetrische Einheit (SHELXTL-PLUS) von **58a**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der Raumanpruch der beiden *tert.*-Butylgruppen bewirkt an den jeweiligen Germaniumatomen von **57** und **58** eine Verzerrung gegenüber einem idealen Tetraeder. Die C-Ge-C-Bindungswinkel von **57** und **58** betragen 121.8(2) bzw. 119.6(2)°. Der O-Ge-O-Bindungswinkel von **57** ist mit 103.04(18)° etwas kleiner als der entsprechende Winkel von **58** mit 109.12 (18)°. Diese Werte sind vergleichbar mit den Bindungswinkeln von reinem **57**.<sup>74b</sup> Der Ge-O-Ge-Bindungswinkel von **58** beträgt 143.9(2)°.

Im Kristall werden **57**, **58** und Wasser durch ein Netz von Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft.

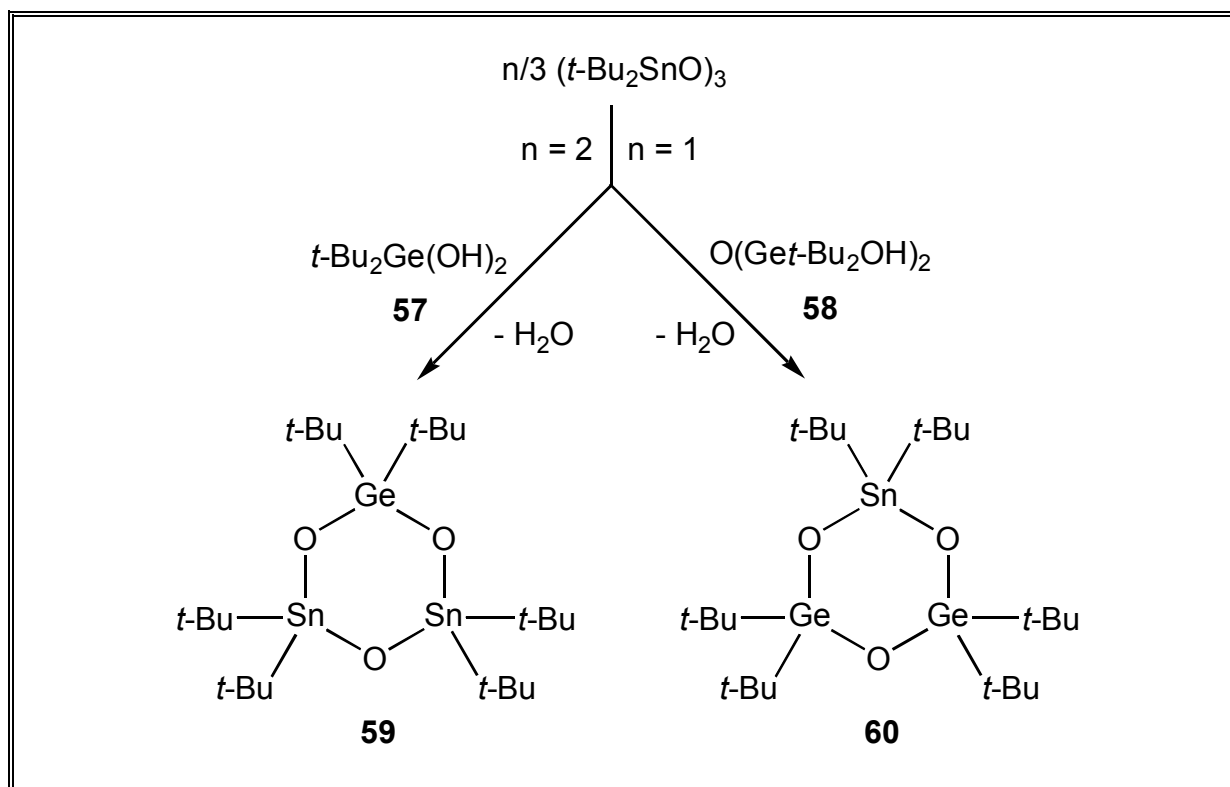


**Abb. 60** Elementarzelle (SHELXTL-PLUS) von **58a**.

Die Abstände zweier benachbarter Sauerstoffatome betragen im Mittel 2.8 Å (Tabelle 26) und unterscheiden sich damit nicht von Werten vergleichbarer Germa- nole oder Silanole.<sup>31,74b,78,102</sup> Es ist bemerkenswert, daß **57** in Gegenwart von **58** und Wasser ein nahezu identisches Doppelkettenstrukturmotiv realisiert wie in der Struktur von reinem **57**<sup>74b</sup> oder *t*-Bu<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>.<sup>50g</sup>

Kokristallisate wurden in der Vergangenheit zur Abschätzung von Packungsenergien benutzt.<sup>106</sup> Darüber hinaus besteht ein generelles Interesse an sekundären Strukturmotiven, die durch die Verknüpfung von Molekülen im Festkörper durch schwache Wechselwirkungen resultieren. Dabei spielen Fragen nach der Selbstorganisation und Vorhersagbarkeit von Kristallstrukturen eine wichtige Rolle.<sup>107,108</sup>

Die Kondensationsreaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit den Germanolen  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$  (**57**) und  $\text{O}(\text{Ge}t\text{-Bu}_2\text{OH})_2$  (**58**) führt in guten Ausbeuten zu den sechsgliedrigen *cyclo*-Germastannoxanen  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**59**) und  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGe}t\text{-Bu})_2\text{O}$  (**60**) (Schema 11).



**Schema 11** Synthese der *cyclo*-Germastannoxane **59** und **60**.

$t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGe}t\text{-Bu})_2\text{O}$  (**60**) war zu 15 % mit  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**59**) verunreinigt, von dem es nicht getrennt werden konnte.

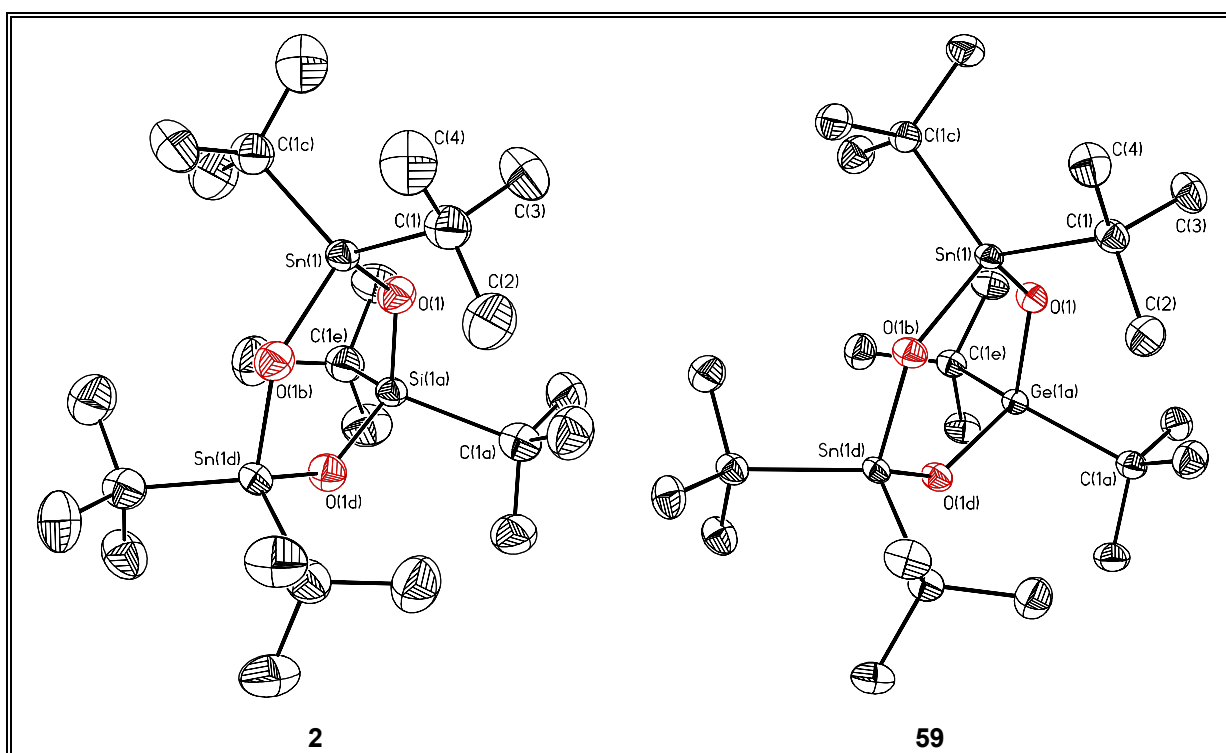
Von den isostrukturellen *cyclo*-Metallastannoxanen  $t\text{-Bu}_2\text{M}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Si}$  (**2**),  $\text{Ge}$  (**59**)) wurden Einkristallröntgenstrukturanalysen angefertigt. Das *cyclo*-Stannasiloxan **2** und das *cyclo*-Germastannoxan **59** kristallisieren aus Toluol *trigonal* in der Raumgruppe *R*-3c mit je sechs Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind Tabelle 27 zusammengefaßt. Die Molekülstrukturen sind Abb. 61 dargestellt.

Um eine zu **7a** analoge Germaniumverbindung  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$  (**61**) zu synthetisieren, wurde Diphenylgermaniumdichlorid  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  in Gegenwart von Triethylamin und der stöchiometrischen Menge Wasser hydrolysiert.

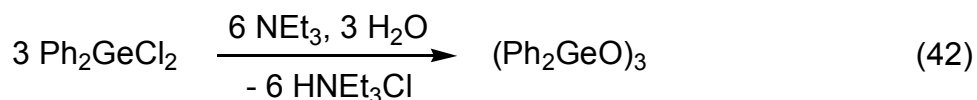
**Tabelle 27** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **2** und **59**.

	<b>2</b> (M = Si)	<b>59</b> (M = Ge)
Sn(1)-O(1)	1.893(2)	1.892(4)
Sn(1)-C(1)	2.072(6)	2.132(5)
M(1)-O(1)	1.748(11)	1.956(13)
M(1)-C(1)	2.208(14)	2.077(11)
O(1)-Sn(1)-O(1b)	102.1(3)	107.8(4)
O(1)-Sn(1)-C(1)	108.40(17)	107.63(9)
O(1)-Sn(1)-C(1c)	108.99(17)	108.81(9)
C(1)-Sn(1)-C(1c)	118.7(4)	115.9(3)
O(1)-Si(1)-O(1b)	114.7(12)	102.8(10)
O(1)-M(1)-C(1)	108.3(2)	107.36(13)
O(1)-M(1)-C(1c)	108.9(2)	108.52(13)
C(1)-M(1)-C(1c)	107.7(9)	120.8(10)
Sn(1)-O(1)-Sn(1a)	137.9(3)	132.2(4)
Sn(1)-O(1)-M(1a)	131.6(6)	134.7(4)

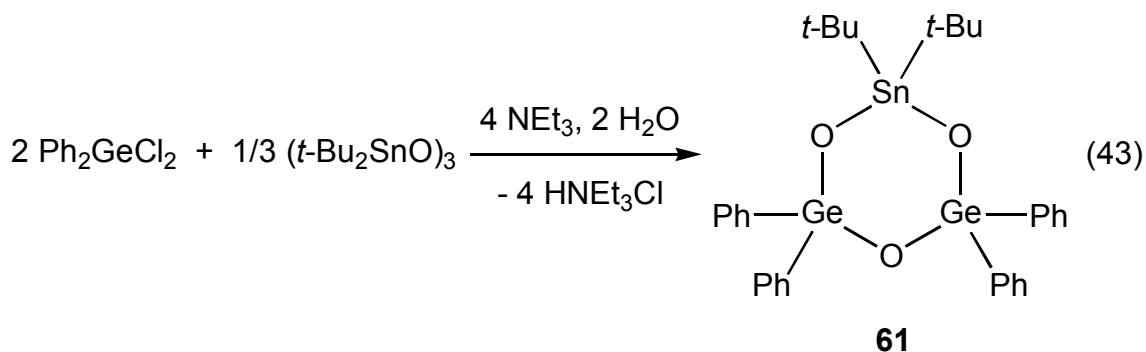
(Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: a = -x + y, -x, z; b = -y, x - y, z; c = x - y, -y, -z + 0.5)

**Abb. 61** Molekülstrukturen (SHELXTL-PLUS) von **2** und **59**.

Obwohl diese Methode bei der Synthese von Organosilanolen bewährt und sehr schonend ist,<sup>109</sup> entstand nicht wie geplant das 1,3-Germaniumdiol  $O(\text{GePh}_2\text{OH})_2$  sondern in einer Ausbeute von 85 % *cyclo*-Hexaphenyltrigermanoxan  $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ , das bereits 1982 von DRÄGER beschrieben wurde (Gl. 42).<sup>66</sup>



Um  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$  (**61**) dennoch darzustellen, wurde Diphenylgermaniumdichlorid  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  wie zuvor, aber in Anwesenheit von Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ , hydrolysiert (Gl. 43).

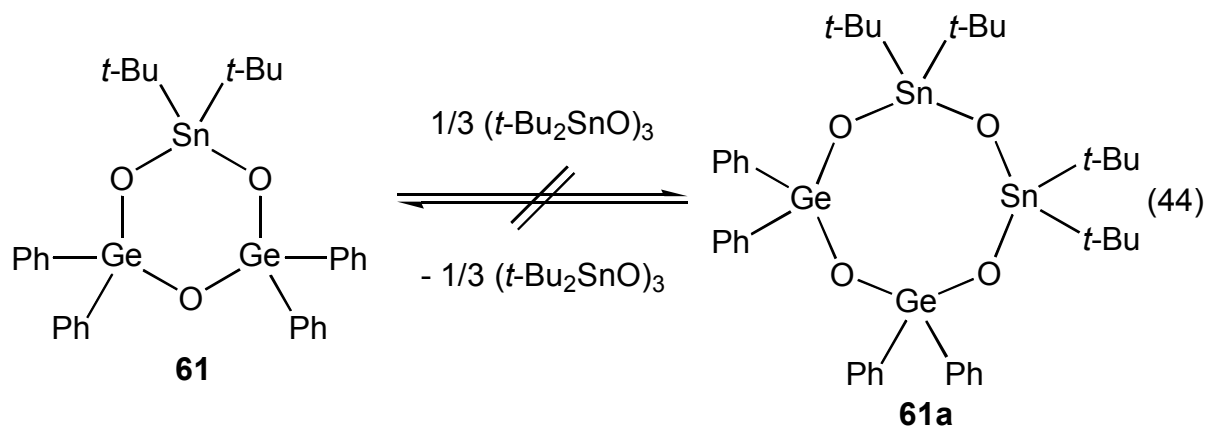


$t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$  (**61**) wurde in 63 % Ausbeute in Form eines farblosen kristallinen Festkörpers isoliert, der wenig empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit ist. Die *cyclo*-Germastannoxane **59** bis **61** sind gut in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**59**) zeigt ein Signal bei -94.9 ppm mit einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 267 Hz. Das  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektrum weist ein im Rahmen der Fehlergrenzen identisches Signal bei -94.7 ppm auf.  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGe}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**60**) und  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$  (**61**) zeigen im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) Signale bei -107.9 bzw. -92.4 ppm. Die  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-chemische Verschiebung von  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$  (**61**) beträgt -92.3 ppm.

Ein Kriterium für die Ringspannung in  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  (**7a**) ist die Tatsache, daß **7a** mit Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  zum spannungsfreieren achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxan  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_2(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2$  (**31**) reagiert (**Kapitel 2.2**).

Das *cyclo*-Germastannoxan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$  (**61**) erfüllt dieses Kriterium nicht (Gl. 44).



Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) einer Reaktionsmischung von **61** und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  zeigt mit zwei Signalen bei  $-83.5$  und  $-94.7$  ppm im integralen Verhältnis von 1:1 lediglich die Koexistenz der Edukte an.

Von  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$  (**61**) wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt. Die Verbindung **61** kristallisiert aus Hexan bei  $-10^\circ\text{C}$  *orthorhombisch* in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tabelle 28 zusammengefaßt. Die Molekülstruktur von **61** ist in Abb. 62 dargestellt.

Anders als seine siliciumanaloge Verbindung **7a** realisiert  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$  (**61**) auch im Festkörper eine sechsgliedrige Ringstruktur. Dies steht im Einklang mit den quantenmechanischen Rechnungen an den Modellspezies  $\text{H}_3\text{MOM}'\text{H}_3$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Si}, \text{Ge}$ ) (**Kapitel 1.10**) und der Beobachtung, daß Si-O-Si-Bindungswinkel generell größer als vergleichbare Ge-O-Ge-Bindungswinkel sind (Tabelle 9).<sup>61b</sup>

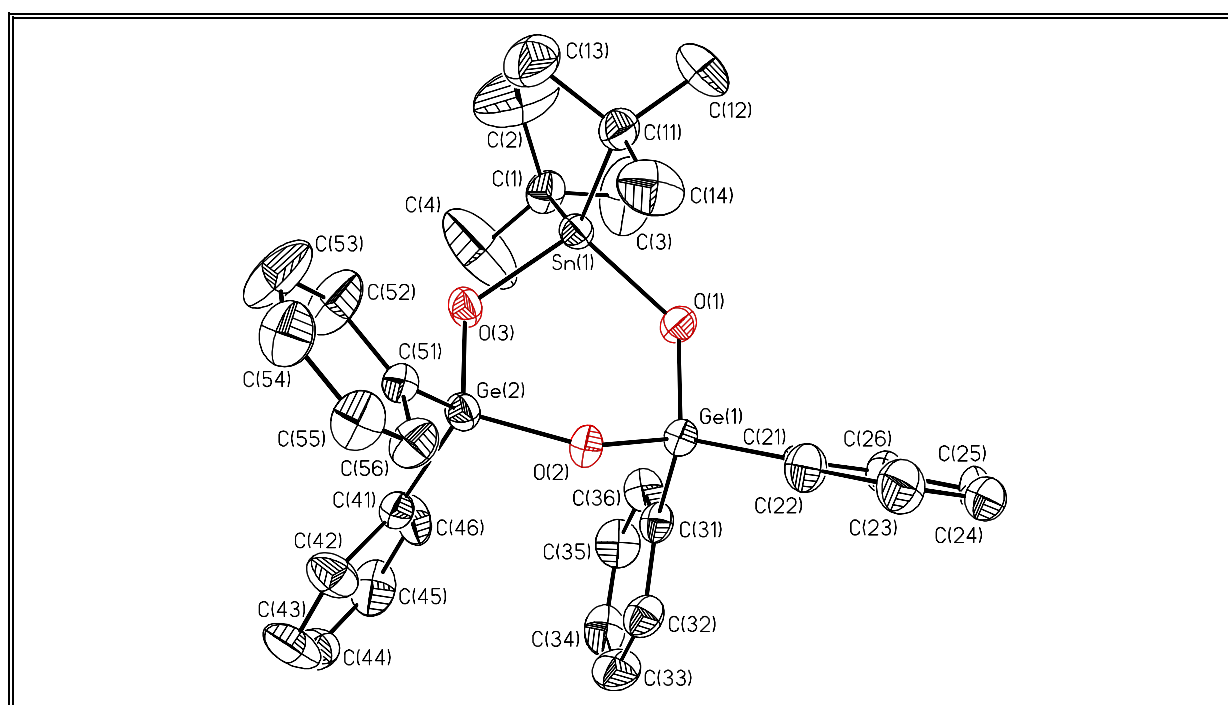
### 6.2.1 Diskussion der Einkristallröntgenstrukturen von **2**, **59** und **61**

Die Molekülstrukturen von  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**2**) und  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**59**) leiten sich von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ <sup>43a,d</sup> und  $(t\text{-Bu}_2\text{SiO})_3$ <sup>50d</sup> bzw.  $(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$ <sup>74</sup> ab.

Die Verbindungen **2** und **59** kristallisieren in der gleichen Raumgruppe (*R-3c*) wie die Verbindungen des Typs  $(t\text{-Bu}_2\text{MO})_3$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) und weisen statistische Fehlorderungen der Zinn- und Silicium- bzw. Germaniumpositionen auf.

**Tabelle 28** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **61**.

Sn(1)-O(1)	1.977(2)	Sn(1)-O(3)	1.968(2)
Sn(1)-C(1)	2.139(4)	Sn(1)-C(11)	2.157(4)
Ge(1)-O(1)	1.755(2)	Ge(1)-O(2)	1.776(2)
Ge(2)-O(2)	1.769(2)	Ge(2)-O(3)	1.760(2)
Ge(1)-C(21)	1.931(4)	Ge(1)-C(31)	1.929(4)
Ge(2)-C(41)	1.935(4)	Ge(2)-C(51)	1.914(4)
O(1)-Sn(1)-O(3)	103.43(8)	O(1)-Sn(1)-C(1)	107.8(1)
O(3)-Sn(1)-C(1)	103.7(1)	O(1)-Sn(1)-C(11)	105.3(1)
O(3)-Sn(1)-C(11)	111.3(1)	C(1)-Sn(1)-C(11)	123.6(2)
O(1)-Ge(1)-O(2)	108.3(1)	O(1)-Ge(1)-C(21)	111.4(1)
O(1)-Ge(1)-C(31)	107.5(2)	O(2)-Ge(1)-C(21)	104.3(2)
O(2)-Ge(1)-C(31)	109.8(1)	C(21)-Ge(1)-C(31)	115.2(2)
O(2)-Ge(2)-O(3)	107.70(9)	O(2)-Ge(2)-C(41)	111.0(1)
O(2)-Ge(2)-C(51)	106.5(1)	O(3)-Ge(2)-C(41)	108.8(1)
O(3)-Ge(2)-C(51)	109.6(1)	C(41)-Ge(2)-C(51)	113.2(1)
Sn(1)-O(1)-Ge(1)	125.5	Sn(1)-O(3)-Ge(2)	126.6(1)
Ge(1)-O(2)-Ge(2)	127.1(1)		
Sn(1)-O(1)-Ge(1)-O(2)	-12.6(2)	O(1)-Ge(1)-O(2)-Ge(2)	49.4(2)
Ge(1)-O(2)-Ge(2)-O(3)	-38.7(2)	O(2)-Ge(2)-O(3)-Sn(1)	-9.3(2)
Ge(2)-O(3)-Sn(1)-O(1)	33.6(2)	O(3)-Sn(1)-O(1)-Ge(1)	-20.6(2)

**Abb. 62** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **61**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Sn-O-Bindungsabstände in **2** und **59** liegen mit 1.893(2) bzw. 1.892(4) Å weit unterhalb des Wertes von 1.965(2) Å für  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ .<sup>43a,d</sup> Im Gegensatz dazu ist der Si-O- und der Ge-O-Bindungsabstand in **2** und **59** mit 1.748(11) bzw. 1.956(1) Å wesentlich größer als der entsprechende Wert von  $(t\text{-Bu}_2\text{SiO})_3$  und  $(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$  mit 1.654(1) bzw. 1.781(1). Die Gründe für diese unerwarteten Bindungsaufweitungen und -kontraktionen hängen ausschließlich mit dem verfeinerten Strukturmodell zusammen und haben keine chemische Relevanz, weshalb auf eine vertiefende Diskussion der Bindungswinkel verzichtet wird. Die Konformationen der Ringe sind ideal planar wie auch bei den  $(t\text{-Bu}_2\text{MO})_3$ -Verbindungen (M = Si, Ge, Sn) (Abb. 63).

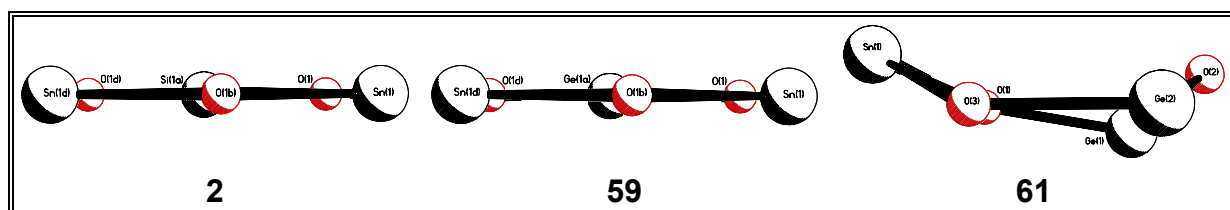
Die Beispiele der Verbindungen **2** und **59** demonstrieren die Schwäche der Einkristallröntgenstrukturanalyse in der Behandlung von Fehlernungen, obwohl die Strukturmodelle bis zu Restwerten ( $R_1$ ) von 0.0532 (**2**) und 0.0269 (**59**) verfeinert werden können. Ist die Röntgenstrukturanalyse auch periodisch sensitiv, beschreibt sie lokale Störungen, wie z. B. Fehlernungen, nur unzureichend.

Eine Ergänzung zur Einkristallröntgenstrukturanalyse bietet auch in diesem Fall die <sup>119</sup>Sn- und <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektroskopie, die lokal sensitiv ist und zur Einkristallröntgenstrukturanalyse ergänzende Informationen liefert. Die <sup>119</sup>Sn-MAS-NMR-Spektren von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ , **2** und **59** zeigen Signale bei -84.3, -94,7 bzw. 106.6 ppm. Selbst Verunreinigungen von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  bis zu 5 % in **50** konnten problemlos detektiert werden. Die <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren von  $(t\text{-Bu}_2\text{SiO})_3$  und **2** zeigen Signale bei -16.3 bzw. -17.6 ppm, die unter Berücksichtigung des engen spektralen Bereichs der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie signifikant verschieden sind und ausreichen, um die Verbindungen zu unterscheiden.

Die Molekülstruktur vom *cyclo*-Germastannoxan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$  (**61**) leitet sich gleichsam von der des Di-*tert.*-butylzinnoxids  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  und der des *cyclo*-Hexaphenyltrigermanoxans  $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$  ab.<sup>43a,d,66</sup> Die Ge-O- und Sn-O-Bindungsabstände von **61** betragen im Mittel 1.765 bzw. 1.972 Å und liegen damit im Bereich ihrer Vergleichssubstanzen.<sup>43a,d,66</sup> Der O-Sn-O-Bindungswinkel in **61** ist mit 103.43(8) Å etwas kleiner als der entsprechende Bindungswinkel in  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  mit 106.9(2) Å. Der gemittelten O-Ge-O-Bindungswinkel in **61** beträgt 108° und ist etwas größer als der entsprechende gemittelte Bindungswinkel von  $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$  mit 107.4°.

Der Ge-O-Ge-Bindungswinkel ist mit  $127.1(1)^\circ$  trotz der formalen Substitution eines kleineren Germanium- gegen ein größeres Zinnatom im Ring etwas kleiner als der gemittelte entsprechende Bindungswinkel von  $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$  mit  $128.6^\circ$  (Tabelle 9).

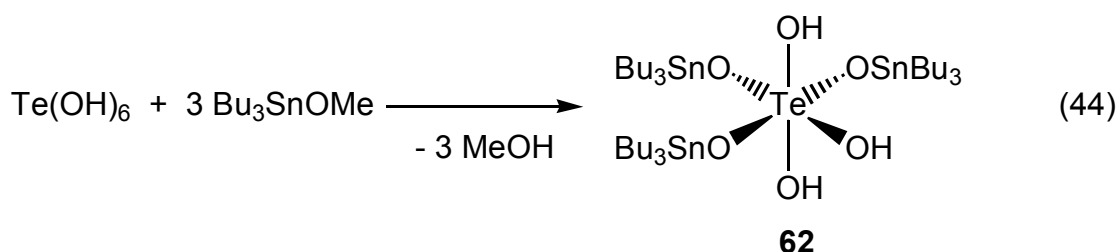
Die Konformation des zentralen Rings von **61** nimmt die Form einer Wanne ein (Abb. 63).



**Abb. 63** Konformationen (SHELXTL-PLUS) der sechsgliedrigen *cyclo*-Metallastannoxane **2**, **59** und **61**.

### 6.3 Molekulare Tellurastannoxane

Die Reaktion von Orthotellursäure  $\text{Te}(\text{OH})_6$  mit drei Äquivalenten Tributylzinnmethoxid  $\text{Bu}_3\text{SnOMe}$  führt laut  $^{125}\text{Te}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Studien selektiv zur Bildung von einem der beiden möglichen Isomeren, *mer*- $(\text{Bu}_3\text{SnO})_3\text{Te}(\text{OH})_3$  (**62**)<sup>110</sup> (Gl. 44). Die Entstehung des *fac*-Isomers wurde nicht beobachtet.



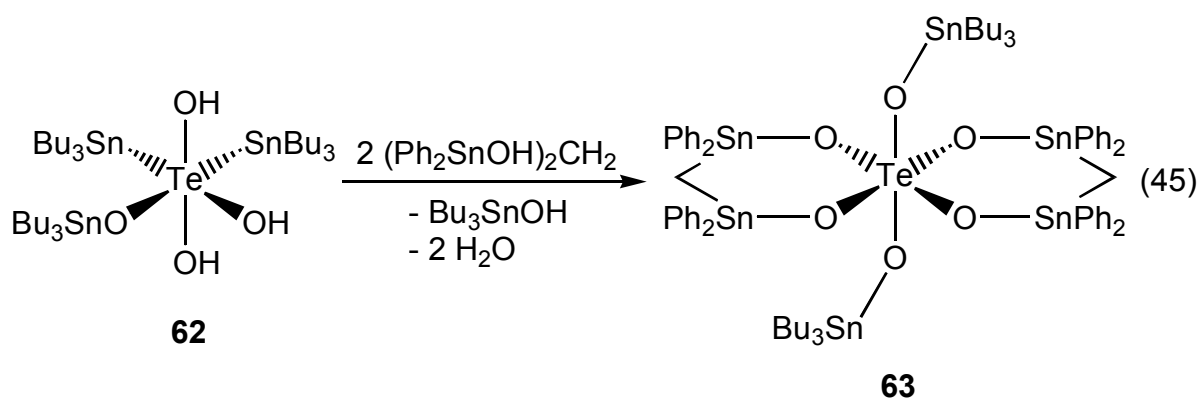
Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von  $\text{Te}(\text{OH})_6$  mit  $\text{Bu}_3\text{SnOMe}$  in einem anderen stöchiometrischen Verhältnis bzw. mit vergleichbaren anderen Triorganozinnmethoxiden zu einer Vielzahl von Produkten.<sup>110</sup> Die Gründe für die selektive Bildung von **62** sind bisher unbekannt.

Bei der präparativen Darstellung fiel **62** zunächst als farblose wachsartige Substanz an, die sich im Verlaufe von Wochen in eine kristalline Form umwandelt. *mer*- $(\text{Bu}_3\text{SnO})_3\text{Te}(\text{OH})_3$  (**62**) ist gut in den gebräuchlichen organischen Lösungsmittel löslich, und eine Molekulargewichtsbestimmung belegt, daß **62** in Lösung nicht assoziiert vorliegt.

Das IR-Spektrum von **62** deutete jedoch mit einer breiten  $\nu(\text{OH})$ -Bande bei  $3372\text{ cm}^{-1}$  auf das Vorhandensein von Hydroxygruppen hin, die im Festkörper wahrscheinlich Wasserstoffbrücken realisieren.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ) von **62** zeigt zwei Signale im integralen Verhältnis von 2:1 bei 93.6 und 81.9 ppm mit je einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{125}\text{Te})$ -Kopplung von 504 bzw. 434 Hz. Das  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ) zeigt ein Signal bei 721.5 ppm mit zwei  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{125}\text{Te})$ -Kopplungen von 501 bzw. 432 Hz.

Die Reaktion von *mer*-( $\text{Bu}_3\text{SnO}$ ) $_3\text{Te}(\text{OH})_3$  (**62**) mit zwei Äquivalenten ( $\text{PhSnOH}$ ) $_2\text{CH}_2$  führt unabhängig von der Stöchiometrie unter Kondensation und Eliminierung eines Äquivalents  $\text{Bu}_3\text{SnOH}$  zur spirozyklischen Verbindung [ $\text{H}_2\text{C}(\text{SnPh}_2\text{O})_2$ ] $_2\text{Te}(\text{OSnBu}_3)_2$  (**63**) (Gl. 45).



[ $\text{H}_2\text{C}(\text{SnPh}_2\text{O})_2$ ] $_2\text{Te}(\text{OSnBu}_3)_2$  (**63**) wurde in einer Ausbeute von 82 % als farblose Kristalle, die gut in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind, isoliert.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **63** weist zwei Signale im integralen Verhältnis von 1:2 bei 89.6 ppm mit einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{125}\text{Te})$ -Kopplung von 393 Hz und -40.2 ppm mit einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn})$ - und einer  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{125}\text{Te})$ -Kopplung von 632 bzw. 353 Hz auf. Das Signal bei -40.2 ppm ist vergleichbar mit dem Wert des sechsgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxans  $\text{H}_2\text{C}(\text{SnPh}_2\text{O})_2\text{Si}t\text{-Bu}_2$  von -42.8 ppm.<sup>47</sup>

Das  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt ein Signal bei 726.1 ppm mit zwei  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{125}\text{Te})$ -Kopplungen von 397 bzw. 355 Hz. Das integrale Verhältnis der Satelliten zum Hauptsignal<sup>36</sup> bestätigten das Vorliegen eines  $\text{Te}(\text{OSn})_6$ -Substitutionsmusters.

Von  $[\text{H}_2\text{C}(\text{SnPh}_2\text{O})_2]_2\text{Te}(\text{OSnBu}_3)_2$  (**63**) wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Verbindung kristallisiert bei  $-10^\circ\text{C}$  aus Hexan *monoklin* in der Raumgruppe *C2/c* mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Die Molekülstruktur von **63** ist in den Abb. 64 und 65 dargestellt.

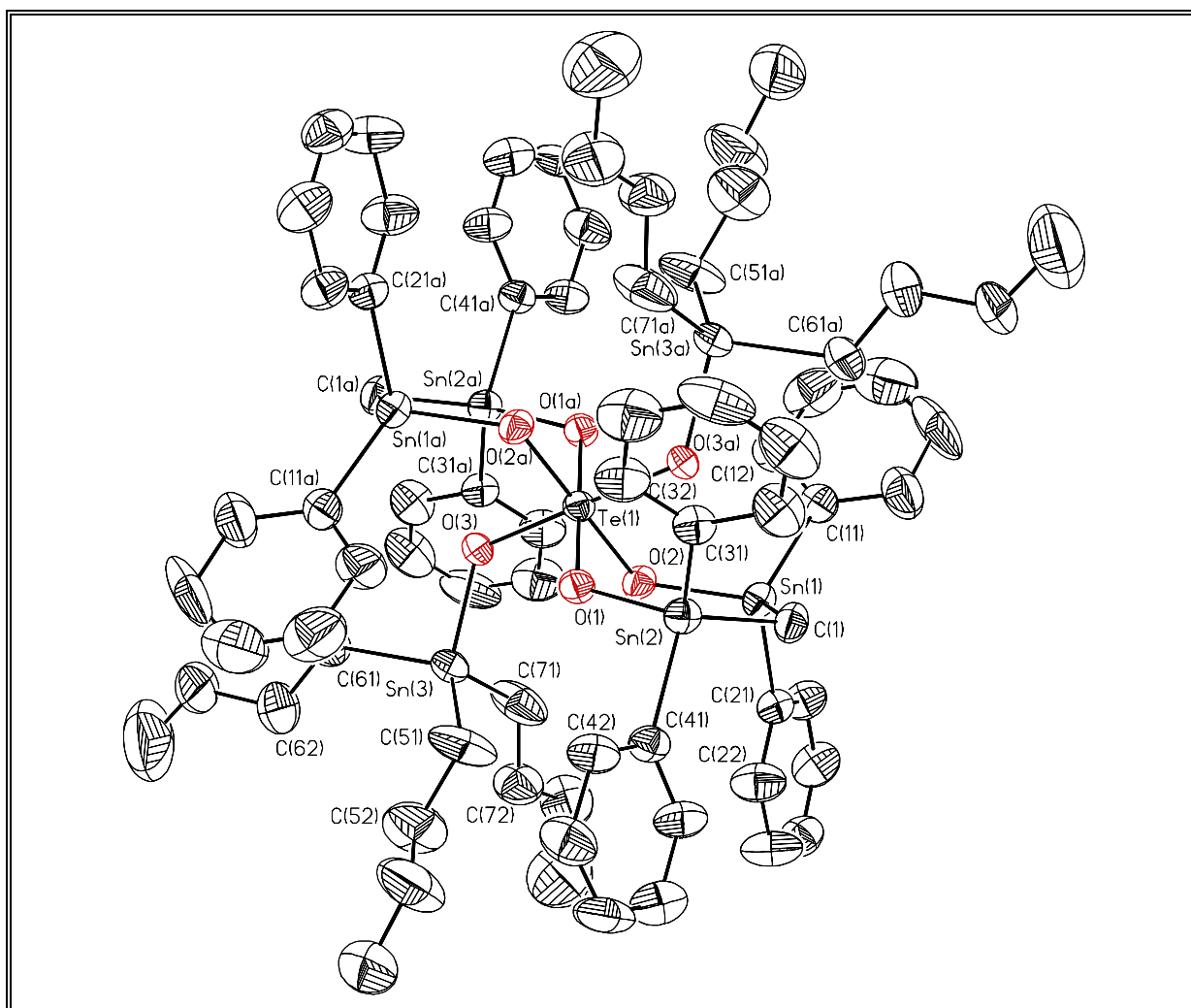
**Tabelle 29a** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **63**.

Te(1)-O(1)	1.915(3)	Te(1)-O(2)	1.907(3)
Te(1)-O(3)	1.914(3)	Sn(1)-O(2)	1.986(3)
Sn(1)-O(3a)	2.944(3)	Sn(1)-C(1)	2.123(5)
Sn(1)-C(11)	2.137(6)	Sn(1)-C(21)	2.128(5)
Sn(2)-O(1)	1.982(3)	Sn(2)-O(3a)	3.003(3)
Sn(2)-C(1)	2.128(5)	Sn(2)-C(31)	2.117(5)
Sn(2)-C(41)	2.137(5)	Sn(3)-O(1)	3.518(3)
Sn(3)-O(2)	3.398(3)	Sn(3)-O(3)	2.015(3)
Sn(3)-C(51)	2.124(6)	Sn(3)-C(61)	2.124(6)
Sn(3)-C(71)	2.106(7)		
O(1)-Te(1)-O(2)	89.68(13)	O(1)-Te(1)-O(2a)	90.32(13)
O(1)-Te(1)-O(3)	90.78(13)	O(1)-Te(1)-O(3a)	89.22(13)
O(2)-Te(1)-O(3)	91.00(12)	O(2)-Te(1)-O(3a)	89.00(12)
O(1)-Te(1)-O(1a)	180.00(16)	O(2)-Te(1)-O(2a)	180.00(17)
O(3)-Te(1)-O(3a)	180.000(1)	O(2)-Sn(1)-O(3a)	62.28(10)
O(2)-Sn(1)-C(1)	110.01(15)	O(2)-Sn(1)-C(11)	108.1(2)
O(2)-Sn(1)-C(21)	101.58(16)	O(3a)-Sn(1)-C(1)	73.24(15)
O(3a)-Sn(1)-C(11)	83.08(16)	O(3a)-Sn(1)-C(21)	163.05(16)
C(1)-Sn(1)-C(11)	117.2(2)	C(1)-Sn(1)-C(21)	110.4(2)
C(11)-Sn(1)-C(21)	108.4(2)	O(1)-Sn(2)-O(3a)	61.32(10)
O(1)-Sn(2)-C(1)	112.33(15)	O(1)-Sn(2)-C(31)	108.01(18)
O(1)-Sn(2)-C(41)	101.32(16)	O(3a)-Sn(2)-C(1)	71.89(15)
O(3a)-Sn(2)-C(31)	86.24(10)	O(3a)-Sn(2)-C(41)	160.76(14)
C(1)-Sn(2)-C(31)	114.9(2)	C(1)-Sn(2)-C(41)	111.0(2)
C(31)-Sn(2)-C(41)	108.3(2)	O(1)-Sn(3)-O(2)	45.83(7)
O(1)-Sn(3)-O(3)	50.57(9)	O(2)-Sn(3)-O(3)	53.33(10)
O(1)-Sn(3)-C(51)	63.9(2)	O(1)-Sn(3)-C(61)	133.4(2)
O(1)-Sn(3)-C(71)	111.9(2)	O(2)-Sn(3)-C(51)	96.3(2)
O(2)-Sn(3)-C(61)	144.2(2)	O(2)-Sn(3)-C(71)	69.7(2)
O(3)-Sn(3)-C(51)	110.7(2)	O(3)-Sn(3)-C(61)	97.0(2)
O(3)-Sn(3)-C(71)	109.8(2)	C(51)-Sn(3)-C(61)	114.6(4)
C(51)-Sn(3)-C(71)	113.2(4)	C(61)-Sn(3)-C(71)	110.5(4)

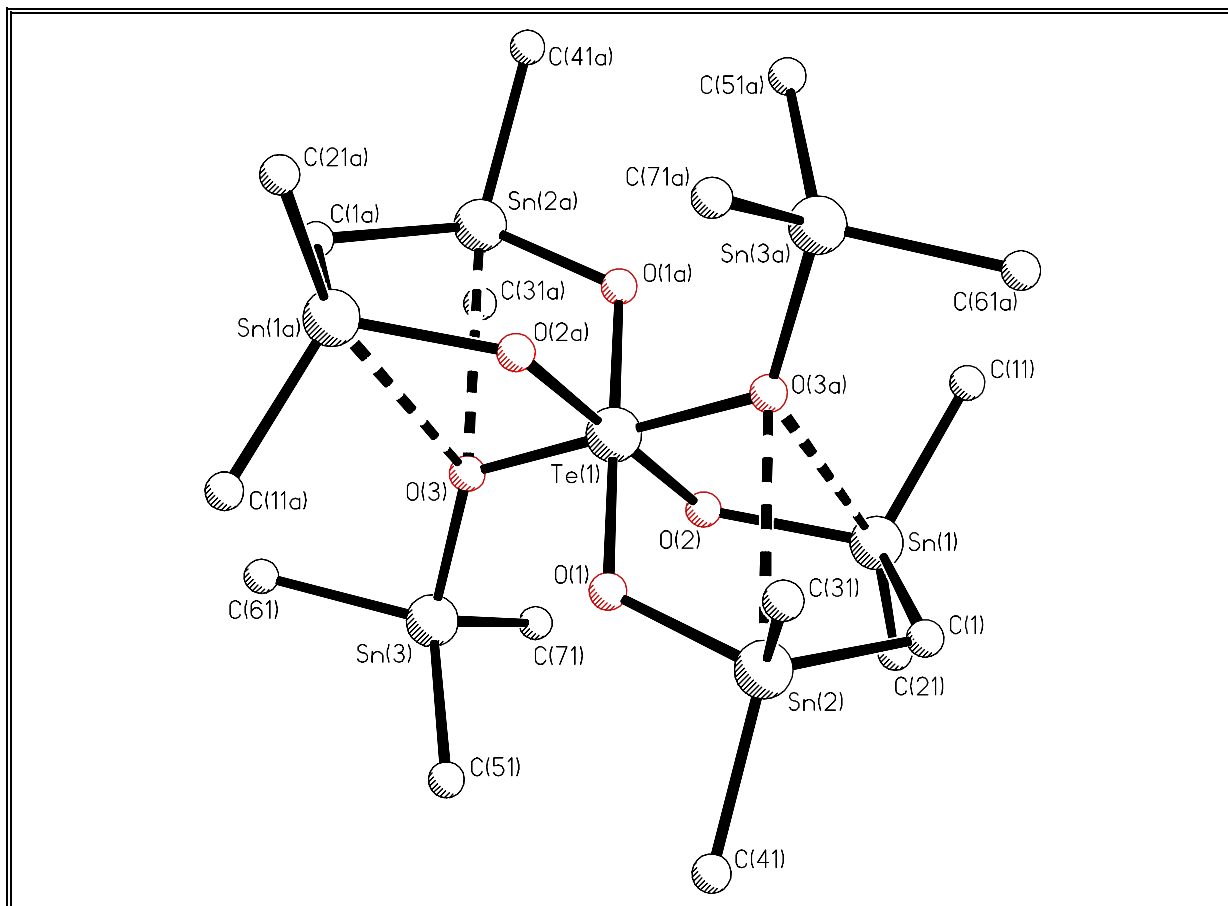
**Tabelle 29b** Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **63**.

Te(1)-O(2)-Sn(1)	121.55(14)	Te(1)-O(1)-Sn(2)	122.17(16)
Te(1)-O(1)-Sn(3)	74.44(8)	Te(1)-O(2)-Sn(3)	77.73(10)
Te(1)-O(3)-Sn(3)	127.55(15)	Sn(1)-C(1)-Sn(2)	112.9(2)
Sn(1)-O(2)-Sn(3)	146.86(13)	Sn(2)-O(1)-Sn(3)	141.17(14)
C(1)-Sn(1)-O(2)-Te(1)	48.9(3)	O(3a)-Sn(2)-O(1)-Te(1)	12.52(14)
C(1)-Sn(2)-O(1)-Te(1)	-40.1(3)	O(1)-Te(1)-O(2)-Sn(1)	-77.58(19)
O(1a)-Te(1)-O(2)-Sn(1)	102.42(19)	O(2a)-Te(1)-O(2)-Sn(1)	-25(100)
O(3)-Te(1)-O(2)-Sn(1)	-168.36(18)	O(3a)-Te(1)-O(2)-Sn(1)	11.64(18)
O(1)-Sn(2)-C(1)-Sn(1)	-1.5(3)	O(3a)-Sn(2)-C(1)-Sn(1)	-48.6(2)
O(1a)-Te(1)-O(1)-Sn(2)	-85(100)	O(2)-Te(1)-O(1)-Sn(2)	71.65(19)
O(2a)-Te(1)-O(1)-Sn(2)	-108.35(19)	O(3)-Te(1)-O(1)-Sn(2)	162.64(19)
O(3a)-Te(1)-O(1)-Sn(2)	-17.36(19)	O(2)-Sn(1)-C(1)-Sn(2)	-1.8(3)
O(3a)-Sn(1)-C(1)-Sn(2)	49.4(2)		

(Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome:  $a = -x + 0.5, -y - 0.5, -z + 1$ )



**Abb. 64** Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **63**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Abb. 65** 4+1-Koordination (SHELXTL-PLUS) der Zinnatome Sn(1) und Sn(2) in **63**; nur  $\alpha$ -Kohlenstoffatome sind dargestellt.

Die Molekülstruktur von **63** zeigt ein spirozyklisches Tellurat, an das je zwei  $\text{H}_2\text{C}(\text{SnPh}_2\text{O})$ - und  $\text{Bu}_3\text{SnO}$ -Einheiten gebunden sind. Die beiden Tributylstannoxy-Einheiten befinden sich in *trans*-Stellung.

Das Tellurat von **63** ist ideal oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Der gemittelte Te-O-Bindungsabstand liegt mit 1.912 Å im Bereich literaturbekannter Werte.<sup>103</sup>

Die Zinnatome sind verzerrt tetraedrisch von Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen umgeben. Der gemittelte Sn-O-Bindungsabstand beläuft sich bei den primär gebundenen Sauerstoffatomen auf 1.994 Å und liegt damit im Erwartungsbereich. Die Zinnatome Sn(1) und Sn(2) der  $\text{H}_2\text{C}(\text{SnPh}_2\text{O})$ -Einheiten erfahren eine zusätzliche intramolekulare Koordination durch das Sauerstoffatom O(3a) der  $\text{Bu}_3\text{SnO}$ -Einheiten (Abb. 65). Die Sn(1)-O(3a)- und Sn(2)-O(3a)-Bindungsabstände betragen 2.944(3) bzw. 3.003(3) Å.

## 7 Zusammenfassung

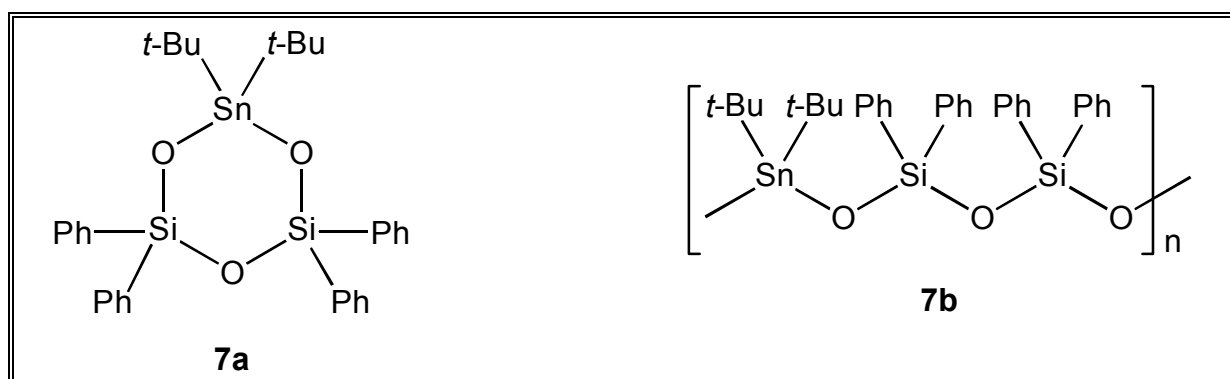
Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Stannasiloxanen und ausgewählten Metallastannoxanen.

Stannasiloxane wurden in der Literatur in der Regel durch Reaktionen von Organosilanolen mit Organozinnhalogeniden dargestellt. Diese Methode ist abhängig von der synthetischen Verfügbarkeit von Organosilanolen.

In dieser Arbeit wurden Stannasiloxane durch Reaktionen von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> und Organohalogensilanen synthetisiert. Ein Vorteil dieser Methode ist die Unabhängigkeit von der synthetischen Verfügbarkeit von Organosilanolen. Organochlorsilane reagieren unter vollständiger Substitution aller Chlor durch Sauerstoffatome, während bei Organofluorsilanen immer ein Fluoratom am Silicium gebunden bleibt. Im Falle sterisch anspruchslos substituierter Organochlorsilane werden Stannasiloxane lediglich als Intermediate durchlaufen, und es bilden sich schließlich Organosiloxane und Di-*tert.*-butylzinndichlorid  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ . In diesen Fällen kann Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> als protonenfreie O<sup>2-</sup>-Quelle aufgefaßt werden.

Weiterhin wurden Stannasiloxane durch Reaktionen von Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> mit Organosilanolen synthetisiert. Bei dieser Methode entsteht neben den Stannasiloxanen nur Wasser, das leicht entfernt werden kann.

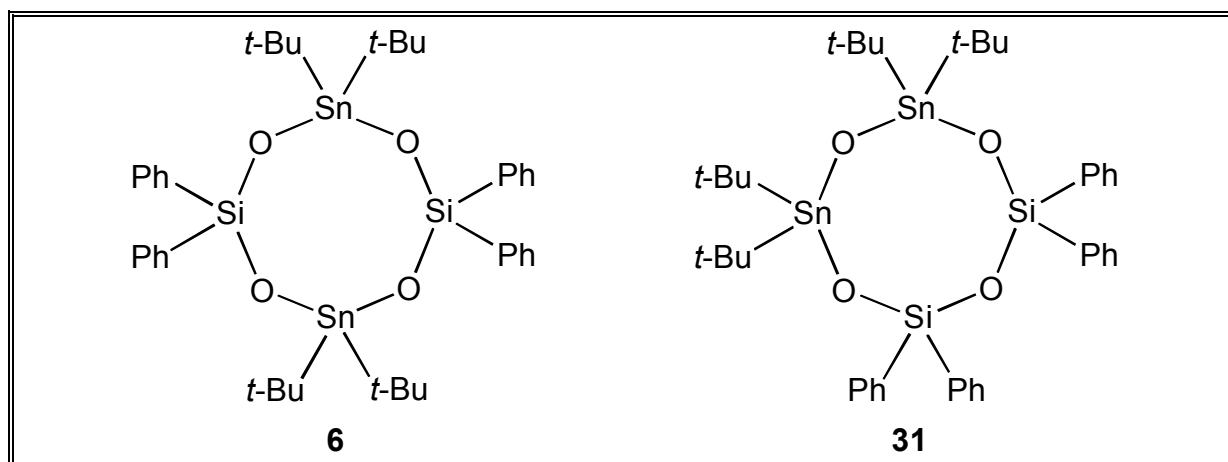
Die Verbindung  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  (**7a**) liegt in Lösung als sechsgliedriger Ring vor, kristallisiert jedoch unter ringöffnender Polymerisation (ROP) als kettenförmiges Polymeres der gleichen Zusammensetzung  $(t\text{-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O})_n$  (**7b**) aus (Abb. 66).



**Abb. 66** Das in Lösung sechsgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  (**7a**) kristallisiert unter ringöffnender Polymerisation zum kettenförmigen Polymer  $(t\text{-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O})_n$  (**7b**).

Die Triebkraft der ringöffnenden Polymerisation ist die Ringspannung von **7a**, die in Lösung entropisch kompensiert wird. Die Verbindung **7b** ist das erste Beispiel eines wohldefinierten Polymetallasiloxans und wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

$t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$  (**7a**) reagiert mit Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> zum achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxan  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_2(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2$  (**31**).  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_2(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2$  (**31**) zeigt wie auch das isomere  $(\text{Ph}_2\text{SiOSnt-Bu}_2\text{O})_2$  (**6**) keine Tendenz zur ringöffnenden Polymerisation (Abb. 67).

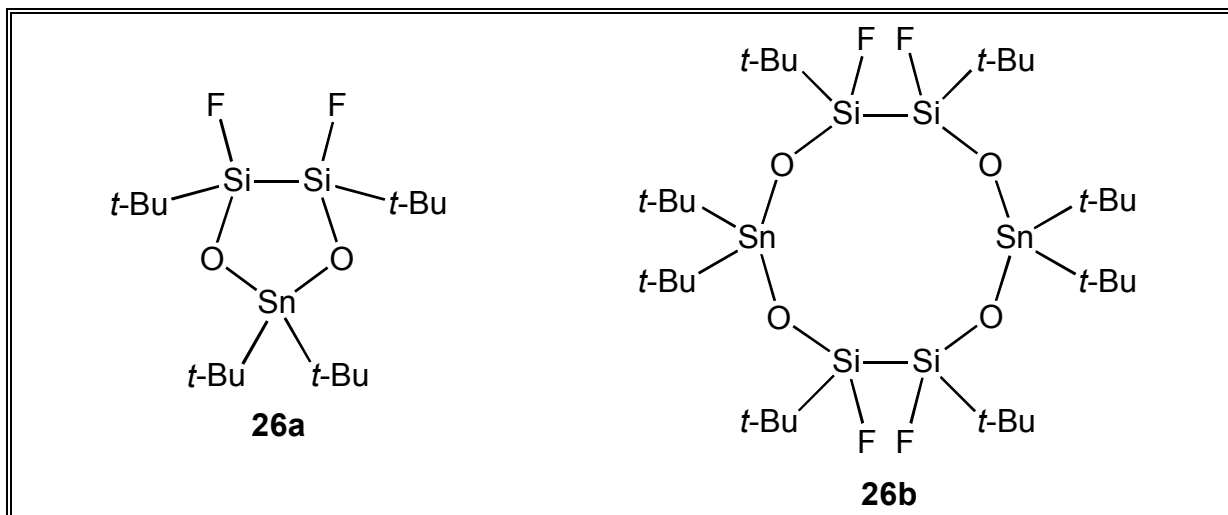


**Abb. 67** Achtegliedrige *cyclo*-Stannasiloxane **6** und **31**. Die beiden Verbindungen stellen Isomere dar.

Die Molekülstrukturen von **6** und **31** sowie die aller anderen achtegliedrigen *cyclo*-Stannasiloxane dieser Arbeit zeigen große Unterschiede in ihren Ringkonformationen, die auf der Grundlage von PM3- und RHF-Rechnungen auf Packungseffekte zurückgeführt werden.

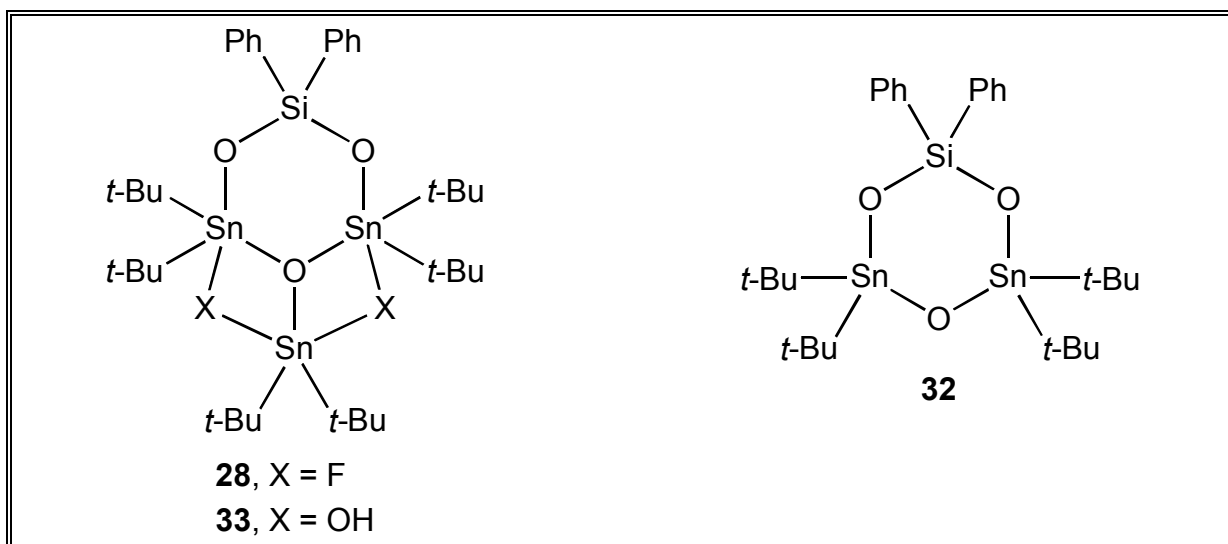
Das *cyclo*-Stannasiloxan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSit-BuF})_2$  (**26a**) liegt in Lösung als fünfgliedriger Ring vor, kristallisiert jedoch als zehngliedriger Ring  $[t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSit-BuF})_2]_2$  (**26b**) aus (Abb. 68). Die Ursache für die Dimerisierung von **26a** ist ebenfalls in der Ringspannung des fünfgliedrigen Rings zu sehen, die in Lösung entropisch kompensiert wird.

Die trizyklischen Stannasiloxane des Typs  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2\text{Sn})_2\text{O} \cdot t\text{-Bu}_2\text{SnX}_2]$  (**28**, X = F; **33**, X = OH) können als Komplexe zwischen dem sechsgliedrigen Ring  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}$  (**32**) und Di-*tert.*-butylzinndihydroxid  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33a**) bzw. Di-*tert.*-butylzinndifluorid  $t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2$  aufgefaßt werden (Abb. 69).



**Abb. 68** Das in Lösung fünfgliedrige *cyclo*-Stannasiloxan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-BuF})_2$  (**26a**) liegt im Festkörper als zehngliedriger Ring  $[t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}t\text{-BuF})_2]_2$  (**26b**) vor.

In Chloroform realisiert  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2\text{Sn})_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]$  (**33**) ein Gleichgewicht zu  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**32**), Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> und Wasser (Abb. 69). Es wird davon ausgegangen, daß bei dieser Reaktion zunächst Di-*tert.*-butylzinndihydroxid  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33a**) entsteht, das in Lösung zu  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  und Wasser kondensiert.

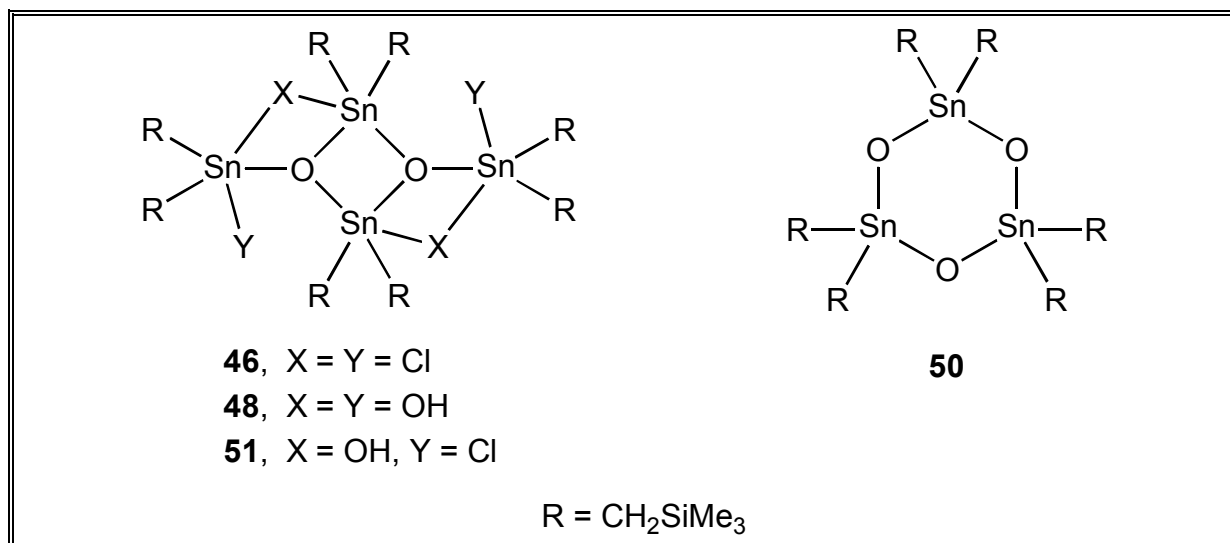


**Abb. 69** Das trizyklische Stannasiloxane  $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2\text{Sn})_2\text{O}\cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]$  (**33**) zeigt in Lösung ein Gleichgewicht zu  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**32**),  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  und Wasser.

$t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33a**) wurde durch die schonende Hydrolyse von  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  dargestellt. In Chloroform kondensiert (**33a**) spontan zu Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  und Wasser. Im Festkörper liegt  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (**33a**) dimer vor.

Redistributionsreaktionen zwischen *cyclo*-Stannasiloxanen unterschiedlicher Ringgröße und Di-*tert.*-butylzinnoxid ( $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ ), -sulfid ( $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$ ) bzw. 1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilacyclopentan ( $(\text{H}_2\text{CMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ ) wurden durchgeführt. Die Reaktivität der Stannasiloxane ist gekennzeichnet von der im Vergleich zu Si-O-Bindungen größeren kinetischen Labilität der Sn-O-Bindungen. Beim Mechanismus dieser Reaktionen werden als Intermediate nicht Silanone  $\text{R}_2\text{Si}=\text{O}$  bzw. Stannone  $\text{R}_2\text{Sn}=\text{O}$  durchlaufen, sondern sehr wahrscheinlich Spezies mit pentakoordinierten Zinnatomen. Ein möglicher Reaktionsmechanismus einer Beispielreaktion wurde vorgeschlagen.

Die kontrollierte Hydrolyse von Bis(trimethylsilylmethyl)zinndihalogeniden ( $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnX}_2$  (**45**, X = Cl; **46**, X = Br) wurde beschrieben. Dabei wurde die erste vollständige Reihe aller möglichen Hydrolyseprodukte mit den gleichen organischen Resten isoliert und durch Einkristallröntgenstrukturanalysen charakterisiert (Abb. 70).



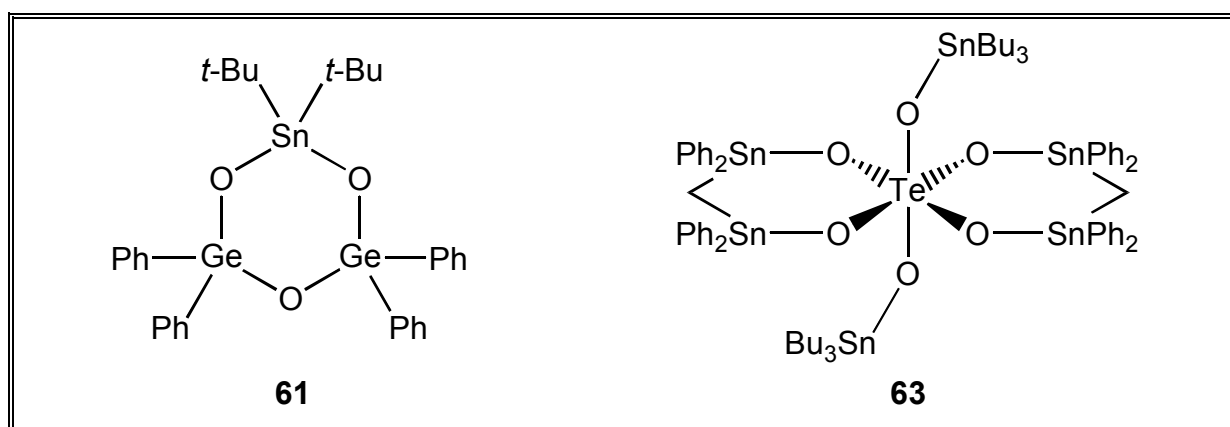
**Abb. 70** Hydrolyseprodukte von  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnX}_2$  (**45**, X = Cl; **46**, X = Br).

Das Tetraorganodistannoxan  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{OH})\text{SnOSn}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_2$  (**48**) zeigt in Lösung ein Gleichgewicht zum trimeren *cyclo*-Stannoxan  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$  (**50**) und Wasser. Molekularsieb als Trockenmittel verschiebt das Gleichgewicht vollständig auf die Seite von **50**. Die Tetraorganodistannoxane **46** und **48** reagieren quantitativ zu **51**.

Die Kohydrolyse von Trimethylsilylmethylzinntrichlorid  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SnCl}_3$  mit Trimethylchlorsilan  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  führte nicht wie zunächst vermutet zu Stannasiloxanen, sondern zu einem Organozinnkäfig des Typs  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  (**56**), der vollständig charakterisiert wurde.

Eine Auswahl von Germa- und Tellurastannoxanen wurde synthetisiert. Die zu **7a** analoge Verbindung  $t\text{-Bu}_2(\text{OGe}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**61**) liegt sowohl in Lösung als auch im Festkörper als sechsgliedriger Ring vor und zeigt keine Tendenz zur ringöffnenden Polymerisation (Abb. 71). Die im Vergleich zu *cyclo*-Siloxanen bzw. *cyclo*-Stannasiloxanen verminderte Tendenz zur Polymerisation von *cyclo*-Germanoxanen bzw. *cyclo*-Germastannoxanen wurde anhand von DFT-Rechnungen an  $\text{H}_3\text{MOM}'_n$ -Modellsubstanzen ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{B}; n = 2, 3$ ) bestätigt.

Die spirozyklische Verbindung  $[\text{H}_2\text{C}(\text{SnPh}_2\text{O})_2]_2\text{Te}(\text{OSnBu}_3)_2$  (**63**) weist im Festkörper intramolekulare Sn-O-Donorbindungen auf (Abb. 71).



**Abb. 71** Die ersten strukturell charakterisierten Germa- und Tellurastannoxane.

Die Metallastannoxane **61** und **63** sind die ersten strukturell charakterisierten Vertreter ihrer Verbindungsklasse.

Tensorkomponentenanalysen von  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektren ausgewählter *cyclo*-Metallastannoxane und Di-*tert.*-butylzinnoxid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  wurden durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß die untersuchten Verbindungen im Festkörper dynamischen Prozessen unterliegen, die sehr wahrscheinlich auf eine Rotation um die Achse der zentralen Ringe zurückzuführen ist.

## 8 Anhang

### 8.1 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Die Beugungsdaten der Kristalle der Verbindungen **8**, **25**, **26b**, **28**, **31**, **33**, *t*-Bu<sub>2</sub>Si(H)OH, **42**, **44a**, **46**, **48**, **50**, **56**, **58a**, **59**, **61** und **63** wurden mit einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer mit Graphitmonochromator mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (0.71069 Å) aufgenommen, während für Kristalle der Verbindungen **1**, **6**, **7b**, **20** und **53** ein Nonius CAD4 Diffraktometer mit Graphitmonochromator mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung (1.54178 Å) verwendet wurde

Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS97)<sup>111</sup> und sukzessive Differenzfouriersynthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL97)<sup>111</sup> gegen  $F^2$  verfeinert.

Die absolute Konfiguration von *t*-Bu<sub>2</sub>Si(H)OH wurde nicht durch die Verfeinerung des Flack-Parameters von 0.4(4) bestimmt, sondern aus dem Vergleich der *R*-Werte von dieser und der invers konfigurierten Struktur geschlossen.<sup>111e</sup>

Das Wasserstoffatom H(2) von *t*-Bu<sub>2</sub>Si(H)OH wurde im Elektronendichteatlas lokalisiert und anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome H(4) und H(5) von **33** sowie H(3) von **42** wurden im Elektronendichteatlas lokalisiert und isotrop verfeinert (H(4),  $U_{\text{iso}}$  0.054(17) Å<sup>2</sup>; H(5),  $U_{\text{iso}}$  0.044(16) Å<sup>2</sup>; H(3)  $U_{\text{iso}}$  0.12(3) Å<sup>2</sup>). Alle übrigen Wasserstoffatome wurden an den geometrisch berechneten Positionen nach dem Reitermodell eingefügt und mit allgemeinen isotropen Temperaturfaktoren der Typen (C-H<sub>prim.</sub> 0.96 Å,  $U_{\text{iso}}$  0.125(7) Å<sup>2</sup>; C-H<sub>aryl.</sub> 0.93 Å,  $U_{\text{iso}}$  0.103(4) Å<sup>2</sup>; O-H 0.82 Å,  $U_{\text{iso}}$  0.03(1) Å<sup>2</sup>) verfeinert.

Allgemeine Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 30 zusammengefaßt.

Fehlgeordnete Kohlenstoffatome wurden in **1** (C(13), C(14)), **31** (C(3), C(4)) **33** (C(27)), **48** (C(2)), **53** (C(13), C(14), C(43), C(44)) ermittelt und mit Besetzungsfaktoren von 0.5/0.5 verfeinert. Das *t*-Bu(HO)Si-Fragment (Si(1), O(3), H(3)) von **42** ist fehlgeordnet und wurde mit Besetzungsfaktoren von 0.817(4)/0.183(4) verfeinert. Außerdem ist das *t*-Bu(F)Si-Fragment (Si(1), F(1), C(22), C(23)) von **20** fehlgeordnet und wurde mit Besetzungsfaktoren von 0.676(4)/0.324(4) verfeinert.

**Tabelle 30a** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **1**, **2**, **6** und **7b**.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>7b</b>
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>72</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> O <sub>3</sub> SiSn <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> Sn
Molekulargewicht	814.46	656.14	894.41	645.49
Temperatur, K	291(1)	291(1)	291(1)	296(2)
Kristallsystem	<i>monoklin</i>	<i>trigonal</i>	<i>monoklin</i>	<i>triklin</i>
Kristallgröße, mm	1.02·0.19·0.13	0.51·0.45·0.35	0.51·0.19·0.13	0.50·0.20·0.10
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>R-3c</i>	<i>I2/a</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	21.793(2)	10.363(5)	18.848(5)	11.140(2)
<i>b</i> , Å	9.3839(5)	10.363(5)	12.2214(6)	12.549(2)
<i>c</i> , Å	21.9572(6)	51.218(5)	20.526(3)	13.040(2)
$\alpha$ , °	90	90	90	101.319(8)
$\beta$ , °	108.268(4)	90	112.71(1)	106.038(8)
$\gamma$ , °	90	120	90	105.351(8)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4264.0(5)	4763(3)	4362.0(1)	1616.5(5)
<i>Z</i>	4	6	4	2
$\rho_{\text{ber.}}$ , mg·m <sup>3</sup>	1.269	1.372	1.362	1.326
$\rho_{\text{gem.}}$ , mg·m <sup>3</sup>	1.34(1)	1.47(4)	1.36(1)	1.322(3)
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	10.064	1.630	9.904	7.220
<i>F</i> (000)	1696	2016	1824	664
$\theta$ -Meßbereich, °	4.24 - 69.61	2.39 - 29.90	4.30 - 69.57	3.69 - 74.94
<i>h, k, l</i> -Werte	0 ≤ <i>h</i> ≤ 26 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 0 26 ≤ <i>l</i> ≤ 25	0 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -71 ≤ <i>l</i> ≤ 71	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 0 0 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gemessene Reflexe	4032	8755	4112	13038
Vollständigkeit zu $\theta_{\text{max}}$ , %	100	99.9	100	100
unabh. Reflexe / <i>R</i> <sub>int.</sub>	4032 / 0.0	1545 / 0.1440	4112 / 0.0	6649 / 0.079
Reflexe mit <i>l</i> > 2 $\sigma$ ( <i>l</i> )	3590	858	3488	5893
Zahl der verfein. Parameter	200	52	225	385
GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.055	1.058	1.044	1.131
<i>R</i> 1 ( <i>F</i> ) ( <i>l</i> > 2 $\sigma$ ( <i>l</i> ))	0.0456	0.0532	0.0534	0.0390
<i>wR</i> 2 ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.1278	0.1196	0.1452	0.1160
( $\Delta$ / $\sigma$ ) <sub>max</sub>	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Restelektronendichte e·Å <sup>-3</sup>	0.830 / - 1.615	0.993 / -0.479	1.156 / -1.433	0.828 / -1.049

**Tabelle 30b** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **8**, **20**, **25** und **26b**.

	<b>8</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>26b</b>
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> Sn	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> F <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>72</sub> F <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Sn <sub>4</sub> ·2 CHCl <sub>3</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>72</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub>
Molekulargewicht	843.78	738.23	1278.39	946.64
Temperatur, K	293(2)	291(1)	293(2)	293(2)
Kristallsystem	<i>monoklin</i>	<i>monoklin</i>	<i>triklin</i>	<i>triklin</i>
Kristallgröße, mm	0.40·0.20·0.20	0.30·0.20·0.20	0.40·0.30·0.30	0.30·0.15·0.15
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>C2/m</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	15.918(1)	17.180(2)	11.284(1)	9.706(1)
<i>b</i> , Å	12.948(1)	12.8535(3)	11.926(1)	11.732(1)
<i>c</i> , Å	22.828(1)	8.7915(9)	12.282(1)	11.818(1)
$\alpha$ , °	90	90	79.801(1)	114.010(1)
$\beta$ , °	92.984(1)	113.353(5)	61.736(1)	92.040(1)
$\gamma$ , °	90	90	63.368(1)	108.230(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4698.6(5)	1782.3(3)	1300.0(2)	1146.8(2)
<i>Z</i>	4	2	1	1
$\rho_{\text{ber.}}$ , mg·m <sup>3</sup>	1.193	1.376	1.633	1.371
$\rho_{\text{gem.}}$ , mg·m <sup>3</sup>	1.19(1)	1.38(3)	nicht gemessen	1.407(5)
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.656	12.068	2.247	1.239
<i>F</i> (000)	1744	752	632	488
$\theta$ -Meßbereich, °	4.17 - 26.26	4.44 - 74.93	4.48 - 26.35	4.50 - 25.69
<i>h, k, l</i> -Werte	0 ≤ <i>h</i> ≤ 19	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 21	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	0 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	0 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 0	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
gemessene Reflexe	8040	3913	18969	3998
Vollständigkeit zu $\theta_{\text{max}}$ , %	100	100	92.4	92.2
unabh. Reflexe / <i>R</i> <sub>int.</sub>	8040 / 0.0000	1921 / 0.0641	4865 / 0.0620	3998 / 0.0000
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	3856	1800	2851	3033
Zahl der verfein. Parameter	477	113	248	221
GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.887	1.097	1.011	0.949
<i>R</i> 1 ( <i>F</i> ) ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0369	0.0324	0.0739	0.0347
<i>wR</i> 2 ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.0768	0.0856	0.2302	0.0774
( $\Delta/\sigma$ ) <sub>max</sub>	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Restelektronendichte e·Å <sup>-3</sup>	0.351 / -0.381	0.580 / -0.865	3.009 / -1.534	0.381 / -0.659

**Tabelle 30c** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **28**, **31**, **33** und **42**.

	<b>28</b>	<b>31</b>	<b>33</b>	<b>42</b>
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>64</sub> F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiSn <sub>3</sub> ·CHCl <sub>3</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> O <sub>5</sub> SiSn <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>56</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>
Molekulargewicht	1086.40	894.41	963.05	734.25
Temperatur, K	291(1)	291(1)	291(1)	291(1)
Kristallsystem	<i>monoklin</i>	<i>monoklin</i>	<i>monoklin</i>	<i>monoklin</i>
Kristallgröße, mm	0.20·0.15·0.13	0.50·0.35·0.30	0.20·0.18·0.18	0.25·0.20·0.20
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> , Å	20.492(1)	9.993(1)	12.715(1)	8.598(1)
<i>b</i> , Å	11.939(1)	35.321(1)	19.518(1)	12.859(1)
<i>c</i> , Å	19.263(1)	12.764(1)	17.742(1)	16.167(1)
$\alpha$ , °	90	90	90	96.287(1)
$\beta$ , °	91.830(1)	102.435(1)	100.968(1)	90
$\gamma$ , °	90	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4710.4(5)	4399.5(6)	4322.6(5)	1776.7(3)
<i>Z</i>	4	4	4	2
$\rho_{\text{ber.}}$ , mg·m <sup>3</sup>	1.532	1.350	1.480	1.372
$\rho_{\text{gem.}}$ , mg·m <sup>3</sup>	nicht gemessen	1.35(1)	1.48(1)	1.372(4)
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.812	1.224	1.782	1.502
<i>F</i> (000)	2176	1824	1944	752
$\theta$ -Meßbereich, °	2.62 - 25.00	2.62 - 23.24	4.76 - 25.69	2.99 - 27.14
<i>h, k, l</i> -Werte	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-39 ≤ <i>k</i> ≤ 39	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
gemessene Reflexe	60576	5955	58727	31162
Vollständigkeit zu $\theta_{\text{max}}$ , %	93.1	94.6	98.2	99.8
unabh. Reflexe / <i>R</i> <sub>int.</sub>	7759 / 0.0580	5955 / 0.000	8043 / 0.0480	3924 / 0.0460
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	4409	3892	4786	2392
Zahl der verfein. Parameter	462	453	425	187
GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.925	0.904	0.921	0.984
<i>R</i> 1 ( <i>F</i> ) ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0399	0.0299	0.0339	0.0387
<i>wR</i> 2 ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.0903	0.0680	0.0648	0.0985
( $\Delta$ / $\sigma$ ) <sub>max</sub>	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Restelektronendichte e·Å <sup>-3</sup>	0.629 / -0.617	0.334 / -0.396	0.423 / -0.404	0.526 / -0.555

**Tabelle 30d** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von *t*-Bu<sub>2</sub>Si(H)OH, **44a**, **46** und **48**.

	<i>t</i> -Bu <sub>2</sub> Si(H)OH	<b>44a</b>	<b>46</b>	<b>48</b>
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> OSi	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Sn· H <sub>2</sub> O	C <sub>32</sub> H <sub>88</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub>
Molekulargewicht	160.33	382.04	1346.30	1272.54
Temperatur, K	173(1)	291(1)	291(1)	291(1)
Kristallsystem	<i>tetragonal</i>	<i>monoklin</i>	<i>triklin</i>	<i>triklin</i>
Kristallgröße, mm	0.4·0.35·0.35	0.1·0.1·0.08	0.2·0.15·0.15	0.2·0.18·0.18
Raumgruppe	<i>I-4</i>	<i>Cm</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	15.681(1)	7.053(1)	12.647(1)	12.507(1)
<i>b</i> , Å	15.681(1)	23.787(1)	15.243(1)	12.563(1)
<i>c</i> , Å	9.080(1)	6.160(1)	17.761(1)	12.616(1)
$\alpha$ , °	90	90	83.006(1)	68.851(1)
$\beta$ , °	90	123.425(1)	80.357(1)	62.143(1)
$\gamma$ , °	90	90	68.730(1)	63.135(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2232.7(3)	862.5(2)	3138.7(4)	1535.0(2)
<i>Z</i>	8	2	2	1
$\rho_{\text{ber.}}$ , mg·m <sup>3</sup>	0.954	1.471	1.425	1.377
$\rho_{\text{gem.}}$ , mg·m <sup>3</sup>	0.915(4)	1.457(4)	1.414(2)	nicht gemessen
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.60	1.907	1.919	1.794
<i>F</i> (000)	720	384	1352	644
$\theta$ -Meßbereich, °	4.11 - 25.30	4.31 - 25.70	4.11 - 25.68	3.45 - 25.42
<i>h, k, l</i> -Werte	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-28 ≤ <i>k</i> ≤ 28	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 18	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 15
	-10 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-6 ≤ <i>l</i> ≤ 6	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 13
gemessene Reflexe	13574	4920	42453	20259
Vollständigkeit zu $\theta_{\text{max}}$ , %	88.6	92.1	92.3	92.1
unabh. Reflexe / <i>R</i> <sub>int.</sub>	1816 / 0.0590	1519 / 0.0407	11018 / 0.0670	5212 / 0.0460
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	1447	1458	7256	2633
Zahl der verfein. Parameter	104	74	488	235
GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.053	1.076	0.980	0.907
<i>R</i> 1 ( <i>F</i> ) ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0671	0.0343	0.0461	0.0454
<i>wR</i> 2 ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.1749	0.0851	0.1185	0.0928
( $\Delta$ / $\sigma$ ) <sub>max</sub>	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Restelektronendichte e·Å <sup>-3</sup>	0.586 / -0.383	0.330 / -0.751	1.086 / -0.954	0.890 / -0.516

**Tabelle 30e** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **50**, **53**, **56** und **58a**.

	<b>50</b>	<b>53</b>	<b>56</b>	<b>58a</b>
Summenformel	$C_{24}H_{66}O_3Si_6Sn_3$	$C_{32}H_{80}O_4Si_6Sn_2$	$C_{48}H_{138}O_{20}Si_{12}Sn_{12}Cl_2 \cdot 2CHCl_3$	$C_{16}H_{38}O_3Ge_2 \cdot 2C_8H_{20}O_2Ge \cdot H_2O$
Molekulargewicht	927.38	934.88	3345.32	883.32
Temperatur, K	291(1)	298(1)	293(1)	291(1)
Kristallsystem	<i>triklin</i>	<i>triklin</i>	<i>triklin</i>	<i>monoklin</i>
Kristallgröße, mm	0.18·0.15·0.15	0.48·0.48·0.16	0.40·0.20·0.20	0.20·0.20·0.18
Raumgruppe	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	12.249(1)	12.4365(4)	15.357(1)	21.875(1)
<i>b</i> , Å	12.425(1)	13.5555(6)	16.087(1)	13.109(1)
<i>c</i> , Å	16.151(1)	16.201(2)	16.138(1)	16.519(1)
$\alpha$ , °	102.925(1)	92.469(6)	96.894(1)	90
$\beta$ , °	90.866(1)	100.844(5)	114.585(1)	94.268(1)
$\gamma$ , °	109.173(1)	103.743(3)	114.204(1)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2252.4(3)	2594.6(4)	3097.0(3)	4723.8(5)
<i>Z</i>	2	2	1	4
$\rho_{\text{ber.}}$ , mg·m <sup>3</sup>	1.367	1.197	1.794	1.242
$\rho_{\text{gem.}}$ , mg·m <sup>3</sup>	nicht gemessen	1.18(1)	nicht gemessen	1.248(3)
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.830	9.186	2.837	2.557
<i>F</i> (000)	936	976	1620	1856
$\theta$ -Meßbereich, °	4.09 - 25.33	2.79 - 54.86	2.55 - 30.56	3.51 - 22.43
<i>h, k, l</i> -Werte	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	0 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23
	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14
	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
gemessene Reflexe	29107	6795	39721	23045
Vollständigkeit zu $\theta_{\text{max}}$ , %	91.6	99.2	86.6	95.6
unabh. Reflexe / <i>R</i> <sub>int.</sub>	7536 / 0.0520	6432 / 0.1289	16435 / 0.034	3071 / 0.0590
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	5090	5563	9652	1965
Zahl der verfein. Parameter	344	396	497	229
GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.920	1.045	0.920	0.948
<i>R</i> 1 ( <i>F</i> ) ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0301	0.0825	0.0373	0.0321
<i>wR</i> 2 ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.0633	0.2305	0.0825	0.0691
( $\Delta/\sigma$ ) <sub>max</sub>	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Restelektronendichte e·Å <sup>-3</sup>	0.353 / -0.486	2.391 / -2.215	0.638 / - 0.794	0.217 / -0.283

**Tabelle 30f** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **59**, **61** und **63**.

	<b>59</b>	<b>61</b>	<b>63</b>
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> GeO <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>38</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sn	C <sub>74</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub> Sn <sub>6</sub> Te
Molekulargewicht	700.64	734.49	1923.26
Temperatur, K	171(1)	291(1)	291(1)
Kristallsystem	<i>trigonal</i>	<i>orthorhombisch</i>	<i>monoklin</i>
Kristallgröße, mm	0.20·0.13·0.10	0.25·0.15·0.15	0.25·0.15·0.15
Raumgruppe	<i>R-3c</i>	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	10.279(1)	16.372(1)	20.571(1)
<i>b</i> , Å	10.279(1)	12.804(1)	14.150(1)
<i>c</i> , Å	50.771(1)	31.140(1)	27.974(1)
$\alpha$ , °	90	90	90
$\beta$ , °	90	90	101.239(1)
$\gamma$ , °	120	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4645.7(6)	6527.8(7)	7986.5(7)
<i>Z</i>	6	8	4
$\rho_{\text{ber.}}$ , mg·m <sup>3</sup>	1.503	1.495	1.600
$\rho_{\text{gem.}}$ , mg·m <sup>3</sup>	1.48(2)	1.563(2)	nicht gemessen
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	2.584	2.618	2.250
<i>F</i> (000)	2124	2944	3768
$\theta$ -Meßbereich, °	3.94 - 26.72	2.81 - 27.87	4.07 - 24.99
<i>h, k, l</i> -Werte	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24
	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14
	-61 ≤ <i>l</i> ≤ 61	-38 ≤ <i>l</i> ≤ 38	-32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
gemessene Reflexe	22315	60346	49793
Vollständigkeit zu $\theta_{\text{max}}$ , %	99.0	97.9	93.2
unabh. Reflexe / <i>R</i> <sub>int.</sub>	1090 / 0.0400	7626 / 0.0570	6551 / 0.0360
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	864	3153	3961
Zahl der verfein. Parameter	52	351	395
GooF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.985	0.758	0.923
<i>R</i> 1 ( <i>F</i> ) ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0269	0.0355	0.0317
<i>wR</i> 2 ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (alle Daten)	0.0695	0.0530	0.0698
( $\Delta/\sigma$ ) <sub>max</sub>	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Restelektronendichte e·Å <sup>-3</sup>	0.881 / -0.707	0.428 / -0.296	0.362 / -0.369

## 8.2 Angaben zu den quantenmechanischen Berechnungen

Alle Berechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98 auf einem handelsüblichen Pentium II 256 MHz Personalcomputer mit 128 MB RAM durchgeführt.

### 8.2.1 Rechnungen an $H_3MOM'H_n$ -Modellverbindungen (M, M' = Si, Ge, Sn, B; n = 2, 3)

Für die Berechnungen an den  $H_3MOM'H_n$ -Modellverbindungen wurde die DFT-Methode B3LYP unter Benutzung der Basissätze DZP (H, Si, Sn, Ge)<sup>112a,b</sup> und 6-311G+(2d,p) (B) eingesetzt. Bei den  $H_3MOM'H_n$ -Modellverbindungen wurden bei eingestellten M-O-M'-Bindungswinkeln die Geometrien optimiert und die Bildungsenthalpie bestimmt. Die M-O-M'-Bindungswinkel wurden von 100 bis 180° in 5°-Abständen variiert. Zusätzlich wurde der Bindungswinkel der minimalen Bildungsenthalpie bestimmt und als Basis für die relativen Energien zu null gesetzt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

**Tabelle 31** Relative Bildungsenthalpien der Verbindungen  $H_3MOM'H_n$  (M, M' = Si, Ge, Sn, B; n = 2, 3).

Winkel, °	SiOSi, KJ·mol <sup>-1</sup>	GeOGe, KJ·mol <sup>-1</sup>	SnOSn, KJ·mol <sup>-1</sup>	SiOGe, KJ·mol <sup>-1</sup>	SiOSn, KJ·mol <sup>-1</sup>	GeOSn, KJ·mol <sup>-1</sup>	SiOB, KJ·mol <sup>-1</sup>
100	56.769	45.395	58.627	49.727	53.547	50.567	62.729
105	38.752	29.353	40.590	32.950	36.639	33.948	40.255
110	25.809	18.090	27.384	21.004	24.378	21.975	23.716
115	16.541	10.344	17.801	12.681	15.582	13.495	12.400
120	10.029	5.225	10.974	7.010	9.360	7.640	5.334
125	5.566	2.074	6.249	3.334	5.133	3.780	1.488
130	2.678	0.446	3.151	1.181	2.402	1.444	0.004
135	0.971	0.000	1.260	0.184	0.827	0.289	0.166
140	0.158	0.368	0.315	0.026	0.118	0.000	1.396
145	0.007	1.312	0.000	0.472	0.039	0.341	3.296
150	0.315	2.626	0.157	1.311	0.381	1.050	5.548
155	0.866	4.096	0.551	2.362	0.958	1.982	7.888
160	1.549	5.540	1.050	3.413	1.667	2.941	10.123
165	2.205	6.800	1.549	4.384	2.323	3.833	12.114
170	2.731	7.771	1.969	5.145	2.849	4.542	13.708
175	3.098	8.375	2.231	5.645	3.190	4.988	14.803
180	3.203	8.585	2.337	5.802	3.321	5.146	15.340
Minimum	143.9°	135.0°	145.5°	138.5°	143.2°	139.4°	131.8°

### 9.2.2 Konformationsanalyse achtegliedriger *cyclo*-Stannasiloxane

Die Geometrieoptimierungen wurden nach semiempirischen (PM3) und *ab initio* Methoden (RHF/LAN2MB) durchgeführt. Dieser LAN2MB-Basissatz benutzt den STO-3G Basissatz für Elemente der ersten Periode und setzt für die Rumpfelektronen des Siliciums und des Zinns die Potentialfunktionen von HAY und WADT ein.<sup>112c-e</sup>

Die Wasserstoffatome der Kristallstrukturen wurden vor der Optimierung durch Wasserstoffatome mit Standardabständen (H-C<sub>prim.</sub> 1.09 Å; H-C<sub>aryl.</sub> 1.08 Å, H-O 0.96 Å) ersetzt.

Für die *ab initio* Rechnungen wurden die Standardkonvergenzkriterien benutzt, während für die semiempirischen Rechnungen die Option Opt = tight gesetzt wurde. Dies erwies sich als günstig bei Berechnungen an der Modellsubstanz *t*-Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>.

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Allgemeine Angaben

Die Darstellung und Handhabung oxidations- und hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte unter einer Intergasatmosphäre (Stickstoff, Argon). Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gebräuchlichen Methoden getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert.

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -,  $^{19}\text{F}$ - $\{^1\text{H}\}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - $\{^1\text{H}\}$ -,  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -,  $^{119}\text{Sn}$ - $\{^1\text{H}\}$ - und  $^{125}\text{Te}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AC 250, DPX 300, DRX 400 und DRX 500 der Firma Bruker oder den Spektrometern GX 270 und Unity 300 Plus der Firmen Jeol und Varian vermessen. Die NMR-chemischen Verschiebungen  $\delta$  wurden in ppm, die  $^nJ$ -Kopplungen in Hz angegeben. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebungen beziehen sich auf  $\text{Me}_4\text{Si}$  als Standardreferenz. Die  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -NMR-chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die Standardreferenzen  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (80 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Me}_4\text{Sn}$  bzw.  $\text{Me}_2\text{Te}$ . Die Messungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -MAS-NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern Unity 500 Plus und MSL 400 der Firmen Varian bzw. Bruker aufgenommen. Dabei dienen  $(\text{Me}_4\text{Si})_4\text{Si}$  bzw.  $\text{Cy}_4\text{Sn}$  als sekundäre Standardreferenzen und zur Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingungen für die Kreuzpolarisation (Recycle-Delay 8.0 s,  $90^\circ$ -Puls 5.0  $\mu\text{s}$ , Kontaktzeit 3.5 ms). Die Rotationsfrequenzen wurden falls möglich so gewählt, daß etwa 15 intensive Rotationsseitenbanden auftraten. Die Messungen wurden bei mindestens zwei unabhängigen Rotationsfrequenzen durchgeführt, um die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$  zweifelsfrei zu ermitteln.

Die IR- und Raman-Spektren wurden mit den Geräten FTIR IFS 28 und Yvon T64000 der Firmen Bruker bzw. Jobin im Bereich von 4000 bis  $250\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Bei den Raman-Messungen wurde ein Ar-Laser ( $\nu_{\text{E}} 514.5\text{ nm}$ ) verwendet.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde mit dem Gerät Elemental Analyzer MOD 1106 der Firma Carlo Erba Strumentatione bestimmt. Die Chlor- bzw. Bromwerte wurden nach Aufschluß der Substanzen mit Natriumperoxid und Ethylenglykol argentometrisch bestimmt.

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Polarisations-Heiztischmikroskop des VEB Analytik Dresden bestimmt.

Die Dichte der kristallinen Substanzen wurde osmometrisch mit einem Micromeritics AccuPyc 1330 bestimmt.

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer MAT 8230 der Firma Finnigan aufgenommen. Elektrospray-Massenspektren wurden mit einem Platform II Single-Quadrupole Mass Spectrometer der Firma Micromass bzw. dem Gerät MAT 90 der Firma Finnigan durchgeführt. Es wurden nur zinn- bzw. siliciumhaltige Fragmente angegeben.

Mößbauerspektren wurden mit einem selbstgebauten Gerät der Katholischen Universität Louvain, Belgien bei 78 K aufgenommen. Die Isomerieverschiebung I. S. und die Quadrupolaufspaltung Q. S. wurden in  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  angegeben. Als Standardreferenz diente  $\text{SnO}_2$ .

TGA-Messungen wurden mit einem Thermoanalyzer der Firma Mettler aufgenommen, das mit einem PID-Modul 200 ausgestattet war.

Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten mit einem Dampfdruckosmometer der Firma Knauer.

Die Edukte  $t\text{-BuSi(OH)}_3$ ,<sup>33</sup>  $t\text{-Bu}_2\text{Si(OH)}_2$ ,<sup>50b</sup>  $\text{Ph}_2\text{Si(OH)}_2$ ,<sup>51m</sup>  $\text{O}_2(\text{SiPh}_2\text{OH})_2$ ,<sup>51m</sup>  $\text{O}_2(\text{Si-}i\text{-Pr}_2\text{OH})_2$ ,<sup>113a</sup>  $\text{Ph}_2(\text{OSiPh}_2\text{OH})_2$ ,<sup>51m</sup>  $t\text{-Bu}_2\text{Si(H)OH}$ ,<sup>113b</sup>  $(t\text{-Bu}_2\text{SiOH})_2$ ,<sup>113c</sup>  $(t\text{-BuSiCl}_2)_2$ ,<sup>113d</sup>  $(t\text{-BuSiF}_2)_2$ ,<sup>113d</sup>  $(\text{H}_2\text{CMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ ,<sup>35</sup>  $t\text{-Bu}_2\text{Ge(OEt)}_2$ ,<sup>113e</sup>  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ ,<sup>113f</sup>  $t\text{-Bu}_2\text{Sn(OMe)}_2$ ,<sup>113g</sup>  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ ,<sup>43d</sup>  $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$ ,<sup>113h</sup>  $\text{Bu}_3\text{SnOMe}$ ,<sup>113i</sup>  $\text{Ph}_3\text{SnF}$ ,<sup>113j</sup>  $\text{Ph}_2\text{Sn(OH)}_2\text{CH}_2$ ,<sup>113k</sup>  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnPh}_2$ <sup>90d</sup> und  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SnPh}_3$ <sup>90a</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die Edukte  $t\text{-BuSiCl}_3$ ,  $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ ,  $i\text{-Pr}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{SiCl}_2$ ,  $t\text{-Bu}_2\text{SiHCl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{SiHCl}$ ,  $\text{BzPh}_3\text{PCl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$ ,  $\text{Ge(OEt)}_4$ , und  $\text{Te(OH)}_6$  waren kommerziell erhältlich (*Fluka*, *Aldrich*, *Gelest*).

## 9.2 Synthese der Verbindungen

Die Organofluorsilane  $t\text{-BuSiF}_3$ ,  $t\text{-Bu}_2\text{SiF}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{SiF}_2$ ,  $i\text{-Pr}_2\text{SiF}_2$  und  $\text{Et}_2\text{SiF}_2$  wurden durch Fluorierung der entsprechenden Chlorsilane nach einer allgemeinen leicht modifizierten Literaturvorschrift dargestellt.<sup>48d-f</sup> Dazu wurden die Organochlorsilane (10 g Maßstab) langsam zu einem leichten Überschuß von Triphenylzinnfluorid (Zinkdifluorid bei  $t\text{-BuSiCl}_3$ ) getropft. Diese Mischungen wurden für mindestens 10 h unter Rückfluß erhitzt.

Dann wurden die Organofluorsilane abdestilliert und vor Gebrauch frisch destilliert (für  $t\text{-BuSiF}_3$  war eine Trockeneis-Kühlfalle erforderlich). Die Reinheit wurde mit  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie überprüft.

Die Ausbeuten betragen zwischen 50 und 85 %. Die  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 32 zusammengefaßt.

**Tabelle 32**  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von Organofluorsilanen.

	Sdp., °C	$\delta(^{29}\text{Si}, 59.62 \text{ MHz})$	$^1J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$
$\text{Et}_2\text{SiF}_2$	60	1.7	303 (t)
$i\text{-Pr}_2\text{SiF}_2$	100	-3.0	316 (t)
$t\text{-Bu}_2\text{SiF}_2$	130	-8.5	325 (t)
$\text{Ph}_2\text{SiF}_2$	250	-29.7	292 (t)
$t\text{-BuSiF}_3$	32	-61.8	302 (q)

**Reaktion von Di-*tert.*-Butylzinnoxid mit Di-*tert.*-Butyldichlorosilan im NMR-Maßstab.** Eine Mischung aus  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (74.8 mg, 0.1 mmol; 49.8 mg, 0.067 mmol; bzw. 24.9 mg, 0.033 mmol) und  $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$  (21.3 mg, 0.1 mmol) wurde in  $\text{CDCl}_3$  (250  $\mu\text{L}$ ) für 2 d unter Rückfluß erhitzt. Von den klaren Lösungen wurden  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen.

**Synthese von 1,1,3,3,5,5,7,7-Octa-*tert.*-Butyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,7-disila-1,5-distannacyclooctan (1).** *Methode A:* Eine Mischung aus  $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$  (2.13 g, 10.0 mmol) und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (5.48 g, 7.3 mmol) wurde in Toluol (30 mL) für 2 d unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen schied sich ein kristalliner Niederschlag (1.34 g) ab, der filtriert wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol wurde **1** in Form farbloser Kristalle (600 mg, 0.74 mmol, 15 %, Zersp. 250°C) erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.37 (36H, s,  $^3J(^1\text{H}-\text{CC}-^{119}\text{Sn}) = 98.9 \text{ Hz}$ ;  $\text{SnCMe}_3$ ) 1.02 (36H, s;  $\text{SiCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 39.3 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 540 \text{ Hz}$ ;  $\text{SnCMe}_3$ ) 30.4 ( $\text{SnCMe}_3$ ), 29.6 ( $\text{SiCMe}_3$ ), 22.2 ( $\text{SiCMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -25.7 ( $^2J(^{29}\text{Si}-\text{O}-^{119}\text{Sn}) = 98 \text{ Hz}$ ).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -178.5 ( $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{29}\text{Si}) = 98 \text{ Hz}$ ).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta$ : -178.1.

MS  $m/z$  (%): 758 (48) [ $M^+$ -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 642 (30) [ $M^+$ -C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>], 528 (27) [ $M^+$ -C<sub>20</sub>H<sub>45</sub>], 472 (20) [ $M^+$ -C<sub>24</sub>H<sub>53</sub>].

Anal. ber. für C<sub>32</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (814.56): C, 47.19; H, 8.91; gef.: C, 46.94; H 8.97.

MW (20 mg·ml<sup>-1</sup> CHCl<sub>3</sub>): 780.

Die Mutterlauge schied beim Stehen an der Luft sukzessive *t*-Bu<sub>2</sub>Sn(Cl)OH und *t*-Bu<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> ab, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt wurden.

Di-*tert.*-Butylzinnhydroxidchlorid *t*-Bu<sub>2</sub>Sn(Cl)OH bildete farblose Kristalle vom Schmp. 135°C.

IR (KBr)  $\nu$ (OH): 3448 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.41 (s, <sup>3</sup> $J$ (<sup>1</sup>H-CC-<sup>117/119</sup>Sn) = 116 Hz).

Anal. ber. für C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>ClOSn (285.43): C, 33.67; H, 6.71; gef.: C, 33.64; H 6.98.

Di-*tert.*-Butylsilandiol *t*-Bu<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> bildete farblose Kristalle vom Schmp. 148 °C.

IR (KBr)  $\nu$ (OH): 3400 cm<sup>-1</sup>.

<sup>29</sup>Si-{<sup>1</sup>H}-NMR (79.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -6.5.

Anal. ber. für C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Si (285.4): C, 54.49; H, 11.43; gef.: C, 54.70; H 12.10.

*Methode B*: Eine Lösung von Butyllithium (2 M) in Hexan (10 mL, 20 mmol) wurde langsam unter Rühren zu einer Suspension von *t*-Bu<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> (1.76 g, 10.0 mmol) in Hexan (50 mL) getropft. Nach 2 h wurde eine Lösung von *t*-Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (3.04 g, 10 mmol) in Hexan (10 mL) zugetropft. Die Mischung wurde für 10 h unter Rückfluß erhitzt. Der farblose Niederschlag von Lithiumchlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel auf etwa 10 mL eingengt. Bei -10 °C schied sich **1** (2.4 g, 2.9 mmol, 59 %, Zersp. 250°C) in Form farbloser Kristalle ab.

**Synthese von 1,1,3,3,5,5-Hexa-*tert.*-butyl-2,4,6-trioxa-5-sila-1,3-distannacyclohexan (2).** *Methode A*: Eine Mischung aus (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (7.47 g, 10.0 mmol) und *t*-Bu<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (2.13 g, 10.0 mmol) wurde in Toluol (30 mL) für 2 d unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen schied sich ein farbloser Niederschlag (3.8 g) ab, der abfiltriert wurde. Umkristallisieren aus Toluol ergab **2** (2.3 g, 3.5 mmol, 35 %, Schmp. 242°C) in Form farbloser Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.49 (36H, s,  $^3J(^1\text{H-CC-}^{119}\text{Sn}) = 95$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ )  
1.16 (18H, s;  $\text{SiCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 39.7 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 497$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ) 30.6  
( $\text{SnCMe}_3$ ), 29.2 ( $\text{SiCMe}_3$ ), 22.2 ( $\text{SiCMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -17.9 ( $^2J(^{29}\text{Si-O-}^{119/117}\text{Sn}) = 50$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -107.2 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn}) = 293$  Hz,  
 $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si}) = 51$  Hz).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (99.31 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -17.6.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -106.6. ( $\delta_{11}$ : 33.9,  $\delta_{22}$ : -44.6,  $\delta_{33}$ : -309.1;  $\Delta\sigma$ :  
-303.8  $\eta$ : 0.39).

Mössbauer Q. S.: 2.10, I. S.: 1.25.

MS  $m/z$  (%): 599 (86) [ $M^+$ - $\text{C}_4\text{H}_9$ ], 485 (53) [ $M^+$ - $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ ], 371 (30) [ $M^+$ - $\text{C}_{20}\text{H}_{44}$ ].

Anal. ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{O}_3\text{SiSn}_2$  (656.25): C, 43.93; H, 8.29; gef.: C, 43.85; H 8.61.

MW (20  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$   $\text{CHCl}_3$ ): 565.

**Methode B:** Eine Mischung aus (*t*- $\text{Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> (995.6 mg, 1.33 mmol) und *t*- $\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  (352.6 mg, 2.00 mmol) wurde in Toluol (20 mL) für 1 h am Wasserabscheider erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierte **2** in Form farbloser Kristalle (1.15 g, 1.75 mmol, 88 %).

**Reaktion von Di-*tert*-Butylzinndichlorid mit 1 im NMR-Maßstab.** Eine Mischung aus *t*- $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  (30.4 mg, 0.10 mmol) und **1** (40.7 g, 0.05 mmol) wurden in  $\text{CDCl}_3$  (250  $\mu\text{L}$ ) für 1d auf 60°C erhitzt. Von der farblosen klaren Lösung wurde ein  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ - und ein  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, das die quantitative Bildung von **3** anzeigte.

**Reaktion von Di-*tert*-Butylzinnnoxid mit Diphenyldichlorsilan im NMR-Maßstab.** Eine Mischung von (*t*- $\text{Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> (74.7 mg, 0.1 mmol) und  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  (76.0 mg, 0.3 mmol) in  $\text{CDCl}_3$  (250  $\mu\text{L}$ ) wurde für 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Von der farblosen klaren Lösung wurden  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Danach wurde die Mischung für 5 d auf 60°C erhitzt und erneut NMR-spektroskopisch untersucht.

Die gleiche Reaktion wurde im präparativen Maßstab wiederholt ( $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ : 2.49 g, 3.33 mmol und  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ : 2.53 g, 10.0 mmol in  $\text{CHCl}_3$  (40 mL)). Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das entstandene  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  im Vakuum durch eine Kugelrohrdestillation entfernt. Es wurde ein feinkristalliner Rückstand isoliert (1.81 g), von dem ein  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen wurde.

Anal. ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OSi}$  (198.30): C, 71.69; H, 5.08; gef.: C, 71.29; H 5.13.

**Synthese von 1,1,5,5-Tetra-*tert*-Butyl-3,3,7,7-tetraphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,7-disila-1,5-distannacyclooctan (6).** Eine Lösung von  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  (3.04 g, 10 mmol) in Aceton (30 mL) wurde unter Rühren zu einer Mischung von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  (2.16 g, 10.0 mmol) und Triethylamin (2.02 g, 20.0 mmol) in Aceton (30 mL) getropft. Augenblicklich bildete sich ein farbloser Niederschlag von Triethylammoniumchlorid, der nach 15 h abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand aus Hexan umkristallisiert. **6** wurde in Form farbloser Kristalle (3.30 g, 3.60 mmol, 74 %, Schmp. 198°C) isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.8 - 7.1 (20H, m; *SiPh*), 1.11 (36H, s,  $^3J(^1\text{H}\text{-CC-}^{119}\text{Sn}) = 101$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 141.4, 134.6, 128.6, 127.1 (*i*-, *o*-, *p*-, *m*-*SiPh*), 38.9 ( $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 511$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ), 29.3 ( $\text{SnCMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -42.7 ( $^2J(^{29}\text{Si}\text{-O-}^{119}\text{Sn}) = 65$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -149.5 ( $^2J(^{119}\text{Sn}\text{-O-}^{29}\text{Si}) = 64$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -145.6.

Mössbauer Q.S.: 2.32, I. S.: 1.33.

MS  $m/z$  (%): 839 (59) [ $M^+\text{-C}_4\text{H}_7$ ], 591 (70) [ $M^+\text{-C}_{22}\text{H}_{39}$ ], 511 (18) [ $M^+\text{-C}_{28}\text{H}_{46}$ ].

Anal. ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{Si}_2\text{Sn}_2$  (894.53): C, 53.71; H, 6.31; gef.: C, 53.56; H 6.50.

MW (20  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$   $\text{CHCl}_3$ ): 726.

**Synthese von Poly(1,1-di-*tert*-butyl-3,3,5,5-tetraphenyl-2,4,6-trioxa-3,5-disila-1-stannahexan) (7b).** Eine Lösung von  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  (1.52 g, 5.00 mmol) in Aceton (30 mL) wurde langsam unter Rühren zu einer Mischung von  $\text{O}(\text{SiPh}_2\text{OH})_2$  (2.07 g, 5.00 mmol) und Triethylamin (1.01 g, 10.0 mmol) in Aceton (30 mL) getropft. Sofort bildet sich ein farbloser Niederschlag von Triethylammoniumchlorid, der nach 10 h abfiltriert wurde.

Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand aus Toluol umkristallisiert. **7b** (2.71 g, 4.19 mmol, 84 %, Schmp. 238°C) resultierte als feinkristalliner farbloser Festkörper.

$^1\text{H-NMR}$ -(400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.7 - 7.2 (20H, m; *SiPh*), 1.26 (18H, s,  $^3J(^1\text{H-CC-}^{119}\text{Sn}) = 103$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 127.4, 129.4, 134.3, 137.6 (*i*-, *o*-, *p*-, *m*-*SiPh*), 40.7 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 465$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ), 29.4 ( $\text{SnCMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -35.9 ( $^2J(^{29}\text{Si-O-}^{117/119}\text{Sn}) = 34$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :  $\delta$  -119.5 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si}) = 34$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -167.1.

MS  $m/z$  (%) 533 (63) [ $M^+$ - $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ], 455 (100) [ $M^+$ - $\text{C}_{14}\text{H}_{23}$ ], 377 (21) [ $M^+$ - $\text{C}_{20}\text{H}_{28}$ ].

Anal. ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{Si}_2\text{Sn}$  (645.56): C, 59.54; H, 5.93. gef.: C, 59.70; H, 6.10.

**Synthese von 1,1-Di-*tert*-butyl-3,3,5,5,7,7-hexaphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,5,7-trisilastannacyclooctan (8)**. Eine Lösung von  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  (1.52 g, 5.0 mmol) in Aceton (30 mL) wurde unter Rühren langsam zu einer Mischung von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSiPh}_2\text{OH})_2$  (3.06 g, 5.0 mmol) und Triethylamin (1.01 g, 10.0 mmol) in Aceton (30 mL) getropft. Augenblicklich fiel ein Niederschlag von Triethylammoniumchlorid aus, der nach 10 h abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand aus wenig Dichlormethan umkristallisiert. **8** wurde in Form farbloser Kristalle (3.4 g, 4.0 mmol, 81 %, Schmp. 210°C) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.7-7.1 (30H, m; *SiPh*), 1.10 (18H, s,  $^3J(^1\text{H-CC-}^{119}\text{Sn}) = 103.9$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 137.7, 135.8, 134.4, 134.2, 129.4, 129.2, 127.3, 127.2 (*i*-, *o*-, *p*-, *m*-*SiPh*), 39.8 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 495$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ), 29.1 ( $\text{SnCMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -43.2 (2Si, s,  $^2J(^{29}\text{Si-O-}^{119}\text{Sn}) = 70$  Hz), -45.8 (1Si, s).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -153.1 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si}) = 70$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -149.9 ( $\delta_{11}$ : 44.6,  $\delta_{22}$ : -0.3,  $\delta_{33}$ : -494.1;  $\Delta\sigma$ : -516.3  $\eta$ : 0.13).

Mössbauer Q. S.: 2.52, I. S.: 1.39.

MS  $m/z$  (%): 786 (18) [ $M^+$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 652 (70) [ $M^+$ -C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>], 593 (20) [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 574 (21) [ $M^+$ -C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>], 515 (16) [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>3</sub><sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 438 (70) [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>3</sub><sup>+</sup>-C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>].

Anal. ber. für C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>Sn (843.86): C, 62.63; H, 5.73; gef.: C, 63.27; H 6.11.

MW (20 mg·ml<sup>-1</sup> CHCl<sub>3</sub>): 731.

**Synthese von Bis(di-*tert.*-butylfluorosiloxy)di-*tert.*-butylzinn (9).** Eine Mischung aus (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (2.49 g, 33.3 mmol) und *t*-Bu<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> (1.80 g, 10 mmol) wurde in Toluol (10 mL) gelöst und für 2 d unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag von *t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub> (1.02 g) wurde abfiltriert und das Lösungsmittel bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in Hexan (5 mL) aufgenommen und die Lösung erneut filtriert um letzte Spuren von *t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub> zu entfernen. **9** kristallisierte als farbloser Festkörper (2.75 g, 4.68 mmol, 93 %, Schmp. 96°C).

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.39 (18H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119</sup>Sn) = 104 Hz; SnCMe<sub>3</sub>) 1.03 (36H, s, SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 42.5 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 477 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 32.0 (SnCMe<sub>3</sub>), 30.1 (SiCMe<sub>3</sub>) 23.5 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-C-<sup>19</sup>F) = 23 Hz; SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-{<sup>1</sup>H}-NMR (282.38 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -150.1 (<sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>29</sup>Si) = 312 Hz).

<sup>29</sup>Si-{<sup>1</sup>H}-NMR (79.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -15.0 (d, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si-<sup>19</sup>F) = 312 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si-O-<sup>119</sup>Sn) = 84 Hz).

<sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}-NMR (149.20 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -164.7 (<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>29</sup>Si) = 83 Hz).

<sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}-MAS-NMR (149.20 MHz) δ<sub>iso</sub>: -162.1.

Mössbauer Q. S.: 2.47, I. S.: 1.32.

MS  $m/z$  (%): 531 (9) [ $M^+$ -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 475 (52%) [ $M^+$ -C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>], 415 (23) [ $M^+$ -C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>], 297 (49) [ $M^+$ -C<sub>20</sub>H<sub>47</sub>].

Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sn (587.60): C, 49.06; H, 9.26; gef.: C, 49.13; H 9.64.

Di-*tert.*-Butylzinndifluorid *t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub> ist eine farbloser amorpher Festkörper (Zersp. 250°C), der unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist.

Mössbauer Q. S.: 2.81, I. S.: 1.31.

Anal. ber. für C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>F<sub>2</sub>Sn (270.96): C, 35.46; H, 6.70; gef.: C, 36.50; H 7.20.

Di-*tert.*-Butylzinndifluorid *t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub> wurde zusätzlich als anionischer Fluorkomplex charakterisiert.

Dazu wurden äquimolare Mengen von Tris(dimethylamino)-sulfoniumdifluorotrimethylsilikat (TASF) (55.1 mg, 0.20 mmol) und  $t\text{-Bu}_2\text{SnF}_2$  (54.2 mg, 0.20 mmol) für 10 min in  $\text{CDCl}_3$  (300  $\mu\text{L}$ ) unter Rückfluß erhitzt bis die Lösung nahezu vollständig aufklärte.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -362.9 (q,  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2752$  Hz).

**Reaktion von Di-*tert*-Butylzinnoxid mit Diisopropyldifluorosilan, Diethyldifluorosilan bzw. Diphenyldifluorosilan im NMR-Maßstab.** Eine Mischung von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (74.7 mg, 0.1 mmol) und  $\text{R}_2\text{SnF}_2$  (0.3 mmol, R = Et: 37.3 mg, R = *i*-Pr: 45.7 mg, R = Ph: 66.1 mg) in  $\text{CDCl}_3$  (250  $\mu\text{L}$ ) wurde für 5 h unter Rückfluß erhitzt. In jedem Fall resultierte ein farbloser Niederschlag, der jedoch nicht weiter untersucht wurde. Die Reaktionslösungen erhielten laut  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie fast ausschließlich die Verbindungen **10** bis **12**.

**Synthese von Bis(di-*tert*-butylsiloxy)di-*tert*-butylzinn (13).** *Methode A:* Eine Mischung von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (2.49 g, 3.33 mmol) und  $t\text{-Bu}_2\text{SiHCl}$  (1.79 g, 10.0 mmol) in  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) wurden für 10 min unter Rückfluß erhitzt. Es wurde ein  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ - und ein  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  durch eine Kugelrohrdestillation entfernt. Der Rückstand wurde aus Pentan umkristallisiert. **13** (2.2 g, 4.0 mmol, 80 %, Schmp. 109°C) resultierte in Form eines farblosen kristallinen Festkörpers.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.25 (1H, s,  $^1J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 187$  Hz; SiH) 1.36 (18H, s;  $^3J(^1\text{H}-\text{CC}-^{119}\text{Sn}) = 100$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ) 0.98 (36H, s;  $\text{SiCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 40.1 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 518$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ) 29.8 ( $\text{SnCMe}_3$ ), 27.7 ( $\text{SiCMe}_3$ ), 20.7 ( $\text{SiCMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.5 ( $^2J(^{29}\text{Si}-\text{O}-^{119}\text{Sn}) = 77$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -161.4 ( $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{29}\text{Si}) = 76$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : 160.2.

Mössbauer Q. S.: 2.27, I. S.: 1.31.

MS  $m/z$  (%): 495 (50) [ $M^+$ - $\text{C}_4\text{H}_7$ ], 436 (15%) [ $M^+$ - $\text{C}_8\text{H}_{19}$ ], 380 (41) [ $M^+$ - $\text{C}_{12}\text{H}_{28}$ ], 324 (18) [ $M^+$ - $\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ ].

Anal. ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Sn}$  (551.62): C, 52.26; H, 10.23; gef.: C, 52.50; H 11.01.

*Methode B:* Eine Mischung aus  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (747 mg, 1.0 mmol) und  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{H})\text{OH}$  (962 mg, 6.0 mmol) wurde in Toluol (50 mL) am Wasserabscheider für 1 d unter Rückfluß erhitzt. Die klare Lösung wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus wenig Hexan umkristallisiert. **13** (1.65 g, 3.0 mmol, 100 %, Schmp. 109°C) resultierte als farbloser kristalliner Festkörper.

**Reaktion von Di-*tert.*-Butylzinndichlorid mit **9** bzw. **13** im NMR-Maßstab.** Eine Mischung von  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  (30.4 mg, 0.10 mmol) und **9** (58.8 mg, 0.10 mmol) bzw. **13** (55.2 mg, 0.10 mmol) wurde in  $\text{CDCl}_3$  (250  $\mu\text{L}$ ) für 12 h auf 60°C erhitzt. Von der farblosen klaren Lösung wurde ein  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, die die quantitative Bildung von **14** bzw. **15** anzeigten.

**Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit *tert.*-Butyltrichlorsilan im NMR-Maßstab.** Mischungen aus  $t\text{-BuSiCl}_3$  (57.5 mg, 0.30 mmol) und der entsprechenden Menge  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (37.3 mg, 0.05 mmol; 74.7 mg, 0.10 mmol bzw. 112.0 mg, 0.15 mmol) in  $\text{CDCl}_3$  (250  $\mu\text{L}$ ) wurden dargestellt und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die klaren Lösungen wurden mit  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Die letzte Reaktionsmischung wurde zusätzlich für 2 d unter Rückfluß gekocht und erneut NMR-spektroskopisch untersucht.

Darüber hinaus wurde die letzte Mischung im präparativen Maßstab wiederholt ( $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (373 mg, 0.5 mmol) und  $t\text{-BuSiCl}_3$  (192 mg, 1.0 mmol) in  $\text{CHCl}_3$  (5 mL)). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  im Vakuum mit einer Kugelrohrdestille abdestilliert. Es blieb ein feinkristalliner Rückstand zurück, der nur noch schlecht in THF löslich war. Ein  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{THF-d}_8$ ) wurde aufgenommen.

Anal. ber. für  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_{1.5}\text{Si}$  (109.20): C, 44.00; H, 8.31; gef.: C, 43.59; H 9.03.

**Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit *tert.*-Butyltrifluorsilan im NMR-Maßstab.**  
*Verhältnis 1:3.* Eine Mischung von  $t\text{-BuSiF}_3$  (20.4 mg, 0.20 mmol) und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (49,8 mg, 0.067 mmol) in  $\text{CDCl}_3$  (250  $\mu\text{L}$ ) wurde für 2 h unter Rückfluß erhitzt.  
*Verhältnis 1:1.5.* Eine Mischung von  $t\text{-BuSiF}_3$  (20.4 mg, 0.20 mmol) und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (99.6 mg, 0.133 mmol) in  $\text{CDCl}_3$  (250  $\mu\text{L}$ ) wurde für 2 h unter Rückfluß erhitzt.

*Verhältnis 1:1.* Eine Mischung von *t*-BuSiF<sub>3</sub> (10.2 mg, 0.10 mmol) und (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (74,7 mg, 0.10 mmol) in CDCl<sub>3</sub> (250 μL) wurde für 2 h unter Rückfluß erhitzt. In allen Fällen wurde eine amorpher Niederschlag von vermutlich *t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub> beobachtet, der abfiltriert wurde. Von den Reaktionsmischungen wurden <sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H- und <sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen.

*t*-Bu<sub>2</sub>Sn(OSi*t*-BuF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**19**)

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.38 (18H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119/117</sup>Sn) = 108 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 1.04 (18H, s; SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 41.7 (SnCMe<sub>3</sub>), 29.0 (SnCMe<sub>3</sub>), 25.7 (SiCMe<sub>3</sub>), 16.4 (t, <sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F-Si-<sup>13</sup>C) = 23 Hz; SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H-NMR (79.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -52.3 (t, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si-<sup>19</sup>F) 293 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si-O-<sup>119/117</sup>Sn) = 70 Hz).

<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-NMR (149.20 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -164.7 (<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>29</sup>Si) = 71 Hz).

[*t*-BuFSi(OSn*t*-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O·*t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub>] (**21**)

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 43.6 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-Sn-<sup>19</sup>F) = 5 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 43.2 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-Sn-<sup>19</sup>F) = 5 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 42.4 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-Sn-<sup>19</sup>F) = 10 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 42.0 (t, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-Sn-<sup>19</sup>F) = 10 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 30.8, 30.6, 30.4, 30.3 (SnCMe<sub>3</sub>), 27.2 (SiCMe<sub>3</sub>), 17.9 (d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-Si-<sup>19</sup>F) = 29 Hz; SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-<sup>1</sup>H-NMR (282.38 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ: -133.9 (1F, s, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>29</sup>Si) = 276 Hz; SiF), -137.5 (2F, s, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>119</sup>Sn) = 2451 / 1182 Hz; SnF).

<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H-NMR (79.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -52.3 (<sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si-<sup>19</sup>F) = 278 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si-O-<sup>119/117</sup>Sn) = 56 Hz).

<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-NMR (149.20 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -228.3 (2Sn, d, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>19</sup>F) = 1250 Hz), -279.5 (1Sn, t, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>19</sup>F) = 2450 Hz).

**Synthese von 1,1,3,5,5,7-Hexa-*tert*-butyl-3,7-difluoro-2,4,6,8-tetraoxa-3,7-disila-1,5-distannacyclooctan (20).** (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (4.98 g, 6.67 mmol) wurde in kleinen Portionen bei 0°C zu einer gut gerührten Lösung von *t*-BuSiF<sub>3</sub> (1.02 g, 10.0 mmol) in Toluol (20 mL) gegeben. Die Mischung rührte 24 h bei RT und dann für 24 h bei 60°C. Nach dem Abkühlen wurde der amorphe Niederschlag von *t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub> (500 mg, 1.85 mmol, 9 %) abfiltriert und als [TAS][*t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>3</sub>] identifiziert (s. o.).

Die klare Lösung wurde auf 5 mL eingengt. Beim Kühlen auf  $-10^{\circ}\text{C}$  schieden sich farblose Kristalle (3.5 g) eines Gemenges von **20** und **21**) ab. Diese Kristalle wurden für 5 h der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt um **21** in **20** und  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{F})\text{OH}$  umzuwandeln. Das Feststoffgemenge wurde erschöpfend mit Hexan extrahiert. Als Rückstand verblieb  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{F})\text{OH}$  (1.3 g, 4.83 mmol, 24 %) als unlöslicher Festkörper. Die vereinten Hexanextrakte wurden bis zur Trockene eingedampft. **20** (2.2 g, 2.98 mmol, 60 %,  $208^{\circ}\text{C}$ ) kristallisierte als farbloser Festkörper.

In Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen dem *trans*- und dem *cis*-Isomer im Verhältnis von 59:41.

*trans*-[ $t\text{-Bu}(\text{F})\text{SiOSnOt-Bu}_2\text{O}$ ]<sub>2</sub>

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.37 (36H, s,  $^3J(^1\text{H-CC-}^{119}\text{Sn}) = 102$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ), 1.02 (18H, s;  $\text{SiCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -{ $^1\text{H}$ }-NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 39.0 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 510$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ), 29.3, (SnCMe<sub>3</sub>), 27.0 (SiCMe<sub>3</sub>) 18.1 (d,  $^2J(^{13}\text{C-Si-}^{19}\text{F}) = 27$  Hz; SiCMe<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F}$ -{ $^1\text{H}$ }-NMR (282.38 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -135.0 (s,  $^1J(^{19}\text{F-}^{29}\text{Si}) = 282$  Hz).

$^{29}\text{Si}$ -{ $^1\text{H}$ }-NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -55.7 (d,  $^1J(^{29}\text{Si-}^{19}\text{F}) = 283$  Hz,  $^2J(^{29}\text{Si-}^{119}\text{Sn}) = 81$  Hz).

$^{119}\text{Sn}$ -{ $^1\text{H}$ }-NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -161.5 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si}) = 81$  Hz).

*cis*-[ $t\text{-Bu}(\text{F})\text{SiOSnOt-Bu}_2\text{O}$ ]<sub>2</sub>

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.38 (18H, s,  $^3J(^1\text{H-CC-}^{119}\text{Sn}) = 105$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ), 1.35 (18H, s,  $^3J(^1\text{H-CC-}^{119}\text{Sn}) = 103$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ) 1.02 (18H, s;  $\text{SiCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -{ $^1\text{H}$ }-NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 39.9 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 507$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ), 38.3 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 516$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ) 29.3, 29.2 (SnCMe<sub>3</sub>), 26.9 (SiCMe<sub>3</sub>) 18.1 (d,  $^2J(^{13}\text{C-Si-}^{19}\text{F}) = 27$  Hz; SiCMe<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F}$ -{ $^1\text{H}$ }-NMR (282.38 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -135.7 (s,  $^1J(^{19}\text{F-}^{29}\text{Si}) = 285$  Hz).

$^{29}\text{Si}$ -{ $^1\text{H}$ }-NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -56.0 (d,  $^1J(^{29}\text{Si-}^{19}\text{F}) = 282$  Hz,  $^2J(^{29}\text{Si-O-}^{119}\text{Sn}) = 82$  Hz).

$^{119}\text{Sn}$ -{ $^1\text{H}$ }-NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -163.1 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si}) = 78$  Hz).

$^{119}\text{Sn}$ -{ $^1\text{H}$ }-MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -161.2 (65 %), -164.9 (35 %) (Fehlordnung)

Mössbauer Q. S.: 2.41, I. S.: 1.34.

MS  $m/z$  (%): 681 (28) [ $M^+$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 625 (42 %) [ $M^+$ -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 569 (19) [ $M^+$ -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>], 511 (13) [ $M^+$ -C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>], 491 (20) [ $M^+$ -C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>F], 453 (20) [ $M^+$ -C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>].

Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (738.33): C, 39.04; H, 7.37; gef.: C, 38.78; H 7.71.

Di-*tert.*-Butylzinnhydroxidfluorid *t*-Bu<sub>2</sub>Sn(F)OH ist ein amorpher farbloser Festkörper (Zersp. 250°C).

IR (KBr)  $\nu(\text{OH})$ : 3150b cm<sup>-1</sup>.

<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : 303.2 (<sup>1</sup> $J(^{119}\text{Sn}-^{19}\text{F}) = 2716$  Hz).

Anal. ber. für C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>FOSn (269.0): C, 35.72; H, 7.12; gef.: C, 35.90; H 7.33.

**Synthese von 3,4-Bis(di-*tert.*-butylchlorostannoxy)-1,1,3,4-tetra-*tert.*-butyl-2,5-dioxa-3,4-disila-1-stannacyclopentan (23).** Eine Mischung aus (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (1.99 g, 2.67 mmol) und (*t*-BuSiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (624 mg, 2 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (5 mL) wurde für 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abkondensiert und das *t*-Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> im Vakuum absublimiert. Beim Abkühlen auf -78°C wurde das verbleibende Öl fest. **23** (1.6 g, 1.6 mmol, 80 %, Schmp. 85°C) resultierte als amorpher farbloser Festkörper.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.43 (18H, s, <sup>3</sup> $J(^1\text{H}-\text{CC}-^{119}\text{Sn}) = 109$  Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 1.41 (18H, s, <sup>3</sup> $J(^1\text{H}-\text{CC}-^{119}\text{Sn}) = 107$  Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 1.38 (18H, s, <sup>3</sup> $J(^1\text{H}-\text{CC}-^{119}\text{Sn}) = 97$  Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 1.10 (18H, s, <sup>3</sup> $J(^1\text{H}-\text{CC}-^{29}\text{Si}) = 6$  Hz; SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 42.4 (<sup>1</sup> $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 456$  Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 41.9 (<sup>1</sup> $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 450$  Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 39.4 (<sup>1</sup> $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 466$  Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 30.2 (SnCMe<sub>3</sub>), 29.9 (SnCMe<sub>3</sub>), 29.8 (SnCMe<sub>3</sub>), 27.1 (SiCMe<sub>3</sub>), 21.6 (<sup>1</sup> $J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 64$  Hz, <sup>3</sup> $J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 13$  Hz; SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H-NMR (79.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -14.3 (<sup>2</sup> $J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 112$  Hz, <sup>1</sup> $J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 65$  Hz, <sup>2</sup> $J(^{29}\text{Si}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 12$  Hz).

<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-NMR (149.20 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -49.9 (2Sn, s, <sup>1</sup> $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 453$  Hz, <sup>2</sup> $J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 112$  Hz), -88.8 (1Sn, s, <sup>1</sup> $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 467$  Hz).

MS  $m/z$  (%): 734 (15) [ $M^+$ -C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>ClSn], 642 (10) [ $M^+$ -C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>Sn], 620 (10) [ $M^+$ -C<sub>16</sub>H<sub>37</sub>ClSn], 586 (13) [ $M^+$ -C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>Sn], 508 (8) [ $M^+$ -C<sub>24</sub>H<sub>53</sub>ClSn], 472 (23) [ $M^+$ -C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>2</sub>Sn], 354 (10) [ $M^+$ -C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>].

Anal. ber. für C<sub>32</sub>H<sub>72</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> (1004.20): C, 38.27; H, 7.23. gef.: C, 38.50; H 8.30.

**Synthese von 5,6-Difluoro-1,1,3,3,5,6-hexa-tert.-butyl-2,4,7-trioxa-5,6-disila-1,3-distannacycloheptan (24) und Bis(tetra-tert.-butyldifluorodistannoxan) (25).**

Eine Mischung aus (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (1.99 g, 2.67 mmol) und (*t*-BuSiF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (493 mg, 2.0 mmol) wurde in CHCl<sub>3</sub> (5 mL) für 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde farbloses kristallines **25** (960 mg, 0.92 mmol, 92 %, Zersp. 250°C) abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde bis zur Trockene eingedampft. **24** (1.31 g, 1.81 mmol 91 %, Zers. 125°C) wurde als farbloser feinkristalliner Rückstand isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.37 (18H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119</sup>Sn) = 96 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 1.36 (18H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119</sup>Sn) = 101 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 0.96 (18H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>29</sup>Si) = 7 Hz; SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 38.6 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 505 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 38.5 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 523 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 29.9, 29.4 (SnCMe<sub>3</sub>), 24.8 (SiCMe<sub>3</sub>), 20.4 (<sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-Sn-<sup>19</sup>F) = 5 Hz; SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-<sup>1</sup>H-NMR (235.36 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -134.2 (<sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>29</sup>Si) = 377, 315 Hz).

<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H-NMR (99.36 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -12.0 (<sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si-<sup>19</sup>F) = 346 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si-O-<sup>119/117</sup>Sn) = 74 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si-Si-<sup>19</sup>F) = 58 Hz).

<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-NMR (186.20 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -121.2 (<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>117</sup>Sn) = 612 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C) = 513, 497 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>29</sup>Si) = 76 Hz).

MS *m/z* (%): 664 (14) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>], 608 (20) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>], 550 (6) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>], 494 (11) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>], 476 (10) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>F], 438 (5) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>], 376 (8) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>Sn], 361 (8) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>OSn].

Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (722.33): C, 39.91; H, 7.54. gef.: C, 39.49; H 8.20.

MW (10 mg·ml<sup>-1</sup> CHCl<sub>3</sub>): 717.

**[*t*-Bu<sub>2</sub>(F)SnOSn(F)*t*-Bu<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (25)**

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.43 (36H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119</sup>Sn) = 112 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 1.55 (36H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119</sup>Sn) = 115 Hz; SnCMe<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-<sup>1</sup>H-NMR (235.36 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -139.8 (<sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>119</sup>Sn) = 2450 / 809 Hz).

<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-NMR (186.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -226.3 (<sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>19</sup>F) = 807 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>117</sup>Sn) = 110 Hz), 290.4 (<sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>19</sup>F) = 2450 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>117</sup>Sn) = 110 Hz).

Anal. ber. für C<sub>32</sub>H<sub>72</sub>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> (1039.85) C, 36.96; H, 6.98. gef.: C, 36.09; H, 7.70.

**Synthese von 1,1,3,4,6,6,8,9-Octa-tert.-butyl-3,4,8,9-tetrafluoro-2,5,7,10-tetraoxa-3,4,8,9-tetrasilol-1,6,-distannacyclodecan (26b).** Eine Lösung von **24** (1.08 g, 1.5 mmol) in Hexan (50 mL) wurde extraktiv über einer Kieselgursäule (3 cm·10 cm) filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abkondensiert und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. **26b** (210 mg, 0.23 mmol, 30 %, Schmp. 157°C) resultierte in Form farbloser Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.39 (18H, s,  $^3J(^1\text{H-CC-}^{119}\text{Sn}) = 104 \text{ Hz}$ ;  $\text{SnCMe}_3$ ), 0.99 ( $\text{SiCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ - (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 40.9 ( $\text{SnCMe}_3$ ), 28.5 ( $\text{SnCMe}_3$ ), 24.1 ( $\text{SiCMe}_3$ ), 18.7 ( $^2J(^{13}\text{C-Sn-}^{19}\text{F}) = 6 \text{ Hz}$ ;  $\text{SiCMe}_3$ ).

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (235.36 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -139.9.

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (99.36 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -7.3 ( $^1J(^{29}\text{Si-}^{19}\text{F}) = 353 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^{29}\text{Si-Si-}^{19}\text{F}) = 52 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^{29}\text{Si-O-}^{119/117}\text{Sn}) = 16 \text{ Hz}$ ).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (186.50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -95.0.

MS  $m/z$  (%): 851 (42) [ $\text{C}_{28}\text{H}_{63}\text{F}_2\text{O}_4\text{Si}_4\text{Sn}_2$ ], 812 (5) [ $\text{C}_{28}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{Si}_4\text{Sn}_2$ ], 767 (12) [ $\text{C}_{24}\text{H}_{55}\text{F}_2\text{O}_4\text{Si}_3\text{Sn}_2$ ], 717 (6) [ $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{FO}_4\text{Si}_2\text{Sn}_2$ ], 660 (8) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{FO}_4\text{Si}_2\text{Sn}_2$ ], 542 (15) [ $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}_3\text{Sn}_2$ ], 524 (12) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Si}_2\text{Sn}$ ], 474 (33) [ $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{F}_2\text{O}_2\text{Si}_2\text{Sn}$ ], 418 (5) [ $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{F}_2\text{O}_2\text{Si}_2\text{Sn}$ ], 361 (28) [ $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{F}_2\text{O}_2\text{Si}_2\text{Sn}$ ].

Anal. ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{F}_4\text{O}_2\text{Si}_4\text{Sn}_2$  (914.73): C, 42.02; H, 7.93. gef.: C, 40.5; H 8.3 %.

MW (10mg·ml $^{-1}$   $\text{CHCl}_3$ ): 473.

**Synthese von 1,1,3,3,4,4-Hexa-tert.-butyl-3,4-disila-1-stanna-2,5-dioxacyclopentan (27).** Eine Lösung von ( $t\text{-Bu}_2\text{SiOH}$ ) $_2$  (944 mg, 2.96 mmol) in Hexan (20 mL) wurde tropfenweise bei RT mit Butyllithium (1.55 M) in Hexan (3.82 mL, 3.92 mmol) versetzt. Die entstandene Suspension rührte 6 h nach. Dann wurde eine Lösung von  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  (899 mg, 2.96 mmol) in Hexan (20 mL) zugetropft und die Mischung für 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Lithiumchlorid wurde abfiltriert und die Lösung auf 5 mL eingengt. Von der Rohproduktlösung wurden ein  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ - und ein  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, die die Bildung von **27** (1.6 g) in 80 % Reinheit anzeigen. **27** kann wegen der sehr guten Löslichkeit und der starken Hydrolyseempfindlichkeit nicht isoliert werden.

**Synthese von [Ph<sub>2</sub>Si(OSn*t*-Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-*t*-Bu<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub>] (28).** Eine Mischung aus **6** (268 mg, 0.3 mmol) und **25** (520 mg, 0.5 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (5 mL) wurde für 2 h auf 40°C erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen **25** wurde das Lösungsmittel auf 2 mL eingengt. Nach 2 d kristallisierte **28** als Chloroform-Addukt als farbloser Festkörper, der außerhalb der Mutterlauge langsam Chloroform verlor und sich in amorphes **28** (460 mg, 0.48 mmol, 79 %) umlagerte.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.8 - 7.2 (10H, m; SiPh), 1.44 (18H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119/117</sup>Sn) = 110 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 1.34 (36H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119/117</sup>Sn) = 110 Hz; SnCMe<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR: δ 142.8, 134.6, 127.9, 126.9 (*i*-, *o*-, *p*-, *m*-SiPh), 43.2 (t, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 601 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-Sn-<sup>19</sup>F) = 4 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 41.9 (t, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 585 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-Sn-<sup>19</sup>F) = 10 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 30.7 (SnCMe<sub>3</sub>), 30.4 (SnCMe<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-{<sup>1</sup>H}-NMR (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -139.6 (s, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>119</sup>Sn) = 2464 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>119</sup>Sn) = 1240 / 1100 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>19</sup>F-OSnO-<sup>19</sup>F) = 55 Hz).

<sup>29</sup>Si-{<sup>1</sup>H}-NMR (79.5 MHz): δ -40.8 (s, <sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si-O-<sup>119/117</sup>Sn) = 51 Hz).

<sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}-NMR (149.2 MHz): δ 222.2 (2Sn, dd, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>19</sup>F) = 1171 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>117</sup>Sn) = 228 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>119/117</sup>Sn) = 51 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>19</sup>F) = 7 Hz), -280.8 (1Sn, t, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>19</sup>F) = 2465 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>119/117</sup>Sn) = 52 Hz).

Anal. ber. für C<sub>36</sub>H<sub>64</sub>F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiSn<sub>3</sub> (967.19): C, 44.71; H, 6.67; gef.: C, 44.80; H, 7.00.

**Synthese von 1,1-Di-*tert*-butyl-3,3,5,5-tetraisopropyl-2,4,6-trioxa-3,5-disila-1-stannacyclohexan (29).** Eine Lösung von O(Si*i*-Pr<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> (836 mg, 3.00 mmol) und Triethylamin (667 g, 6.00 mmol) in Diethylether (100 mL) wurde bei RT mit einer Lösung von *t*-Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (911 mg, 3.00 mmol) in Diethylether (50 mL) versetzt. Es entstand augenblicklich ein farbloser voluminöser Niederschlag von Triethylammoniumchlorid, der nach 12 h abfiltriert wurde. Das Lösungsmittelvolumen wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Hexan (20 mL) aufgenommen. Um letzte Spuren des Triethylammoniumchlorids zu entfernen wurde die Lösung erneut filtriert. Langsames Abdampfen der Lösung lieferte **29** (1.35 g, 2.65 mmol, 88 %, Schmp. 75°C) in Form farbloser großer Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.51 (18H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119</sup>Sn) = 99 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 1.19 (24H, d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; SiCHMe<sub>2</sub>), 1.02 (4H, sept, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; SiCHMe<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 39.3 ( $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 488$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ), 29.8 ( $\text{SnCMe}_3$ ), 18.0, 17.9 ( $\text{SiCHMe}_2$ ), 15.4 ( $\text{SiCHMe}_2$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -14.8 ( $^2J(^{29}\text{Si}\text{-O-}^{117/119}\text{Sn}) = 37$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -124.6 ( $^2J(^{119}\text{Sn}\text{-O-}^{29}\text{Si}) = 36$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -126.3 ( $\delta_{11}$ : 35.9,  $\delta_{22}$ : 33.5,  $\delta_{33}$ : -448.3;  $\Delta\sigma$ : -126.3  $\eta$ : 0.01).

MS  $m/z$  (%): 467 (100) [ $M^+\text{-C}_3\text{H}_7$ ], 353 (70) [ $M^+\text{-C}_{11}\text{H}_{25}$ ].

Anal. ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{Si}_2\text{Sn}$  (509.49): C, 47.15; H, 9.10; gef.: C, 47.15; H, 9.20.

**Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit 7a bzw. 29 im NMR-Maßstab.** Eine Mischung von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (24.9 mg, 0.033 mmol) und **7a** (64.6 mg, 0.10 mmol) bzw. **29** (51.0 mg, 0.10 mmol) wurde in  $\text{CDCl}_3$  (250  $\mu\text{L}$ ) für 12 h auf 60°C erhitzt. Die farblose klare Lösung wurde  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch vermessen.

Die Reaktionen wurden im präparativen Maßstab wiederholt ( $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (249 mg, 0.33 mmol) und **7a** (646 mg, 1.00 mmol) bzw. **29** (510 mg, 1.00 mmol) in Chloroform (30 mL)). Die Lösungsmittelvolumen wurde am Rotationsverdampfer eingengt. In beiden Fällen resultierte ein feinkristalliner Rückstand, der  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

Im ersten Fall entstand quantitativ 1,1,3,3-Tetra-*tert.*-Butyl-5,5,7,7-tetraphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-5,7-disila-1,3-distannacyclooctan  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_2(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2$  (**31**), das aus Hexan bei -10°C in Form eines farblosen Festkörpers kristallisierte (870 mg, 0.97 mmol, 97 %, Schmp. 176°C).

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.8 - 7.1 (20H, m; *SiPh*), 1.27 (36H, s,  $^3J(^1\text{H}\text{-CC-}^{119}\text{Sn}) = 97$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 139.4, 134.5, 128.9, 127.3 (*i*-, *o*-, *p*-, *m*-*SiPh*), 38.7 ( $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 507$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ), 29.8 ( $\text{SnCMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -45.3 ( $^2J(^{29}\text{Si}\text{-O-}^{119/117}\text{Sn}) = 67$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -125.7 ( $^2J(^{119}\text{Sn}\text{-O-}^{117}\text{Sn}) = 688$  Hz,  $^2J(^{119}\text{Sn}\text{-O-}^{29}\text{Si}) = 67$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -123.0, -132.3.

Mössbauer Q. S.: 2.31, I. S.: 1.27.

MS  $m/z$  (%): 815 (72) [ $M^+$ -C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>], 702 (10) [ $M^+$ -C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>], 588 (60) [ $M^+$ -C<sub>22</sub>H<sub>41</sub>], 510 (18) [ $M^+$ -C<sub>28</sub>H<sub>47</sub>], 454 (11) [ $M^+$ -C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>].

Anal. ber. für C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (894.53): C, 53.71; H, 6.31; gef.: C, 54.30; H, 7.51.

Im zweiten Fall bestand der Rückstand ausschließlich aus einem Feststoffgemenge der Edukte ((*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> ( $\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$  -84.3), **29** ( $\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$  -126.2)).

**Reaktion von Di-*tert*-butylzinnoxid mit 1, 6 bzw. 20 im NMR-Maßstab.** Eine Mischung aus (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (49.8 mg, 0.067 mmol) und jeweils 0.1 mmol der *cyclo*-Stannasiloxane (**1**: 81.4 mg, **6**: 89.5 mg, **20**: 73.8 mg) wurde in CDCl<sub>3</sub> (250  $\mu$ L) für 2 d unter Rückfluß erhitzt. Es wurden <sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}- und <sup>29</sup>Si-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren aufgenommen. Nach der Zugabe eines Wassertropfens wurden nach 15 min erneut <sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}- und <sup>29</sup>Si-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren aufgenommen.

Die Reaktion von (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (498 mg, 0.67 mmol) mit **6** (895 mg, 1.0 mmol) wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen im präparativen Maßstab wiederholt. Es wurden <sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}- und <sup>29</sup>Si-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren aufgenommen, die die quantitative *in situ* Bildung von **32** anzeigten.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.8-7.3 (10H, m; *Ph*) 1.41 (36H, s; <sup>3</sup> $J(^1\text{H-CC-}^{119}\text{Sn})$  = 97 Hz; SnCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 141.2, 134.3, 128.5, 127.1 (*i*-, *o*-, *p*-, *m*-SiPh), 39.4 (<sup>1</sup> $J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn})$  = 487 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 30.1 (SnCMe<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si-{<sup>1</sup>H}-NMR (79.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -38.3 (<sup>2</sup> $J(^{29}\text{Si-O-}^{119/117}\text{Sn})$  = 36 Hz).

<sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}-NMR (149.20 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -98.6 (<sup>2</sup> $J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn})$  = 298 Hz, <sup>2</sup> $J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si})$  = 36 Hz).

Nach dem Eindampfen der Lösung resultierte ein farbloser feinkristalliner Rückstand der <sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}-MAS-NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Der Rückstand bestand nicht aus **32** sondern aus einem Feststoffgemenge aus (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> ( $\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$  -84.3) und **6** ( $\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$  -145.6).

**Synthese von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2 \cdot t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]$  (**33**).** Eine Mischung aus  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (3.73 g, 5.0 mmol) und  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  (1.08 g, 5.0 mmol) wurde in Toluol (25 mL) für 1 d auf 60°C erhitzt. Nach Abkühlung auf -10°C fiel **33** (4.3 g, 4.5 mmol, 90 %, Schmp. 175 - 190°C) als farbloser kristalliner Feststoff aus.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  7.8 - 7.0 (10H, m; SiPh), 3.62 (2H, s; OH), 1.46 (18H, s,  $^3J(^1\text{H-CC-}^{119}\text{Sn}) = 100$  Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 1.40 (36H, s  $^3J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 103$  Hz; SnCMe<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  144.7, 134.7, 126.9, 126.2 (*i*-, *o*-, *p*-, *m*-SiPh), 39.5 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 696$  Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 37.5 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 642$  Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 30.5 (SnCMe<sub>3</sub>), 30.3 (SnCMe<sub>3</sub>).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$ : -42.7 ( $^2J(^{29}\text{Si-O-}^{119}\text{Sn}) = 59$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$ : -270.3 (1Sn, s,  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn}) = 55$  Hz) -274.3 (2Sn, s,  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn}) = 159$  Hz,  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn}) = 55$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -265.7 ( $\delta_{11}$ : 114.6,  $\delta_{22}$ : -175.3,  $\delta_{33}$ : -736.5,  $\Delta\sigma$ : -706.2,  $\eta$ : 0.61),  $\delta_{\text{iso}}$ : -273.7 ( $\delta_{11}$ : 77.8,  $\delta_{22}$ : -207.3,  $\delta_{33}$ : -691.6,  $\Delta\sigma$ : -625.9,  $\eta$ : 0.68).

Mössbauer Q. S.: 2.38, I. S.: 1.22.

MS *m/z* (%): 836 (12) [ $M^+$ -C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>], 639 (50) [ $M^+$ -C<sub>12</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Sn], 583 (48) [ $M^+$ -C<sub>16</sub>H<sub>37</sub>O<sub>2</sub>Sn], 391 (56) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>Si].

IR (KBr)  $\nu(\text{OH})$ : 3644 vs  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman:  $\nu(\text{OH})$ : 3649 m  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. ber. für C<sub>36</sub>H<sub>66</sub>O<sub>5</sub>SiSn<sub>3</sub> (963.21): C, 44.89; H, 6.91; gef.: C, 44.90; H, 6.91

TGA: *M* - H<sub>2</sub>O zwischen 93 - 166°C.

**Synthese von Di-*tert*-butylzinndihydroxid (**33a**).** Zu einer Lösung von  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  (2.95 g, 10 mmol) in MeOH (10 mL) wurde bei RT eine Mischung aus Wasser (100  $\mu\text{L}$ ) und Methanol (5 mL) zugetropft. Nach 2 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein amorpher Feststoff zurückblieb. Nach dem Trocknen des Rückstandes für 1 d an der Luft resultierte **33a** (2.52 g, 9.4 mmol, 94 %) als farbloser amorpher Feststoff.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -83.1 ( $W_{1/2} = 50$  Hz;  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ )

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (140.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : 276.3 ( $\delta_{11}$ : 61.2,  $\delta_{22}$ : -214.7,  $\delta_{33}$ : -675.3,  $\Delta\sigma$ : -598.6,  $\eta$ : 0.69).

Mössbauer Q. S.: 2.32, I. S.: 1.18.

IR (KBr)  $\nu(\text{OH})$ : 3653s  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman  $\nu(\text{OH})$ : 3655m  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Sn}$  (266.98): C, 35.99; H, 7.55; gef.: C, 36.00; H, 7.60.

TGA:  $M - \text{H}_2\text{O}$  zwischen 88 - 154°C.

**Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnsulfid mit 1, 6 bzw. 20 im NMR-Maßstab.** Eine Mischung aus  $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$  (53.0 mg, 0.1 mmol) und jeweils 0.1 mmol der *cyclo*-Stannasiloxane (**1**: 81.4 mg, **6**: 89.5 mg, **20**: 73.8 mg) wurde in  $\text{CDCl}_3$  (250  $\mu\text{L}$ ) für 2 d unter Rückfluß erhitzt. Es wurden  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen.

Die Reaktion von **1** (814.5 mg, 1.0 mmol) mit  $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$  (530.0 mg, 1.0 mmol) wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen im präparativen Maßstab wiederholt. Es wurden  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen, die die quantitative *in situ* Bildung von **35** anzeigten.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.35 (36H, s,  $^3J(^1\text{H}\text{-CC-}^{119}\text{Sn}) = 96.9$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ), 1.01 (18H, s;  $\text{SiCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 39.5 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 442$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ), 30.2 ( $\text{SnCMe}_3$ ), 29.2 ( $\text{SiCMe}_3$ ), 21.9 ( $\text{SiCMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -19.7 ( $^2J(^{29}\text{Si-O-}^{119/117}\text{Sn}) = 59$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -3.6 ( $^2J(^{119}\text{Sn-S-}^{117}\text{Sn}) = 35$  Hz,  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si}) = 60$  Hz).

Nach dem Eindampfen der Lösung resultierte ein farbloser feinkristalliner Rückstand der  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Der Rückstand bestand nicht aus **35** sondern aus einem Feststoffgemenge aus  $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$  ( $\delta(^{119}\text{Sn-MAS}) -119.5$ ) und **5** ( $\delta(^{119}\text{Sn-MAS}) -178.5$ )

**Reaktion von Di-*tert.*-butylzinnoxid mit Di-*tert.*-butylzinnsulfid im NMR-Maßstab.** Eine Mischung von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (249 mg, 0.33 mmol) und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$  (265 mg, 0.50 mmol) wurde in Chloroform (50 mL) für 12 h unter Rückfluß erhitzt. Es wurde ein  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und es resultierte ein farblos feinkristalliner Festkörper (514 mg). Der Festkörper bestand aus einem Feststoffgemenge aus  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ ,  $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$ ,  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{S}$  (**38a**) und  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{SSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**38b**).

$t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{S}$  (**38a**)

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 13.4 (2Sn,  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 520$  Hz), -99.5 (1Sn,  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn}) = 520$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : 14.7 (2Sn), -99.5 (1Sn).

$t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{SSn}t\text{-Bu}_2)_2\text{O}$  (**38b**)

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 86.2 (1Sn,  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{S}-^{117/119}\text{Sn}) = 69$  Hz), -6.0 ( $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn}) = 672$  Hz,  $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{S}-^{117/119}\text{Sn}) = 65$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : 86.0 (1Sn), 25.7 (2Sn).

Anal. ber.: C, 37.41; H, 7.15; gef.: C, 37.41.; H, 7.30.

**Reaktion von 1 und 20 im NMR-Maßstab.** Eine Mischung aus **1** (44.7 mg, 0.05 mmol) und **20** (36.9 mg, 0.05 mmol) in  $\text{CDCl}_3$  (250  $\mu\text{L}$ ) wurde für 2 d unter Rückfluß erhitzt. Die aufgenommenen  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der klaren Lösung zeigten ausschließlich die Bildung von **39** an.

**Synthese von 1,1-Di-tert.-butyl-3,3,6,6-tetramethyl-2,7-dioxa-3,6-disila-1-stannacycloheptan (40).** Eine Mischung aus  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  (1.24 g, 1.67 mmol) und  $(\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{O}$  (802 mg, 5.00 mmol) in  $\text{CHCl}_3$  (30 mL) wurde 1 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **40** (2.04 g, 5.0 mmol, 100 %) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.26 (18H, s,  $^3J(^1\text{H}-\text{CC}-^{119}\text{Sn}) = 99$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ), 0.58 (4H, s;  $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}$ ), 0.00 (12H, s;  $\text{SiMe}_2$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.9 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 513$  Hz;  $\text{SnCMe}_3$ ), 28.5 ( $\text{SnCMe}_3$ ), 10.4 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 57$  Hz;  $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}$ ), 0.0 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 58$  Hz;  $\text{SiMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 10.6 ( $^2J(^{29}\text{Si}-\text{O}-^{119}\text{Sn}) = 58$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -135.7 ( $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{29}\text{Si}) = 58$  Hz).

MS  $m/z$  (%): 353 (6) [ $M^+$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 297 (14) [ $M^+$ -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 281 (7) [ $M^+$ -C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>], 269 (15) [ $M^+$ -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>].

Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sn (409.33): C, 41.08; H, 8.37; gef.: C, 40.71; H, 8.83.

**Reaktionen von 1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilacyclopentan mit 2, 31 bzw. 24 im NMR-Maßstab.** Mischungen aus (CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O 16.0 mg, 0.1 mmol) und den *cyclo*-Stannasiloxanen **2** (65.6 mg, 0.10 mmol), **31** (89.4 mg, 0.10 mmol) und **24** (77.2 mg, 0.10 mmol) in CDCl<sub>3</sub> (250  $\mu$ L) wurden 1 d unter Rückfluß erhitzt. Es wurden <sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H- und <sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen.

**Synthese von [*t*-Bu(OH)Si(OSn*t*-Bu)<sub>2</sub>O·*t*-Bu<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>2</sub>] (41).** Eine Mischung aus (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (1.49 g, 2.00 mmol) und *t*-BuSi(OH)<sub>3</sub> (272 mg, 2.00 mmol) in THF (10 mL) wurde für 30 min auf 50°C erhitzt. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer im Vakuum auf 2 mL eingengt. Bei -10°C kristallisierte **41** (1.04 g, 1.20 mmol, 60 %, Zersp. 250°C) in Form farbloser großer Kristalle als THF-Addukt aus. Außerhalb der Mutterlauge verloren die Kristalle schnell das gebundene THF und wandelten sich in einen amorphen Feststoff um.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.39 (36H, s, <sup>3</sup> $J$ (<sup>1</sup>H-CC-<sup>117/119</sup>Sn) = 100 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 1.37 (18H, s, <sup>3</sup> $J$ (<sup>1</sup>H-CC-<sup>119</sup>Sn) = 102 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 0.98 (9H, s; SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (100.63, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 41.5 (<sup>1</sup> $J$ (<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 699 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 41.2 (<sup>1</sup> $J$ (<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 699 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 39.5 (<sup>1</sup> $J$ (<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 699 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 39.2 (<sup>1</sup> $J$ (<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 699 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 32.5, 32.4, 32.3 (SnCMe<sub>3</sub>), 29.8 (SiCMe<sub>3</sub>), 20.9 (SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H-NMR (79.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -45.5 (<sup>2</sup> $J$ (<sup>29</sup>Si-O-<sup>117/119</sup>Sn) = 63 Hz).

<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-NMR (186.50 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -268.5 (1Sn, s, <sup>2</sup> $J$ (<sup>119</sup>Sn-O-<sup>117/119</sup>Sn) = 50 Hz), -268.7 (2Sn, s, <sup>2</sup> $J$ (<sup>119</sup>Sn-O-<sup>117</sup>Sn) = 239 Hz, <sup>2</sup> $J$ (<sup>119</sup>Sn-O-<sup>117/119</sup>Sn) = 50 Hz).

IR (KBr)  $\nu$ (OH): 3700vs, 3655vs cm<sup>-1</sup>.

Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>66</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>1</sub>Sn<sub>3</sub> (867.12): C, 38.78; H, 7.67; gef.: C, 39.10; H, 7.90.

**Synthese von 1,1,3,5,5,7-Hexa-*tert*-butyl-3,7-dihydroxy-2,4,6,8-tetraoxa-3,7-disila-1,5-distannacyclooctan (42).** Eine Lösung von *t*-Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (3.04 g, 10.0 mmol) in Et<sub>2</sub>O (30 mL) wurde in eine Mischung aus *t*-BuSi(OH)<sub>3</sub> (1.36 g, 10.0 mmol) und Triethylamin (2.02 g, 20.0 mmol) in Et<sub>2</sub>O (40 mL) getropft.

Nach Abtrennen des Niederschlags von Diethylammoniumchlorid und Einengen des Lösungsmittelvolumens auf 10 mL wurde bei  $-10^{\circ}\text{C}$  **42** (3.21 g, 4.37 mmol, 87 %, Schmp.  $196^{\circ}\text{C}$ ) als farbloser kristalliner Feststoff isoliert.

In Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen dem *cis*- und dem *trans*-Isomer im Verhältnis von 91:9.

*trans*-[*t*-Bu(OH)SiOSnOt-Bu<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>:

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.42 (36H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119</sup>Sn) = 100 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 0.98 (18H, s; SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 38.5 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 516 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 29.5 (SnCMe<sub>3</sub>), 27.3 (SiCMe<sub>3</sub>), 19.0 (SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si-{<sup>1</sup>H}-NMR (79.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -49.4 (<sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si-O-<sup>119</sup>Sn) = 75 Hz).

<sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}-NMR (149.20 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -153.8 (<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>29</sup>Si) = 74 Hz).

*cis*-[*t*-Bu(OH)SiOSnOt-Bu<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>:

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.33 (18H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119</sup>Sn) = 100 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 1.30 (18H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119</sup>Sn) = 100 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 0.96 (18H, s; SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 39.1 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 506 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 37.8 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 522 Hz; SnCMe<sub>3</sub>); 29.8; 29.6 (SnCMe<sub>3</sub>), 27.2 (SiCMe<sub>3</sub>), 18.6 (SiCMe<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si-{<sup>1</sup>H}-NMR (79.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -47.8 (<sup>2</sup>J(<sup>29</sup>Si-O-<sup>119</sup>Sn) = 73 Hz).

<sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}-NMR (149.20 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -151.7 (<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>29</sup>Si) = 73 Hz).

<sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}-MAS-NMR (140.20 MHz) δ<sub>iso</sub>: -156.7.

IR (KBr): ν(OH): 3696s, 3665s, 3465br cm<sup>-1</sup>.

Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (734.35): C, 39.26; H, 7.69; gef.: C, 38.98; H, 8.20.

**Reaktion von Di-*tert*-butylzinnoxid mit **42** im NMR-Maßstab.** Eine Mischung aus (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (49.8 mg, 0.066 mmol) und **42** (73.4 g, 0.10 mmol) wurde in CDCl<sub>3</sub> (250 μL) für 12 h auf 60°C erhitzt. Es wurde ein <sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}- und ein <sup>29</sup>Si-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum aufgenommen.

**Synthese von Bis(trimethylsilylmethyl)zinndichlorid (44) und -dibromid (45).**

Durch eine Lösung von Bis(trimethylsilylmethyl)diphenylzinn (typisch 10 g) in Toluol (150 mL) wurde bei 0°C Chlor- bzw. Bromwasserstoff für 4 h eingeleitet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, wurde das Rohprodukt am Pumpenstand destilliert. Die Ausbeuten waren in beiden Fällen quantitativ.

Bis(trimethylsilylmethyl)zinndichlorid ( $\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnCl}_2$  (**44**) ist eine farbloses Öl (Sdp. 125°C/50 mbar).

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.79 (4H, s,  $^2J(^1\text{H}-\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 91$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 0.17 (18H, s;  $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 13.0 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 328$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 1.0 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.1 ( $^2J(^{29}\text{Si}-\text{CH}_2-^{119/117}\text{Sn}) = 38$  Hz).

$^{119}\text{Sn}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 146.6.

( $\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnCl}_2$  (**44**) reagiert mit Luftfeuchtigkeit rasch zum Wasseraddukt ( $\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**44a**)

$^{119}\text{Sn}$ - $\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -53.9.

IR (KBr)  $\nu(\text{OH})$ : 3649s  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{OSi}_2\text{Sn}$  (382.09): C, 25.15; H, 6.33; gef.: C, 24.89; H, 6.60.

Bis(trimethylsilylmethyl)zinndibromid ( $\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnBr}_2$  (**45**) ist ein farbloser kristalliner Festkörper (Sdp. 180°C/50 mbar, Schmp. 68°C).

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.01 (4H, s,  $^2J(^1\text{H}-\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 89.2$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 0.20 (18H, s;  $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14.0 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 296$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 1.0 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.4 ( $^2J(^{29}\text{Si}-\text{CH}_2-^{119/117}\text{Sn}) = 37$  Hz).

$^{119}\text{Sn}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 68.3.

Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{Si}_2\text{Sn}$  (452.98): C, 21.21; H, 4.90; gef.: C, 21.30; H, 5.41.

**Synthese von Bis(tetrakis(trimethylsilylmethyl)dichlorodistannoxan (46).** Eine Mischung aus **44** (3.64 g, 10.0 mmol) und Triethylamin (1.01 g, 10.0 mmol) in Diethylether (400 mL) wurde mit Wasser (90 mg, 5.0 mmol) versetzt. Augenblicklich fiel ein voluminöser Niederschlag von Triethylammoniumchlorid aus, der nach 12 h abfiltriert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfers wurde der verbliebene Rückstand aus Hexan umkristallisiert. **46** (2.96 g, 2.20 mmol, 88 %, Schmp. 194°C) resultierte in Form farbloser Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.99 (8H, s,  $^2J(^1\text{H-C-}^{119/117}\text{Sn}) = 121 \text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 0.96 (8H, s,  $^2J(^1\text{H-C-}^{119/117}\text{Sn}) = 119 \text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 0.24, 0.20 (72H, s;  $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 20.9 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 515 \text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 20.5 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 457 \text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 2.1, 1.5 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.7, 1.4.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -60.1 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117/119}\text{Sn}) = 73 \text{ Hz}$ ), -133.5 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117/119}\text{Sn}) = 77 \text{ Hz}$ ).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}\text{-MAS-NMR}$  (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -28.4, -54.6, -124.0, -131.6.

MS  $m/z$  (%): 839 (51) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{55}\text{O}_3\text{Si}_5\text{Sn}_3$ ].

IR (KBr)  $\nu(\text{OH})$ : 3645  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{88}\text{Cl}_4\text{Si}_8\text{Sn}_4\text{O}_2$  (1346.48): C, 28.55; H, 6.59; Cl, 10.53 gef.: C, 28.80; H, 6.80; Cl, 10.38.

**Synthese von Bis(tetrakis(trimethylsilylmethyl)bromohydroxydistannoxan (47).**

Eine Lösung von **45** (18.1 g, 40.0 mmol) in Toluol (300 mL) wurde in der Siedehitze tropfenweise mit einer Lösung von Natriumhydroxid (2.4 g, 60.0 mmol) in Wasser versetzt. Die Mischung wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittelvolumen wurde am Rotationsverdampfer im Vakuum bis zur einsetzenden Kristallbildung eingengt. Bei -10°C kristallisierte **47** (10.3 g, 7.4 mmol, 74 %, Schmp. 195°C) in Form eines farblosen kristallinen Festkörpers aus.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.01 (16H, s,  $^2J(^1\text{H-C-}^{119}\text{Sn}) = 89.2 \text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 0.20 (18H, s;  $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.0 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 501 \text{ Hz}$ ;  $\text{SnCH}_2$ ), 15.0 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 525 \text{ Hz}$ ;  $\text{SnCH}_2$ ), 2.3, 1.8 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.7, 1.5.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -154.1 (2Sn), -170.0 (2Sn,  $^2J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{117}\text{Sn}) = 216$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -159.6, -169.5, -176.9, -186.4.

MS  $m/z$  (%): 839 (76) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{55}\text{O}_3\text{Si}_5\text{Sn}_3$ ].

IR (KBr)  $\nu(\text{OH})$ :  $3643\text{ cm}^{-1}$ .

Anal. ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{90}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Si}_8\text{Sn}_4$  (1398.50): C, 27.48; H, 6.49; Br, 11.43; gef.: C, 27.90; H, 6.90; Br, 11.32.

**Synthese von Bis(tetrakis(trimethylsilylmethyl)dihydroxydistannoxan (48).** Eine Lösung von **47** (5.59 g, 4.00 mmol) in Toluol (150 mL) wurde in der Siedehitze mit einer Lösung von Natriumhydroxid (4.0 g, 10.0 mmol) in Wasser versetzt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden sofort die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde sorgfältig über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittelvolumen am Rotationsverdampfer im Vakuum auf 20 mL eingengt. **48** (2.95 g, 2.32 mmol, 58 %, Schmp.  $178^\circ\text{C}$ ) kristallisierte im offenen Gefäß (Luftfeuchtigkeit) in Form eines farblosen Festkörpers. Außerhalb der Mutterlauge reagierte **48** mit Luftfeuchtigkeit zu einem unlöslichen amorphen Feststoff.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.28 (16H, s;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 0.12 (72H, s;  $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 11.4 ( $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 1.8 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.4.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -141.2 ( $W_{1/2} = 400$  Hz), -155.0 ( $W_{1/2} = 400$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -143.8, -162.6.

MS  $m/z$  (%): 839 (82) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{55}\text{O}_3\text{Si}_5\text{Sn}_3$ ].

IR (KBr)  $\nu(\text{OH})$ :  $3656\text{ s cm}^{-1}$ .

Anal. ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{92}\text{O}_6\text{Si}_8\text{Sn}_4$  (1272.70): C, 30.20; H, 7.29; gef.: C, 30.30; H, 8.4.

**Synthese von Bis(tetrakis(trimethylsilylmethyl)bromofluorodistannoxan (49).** Eine Lösung von **45** (18.1 g, 40.0 mmol) in Toluol (300 mL) wurde in der Siedehitze mit einer Lösung von Natriumhydroxid (1.20 g, 30 mmol) und Natriumfluorid (1.26 g, 30 mmol) in Wasser versetzt. Die Mischung wurde für 12 h unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurden die Phasen getrennt und die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer vollständig entfernt und der verbleibende Rückstand aus Hexan umkristallisiert. **49** (9.4 g, 6.7 mmol, 67 %, Schmp. 175°C) kristallisierte in Form eines farblosen Festkörpers.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.71 (2H, d,  $^2J(^1\text{H-C-}^1\text{H}) = 9$  Hz;  $\text{CHSn}$ ), 0.70 (2H, d,  $^2J(^1\text{H-C-}^1\text{H}) = 12$  Hz;  $\text{CHSn}$ ), 0.69 (2H, d,  $^2J(^1\text{H-C-}^1\text{H}) = 9$  Hz;  $\text{CHSn}$ ), 0.62 (2H, d,  $^2J(^1\text{H-C-}^1\text{H}) = 12$  Hz;  $\text{CHSn}$ ), 0.10, 0.09 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 16.3 (d,  $^2J(^{13}\text{C-Sn-}^{19}\text{F}) = 10$  Hz,  $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 477$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 14.6 (d,  $^2J(^{13}\text{C-Sn-}^{19}\text{F}) = 14$  Hz,  $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 460$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 2.0, 1.6 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (282.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -78.9 ( $^1J(^{19}\text{F-}^{119}\text{Sn}) = 1554$  Hz, ( $^1J(^{19}\text{F-}^{117/119}\text{Sn}) = 976$  Hz).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.1, 2.0.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (186.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -118.4 (d,  $^1J(^{119}\text{Sn-}^{19}\text{F}) = 988$  Hz,  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn}) = 196$  Hz), 131.3 (d,  $^1J(^{119}\text{Sn-}^{19}\text{F}) = 1560$  Hz,  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn}) = 203$  Hz,  $^3J(^{119}\text{Sn-OSn-}^{19}\text{F}) = 30$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}\text{-MAS-NMR}$  (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : -110.3 (2Sn, d,  $^1J(^{119}\text{Sn-}^{19}\text{F}) = 854$  Hz), -156.8 (2Sn, d,  $^1J(^{119}\text{Sn-}^{19}\text{F}) = 1617$  Hz).

MS  $m/z$  (%): 839 (51) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{55}\text{O}_3\text{Si}_5\text{Sn}_3$ ].

Anal. ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{88}\text{Br}_2\text{F}_2\text{O}_2\text{Si}_8\text{Sn}_4$  (1402.48): C, 27.41; H, 6.32; Br, 11.40; gef.: C, 27.50; H, 6.60; Br, 10.46.

**Synthese von Hexakis(trimethylsilylmethyl)tristannoxan (50).** Eine Lösung von **48** (2.54 g, 2.00 mmol) in Toluol (50 mL) wurde mit trockenem Molekularsieb 4 Å (10 g) versetzt und für 10 h unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde vom Molekularsieb abfiltriert und das Lösungsmittel am Ölpumpenstand vollständig entfernt. Das zurückbleibende Öl erstarrte bei -10°C langsam zu einem kristallinen Festkörper von **50** (2.37 g, 2.56 mmol, 96 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400.13,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.23 (12H, s,  $^2J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 91$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 0.10 (54H, s;  $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.62,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.8 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 380$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 1.7 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.2 ( $^2J(^{29}\text{Si-C-}^{117/119}\text{Sn}) = 26$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.29 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 48.2 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn}) = 335$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz)  $\delta_{\text{iso}}$ : 68.5 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117/119}\text{Sn}) = 299$  Hz), 49.5 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117/119}\text{Sn}) = 281$  Hz), 46.6 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117/119}\text{Sn}) = 274$  Hz).

MS  $m/z$  (%): 839 (76) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{55}\text{O}_3\text{Si}_5\text{Sn}_3$ ].

Anal. ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{O}_3\text{Si}_6\text{Sn}_3$  (927.50): C, 31.08; H, 7.17; gef.: C, 31.10; H, 7.30.

### Synthese von Bis(tetrakis(trimethylsilylmethyl)chlorohydroxydistannoxan (51).

Eine Mischung aus **46** (1.35 g, 1.0 mmol) und **48** (1.27 g, 1.0 mmol) in Toluol (20 mL) wurde für 2 h auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt und der Rückstand aus wenig Hexan umkristallisiert. **51** (2.0 g, 2.0 mmol, 100 %, Schmp. 194°C) wurde in Form eines farblosen kristallinen Festkörpers erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.75 (2H, d,  $^2J(^1\text{H-C-}^1\text{H}) = 8$  Hz;  $\text{CHSn}$ ), 0.71 (2H, d,  $^2J(^1\text{H-C-}^1\text{H}) = 11$  Hz;  $\text{CHSn}$ ), 0.68 (2H, d,  $^2J(^1\text{H-C-}^1\text{H}) = 8$  Hz;  $\text{CHSn}$ ), 0.63 (2H, d,  $^2J(^1\text{H-C-}^1\text{H}) = 11$  Hz;  $\text{CHSn}$ ), 0.11, 0.01 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 16.0 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 479$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 13.9 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 482$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 2.1, 1.7 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.3, 1.1.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -147.0 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn}) = 215$  Hz), -153.9 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn}) = 220$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.20 MHz): mehr als vier Signale

MS  $m/z$  (%): 839 (80) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{55}\text{O}_3\text{Si}_5\text{Sn}_3$ ].

IR (KBr)  $\nu(\text{OH})$ : 3654  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{90}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Si}_8\text{Sn}_4$  (1309.59): C, 29.35; H, 6.93 gef.: C, 20.35; H, 7.2.

**Synthese von Benzyltriphenylphosphonium-bis(trimethylsilylmethyl)trichlorostannat (52).** Eine Mischung aus **44** (364 mg, 1.00 mmol) und Benzyltriphenylphosphoniumchlorid (388 mg, 1.00 mmol) wurde in Chloroform (15 mL) für 12 h auf 60°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. **52** (752 mg, 1.00 mmol, 100 %, Schmp. 122°C) resultierte als farbloser feinkristalliner Rückstand.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.7 - 7.0 (24H, m; *PPh* + *PBz*), 4.82 (2H, d,  $^2J(^1\text{H-C-}^{31}\text{P}) = 14$  Hz;  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 0.93 (4H, s,  $^2J(^1\text{H-}^{117/119}\text{Sn}) = 108$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 0.11 (18H, s;  $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 135.1 (d,  $^4J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 3$  Hz; *p-PPh*), 133.8 (d,  $^3J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 10$  Hz; *m-PPh*), 131.0 (d,  $^4J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 9$  Hz; *m-PBz*), 130.1 (d,  $^2J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 13$  Hz; *o-PPh*), 128.8 (d,  $^3J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 4$  Hz; *o-PBz*), 128.5 (d,  $^5J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 2$  Hz; *p-PBz*), 126.3 (d,  $^2J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 5$  Hz; *i-PBz*), 116.9 (d,  $^1J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 87$  Hz; *i-PPh*), 30.8 (d,  $^1J(^{13}\text{C-}^{31}\text{P}) = 49$  Hz;  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 22.8 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 527$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 1.2 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 23.3.

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.7 ( $^2J(^{29}\text{Si-C-}^{117/119}\text{Sn}) = 46$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -86.9.

Anal. ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{PSi}_2\text{Sn}$  (752.95): C, 52.64; H, 5.89 gef.: C, 50.4; H, 5.89.

**Synthese von 3,3,7,7-Tetra-tert.-butyl-1,1,5,5-tetrakis(trimethylsilylmethyl)-2,4,6,8-tetraoxa-3,7-disila-1,5-distannacyclooctan (53).** Zu einer Lösung von *t*- $\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  (882 mg, 5.00 mmol) in Toluol (20 mL) wurde langsam bei 0°C Butyllithium (2 M) in Hexan (5 mL, 10.0 mmol) mit einer Spritze getropft. Die Mischung rührte über Nacht. Zu der entstandenen Suspension wurde mit einer Lösung von **44** (1.82 g, 5.00 mmol) in Toluol (30 mL) versetzt. Das Hexan wurde abdestilliert und die Mischung für 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Lithiumchlorid wurde abfiltriert und die Lösungsmittelmenge auf etwas 5 mL eingeeengt. Beim Kühlen auf -10°C schieden sich farblose Kristalle von **53** (2.15 g, 2.3 mmol, 92 %, Schmp. 150°C) ab.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.01 (36H, s;  $\text{SiCMe}_3$ ), 0.40 (8H,  $^1J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 109$  Hz;  $\text{SnCH}_2$ ), 0.19 (16H, s;  $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 28.8 ( $\text{SiCMe}_3$ ), 21.1 ( $\text{SiCMe}_3$ ), 7.4 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 426$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 2.0 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.9 ( $^2J(^{29}\text{Si-C-}^{119/117}\text{Sn}) = 21$  Hz), -23.3 ( $^2J(^{29}\text{Si-O-}^{119/117}\text{Sn}) = 76$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -42.7 ( $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si}) = 77$  Hz).

Anal. ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{80}\text{O}_4\text{Si}_6\text{Sn}_2$  (934.97): C, 41.11; H, 8.62; gef.: C, 41.13; H, 8.80.

**Synthese von 5,5-Di-tert.-butyl-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilylmethyl)-2,4,6-trioxa-5-sila-1,3-distannacyclohexan (54).** Zu einer Suspension von  $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  (353 mg, 2.00 mmol) in Hexan (10 mL) wurde bei 0°C Butyllithium (1.4 M) in Hexan (2.86 mL, 4.00 mmol) mit einer Spritze langsam zugetropft. Die Mischung rührte 12 h und wurde dann mit einer Lösung von **46** (1.35 g, 1.00 mmol) in Hexan (40 mL) versetzt. Die Mischung wurde 10 h unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Lithiumchlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel bis zur Trockene eingedampft. Es resultierte ein farbloses Öl, das über Nacht zu einem farblosen wachsartigen Rückstand von **54** (1.53 g, 1.96 mmol, 98 %, mp. 112°C) erstarrt.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.02 (18H, s;  $\text{SiMe}_3$ ), 0.35 (16H, s,  $^1J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 99$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 0.16 (32H;  $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 28.4 ( $\text{SiMe}_3$ ), 21.1 ( $\text{SiMe}_3$ ), 8.1 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 390$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 1.8 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.1 ( $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 20$  Hz), -15.8 ( $^2J(^{29}\text{Si}-\text{O}-^{119/117}\text{Sn}) = 43$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 25.5 ( $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117}\text{Sn}) = 316$  Hz).

Anal. ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{62}\text{O}_3\text{Si}_5\text{Sn}_2$  (776.65): C, 37.12; H, 8.05; gef.: C, 37.15; H, 8.30.

**Synthese von Trimethylsilylmethylzinntrichlorid (55).** Durch eine eisgekühlte Lösung von  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SnPh}_3$  (43.9 g, 100 mmol) in Toluol (150 mL) wurde ein kräftiger Strom Chlorwasserstoff geleitet. Nach etwa 2 h wurde die Kühlung entfernt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels  $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Die Reaktion war nach etwa 48 h beendet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt am Pumpenstand fraktioniert. **55** (29.7 g, 95.0 mmol, 95 %, Sdp. 86°C/50 mbar) resultierte in Form eines farblosen Öls, das sich im Verlaufe von einigen Tagen langsam braun färbte.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.47 ( $^1J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 143$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 0.33 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 17.6 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 465$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 0.6 ( $\text{SiMe}_3$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.5 ( $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 60$  Hz).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 18.9.

Anal. ber. für  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{SiSn}$  (312.32): C, 15.38; H, 3.55; gef.: C, 16.6; H, 3.90.

**Synthese von  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  (56).** Eine Mischung aus Trimethylzintrichlorid (9.64 g, 30 mmol) und Trimethylchlorsilan wurde langsam zu einem eisgekühlten Zweiphasengemisch aus Toluol (400 mL) und wässrigem Ammoniak (200 mL, 15 %) getropft. Ungefähr 3.5 g des ausgefallenen Produkts wurden abfiltriert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert, was weitere 3.5 g Produkt lieferte. Die vereinigten Fraktionen wurden zweimal mit Wasser und Hexan gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. **56** wurde als amorphes Pulver erhalten (6.7 g, 2.33 mmol, 93 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.14 (9H;  $\text{SiMe}_3$ ), 0.21 (9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.34 (2H, ( $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}_{\text{okt}}) = 172$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 0.56 (2H, ( $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}_{\text{qpy}}) = 141$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.4 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}_{\text{qpy}}) = 34$  Hz;  $\text{SiMe}_3$ ), 1.8 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}_{\text{okt}}) = 43$  Hz;  $\text{SiMe}_3$ ), 7.9 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}_{\text{qpy}}) = 667$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 15.1 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}_{\text{okt}}) = 965$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Sn}$ ).

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.6, 2.4.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -269.6 ( $^2J(^{119}\text{Sn}_{\text{qpy}}\text{-O}-^{117/119}\text{Sn}_{\text{okt}}) = 434$  Hz, ( $^2J(^{119}\text{Sn}_{\text{qpy}}\text{-O}-^{117}\text{Sn}_{\text{qpy}}) = 183$  Hz), -460.5 ( $^2J(^{119}\text{Sn}_{\text{okt}}\text{-O}-^{117/119}\text{Sn}_{\text{qpy}}) = 434$  Hz, ( $^2J(^{119}\text{Sn}_{\text{okt}}\text{-O}-^{117}\text{Sn}_{\text{okt}}) = 191$  Hz;  $\text{Sn}_{\text{okt}}$ ).

Mößbauer Q. S.: 2.00, I. S.: 0.50; Q. S.: 1.50, I. S.: 0.80.

IR (KBr)  $\nu(\text{OH})$ : 3645w  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{138}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{Si}_{12}\text{Sn}_{12}$  (2868.35): C, 20.10; H, 4.85; Cl, 2.47 gef.: C, 20.10; H, 5.00; Cl, 2.20.

**Synthese von Di-*tert.*-butylgermandiol (57) und 1,1,3,3-Tetra-*tert.*-butyldigermanoxan-1,3-diol (58).**  $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OEt})_2$  (5.54 g, 20 mmol) in Ethanol (25 mL) wurde zu einer Mischung aus Wasser (25 mL) und Ethanol (25 mL) dosiert und für 15 h auf 40°C erhitzt. Das Lösungsmittelgemisch wurde vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und der halb feste Rückstand aus wenig Chloroform umkristallisiert. **57** (1.4 g, 6.3 mmol, 32 %, Schmp. 146°C) kristallisierte bei -10°C in Form farbloser Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.49 (2H;  $\text{GeOH}$ ) 1.70 (18H;  $\text{GeCMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 29.1 ( $\text{GeCMe}_3$ ) 27.4 ( $\text{GeCMe}_3$ ).

IR (KBr)  $\nu(\text{OH})$ : 3248bs  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{GeO}_2$  (220.88): C, 43.50; H, 9.13; gef. C, 44.00; H, 9.43.

Nach dem Abtrennen von **57** enthielt die Mutterlauge eine Mischung von **58** und **57** im Verhältnis von 1:2, die nicht weiter durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden könnten. Reines **58** (850 mg, 20 %, Schmp. 87°C) wurde durch Size-Exclusion-Chromatographie mit einer Sephadex-G20-Säule und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Eluenten erhalten. **57** blieb am Säulenmaterial haften.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.85 (2H, GeOH) 1.11 (36H, GeCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 29.8 (GeCMe<sub>3</sub>), 27.9 (GeCMe<sub>3</sub>).

IR (KBr) ν(OH): 3314 cm<sup>-1</sup>.

MS *m/z* (%): 367 (50) [M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 349 (28) (M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O), 293 (72) (M<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>O), 277 (22) (M<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>).

Anal. ber.: C<sub>16</sub>H<sub>38</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (423.74): C, 45.35; H, 9.04; gef. C, 45.83; H, 9.90.

Wird bei der Synthese ein Überschuß an Wasser verwendet wird die Bildung von **58** unterdrückt und **57** kann nahezu quantitativ erhalten werden.

#### Synthese von 1,1,3,3,5,5-Hexa-tert.-butyl-5-germa-1,3-distannacyclohexan (**59**).

Eine Mischung von (t-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (498 mg, 0.66 mmol) und **57** (221 mg, 1.00 mmol) in Toluol (15 mL) wurde für 3 h am Wasserabscheider erhitzt. Beim Abkühlen fiel **59** (650 mg, 92.3 mmol, 92 %, Zersp. 250°C) in Form farbloser Kristalle aus.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.35 (36H, s, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119</sup>Sn) = 92 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 1.18 (18H, s; GeCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 39.9 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 505 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 30.7 (SnCMe<sub>3</sub>), 30.6 (GeCMe<sub>3</sub>), 28.9 (GeCMe<sub>3</sub>).

<sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}-NMR (149.20 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -94.9 (<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>117</sup>Sn) 267 Hz).

<sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}-MAS-NMR (149.20 MHz) δ<sub>iso</sub>: -94.7 (δ<sub>11</sub>: 4.4, δ<sub>22</sub>: -18.3, δ<sub>33</sub>: -270.4; Δσ: -263.6, η: 0.13).

Mößbauer Q. S.: 1.85, I. S.: 1.30.

Anal. ber.: C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>GeO<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> (700.79): C, 41.13; H, 7.77; gef. C, 41.09; H, 7.90.

**Synthese von 1,1,3,3,5,5-Hexa-*tert.*-butyl-3,5-digerma-1-stanna-cyclohexan (60).**

Eine Mischung von (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (249 mg, 0.33 mmol) und **58** (423 mg, 1.0 mmol) in Toluol (15 mL) wurde für 3 h am Wasserabscheider erhitzt. Beim Abkühlen fiel **60** (420 mg) in Form farbloser Kristalle aus, die mit etwa 20 % **57** verunreinigt waren.

<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-NMR (149.20 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -107.7.

**Synthese von *cyclo*-Hexapenyltrigermanoxan.** Eine Lösung von Ph<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> (1.19 g, 4.0 mmol) in Diethylether (20 mL) wurde zu einer Lösung von Triethylamin (810 mg, 8.0 mmol) und Wasser (144 mg, 8.0 mmol) in Diethylether (150 mL) getropft. Augenblicklich entstand ein farbloser voluminöser Niederschlag von Triethylammoniumchlorid, der nach 12 h abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. (Ph<sub>2</sub>GeO)<sub>3</sub> (656 mg, 0.90 mmol, 67 %, Schmp. 158°C) resultierte in Form großer farbloser Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.5 - 7.2 (30H, s; *GePh*).

<sup>13</sup>C-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 135.9, 133.6, 130.3, 128.2 (*i*-, *o*-, *p*-, *m*-*GePh*).

**Synthese von 1,1-Di-*tert.*-butyl-3,3,5,5-tetraphenyl-1,4,5-trioxa-3,5-digerma-1-stannacyclohexan (61).**

Zu einer Mischung aus (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (747 mg, 1.0 mmol), NEt<sub>3</sub> (1.22 g, 12.0 mmol) und Wasser (108 mg, 6.0 mmol) in Toluol (50 mL) wurde eine Lösung von Ph<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> (1.79 g, 6.0 mmol) in Toluol (10 mL) zugetropft. Nach 15 h wurde der entstandene Niederschlag von Diethylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Umkristallisieren aus Hexan lieferte **61** (1.39 g, 1.89 mmol, 63 %, Schmp. 126°C) als farblosen kristallinen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.7 - 7.2 (20H, m; *GePh*), 1.31 (18H, s, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-CC-<sup>119</sup>Sn) = 98 Hz; SnCMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 137.8, 133.6, 129.9, 127.9 (*i*-, *o*-, *m*-, *p*-*GePh*), 39.7 (s, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 476 Hz; SnCMe<sub>3</sub>), 30.1 (SnCMe<sub>3</sub>).

<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-NMR (149.20 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -92.4.

<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-MAS-NMR (149.20 MHz) δ<sub>iso</sub>: -92.3 (δ<sub>11</sub>: 42.4, δ<sub>22</sub>: 22.1, δ<sub>33</sub>: -342.5; Δδ: -374.8, η: 0.08).

MS *m/z* (%): 676 (22) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>], 620 (90) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>], 542 (65) [*M*<sup>+</sup>-C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>].

Anal. ber. für C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Sn (734.65): C, 52.32; H, 5.21; gef.: C, 52.40; H, 5.40.

MW (10 mg·mL<sup>-1</sup> CHCl<sub>3</sub>): 776.

**Reaktion von Di-*tert*-butylzinnoxid mit 61 im NMR-Maßstab.** Eine Mischung aus **61** (73.5 mg, 0.1 mmol) und (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (24.9 mg, 0.033 mmol) in CDCl<sub>3</sub> (300 µL) wurde für 2 d auf 60°C erhitzt. Das <sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigte ausschließlich das Vorhandensein von **61** und (*t*-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub>.

**Synthese von *mer*-Tris(tributylstannoxy)trihydroxytellurat (62).** Eine Mischung aus Bu<sub>3</sub>SnOMe (7.71 g, 24.0 mmol) und Te(OH)<sub>6</sub> (1.84 g, 8.0 mmol) wurde in Toluol (10 mL) auf 85°C erhitzt, bis das Te(OH)<sub>6</sub> vollständig aufgelöst war (etwa 4 h). Nach Erhitzen für weitere 2 h auf 110°C wurden die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt, und **62** (8.78 g, 8.00 mmol 100 %, Schmp. 42°C) wurde in Form eines harzartigen Feststoffs isoliert, der sich im Verlaufe von mehreren Wochen in einen farblosen halbkristallinen Festkörper umwandelte.

<sup>1</sup>H-NMR (299.98 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.61 (6H, m; SnBu<sub>3</sub>), 1.34 (6H, m; SnBu<sub>3</sub>), 1.24 (6H, m; SnBu<sub>3</sub>), 0.92 (9H, m; SnBu<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (74.44 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 28.3 (*ω*-C), 27.5, 27.4 (*γ*-C), 17.8 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 366 Hz; *α*-C), 17.5 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 369 Hz; *α*-C), 13.8, 13.7 (*β*-C).

<sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}-NMR (111.86 MHz, CHCl<sub>3</sub>) δ: 93.6 (2Sn, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>125</sup>Te) = 504 Hz), 81.9 (1Sn, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-O-<sup>125</sup>Te) = 504 Hz) = 434 Hz).

<sup>125</sup>Te-{<sup>1</sup>H}-NMR (85.38 MHz, CHCl<sub>3</sub>) δ: 721.5 (<sup>2</sup>J(<sup>125</sup>Te-O-<sup>119</sup>Sn) = 501 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>125</sup>Te-O-<sup>119</sup>Sn) = 432 Hz).

IR (Nujol) ν(OH): 3372br cm<sup>-1</sup>.

Anal. ber. für C<sub>36</sub>H<sub>84</sub>O<sub>6</sub>Sn<sub>3</sub>Te (1096.89): C, 39.42; H, 7.72; gef.: C, 40.25; H, 8.20.

MW (20 mg·ml<sup>-1</sup> CHCl<sub>3</sub>): 1071.

**Synthese von (Bu<sub>3</sub>SnO)<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>SnO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Te (63).** Eine Mischung aus **62** (1.10 g, 1.0 mmol) und (Ph<sub>2</sub>(HO)Sn)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (1.19 g, 2.0 mmol) in Toluol (10 mL) wurde für 4 h auf 80°C erhitzt. Der anfallende Niederschlag (Bu<sub>3</sub>SnOH) wurde abfiltriert und die flüchtigen Komponenten am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisieren des Rückstands aus Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1) wurde **62** (1.57 g, 0.82 mmol, 82 %, Schmp. 173°C) als kristalliner Festkörper isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (299.98 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.1 - 7.0 (40H, m; *SnPh*), 1.62 (4H, m; *SnBu*<sub>3</sub>), 1.22 (4H, s,  $^1J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 120$  Hz; *SnCH*<sub>2</sub>*Sn*), 1.34 (4H, m; *SnBu*<sub>3</sub>), 1.23 (4H, m; *SnBu*<sub>3</sub>), 0.90 (6H, m; *SnBu*<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75.44 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 145.3 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 526$  Hz; *i-SnPh*), 143.5 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 684$  Hz; *i-SnPh*), 136.1, 136.0 (*o-SnPh*), 129.0, 128.8 (*m-SnPh*), 128.3, 128.1 (*p-SnPh*), 28.0 ( $\omega$ -C), 27.1 ( $\gamma$ -C), 17.4 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 360$  Hz;  $\alpha$ -C), 13.6 ( $\beta$ -C), -2.1 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 378$  Hz; *SnCH*<sub>2</sub>*Sn*).

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (111.86 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 89.6 (2Sn,  $^{119}\text{Sn-O-}^{125}\text{Te}) = 393$  Hz; *SnBu*<sub>3</sub>), -40.2 (4Sn,  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{117}\text{Sn}) = 632$  Hz,  $^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{125}\text{Te}) = 353$  Hz; *SnCH*<sub>2</sub>*Sn*).

$^{125}\text{Te}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (85.38 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 726.1 ( $^2J(^{125}\text{Te-O-}^{119}\text{Sn}) = 397$  Hz,  $^2J(^{125}\text{Te-O-}^{119}\text{Sn}) = 355$  Hz).

Anal. ber. für  $\text{C}_{74}\text{H}_{98}\text{O}_6\text{Sn}_6\text{Te}$  (1923.6): C, 46.21; H, 5.14; gef.: C, 45.99; H, 5.20.

## 10 Literaturverzeichnis

1. (a) Schmidbaur, H. *Angew. Chem.* **1965**, 77, 206.  
(b) Schindler, F.; Schmidbaur H. *Angew. Chem.* **1967**, 79, 697.
2. (a) Feher, F. J.; Budzichowski, T. A. *Polyhedron* **1995**, 14, 3239.  
(b) Murugavel R.; Voigt A.; Walawalkar M. G.; Roesky H. W. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2205.
3. (a) Tatlock, W. S.; Rochow, E. G. *J. Org. Chem.* **1952**, 17, 1555.  
(b) Henglein, F. A.; Lang, R.; Schmack, L. *Makromol. Chem.* **1956**, 18, 103.  
(c) Papetti, S.; Post, H. W. *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 526.  
(d) Hornbaker, E. D.; Conrad, F. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 1858.
4. (a) Atlas, S. M.; Mark, H. F. *Angew. Chem.* **1960**, 72, 249.  
(b) Gutmann, V.; Meller, A. *Monatsh. Chem.* **1960**, 91, 519.  
(c) Okawara, R.; White, D. G.; Fujitani, K.; Sato, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1342.  
(d) Okawara, R. *Angew. Chem.* **1961**, 73, 683.  
(e) Schmidbaur, H.; Schmidt, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2963.  
(f) Okawara, R.; Sugita, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4481.  
(g) Okawara, R. *Proc. Chem. Soc. (London)* **1961**, 383.  
(h) Kochkin, D. A.; Chirzadze, Y. N. *J. Gen. Chem. (USSR)* **1962**, 32, 3932.  
(i) Andrianov, K. A.; Yakushkina, S. Y. *J. Gen. Chem. (USSR)* **1963**, 35, 331.  
(j) Schmidbaur, H.; Hussek, H. *Angew. Chem.* **1963**, 75, 575.  
(k) Schmidbaur H.; Hussek, H. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 245.  
(l) Thies, C.; Kinsinger, J. B. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 551.  
(m) Considine, W. J.; Baum, G. A.; Jones, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 308.  
(n) Delman, A. D.; Stein, A. A.; Simms, B. B.; Katzenstein, R. J. *J. Pol. Sci.* **1966**, A4, 2307.  
(o) Bellegrade, B.; Pereyre, M.; Valade, J. *J. Bull. Soc. Chim. (France)* **1967**, 8, 3082.  
(p) Hayashi, K.; Iyoda, J.; Shiihara, I. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 81.  
(q) Okawara, R.; Wada, M. *Adv. Organomet. Chem.* **1967**, 5, 137.  
(r) Davies, A. G.; Harrison, P. G. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, P31.

- (s) Davies, A. G.; Harrison, P. G. *Chem. Ind. (London)* **1968**, 949.
5. (a) Komarov, N. V.; Sklyanova, A. M.; Akchurina, I. S. *J. Gen. Chem. (USSR)* **1970**, *40*, 336.
- (b) Mitchell, T. N.; Neumann, W. P. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, C25.
- (c) Davies, A. G., Smith, L.; Smith, P. J.; McFarlane, W. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *29*, 245.
- (d) Davies, A. G.; Harrison, P. G. *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 1769.
- (e) Harrison, P. G. *J. Chem. Soc. (C)* **1972**, 544.
- (f) Abe, Y.; Hayama, K.; Kijima, I. *Bull. Chem. Soc. (Japan)* **1972**, *45*, 1258.
- (g) Smith, P. J.; White, R. F. M.; Smith, L. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, 341.
- (h) Malisch, W.; Kuhn, M. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 979.
- (i) Mitchell, T. N. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 311.
- (j) Kalinina, G. S.; Basalgina, T. A.; Vyazankin, N. S.; Razuvaev, G. A.; Yablokov, V. A.; Yablokova, N. V. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 213.
- (k) Schumann, H.; du Mont, W. W.; Wöbke, B. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1017.
6. (a) van der Weij, F. W. *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 2541.
- (b) Morosin, B.; Harrah, L. A. *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 579.
- (c) Grenz, M.; du Mont, W. W. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, C5.
- (d) du Mont, W. W.; Grenz, M. *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 113.
- (e) Graalman, O.; Meyer, M.; Klingebiel, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *534*, 109.
- (f) Feher, F. J.; Newman, D. A.; Walzer, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741.
7. (a) Brown, P.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2643.
- (b) Mazzah, A.; Haoudi-Mazzah, A.; Noltemeyer, M.; Roesky, H. W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 93.
- (c) Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Blanski, R. L.; Weller, K. J.; Ziller, J. W. *Organometallics*, **1991**, *10*, 2526.
- (d) Feher, F. J.; Weller, K. J. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 880.
- (e) Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Rahimian, K.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3859.

- (f) McGeary, M. J.; Cayton, R. H.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *Polyhedron* **1992**, *11*, 1369.
- (g) Sipyagina, M. A.; Vasetchenkova, T. V.; Polyakova, M. V.; Ivashchenko, D. A.; Stepanova, E. E.; Buzyreva, N. M.; Chernyshev, E. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **1993**, *63*, 1114.
- (h) Schütte, S.; Klingebiel, U.; Schmidt-Bäse, D. *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 263.
- (i) Brisdon, B. J.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Schofield, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 145.
- (j) Winkhofer, N.; Voigt, A.; Dorn, H.; Roesky, H. W.; Steiner, A.; Stalke, D.; Reller, A. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1414.
- (k) Abrahams, I.; Motevalli, M.; Shah, S. A. A.; Sullivan, A. C. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 99.
8. (a) Voigt, A.; Murugavel, R.; Roesky, H. W. *Organometallics* **1996**, *15*, 5097.
- (b) Jurkschat, K.; Rosche, F.; Schürmann, M. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1996**, *115*, 161.
- (c) Sita, L. R.; Babcock, J. R.; Xi, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10912.
- (d) Jutzi, P.; Schneider, M.; Stämmler, H. G.; Neumann, B. *Organometallics* **1997**, *16*, 5377.
- (e) Beuter, M.; Kolb, U.; Zickgraf, A.; Bräu, E.; Bletz M.; Dräger, M. *Polyhedron* **1997**, *16*, 4005.
- (f) Sita, L. R.; Xi, R.; Yap, G. P. A.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 756.
- (g) Haoudi-Mazzah, A.; Mazzah, A.; Dhamelincourt, P. *J. Raman Spec.* **1997**, *28*, 519.
- (h) Veith, M.; Mathur, C.; Huch, V. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1997**, 995.
- (i) Cervantes-Lee, F.; Sharma, H. K.; Haiduc, I.; Pannell, K. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1.
- (j) Pieper, N.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 1097.
- (k) Veith, M.; Rammo, A.; Gießelmann, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 419.
- (l) Xi, R.; Sita, L. R. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 118.

- (m) Davidova, I. E.; Gribov, L. A.; Maslov, I. V.; Dufaud, V.; Niccolai, G. P.; Bayard, F.; Basset, J. M. *J. Mol. Struct.* **1998**, *443*, 67.
- (n) Davidova, I. E.; Gribov, L. A.; Maslov, I. V.; Dufaud, V.; Niccolai, G. P.; Bayard, F.; Basset, J. M. *J. Mol. Struct.* **1998**, *443*, 87.
- (o) Terry, K. W.; Su, K.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *Polyhedron* **1998**, *17*, 5.
- (p) Gun'ko, Y. K.; Nagy, L.; Brüser, W.; Lorenz, V.; Fischer, A.; Gießmann, S.; Edelman, F. T.; Jacob, K.; Vértes, A. *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 45.
9. (a) Mehrotra, S. K.; Srivastava, G.; Mehrotra, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 39.
- (b) Mehrotra, S. K.; Srivastava, G.; Mehrotra, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 361.
- (c) Mehrotra, S. K.; Srivastava, G.; Mehrotra, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 367.
- (d) Niedenzu, K.; Nöth, H.; Serwatowska, J.; Serwatowski, J. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3249.
- (e) Brown, P.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C. *Chem Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3503.
- (f) Ferguson, G.; Spalding, T. R.; O'Dowd, A. T. *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 67.
10. (a) Ghazi, S. U.; Kumar, R.; Heeg, M. J.; Oliver, J. P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 411.
- (b) Veith, M.; Mathur, S.; Mathur, C.; Huch, V. *Organometallics* **1998**, *17*, 1044.
11. Kalinina, G. S.; Basalgina, T. A.; Vyazankin, N. S.; Razuvaev, G. A.; Yablokov, V. A.; Yablokova, N. V. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 231.
12. (a) Behrens, U.; Brimah, A. K.; Yünlü, K.; Fischer, R. D. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 117.
- (b) Rau, M. S.; Kretz, C. M.; Geoffroy, G. L.; Rheingold, A. L.; Haggerty, B. S. *Organometallics* **1994**, *13*, 1624.
13. (a) Xin, F.; Pope, M. T.; Long, G. J.; Russo, U. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1207.
14. (a) Herrmann, W. A.; Kuchler, J. G.; Felixberger, J. K.; Herdtweck, E.; Wagner, W. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 420.

- (a) Herdtweck, E.; Kiprof, P.; Herrmann, W. A.; Kuchler, J. G.; Degnan, I. *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 937.
- (b) Schoop, T.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. *Organometallics* **1993**, *12*, 571.
15. (a) Manners, I. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1713.
- (b) Gates, P. D.; Manners, I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2525.
16. (a) Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
17. (a) Gates, S. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1519.
18. (a) Mansour, A. E.; Candy, J. P.; Bournonville, J. P.; Ferretti, O. A.; Basset, J. M. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 360.
- (b) Okada, F.; Satsuma, A.; Furuta, A.; Miyamoto, A.; Hattori, T.; Murukami, Y. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5900.
- (c) Didillon, B.; Houtman, C.; Shay, T.; Candy, J. P.; Basset, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9380.
- (d) Tomishige, K.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. *J. Catal.* **1994**, *149*, 70.
- (e) Bordoni, S.; Castellani, F.; Cavani, F.; Trifirò, F. *J. Chem. Soc. Faraday, Trans.* **1994**, *90*, 2981.
- (f) Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *J. Catal.* **1994**, *148*, 771.
- (g) Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *J. Catal.* **1995**, *157*, 576.
- (h) Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *Appl. Catal.* **1995**, *A129*, 101.
- (i) Mal, N. K.; Kumar, B. R.; Ramaswamy, A. V. *Catal. Lett.* **1995**, *33*, 387.
- (j) Das, T. Kr.; Chaudhari, K.; Chandwadkar, A. J.; Sivasanker, S. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 2495.
- (k) Buffon, R.; Schuchardt, U.; Abras, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3511.
- (l) Ferretti, O. A.; Lucas, C.; Candy, J. P.; Basset, J. M.; Didillon, B.; Le Peltier, F. *J. Mol. Catal. A* **1995**, *A103*, 125.
- (m) Yoshikawa, K.; Iwasawa, Y. *J. Mol. Catal.* **1995**, *A100*, 115.
- (n) Spiewak, B. E.; Levin, R.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17260.
- (o) Fejes, P.; Nagy, J. B.; Kovács, K.; Vankó, G. *Appl. Catal.* **1996**, *A145*, 155.

- (p) Kishor, N.; Ramaswamy, A. V. *Appl. Catal.* **1996**, A143, 75.
- (q) Mal, N. K.; Ramaswamy, A. V. *J. Mol. Catal.* **1996**, A105, 149.
- (r) Abdel-Fattah, T. M.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Comm.* **1996**, 665.
- (s) Hirao, Y.; Yokoyama, C.; Misono, M. *Chem. Comm.* **1996**, 597.
- (t) Lázár, K.; Szeleczky, A. M.; Mal, N. K.; Ramaswamy, A. V. *Zeolites* **1997**, 19, 123.
- (u) Salas, P.; Henández, J. G.; Montoya, J. A.; Navarrete, J.; Salmones, J.; Schifter, I.; Morales, J. *J. Mol. Catal.* **1997**, A123, 149.
- (v) Jehng, J. M. *J. Phys. Chem.* **1998**, B102, 5816.
- (w) Hill, J. M.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *Appl. Catal.* **1998**, A168, 9.
- (x) Humblot, F.; Didillon, D.; Lepeltier, F.; Candy, J. P.; Corker, J.; Clause, O.; Bayard, F.; Basset, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 137.
- (y) Huang, H.; Kelder, E. M. Chen, L.; Schoonman, J. *Solid State Ionics* **1999**, 120, 205.
19. (a) Tkatchenko, D. B.; dos Santos, J. H. Z.; Malisova, M. *Langmuir*, **1993**, 9, 3513.
- (b) Nédez, C.; Lefebvre, F.; Choplin, A.; Niccolai, G. P.; Basset, J. M.; Benazzi, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8638.
- (c) Nédez, C.; Lefebvre, F.; Humblot, F.; Basset, J. M.; Benazzi, E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 3419.
20. Kinrade, S. D.; Syvitski, R. T.; Marat, K.; Knight, C. T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4196.
21. (a) Clark, E. N.; Harrison, P. G. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 85.
- (b) Iida, T.; Sekiya, T.; Kageyama, T.; Sugizaki, T.; Moriya, O. *Chem. Lett.* **1996**, 1047.
- (c) Nagaei, T.; Akiike, K.; Kageyama, T.; Yatabe, J.; Moriya, O. *Chem. Lett.* **1996**, 1049.
22. (a) Voronkova, V. M.; Voronkov, M. G. *Russ. J. Appl. Chem. (USSR)* **1993**, 65, 735.
- (b) Smirnov, V. M.; Rachkovskii, R. R.; Voronkov, G. P. *Russ. J. Gen. Chem.* **1993**, 63, 199.
- (c) Pilling, M. J.; Gardner, P.; Pemble, M. E.; Surman, M. *Surf. Sci.* **1998**, 418, L1.

23. (a) Abis, L.; Belli Dell'Amico, D.; Calderazzo, F.; Caminiti, R.; Garbassi, F.; Iannelli, S.; Pelizzi, G.; Robino, P. Tomei, A. *J. Mol. Catal.* **1996**, *A108*, L113.
24. (a) Kodakari, N.; Katada, N.; Niwa, M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 623.  
(b) Kodakari, N.; Katada, N.; Niwa, M. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *121*, 292.  
(c) Kodakari, N.; Katada, N.; Niwa, M. *Chem. Vap. Dep.* **1997**, *3*, 59.
25. (a) Nédez, C.; Theolier, A.; Lefebvre, F.; Choplin, A.; Basset, J. M.; Joly, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 722.  
(b) Nédez, C.; Lefebvre, F.; Choplin, A.; Basset, J. M. *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1215.  
(c) Nédez, C.; Choplin, A.; Lefebvre, F.; Basset, J. M. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1099.  
(d) Nédez, C.; Lefebvre, F.; Choplin, A.; Basset, J. M.; Benazzi, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3039.  
(e) Adachi, M.; Lefebvre, F.; Basset, J. M. *Chem. Lett.* **1996**, 221.  
(f) Adachi, M.; Lefebvre, F.; Schott-Daric C.; Kessler, H.; Basset, J. M. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *121*, 355.  
(g) de Mallmann, A.; Lot, O.; Perrier, N.; Lefebvre, F.; Santini, C. C.; Basset, J. M. *Organometallics* **1998**, *17*, 1031.
26. Chronister, C. W.; Drago, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4793.
27. (a) Scott, S. L.; Basset, J. M.; Niccolai, G. P.; Santini, C. C.; Candy, J. P.; Lecuyer, C.; Quignard, F.; Choplin, A. *New J. Chem.* **1994**, *18*, 115.  
(b) Lefebvre, F.; de Mallmann, A.; Basset, J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 361.
28. White, D. A.; Răutiu, R. *Chem. Engineering. J.* **1997**, *66*, 85.
29. (a) Niles, D. W.; Rioux, D.; Höchst, H. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 4586.  
(b) Jiménez, V. M.; Mejías, J. A.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R. *Surf. Sci.* **1996**, *366*, 545.  
(c) Wanka, H. N.; Bilger, G.; Schubert, M. B. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *93*, 339.  
(d) Wanka, H. N.; Schubert, M. B.; Lotter, E. *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **1996**, *41*, 519.

30. Harrison, P. G. *Chemistry of Tin*, Blackie, Glasgow, **1989**, 397.
31. Lickiss, P. D. *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 147.
32. (a) Evans, C. J. *Tin Its Uses* **1971**, 89, 5.  
(b) Martyakova, N. I.; Dogloplosk, S. B.; Kagan, E. G.; Kostikyan, T. S.; Petrukhno, L. A. *J. Gen. Chem. (USSR)* **1974**, 44, 283.  
(c) Fierens, P.; Vandendunghen, G.; Segers, W.; van Elsuwe, R. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1978**, 8, 179.  
(d) Karpel, S. *Tin Its Uses* **1984**, 142, 6.  
(e) Jones, K. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **1984**, 79, 56.  
(f) Evans, C. J.; Karpel, S. *Organotin Compounds in Modern Technology. J. Organomet. Chem Libr.* **1985**, 16, 83.  
(g) Evans, C. J. *Chemistry of Tin; Harrison, P. G., Ed.; Blackie Glasgow* **1989**, 421.  
(h) Crandall, J. K.; Morel-Fourrier, C. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 489, 5.  
(i) Jousseume, B.; Gouron, V.; Maillard, B.; Pereyre, M. *Organometallics* **1990**, 9, 1330.  
(j) Jousseume, B.; Guillou, V.; Noiret, N.; Pereyre, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 450, 97.  
(k) Jousseume, B.; Noiret, N.; Pereyre, M.; Saux, A.; Francès, J. M. *Organometallics* **1994**, 13, 1034.
33. Winkelhofer, N.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Robinson, W. T. *Angew. Chem.* **1991**, 104, 670.
34. (a) Moedritzer, K.; Van Wazer, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1708.  
(b) Sommer, L. H.; McLick, J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, 171.  
(c) Soysa, H. S. D.; Weber, W. P. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 165, C1.  
(d) Wrackmeyer, B. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1985**, 16, 73.  
(e) Kupce, E.; Liepins, E.; Lukevics, E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1987**, 1593.  
(f) Schmidt, B. M.; Dräger, M. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 63.  
(g) Schmidt, B. M.; Dräger, M.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, 43.  
(h) Boudjouk, P.; Bahr, S. R.; Thompson, D.; P. *Organometallics* **1991**, 10, 778.

- (i) Boudjouk, P. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1231.
- (j) Flöck, O. R., Dräger, M. *Organometallics* **1993**, *12*, 4623.
- (k) Stenger, H.; Schmidt, B. M.; Dräger, M. *Organometallics* **1995**, *14*, 4374.
35. Lu, P.; Paulasaari, J. K.; Weber, W. P. *Organometallics* **1996**, *15*, 4649.
36. (a) Berwe, H.; Haas, A. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1175.
- (b) Tsumuraya, T.; Batcheller, S. A.; Masamune, S. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916.
- (c) Dakernieks, D.; Jurkschat, K.; Wu, H.; Tiekink, E. R. T. *Organometallics* **1993**, *12*, 2788.
- (d) Campbell, J.; DiCiommo, D. P.; Mercier, H. P. A.; Pirani, A. M.; Schrobiligen, G. J.; Willuhn, M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6265.
37. (a) Engelhardt, G.; Jancke, H.; Mägi, M.; Pehk, T.; Lippmaa, E. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 293.
- (b) Kersch, S.; Wrackmeyer, B.; Männig, D.; Nöth, H.; Staudigl, R. Z. *Naturforsch.* **1987**, *42b*, 387.
- (c) Lockhart, T. P.; Puff, H.; Schuh, W.; Reuter, H.; Mitchell, T. N. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 61.
38. (a) Okawara, R.; Wada, M. *J. Organomet. Chem.* **1963**, *1*, 81.
- (b) Alleston, D. L.; Davies, A. G.; Hancock, M.; White, R. F. M. *J. Chem. Soc.* **1963**, 5469.
- (c) Alleston, D. L.; Davies, A. G.; Hancock, M. *J. Chem. Soc.* **1964**, 5744.
- (d) Wada, M.; Okawara, R. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 261.
- (e) Davies, A. G.; Harrison, P. G. *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 2036.
- (f) Chu, C. K.; Murray, J. D. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 360.
- (g) Chow, Y. M. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 673.
39. (a) Harrison, P. G.; Begley, M. J.; Molloy, K. C. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 213.
- (b) Puff, H.; Friedrichs, E.; Visel, F. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *477*, 50.
- (c) Puff, H.; Bung, I.; Friedrichs, E.; Jansen, A. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 23.
- (d) Graziani, R.; Casellato, U.; Plazzogna, G. *Acta Cryst.* **1983**, *C39*, 1188.
- (e) Vollano, J. F.; Day, R. O.; Holmes, R. R. *Organometallics* **1984**, *3*, 745.

- (f) Otera, J.; Yano, T.; Nakashima, K., Okawara, R. *Chem. Lett.* **1984**, 2109.
- (g) Yano, T.; Nakashima, K.; Otera, J.; Okawara, R. *Organometallics* **1985**, *4*, 1591.
- (h) Lockhart, T. P.; Manders, W. F.; Holt, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6611.
- (i) Gross, D. C. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2355.
40. (a) Tiekink, E. R. T. *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 661.
- (b) Mokal, V. B.; Jain, V. K.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 173.
- (c) Vatsa, C.; Jain, V. K.; Kesavadas, T.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 157.
- (d) Tiekink, E. R. T. *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, *5*, 1.
- (e) Kresinski, R. A.; Staples, R. J.; Fackler, J. P. *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 40.
- (f) Cox, M. J.; Tiekink, E. R. T. *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 622.
- (g) Bonetti, J.; Gondard, C.; Pétiard, R.; Llauro, M. F.; Michel, A. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 7.
- (h) Tiekink, E. R. T.; Gielen, M.; Bouhdid, A.; Biesemans, M.; Willem, R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 247.
- (i) Narula, S. P.; Kaur, S.; Shankar, R.; Bharadwaj, S. K.; Chadha, R. K. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 181.
- (j) Teoh, S.-G.; Looi, E.-S.; Teo, S.-B.; Ng, S.-W. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 57.
- (k) Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; van Dreumel, S., Tiekink, E. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2023.
- (l) Ribot, F.; Sanchez, C.; Meddour, A.; Gielen, M.; Tiekink, E. R. T.; Biesemans, M.; Willem, R. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 177.
- (m) Primel, O.; Llauro, M.-F.; Pétiard, R.; Michel, A. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 19.
- (n) Zobel, B.; Schürmann, M.; Jurkschat, K.; Dakternieks, D.; Duthie, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 4096.
- (o) Gimenez, J.; Michel, A.; Pétiard, R.; Llauro, M.-F. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 286.

41. (a) van der Weij, F. W. *J. Polymer Sci.* **1981**, 19, 3063.  
(b) Otera, J.; Yano, T.; Kawabata, A.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2383.  
(c) Otera, J.; Yano, T.; Himeno, Y.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4501.  
(d) Otera, J.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5743.  
(e) Otera, J.; Ioka, S.; Nozaki, H. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4013.  
(f) Otera, J.; Dan-Oh, N.; Nozaki, H. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5307.  
(g) Otera, J.; Dan-Oh, N.; Nozaki, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1742.  
(h) Otera, J.; Dan-Oh, N.; Nozaki, H. *Tetrahedron* **1992**, 48, 1449.  
(i) Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1449.  
(j) Furlán, R. L. E.; Mata, E. G.; Mascaretti, O. A. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5229.  
(k) Otera, J.; Kawada, K.; Yano, T. *Chem. Lett.* **1996**, 225.  
(l) Roelens, S. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5257.  
(m) Morcuende, A.; Ors, M.; Valverde, S.; Herradón, B. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5264.  
(n) Houghton, R. P.; Mulvaney, A. W. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 517, 107.  
(o) Hori, Y.; Hagiwara, T. *Int. J. Bio. Macromol.* **1999**, 25, 237.  
(p) Orita, A.; Sakamoto, K.; Hamada, Y.; Mitsutome, A.; Otera, J. *Tetrahedron* **1999**, 55, 2899.
42. (a) Lohmann, L. H. *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 382.  
(b) Harrison, P. G.; Phillips, R. C.; Thornton, E. W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 603.  
(c) Harris, R. K.; Sebald, A. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, C9.
43. (a) Puff, H.; Schuh, W.; Sievers, R.; Zimmern, R. *Angew. Chem.* **1981**, 93, 622.  
(b) Weber, U.; Pauls, N.; Winter, W.; Stegmann, H.B. *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 1316.  
(c) Beslky, V. K.; Zemlyansky, I. V.; Borisova, I. V.; Kolosova, N. D.; Beletskaya, I. P. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, 189.

- (d) Puff, H.; Schuh, W.; Sievers, R.; Wald, W.; Zimmer, R. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 271.
- (e) Masamune, S.; Sita, L. R.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 630.
- (f) Masamune, S.; Sita, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390.
- (g) Grützmacher, H.; Pritzkow, H. *Chem. Ber.* **1993**, *116*, 2409.
- (h) Van der Maelen Uria, J. F.; Belay, M.; Edelman, F. T.; Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 403.
44. (a) Edelman, M. A.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1116.
- (b) Kuchta, M. C.; Hascall, T.; Parkin, G. *Chem. Commun.* **1998**, 751.
- (c) Pieper, N. *Dissertation 1998*, Universität Dortmund.
45. Akkurt, M.; Kök, T. R.; Faleschini, P.; Randaccio, K.; Puff, H.; Schuh, W. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 59.
46. (a) Puff, H.; Reuter, H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 173.
- (b) Reuter, H.; Sebald, A. *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 195.
- (c) Dakternieks, D.; Zhu, H.; Tiekink, E. R. T.; Colton, R. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 33.
- (d) Banse, F.; Ribot, F.; Tolédano, P.; Maquet, J.; Sanchez, C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6371.
- (e) Ribot, F.; Banse, F.; Diter, F.; Sanchez, C. *New J. Chem.* **1995**, *19*, 1145.
- (f) Eychenne-Baron, C.; Ribot, F.; Sanchez, C. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 137.
- (g) Ribot, F.; Sanchez, C.; Willem, R.; Martins, J. C.; Biesemans, M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 911.
47. Rabe, S. *Dissertation 1999*, Universität Dortmund.
48. (a) Armitage, D. A.; Tarassoli, A. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, *9*, 1225.
- (b) Armitage, D. A.; Tarassoli, A. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1210.
- (c) Kohama, S. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, C44.
- (d) Roesky, H. W.; Herzog, A.; Keller, K. *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 981.
- (e) Hummeltenberg, R.; Jurkschat, K.; Uhlig, F. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1997**, *123*, 255.

- (f) Roesky, H. W.; Keller, K. *J. Fluorine Chem.* **1998**, *89*, 3.
49. (a) Voronkov, M. G.; Basenko, S. V. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 325.  
(b) Le Roux, C.; Yang, H.; Wenzel, S.; Grigoras, S.; Brook, M. A. *Organometallics* **1998**, *17*, 556.
50. (a) Sommer, L. H.; Tyler, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1030.  
(b) Weidenbruch, M.; Pesel, H.; Hieu, D. V. *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 31.  
(c) Klingebiel, U. *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 696.  
(d) Clegg, W. *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1648.  
(e) Graalman, O.; Klingebiel, U.; Clegg, W.; Haase, M.; Sheldrick, G. M. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2988.  
(f) Weidenbruch, M.; Schäfer, A. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 231.  
(g) Buttrus, N. H.; Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; Saxena, A. K. *J. Organomet.* **1985**, *284*, 291.
51. (a) Kipping, F. S. *J. Chem. Soc.* **1912**, *101*, 2125.  
(b) Kipping, F. S.; Robinson, R. *J. Chem. Soc.* **1914**, *105*, 484.  
(c) Kipping, F. S. *J. Chem. Soc.* **1927**, 2728.  
(d) Burkhard, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 2173.  
(e) Hyde, J. F.; Frevel, L. K.; Nutting, H. S.; Petrie, P. S.; Purcel, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 488.  
(f) Young, C. W.; Servais, P. C.; Currie, C. C.; Hunter, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3758.  
(g) Jarvie, A. W.; Holt, A.; Thompson, J. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 623.  
(h) Fawcett, J. K.; Camerman, N.; Camerman, A. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3631.  
(i) Párkányi, L.; Bocelli, G. *Cryst. Struct. Comm.* **1978**, *7*, 335.  
(j) Braga, D.; Zanotti, G. *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 950.  
(k) Tomlins, P. E.; Lydon, J. E.; Akrogg, D.; Sheldrick, B. *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 292.  
(l) Hossain, M. A.; Hursthouse, M. B. *J. Cryst. Spec. Res.* **1988**, *18*, 227.  
(m) Behbehani, H.; Brisdon, B. J.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 41.  
(n) Harkness, B. H.; Tachikawa, M. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1706.

52. (a) Lee, M. K.; Meier, D. J. *Polymer* **1993**, *34*, 4882.  
(b) Lee, M. K.; Meier, D. J. *Polymer* **1993**, *35*, 3282.  
(c) Chou, C.; Yang, M. H. *J. Therm. Anal.* **1993**, *40*, 657.  
(d) Harkness, B. R.; Tachikawa, M.; Mita, I. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1323.  
(e) Harkness, B. R.; Tachikawa, M.; Mita, I. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8136.  
(f) Buzin, M. I.; Gerasimov, M. V.; Obolonkova, E. S.; Papkov, V. S. *J. Poly. Sci. Part. A, Poly. Chem.* **1997**, *35*, 1973.  
(g) Harkness, B. R.; Tachikawa, M.; Yue, H.; Mita, I. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1700.  
(h) Li, L. J.; Yang, M. H. *Polymer* **1998**, *39*, 689.
53. Grützmacher, H.; Pritzkow, H. *Organometallics* **1991**, *10*, 938.
54. Puff, H.; Hevendehl, H.; Höfer, K.; Reuter, H.; Schuh, W. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 163.
55. Dakternieks, D.; Zhu, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 3820.
56. (a) Wiberg, E.; Simmler, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 382, 330.  
(b) Unno, M.; Alias, S. B.; Saito, H.; Matsumoto, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 2413.
57. (a) Griesinger, C.; Sørensen, O. W.; Ernst, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6394.  
(b) Martins, J. C.; Kayser, F.; Gielen, M.; Willem, R.; Biesemans, M. *J. Magn. Reson.* **1997**, *124*, 218.
58. (a) Puff, H.; Kök, T. R.; Nauroth, P.; Schuh, W. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 141.  
(b) Foucher, D. A., Lough, A. J., Manners, I. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, C1.  
(c) Foucher, D. A., Lough, A. J., Manners, I. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3034.  
(d) Brisdon, B. J.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Schofield, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 11.  
(e) Abbenhuis, H. C. L.; Vorstenbosch, M. L. W.; van Santen, R. A.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6431.
59. (a) Almenningen, A.; Bastiansen, O.; Hedberg, K.; Traetteberg, M. *Acta. Chem. Scand.* **1963**, *17*, 2455.

- (b) Barrow, M. J.; Ebsworth, E. A. V.; Harding, M. H. *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 2093.60. Maclagan, R. G. A. R.; Nieuwenhuyzen, M.; Wilkins, C. J.; Williamson, B. E. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1998**, 2697.
61. (a) Gibbs, G. V.; D'Arco, P.; Boisen, M. B. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5347.  
(b) Shambayati, S.; Blake, J. F.; Wierschke, S. G.; Jorgensen, W. L.; Schreiber, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 697.  
(c) Murphy, D.; Sheehan, J. P.; Spalding, T. R.; Ferguson, G.; Lough, A. J.; Gallagher, J. F. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 1275.  
(d) Bär, M. R.; Sauer, J. *J. Chem. Phys. Lett.* **1994**, 226, 405.  
(e) Koput, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15874.
62. Frisch, M. J. et al. Gaussian 98, Revision A.3, Gaussian Inc. Pittsburgh PA, **1998**.
63. Puff, H.; Bongartz, A.; Sievers, R.; Zimmer, R. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 995.
64. Graalman, O.; Klingebiel, U.; Clegg, W.; Haase, M.; Sheldrick, G. M. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2988.
65. Kaltenbrunner, U. *private Mitteilung*, Universität Dortmund.
66. (a) Roß, L.; Dräger, M. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 615.  
(b) Roß, L.; Dräger, M. *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 868.
67. (a) Suzuki, M.; Nakata, Y.; Nagai, H.; Okutani, T.; Kushibiki, N.; Murakami, M. *Mat. Sci. Engineering* **1997**, *B49*, 172.  
(b) Baldus, H. P.; Jansen, M. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 338.
68. (a) Golino, C. M.; Bush, R. D.; Sommer, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7371.  
(b) Okinoshima, H.; Weber, W. P. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *149*, 279.  
(c) Roos, C.; McGibbon, G. A.; Brook, M. A. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1470.  
(d) Mori, S.; Okada, F.; Sekiguchi, O.; Fujishige, M.; Koitabashi, R.; Tajimia, S. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 277.
69. (a) Kapp, J.; Remko, M.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5745.  
(b) Kapp, J.; Remko, M.; Schleyer, P. v. R. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4241.

70. (a) Davies, A. G.; Neville, A. G. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 255.  
(b) Khabashesku, V. N.; Kerzina, Z. A.; Kudin, K. N.; Nefedov, O. M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 566, 45.  
(c) Khabashesku, V. N.; Boganov, S. E.; Kudin, K. N.; Margrave, J. L.; Nefedov, O. M. *Organometallics* **1998**, 17, 5041.
71. (a) Harris, R. K.; Sebald, A. *Mag. Res. Chem.* **1987**, 25, 1058.  
(b) Harris, R. K.; Sebald, A. *Mag. Res. Chem.* **1989**, 27, 81.  
(c) Sebald, A. *NMR Principles and Progress Bd. 31*, (Eds.: Diehl, P. Fluck, E. Kosfeld, R.), Springer-Verlag Berlin, **1994**, 91.
72. (a) Buckingham, A. D.; Malm, S. M. *Mol. Physics* **1971**, 22, 1127.  
(b) Jeschke, G.; Grossmann, G. *J. Mag. Res.* **1993**, A103, 323.  
(c) Harris, R. K.; Lawrence, S. E.; Oh, S. W. *J. Mol. Struct.* **1995**, 347, 309.  
(d) Herzfeld, J.; Chen, X. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance Bd. 7*, John Wiley & Sons Ltd. **1996**, 4362.
73. (a) Andrew, E. R.; Eades, R. G. *Proc. Roy. Soc. (London)* **1953**, 218A, 537.  
(b) Klaus, E.; Sebald, A. *Mag. Res. Chem.* **1994**, 32, 679.  
(c) Kümmerlen, J.; Sebald, A. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance Bd. 7*, John Wiley & Sons Ltd. **1996**, 4132.
74. (a) Puff, H.; Franken, S.; Schuh, W.; Schwab, W. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 244, C41.  
(b) Puff, H.; Franken, S.; Schuh, W.; Schwab, W., *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, 33.
75. Brown, P.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1621.
76. Henderson, W.; Taylor, M. J. *Polyhedron* **1996**, 15, 1957.
77. Wsolids1, HBA 1.2, Computersimulationsprogramme, Eichele, K.; Wasylshen, R. E. *Dalhousie University*, Halifax, Canada.
78. (a) Buttrus, N. H.; Eaborn, C.; Hitchcock, P. B. Saxena, A. K. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, 157.  
(b) Al-Juaid, S. S.; Al-Nasr, A. K. A.; Eaborn, C.; Hitchcock, P. B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1482.
79. Reuter, H. *Dissertation* **1987**, Universität Bonn.

80. (a) Bai, H.; Harris, R. K.; Reuter, H. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, 167.  
(b) Bai, H.; Harris, R. K. *J. Mag. Res.* **1992**, 96, 24.  
(c) Cherryman, J. C.; Harris, R. K. *J. Mag. Res.* **1997**, 128, 21.
81. Mokal, V. B.; Jain, V. K.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, 53.
82. Reuter, H.; Puff, H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 223.
83. Britton, D.; Dunitz, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2971.
84. (a) Dräger, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 53.  
(b) Kolb, U.; Dräger, M.; Jousseau, B. *Organometallics* **1991**, 10, 2737.  
(c) Kolb, U.; Beuter, M.; Dräger, M. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4522.  
(d) Tudela, D.; Puebla, E. G.; Monge, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1069.  
(e) Tudela, D.; Fernández, R.; Belsky, V. K.; Zavodnik, V. E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2123.  
(f) Zickgraf, A.; Beuter, M.; Kolb, U.; Dräger, M.; Tozer, R.; Dakternieks, D.; Jurkschat, K. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 275, 203.
85. Allcock, N. W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 1.
86. (a) Molloy, K. C.; Blunden, S. J.; Hill, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1259.  
(b) Suzuki, M.; Son, I. H.; Noyori, R.; Masuda, H. *Organometallics* **1990**, 9, 3043.
87. (a) Kerger, K.; Kohlhaas, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 354, 44.  
(b) Puff, H.; Böckmann, M. P.; Kök, T. R.; Schuh, W. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, 197.  
(c) Graalman, O.; Klingebiel, U.; Clegg, W.; Haase, M.; Sheldrick, G. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 87.  
(d) Haoudi-Mazzah, A.; Mazzah, A.; Schmidt, H. G.; Noltemeyer, M.; Roesky, H.W. *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 587.  
(e) Gosink, H. J.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G.; Freire-Erdbrügger, Sheldrick, G.M. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 279.  
(f) Samuel, E.; Harrod, J. F.; McGlinchey, M. J.; Cabestaing, C.; Robert, F. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1292.

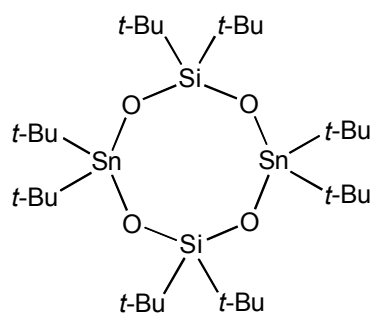
- (g) Montero, M. L.; Uson, I.; Roesky, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2103.
- (h) Gosink, H. J.; Roesky, H. W.; Schmidt, H. G.; Noltemeyer, M.; Irmer, E.; Herbst-Irmer, R. *Organometallics*, **1994**, *13*, 3420.
- (i) Samuel, E.; Harrod, J. F.; McGlinchey, M. J.; Cabestaing, C.; Robert, F. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1292.
- (j) Shakir, M.; Roesky, H. W. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1994**, *93*, 13.
- (k) Liu, F.; Uson, I.; Roesky, H. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2453.
- (l) Haoudi-Mazzah, A.; Dhamelincourt, P.; Gnado, J.; Mazzah, A. *J. Raman Spectrosc.* **1995**, *26*, 1027.
- (m) Liu, F.; Uson, I.; Roesky, H. W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 819.
- (n) Haoudi-Mazzah, A.; Dhamelincourt, P.; Gnado, J.; Mazzah, A. *J. Raman Spectrosc.* **1996**, *27*, 451.
- (o) Vaugeois, Y.; De Jaeger, R.; Levalois-Mitjavielle, J.; Mazzah, A.; Wörle, M.; Grützmacher, H. *New J. Chem* **1998**, 783.
- (p) Hoebbel, D.; Nacken, M.; Schmidt, H.; Huch V.; Veith, M. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 171.
- (q) Zaburdyeva, S. N.; Lorchemnaya, L. S.; Fedorov, A. Y.; Dodonov, V. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **1999**, *69*, 82.
88. (a) Burke, L.P.; DeBellis, A. D.; Fuhrer, H.; Meier, H. R.; Pastor, S. D.; Rihs, G.; Rist, G.; Rodebaugh, R. K.; Shum, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8313.
- (b) Pawar, D. M.; Noe, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1485.
- (c) Pawar, D. M.; Smith, S. V.; Mark, H. L.; Odom, R.; M.; Noe, E.; A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10715.
- (d) Pastor, S. D.; Huang, V.; Nabirahni, D. *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1998**, *139*, 87.
89. Butine, M. A.; Hall, V. J.; Kosovel, F. J.; Tiekink, E. R. T. *J. Phys. Chem.* **1998**, *A102*, 2472.
90. (a) Seyferth, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5881.
- (b) Mironov, V. F.; Stepina, É., M.; Shiryayev, V. I. *J. Gen. Chem. (USSR)* **1972**, *42*, 627.

- (c) Glocking, F.; Sweeney, J. J. *J. Chem. Res. (M)* **1977**, 612.
- (d) Kong, X.; Grindley, T. B.; Bakshi, P.K.; Cameron, T. S. *Organometallics* **1993**, 12, 4881.
- (e) Einstein, F. W. B.; Gay, I. D.; Jones, C. H. W.; Riesen, A.; Sharma, R. D. *Acta Cryst.* **1993**, C49, 470.
91. (a) Elegbede, K. A.; McLean, R. A. N. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69, 405.
- (b) Jang, M.; Janzen, A. F. *J. Fluorine. Chem.* **1994**, 66, 129.
92. Bent, H. A. *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275.
93. Dakternieks, D.; Jurkschat, K.; Tiekink, E. R. T. *Main Group Metal Chem.* **1994**, 17, 471.
94. (a) Edwards, D. A.; Harker, R. M.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1997**, 3509.
- (b) Moran, P. D.; Rickard, C. E. F.; Bowmaker, G. A.; Cooney, R. P.; Barlett, J. R.; Woolfrey, J. L. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1417.
95. (a) Alcock, N. W.; Pennington, M.; Willey, G. R. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1985**, 2683.
- (b) Kourkoumelis, N.; Hatzidimitriou, A; Kovala-Demertzi, D. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 514, 163.
96. (a) Belyakov, A. V.; Litvinov, O. A.; Bogoradovskii, E. T.; Girbasova, N. V.; Zavgorodnii, V. S. *J. Struct. Chem.* **1988**, 29, 36.
97. Davies, A. G.; Smith, L.; Smith, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1972**, 39, 279.
98. (a) Puff, H.; Reuter, H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 57.
- (b) Puff, H.; Reuter, H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 173.
- (c) Reuter, H.; Schröder, D.; *J. Organomet. Chem.* **1993**, 455, 83.
99. Holmes, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 190.
100. Wraage, K.; Pape, T.; Herbst-Irmer, R.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G.; Roeksy, H. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 869.
101. Day, V. W.; Eberspacher, T. A.; Klemperer, W. G.; Park, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8469.
102. Glidewell, C.; Hursthouse, M. B.; Lloyd, D.; Lumbard, K. W.; Short, R. L. *J. Chem. Res.* **1996**, 400, 3319.
103. Loub, J. *Collect. Czech. Chem. Comm.* **1993**, 58, 1717.

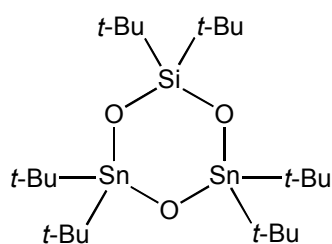
104. (a) Pallini, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1916**, 46, 247.
105. (a) Dakternieks, D.; Di Giacomo, R.; Gable, R. W.; Hoskins, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6541.  
(b) Driess, M.; van Hänisch, C.; Merz, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 493.
106. (a) Cervantes-Lee, F.; Sharma, H. K.; Pannell, K. H.; Derecskei-Kovacs, A.; Marynick, D. S. *Organometallics* **1998**, 17, 3701.  
(b) MacLachlan, K. J.; Zheng, J.; Lough, A. J.; Manners, I.; Mordas, C.; LeSuer, R.; Geiger, W. E.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1999**, 18, 1337.
107. (a) Desiraju, G. R. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541.  
(b) Desiraju, G. R. *Chem. Commun.* **1997**, 1475.  
(c) Desiraju, G. R. *Science* **1997**, 278, 404.  
(d) Braga, D.; Grepioni, F.; Desiraju, G. R. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 33.
108. Gavezzotti, A.; *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 309.
109. Takiguchi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2359.
110. O'Connell, J. L. *Diplomarbeit 1994*, Deakin Universität, Geelong, Australien
111. (a) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **1990** A46, 467.  
(b) Sheldrick, G. M. **1993**. University of Göttingen.  
(c) *International Tables for Crystallography*, **1992**. Vol. C Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.  
(d) Sheldrick, G. M. **1991**. *SHELXTL-Plus*. Release 4.1 Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.  
(e) Flack, H. D. *Acta Cryst.* **1983**, A39, 876.
112. (a) Schiesser, C. H.; Smart, B. A.; Tran, T. A. *Tetrahedron* **1995**, 51, 3327.  
(b) Schiesser, C. H.; Smart, B. A. *J. Comput. Chem.* **1995**, 16, 1055.  
(c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.  
(d) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.  
(e) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
113. (a) Clegg, W. *Acta Cryst.* **1983**, C39, 901.

- (b) Barton, T. J.; Tully, C. R. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 172, 11.
- (c) West, R.; Pham, E. K. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 43.
- (d) Reiter, B.; Hassler, K. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 467, 21.
- (e) Weidenbruch, M.; Ritschl, A.; Peters, K.; von Schnering, H. G. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 438, 39.
- (f) Kandil, S. A.; Allred, A. L. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2987.
- (g) Jurkschat, K. *Dissertation* **1980**, Martin Luther Universität Halle-Wittenberg.
- (h) Puff, H.; Bertram, G.; Ebeling, B.; Franken, M.; Gattermayer, R.; Hundt, R.; Schuh, W.; Zimmer, R. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 235.
- (i) Alleston, D. L.; Davies, A. G. *J. Chem. Soc.* **1962**, 2050.
- (j) Gringras, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 7381.
- (k) Gielen, M.; Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 303.

## Verzeichnis der Verbindungen



1



2



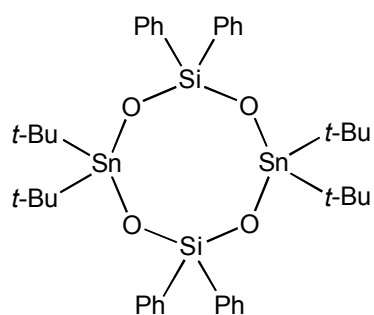
3



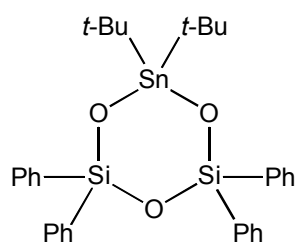
4



5



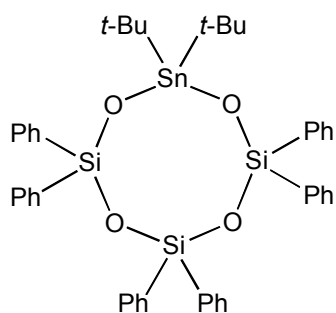
6



7a



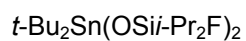
7b



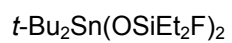
8



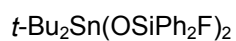
9



10



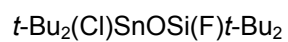
11



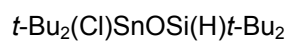
12



13



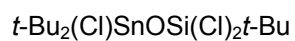
14



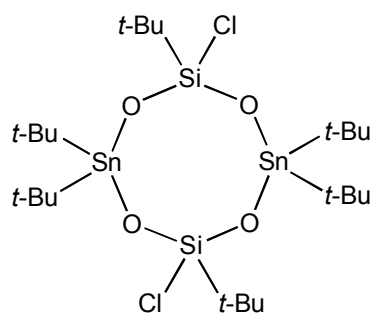
15



16



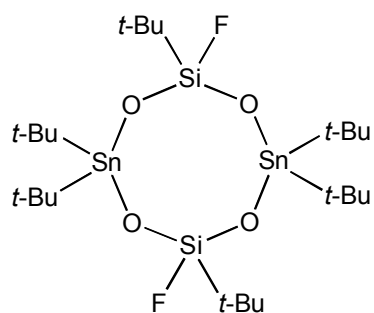
17



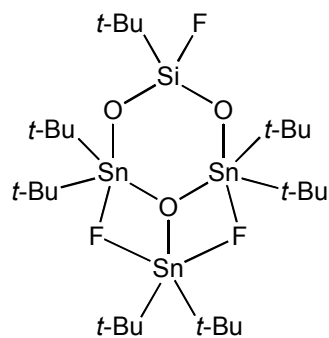
18



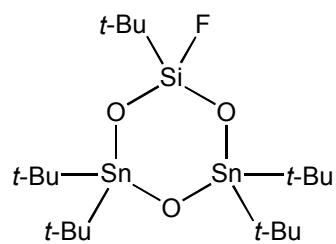
19



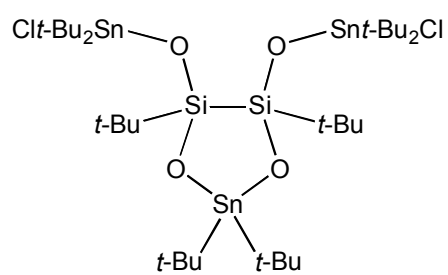
20



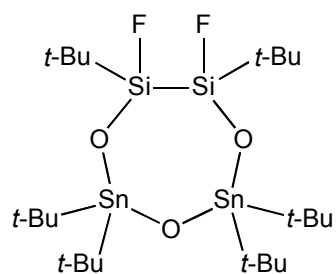
21



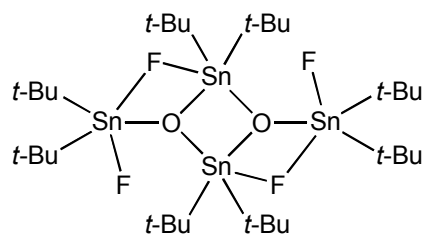
22



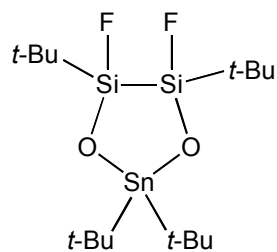
23



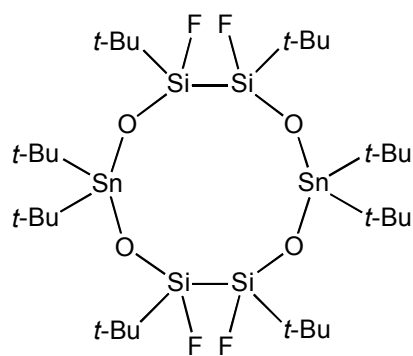
24



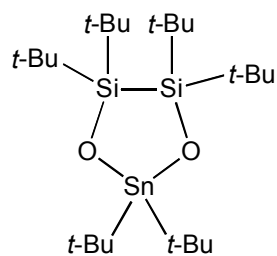
25



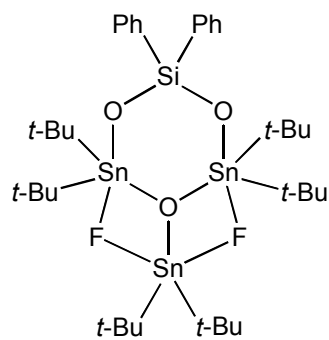
26a



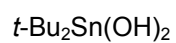
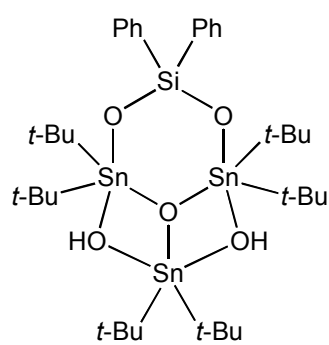
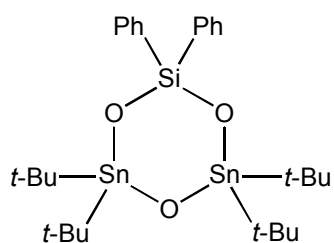
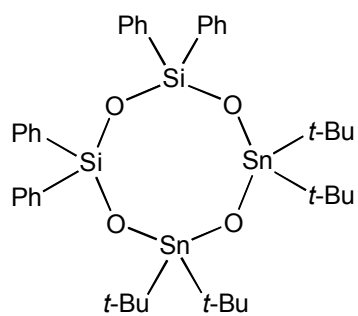
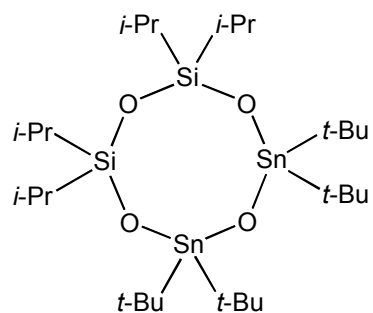
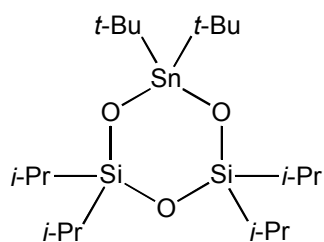
26b



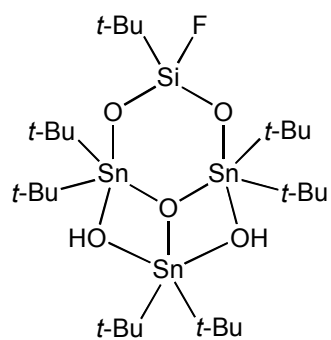
27



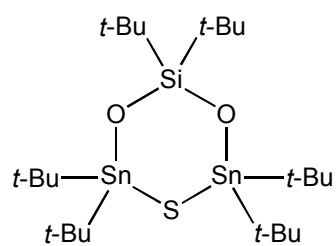
28



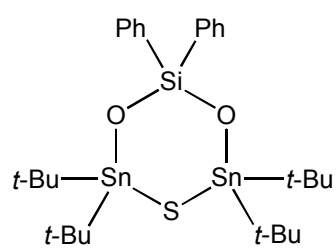
33a



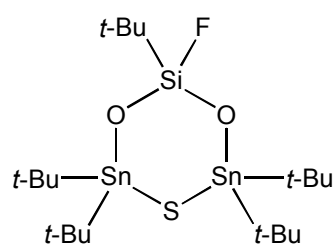
34



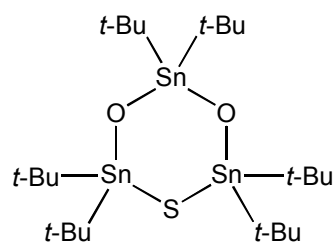
35



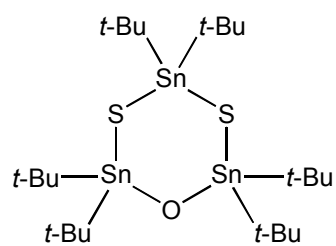
36



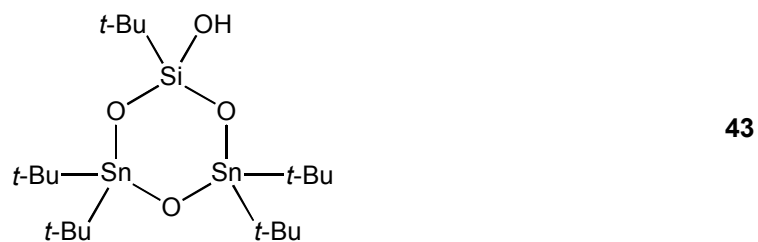
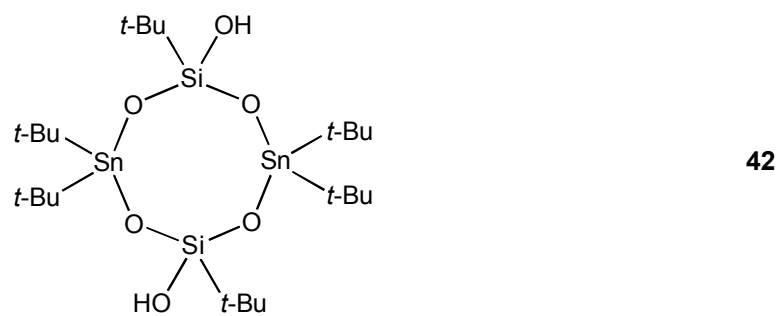
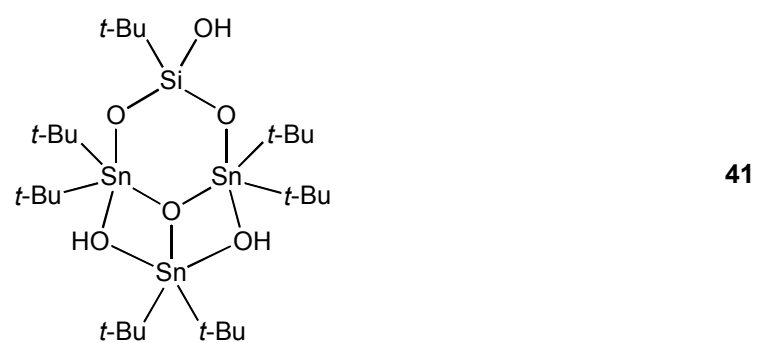
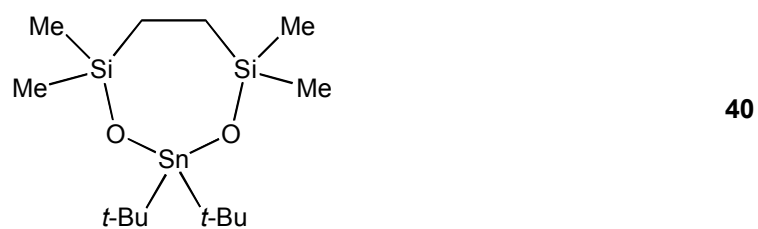
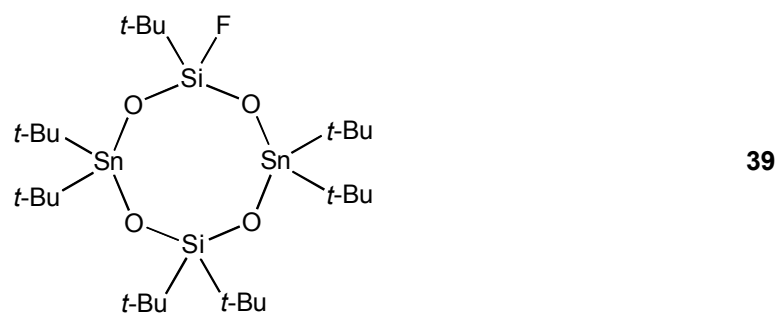
37

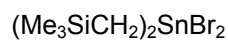


38a

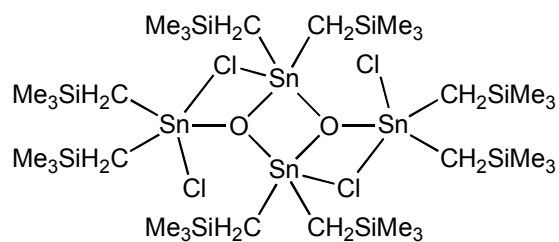


38b

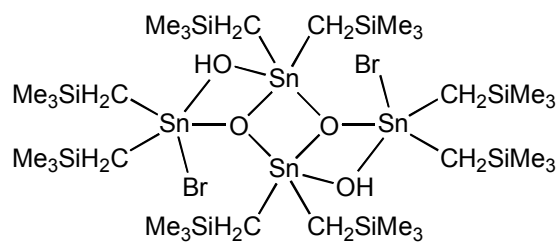




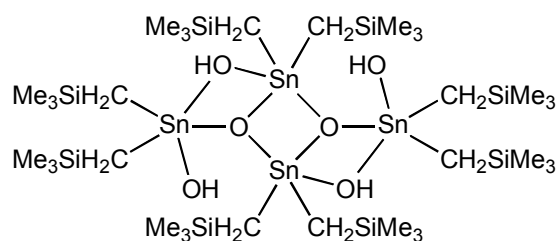
45



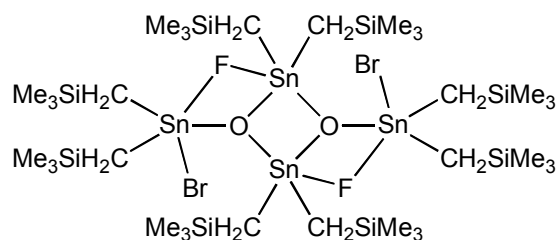
46



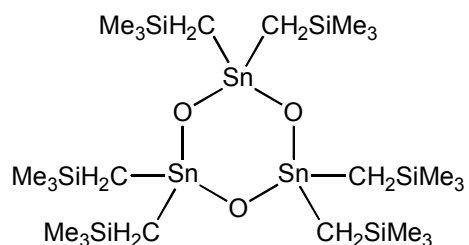
47



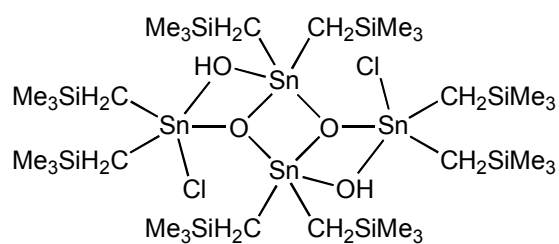
48



49



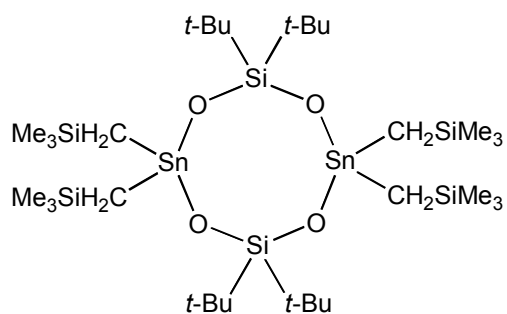
50



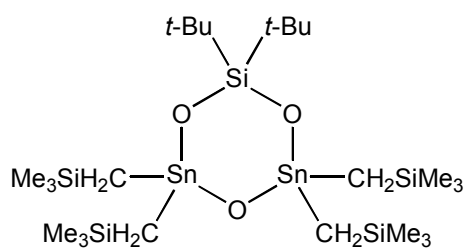
51



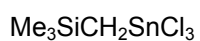
52



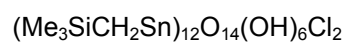
53



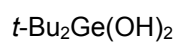
54



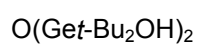
55



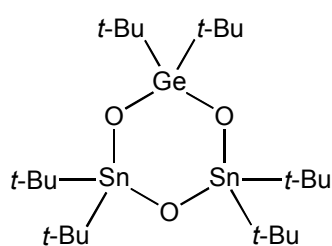
56



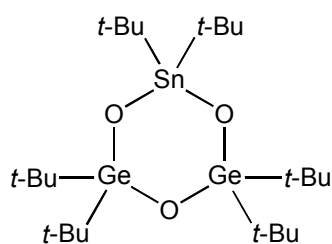
57



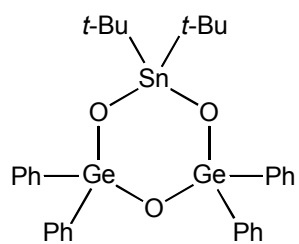
58



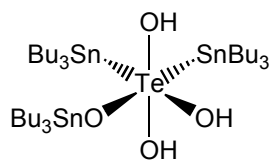
59



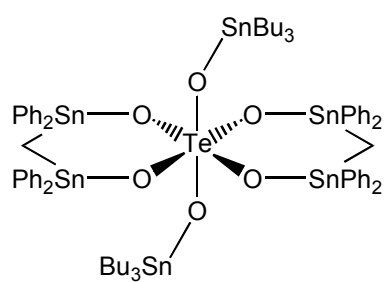
60



61



62



63

## Tabellarischer Lebenslauf

Jens Beckmann  
Wormsstraße 11  
44143 Dortmund

### Persönliche Daten

geboren am	24. Dezember 1970
in	Arnsberg
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Konfession	katholisch

### Ausbildungsdaten

1977 - 1981	Grundschule Oeventrop
1981 - 1987	Hauptschule Oeventrop
1987 - 1990	Gymnasium Lautentianum, Arnsberg (Abitur)
Wintersemester 1990/91	Immatrikulation an der Universität Dortmund, Fachrichtung Chemie
Oktober 1992	Vordiplom
Januar 1995	Diplomhauptprüfung
April bis September 1995	Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. K. Jurkschat
Oktober 1995	Beginn der Promotion am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. K. Jurkschat
Oktober 1995 bis Juni 1999	Wissenschaftlicher Angestellter im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund

Dortmund, den 18. August 1999