Synthese und Stukturen
ketten- und ringförmiger Silicium-Zinn-Verbindungen

Dissertation

zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl. Chem. Uwe Hermann
aus Dortmund (NRW)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1997 bis Oktober 2000 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund angefertigt.

Herrn PD Dr. F. Uhlig
danke ich für die intensive Betreuung, die immer gewährte Diskussionsbereitschaft und die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat
gilt mein Dank für die Übernahme der Leitung dieser Promotionsarbeit und für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Außerdem möchte ich mich bedanken bei:

Dr. U. Englich, Prof. Dr. K. Ruhlandt-Senge und Dr. M. Schürmann für die Erstellung der Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Dipl. Chem. D. Hövener und Herrn Prof. Dr. P. Bleckmann für die theoretischen Untersuchungen und Berechnungen zu den hydrierten und lithiierten Stannasilanen.

Dr. B. Costisella für die stets große Diskussionsbereitschaft und die Anfertigung zahlreicher spezieller NMR-Experimente.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Jurkschat, speziell den Mitarbeitern im Labor C2-07-178, für die hervorragende Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima.

C. Atrops, J. Sauermann und H. Schult für die Synthese zahlreicher Ausgangsverbindungen.

G. Reeske für die angefertigte Wahlpflichtarbeit und die gute Zusammenarbeit.

Dem technischen Personal des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund für die Anfertigung zahlreicher NMR-Spektren, Elementaranalysen, IR-Spektren und Massenspektren.

Der DFG für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AIBN	Azobis*iso*-butyronitril
ber.	berechnet
^{t}Bu	*tertiär*-Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
d	Tage
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
δ	chemische Verschiebung
EA	Elementaranalyse
gef.	gefunden
h	Stunden
IR	Infrarot-Spektroskopie
^{n}J	Kopplungskonstante über n Bindungen
LDA	Lithiumdi*iso*-propylamid
Me	Methyl
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse geteilt durch Ladungszahl
n. b.	nicht beobachtet
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
^{i}Pr	*iso*-Propyl
R	organischer Rest
ROP	ringöffnende Polymerisation
RT	Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
Zers.	Zersetzung

1 Einleitung

Die Chemie der höheren Elemente der 14. Gruppe, insbesondere die des Siliciums und des Zinns, gehört zu den industriell am meisten genutzten Zweigen der Organoelementchemie. Aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungen und interessanten Eigenschaften wurden diese Zinn- und Siliciumverbindungen schon sehr früh umfassend untersucht.

Erste Organosiliciumverbindungen wurden bereits 1863 von FRIEDEL und CRAFTS [1] hergestellt. Seit den 70er Jahren dieses Jahrhunderts gewinnen Siliciumverbindungen durch ihre Anwendbarkeit in der Halbleitertechnik und der Siliconchemie zunehmend an Bedeutung. Zur Fertigung elektronischer Bauteile in IC-Bauweise[1] werden Siliciumbeschichtungen in hochreiner, definierter Form benötigt. Hier finden Methoden Anwendung, bei denen beispielsweise Organosiliciumverbindungen mit niedrigem Kohlenstoffanteil durch „Chemical Vapour Deposition“ auf inerten Oberflächen abgelagert werden, wobei möglichst nur der nichtorganische Anteil der Verbindungen aufgebracht wird [2]. Eine andere Anwendung ist die Herstellung von Siliciumcarbid-Keramiken [3]. Siliciumcarbide finden aufgrund ihrer hohen Härte und ihrer elektrischen Eigenschaften auch als Schleifmittel oder als Bestandteil elektronischer Bauteile Anwendung [4]. Sauerstoffderivate der Organosiliciumverbindungen werden als Silicone in Dichtmassen und Isolierstoffen verwendet [5]. Siliconkautschuke dienen zur Herstellung von Implantaten in der plastischen Chirurgie [6]. In der organischen Chemie werden Siliciumorganyle als Alkylierungsmittel verwendet und können darüber hinaus zur Einführung von Schutzgruppen benutzt werden [7]. Neuere Entwicklungen zeigen außerdem eine enorme Nachfrage auf dem Gebiet der siliciumbasierten Polymere [8].

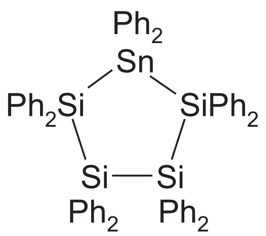
Die Geschichte der Zinnorganyle reicht noch einige Jahre weiter zurück. Der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse wurde 1859 von FRANKLAND dargestellt [1]. VAN DER KERK entdeckte 1959 die biozide Wirkung dieser Verbindungen [9], die in der Folgezeit breite Anwendung in Holz- und Pflanzenschutzmitteln [10, 11] und als Algenschutzanstrich bei Wasserfahrzeugen [12] fanden. Diese Anwendungen sind jedoch

[1] *Integrated Circuit*, integrierte Schaltung

aufgrund der ökologischen Problematik von Organozinnverbindungen rückläufig. In der Kunststoffindustrie werden Zinnorganyle als Katalysatoren (z. B. bei der Polyurethansynthese, [13]) und Stabilisatoren (PVC-Herstellung, [14]) eingesetzt. Andere industrielle Anwendungen beinhalten die Hydrophobierung von Textilien und die Beschichtung von Gläsern [4]. Auch in der organischen Chemie finden Organostannane Anwendung, beispielsweise in Reaktionen wie der Stille-Kupplung [15].

Die erste Verbindung mit einer Silicium-Zinn-Bindung, die KRAUS 1933 herstellte [16], verband diese beiden Gebiete der Organometallchemie. Allerdings beschränkte sich das Wissen über derartige Verbindungen bis in die jüngste Zeit weitestgehend auf monomere Stannylsilane vom Typ $R_3Sn\text{-}SiR'_3$, die inzwischen in der organischen Chemie als Synthesebausteine eingesetzt werden. Zum Beispiel findet die Pd(0)-katalysierte Insertion von Alkinen in die Si-Sn-Bindung breite Anwendung [17, 18].

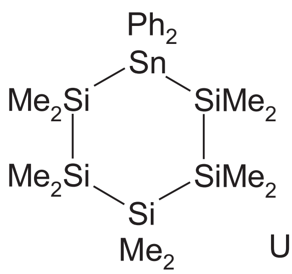
Cyclische Stannasilane wurden erstmals von HENGGE und Mitarbeitern synthetisiert [19]. Dieser Fünfring mit einem Zinn- und vier Siliciumatomen (Abb. 1) erwies sich jedoch aufgrund seiner Perphenylierung als in gängigen Lösungsmitteln schwer löslich und nicht derivatisierbar.



HENGGE, BRYCHCY 1966 [19]

Abbildung 1: Das erste cyclische Stannasilan.

Neuere Ergebnisse von F. UHLIG et al. [20, 21] zeigen eine Vielfalt von organosubstituierten offenkettigen und auch ringförmigen Stannasilanen (Abb. 2) .



UHLIG, KAYSER 1997 [20]

$R_3Sn\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}SnR_3$

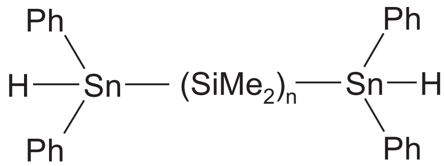
R = n-Bu, Ph

UHLIG, KLASSEN 1996 [21]

Abbildung 2: Beispiele für oligomere Si-Sn-Verbindungen.

Es erwies sich jedoch als schwierig, die so gewonnenen Verbindungen weiterführender Chemie zugänglich zu machen. Insbesondere die geringe Bindungsenergie der Silicium-Zinn-Bindung im Vergleich zu benachbarten Sn-C-Bindungen machte es schwer, die meist am Zinn phenylierten oder alkylierten Derivate weiter zu funktionalisieren.

Dies gelang erst durch die Darstellung von offenkettigen Si-Sn-Verbindungen, die bereits eine funktionelle Gruppe tragen. Nachteilig an diesen von KAYSER [22] erstmalig in seiner Diplomarbeit dargestellten Verbindungen (Abb. 3) ist die hohe Anfälligkeit der Si-Sn-Bindungen für Spaltungen, sobald man versucht, Substitutionsreaktionen an der Sn-H-Funktion vorzunehmen. Die Überführung der Sn-H- in Sn-Cl-Bindungen erwies sich jedoch als grundsätzlich möglich.



KAYSER 1997 [22]

Abbildung 3: Erste Stannylsilane mit funktionellen Gruppen am Zinn.

Eine weitere Untersuchung dieses interessanten HSn-Si$_n$-SnH-Grundgerüstes durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Resten anstelle der Phenylsubstituenten erschien jedoch geboten, zumal aus diesen kettenförmigen Verbindungen durch Ringschlußreaktionen cyclische Stannylsilane mit exakt definierter Zusammensetzung des Ringskelettes zugänglich sein sollten.

Die Ringverbindungen des gezeigten Typs (Abb. 2) könnten als Ausgangstoffe für die Synthese zinn- und siliciumhaltiger Polymere dienen, deren Kettensequenz durch die Gestalt des Ringgerüstes exakt vorgegeben und somit steuerbar ist. Solche Polymere sollten aus den Ringsystemen durch ringöffnende Polymerisation (ROP) darstellbar sein.

Aus dem bisher Dargestellten läßt sich die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ableiten:

- Weitere Funktionalisierung der in der Diplomarbeit [23] dargestellten Verbindungen.

$$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2 \longrightarrow \longrightarrow {}^{t}Bu_2(E)Sn\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}Sn(E)^{t}Bu_2$$

E = Cl, Br, Li
n = 1 - 6

Schema 1: Funktionalisierung der hydrierten Stannylsilanketten

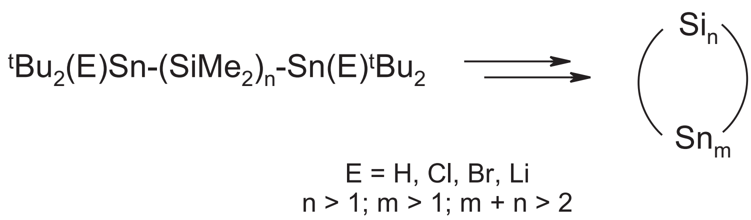
- Darstellung von ähnlichen Vertretern kettenförmiger Stannylsilane mit anderem Substitutionsmuster am Zinn.

$$2\ RR'SnHLi + Cl\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}Cl \longrightarrow RR'(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}Sn(H)RR'$$

$R \neq {}^{t}Bu$ bzw. $R, R' \neq {}^{t}Bu$
n = 1 - 6

Schema 2: Synthese von Stannylsilanketten mit anderen Substituenten am Zinn.

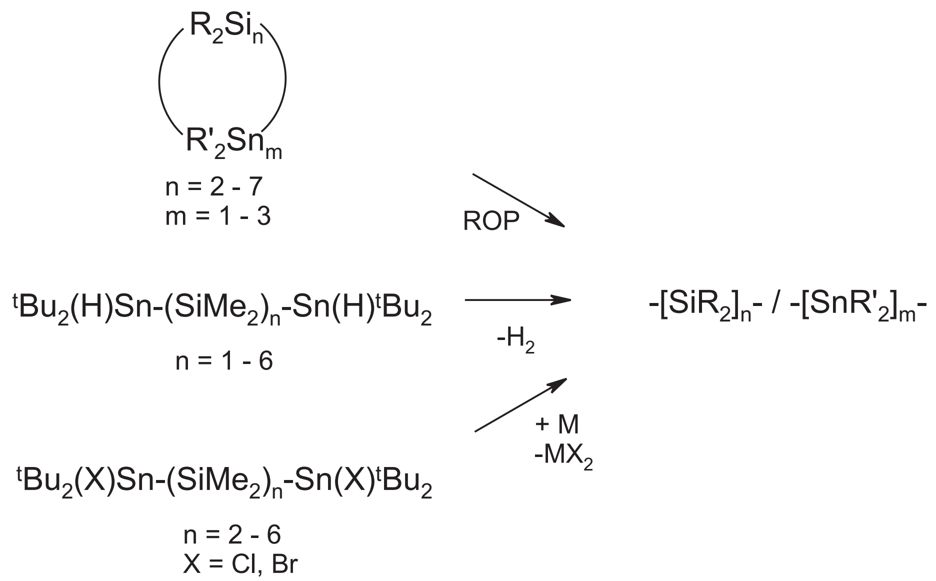
- Umsetzung verschiedener kettenförmiger Stannylsilane zu Ringen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern und Vergleich der Eigenschaften in Abhängigkeit von den Substituenten und der Gestalt des Ringskelettes.



Schema 3: Umsetzung der Stannylsilanketten zu Stannasilanringen.

- Es soll außerdem das Polymerisationsverhalten der offenkettigen α,ω-hydrierten und -halogenierten Si-Sn-Verbindungen analysiert werden. Hier sind Untersuchungen notwendig, in welcher Form die an der Polymerisation beteiligten Endgruppen der Ketten substituiert und funktionalisiert sein müssen, um eine Kondensation der Monomere zu oligomeren oder polymeren Ketten zu ermöglichen. Ziel ist die

Darstellung von Polymeren mit hochgeordneten Si-Sn-Sequenzen. Diese vordefinierte Reihenfolge ist wichtig, wenn Materialeigenschaften der resultierenden Polymere zu steuern sind. Eine statistische Verteilung des Silicium- und Zinnanteils in möglichen Polymeren ist nicht wünschenswert, da dann Domänen mit höheren Konzentrationen einer der Komponenten erhalten werden, die andere Eigenschaften aufweisen als ihre Umgebung.



Schema 4: Polymerisierung unterschiedlicher Stannasilane.

2 Grundlagen und Synthesen

2.1 Kettenförmige Si-Sn-Verbindungen mit R_2SnE-Gruppen

2.1.1 α,ω-Bis(hydridodiorganostannyl)oligosilane (E = H)

Wie bereits eingangs erwähnt, bieten kettenförmige Stannylsilane, die an den Endgruppen funktionelle Gruppen tragen, vielfältige Möglichkeiten zu weiteren Umsetzungen im Hinblick auf Ringsysteme oder Polymere mit klar definierten Silicium-Zinn-Abfolgen im Molekülgerüst. Für diese weitergehenden Untersuchungen soll zunächst ein breites Spektrum an offenkettigen, funktionalisierbaren Si-Sn-Verbindungen dargestellt werden. Der erste Schritt ist hierbei die Knüpfung von Zinn-Silicium-Bindungen.

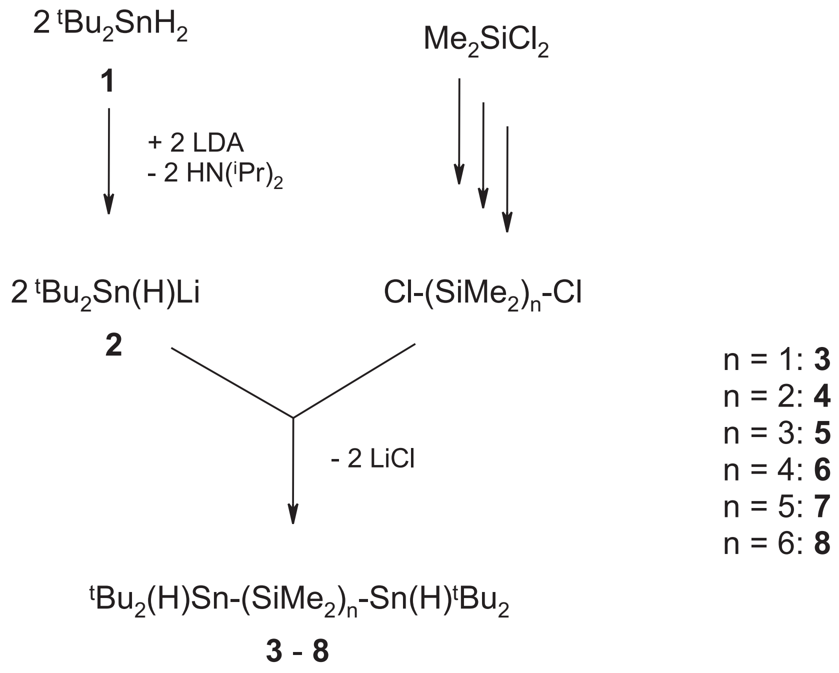
Hierzu hat sich seit den Arbeiten von GILMAN [24, 25] die Metathesereaktion etabliert. Man setzt entweder Alkalimetallstannide mit Organochlorsilanen (Gl. 1) oder Alkalimetallsilanide mit Organochlorstannanen (Gl. 2) um.

$$R_3SnM^I + XSiR'_3 \xrightarrow[-M^IX]{} R_3Sn\text{-}SiR'_3 \qquad (1)$$

$$R_3SiM^I + XSnR'_3 \xrightarrow[-M^IX]{} R_3Si\text{-}SnR'_3 \qquad (2)$$

R = Alkyl, Aryl
M^I = Li, Na, K
X = F, Cl, Br

Die in [23] bereits vorgestellten Verbindungen **3** bis **6** und **8** werden durch Lithiierung von Di*tert*-butylstannan **1** mit LDA und Umsetzung des erhaltenen Stannides **2** mit α,ω-chlorierten, methylsubstituierten Siliciumketten synthetisiert (Schema 5).



Schema 5: Darstellung von α, ω-Bis(hydridostannyl)oligosilanen

So erhält man die gewünschten Stannylsilanketten in sehr guten Ausbeuten (85 bis 95%) und guter Reinheit. Das entstandene Diisopropylamin läßt sich im Vakuum entfernen. Es muß während der Umsetzungen mit exakt stöchiometrischen Mengen gearbeitet werden, um das Entstehen unerwünschter Nebenprodukte (Siloxane, Polystannane) zu vermeiden. Diese lassen sich ansonsten nur schwierig (fraktionierende Kristallisation) oder gar nicht mehr aus den Reaktionsgemischen abtrennen. Mit der Reaktion gemäß Schema 5 konnte auch die noch nicht in [23] beschriebene Verbindung **7** (n = 5) synthetisiert werden. Im Gegensatz zu den Verbindungen, die von KAYSER [22] vorgestellt wurden, weisen die hier behandelten Si-Sn-Ketten an den Zinnatomen wesentlich sperrigere Liganden auf. Daher besitzen die Si-Sn-Bindungen der letztgenannten Species eine höhere Stabilität, so daß die Verbindungen weiterführenden Reaktionen zugänglich sind.

Wie schon in [23] erwähnt, sind die Verbindungen **3** bis **8** farblose Öle bzw. kristalline Feststoffe. In Abb. 4 ist die Molekülstruktur des Disilanderivates **4** gezeigt. **4** ist eines der wenigen Beispiele, bei dem die Bestimmung der Struktur eines Zinnhydrides im Festkörper gelang. Tabelle 1 enthält exemplarisch ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **4**.

1,1,4,4-Tetra*tert*-butyl-2,2,3,3-tetramethyldisilan besitzt ein Inversionszentrum zwischen den beiden Siliciumatomen. Die Zinnatome bilden das Zentrum einer leicht verzerrten Tetraedergeometrie, die eine Aufweitung der vom Wasserstoffatom abgewandten

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Sn1-C1	2,188(7)	C1-Sn1-C5	115,4(3)
Sn1-C5	2,178(7)	C1-Sn1-Si1	113,8(2)
Sn1-Si1	2,594(2)	C5-Sn1-Si1	114,1(2)
Si1-C9	1,891(6)	C9-Si1-C10	108,7(3)
Si1-C10	1,889(6)	C9-Si1-Si1a	109,2(2)
Si1-Si1a	2,338(3)	C9-Si1-Sn1	111,9(2)
		C10-Si1-Si1a	109,0(2)
		C10-Si1-Sn1	112,8(2)
		Si1a-Si1-Sn1	105,2(1)

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **4**.

Bindungswinkel zeigt (113,8(2) bis 115,4(3)°). Das Wasserstoffatom am Zinn wurde nicht anhand seiner Elektronendichte gefunden, sondern nach der Reiter-Methode berechnet. Die Bindungsabstände in der Stannasilankette betragen 2,549(2) Å (Sn-Si) und 2,338(3) Å (Si-Si) und liegen damit im Bereich vergleichbarer Verbindungen.

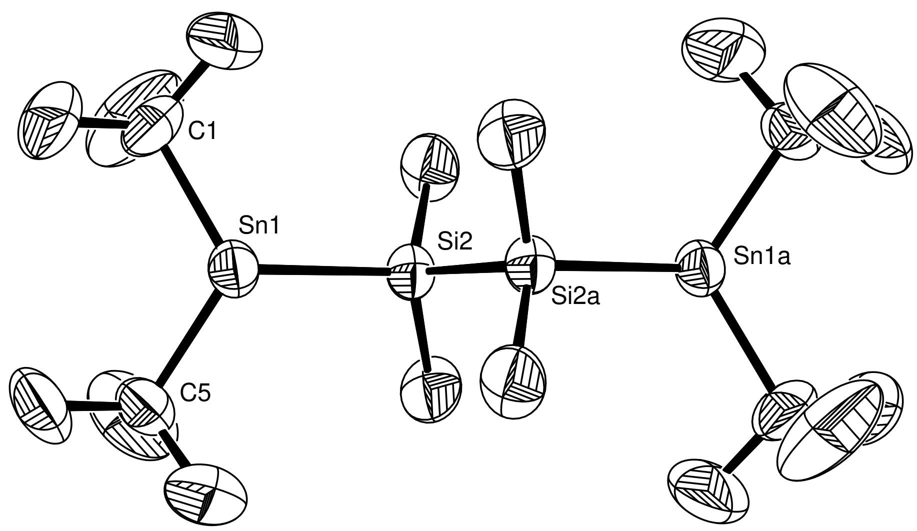


Abbildung 4: Molekülstruktur von **4** mit Numerierung ausgewählter Atome. Die Rotationsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP3 [26]).

2.1.2 α,ω-Bis(halogenodiorganostannyl)oligosilane (R = Cl, Br)

Die so gewonnenen Dihydride **3** - **8** lassen sich nun auf verschiedene Weisen funktionalisieren. In diesem Zusammenhang ist die Halogenierung besonders interessant, da hierdurch Zinn-Halogen-Bindungen entstehen, die für Wurtz-Kupplungen beste Voraussetzungen bieten.

$^tBu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}Sn(H)^tBu_2$

4 - 8

$\xrightarrow[- 2\ CH_2Cl_2]{+ 2\ CHCl_3}$ $^tBu_2(Cl)Sn\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}Sn(Cl)^tBu_2$

n = 2: **9**
n = 3: **10**
n = 4: **11**
n = 5: **12**
n = 6: **13**

$\xrightarrow[- 2\ CH_2Br_2]{+ 2\ CHBr_3}$ $^tBu_2(Br)Sn\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}Sn(Br)^tBu_2$

n = 2: **14**
n = 3: **15**
n = 4: **16**
n = 5: **17**
n = 6: **18**

Schema 6: Halogenierung von **4** - **8**.

Zu diesem Zweck wurden **4** bis **8** mit Chloroform bzw. Bromoform zur Reaktion gebracht. Man erhält die α,ω-Bis(chlorodiorganostannyl)oligosilane **9** bis **13** und die entsprechenden α,ω-Bis(bromodiorganostannyl)oligosilane **14** bis **18** durch Rühren des Eduktes mit dem Haloform in THF bei 0 °C. **10** und **13** wurden erstmals in [23] beschrieben. Die Reaktion verläuft quantitativ und im Falle der Bromierungsreaktion innerhalb einer Stunde. Die Reaktionszeit für die Umsetzung mit $CHCl_3$ beträgt ca. 5 Stunden zur vollständigen Umsetzung. Wird die Halogenierung bei höheren Temperaturen durchgeführt, so kommt es zur teilweisen oder vollständigen Spaltung der Si-Sn-Bindungen unter Bildung von Cl-$(SiMe_2)_n$-Cl und Di*tert*-butylzinndichlorid.

Verbindung **3** ließ sich nicht durch die Behandlung mit Haloformen in die analoge Halogenverbindung überführen (Gl. 3).

$$\underset{\textbf{3}}{^tBu_2(H)Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn(H)^tBu_2} \quad \overset{+ 2\ CHX_3}{\underset{- 2\ CH_2X_2}{\not\longrightarrow}} \quad ^tBu_2(X)Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn(X)^tBu_2 \qquad (3)$$

X = Cl, Br

Die ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Spektren des Rohproduktes der Umsetzung von **3** zeigen eine Vielzahl von Signalen im Bereich von Chlorsilanen und oligomeren Stannanen. Die Silicium-Zinn-Bindung wird offensichtlich gespalten, wenn die beiden Reaktionszentren zu nahe beieinander liegen. Es lassen sich keine definierten Verbindungen isolieren. Eine Erklärung für dieses Phänomen kann gegenwärtig nicht gegeben werden.

Die Verbindungen **9** bis **18** sind farblose kristalline Feststoffe. In Abb. 5 ist die Kristallstruktur der Dibromverbindung **16** gezeigt und in Tabelle 2 sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **16** aufgelistet.

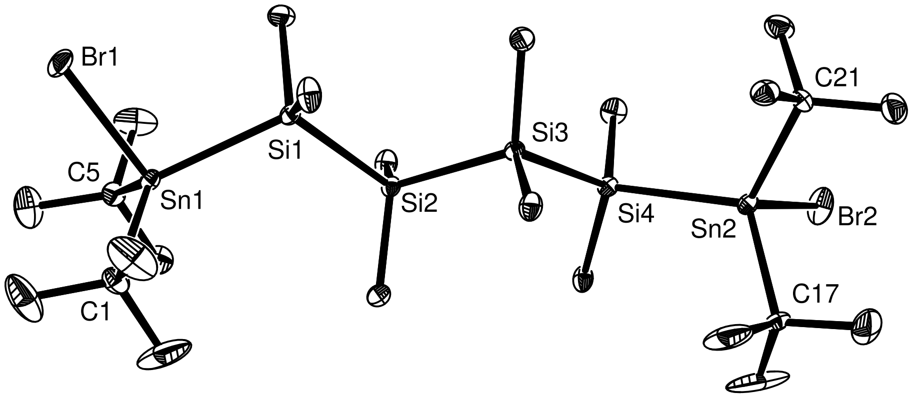


Abbildung 5: Molekülstruktur von **16** mit Numerierung ausgewählter Atome. Die Rotationsellipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP3 [26]).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Sn1-C1	2,176(6)	C1-Sn1-C5	114,9(2)
Sn1-C5	2,182(5)	C1-Sn1-Si1	118,8(2)
Sn1-Si1	2,592(2)	C1-Sn1-Br1	102,8(2)
Sn1-Br1	2,5512(8)	C5-Sn1-Si1	114,4(2)
Si1-Si2	2,346(2)	C5-Sn1-Br1	103,1(2)
Si1-C10	1,884(6)	Si1-Sn1-Br1	99,16(4)

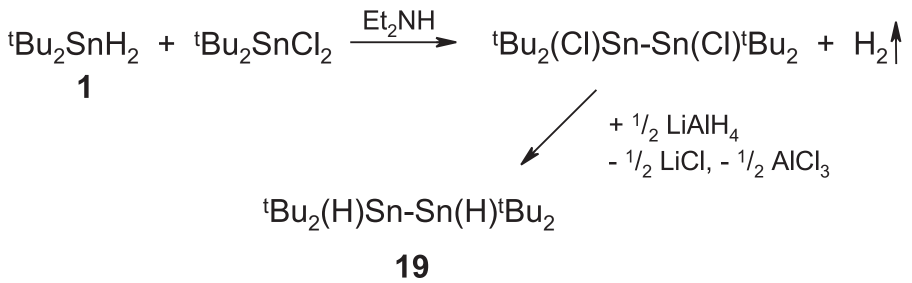
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und - winkel von **16**.

Betrachtet man die Zinnatome, so ist hier die tetraedrische Umgebung weiter aus ihrem Ideal abgelenkt als bei der hydrierten Species **4** (99,16(4) bis 118,8(2)°); dies erklärt sich aus dem wesentlich größeren sterischen Anspruch des Bromatoms gegenüber dem Wasserstoffatom in **4**. Die Bindungsabstände und die übrigen Bindungswinkel liegen in dem selben Bereich wie die schon bei **4** beobachteten.

2.1.3 Untersuchungen zur Reaktivität von ${}^t\mathrm{Bu_2SnH_2}$

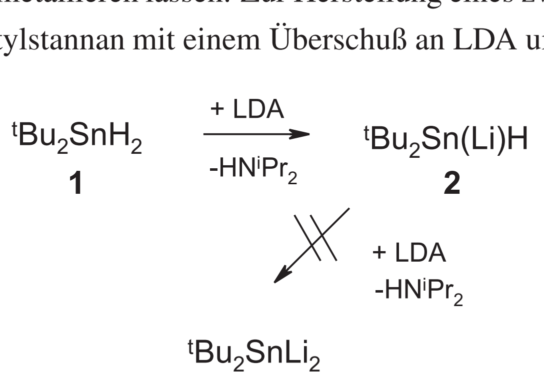
Mit den oben gezeigten Reaktionen stehen nun hydrierte und halogenierte Si-Sn-Derivate für Folgereaktionen zur Verfügung. Um die Auswahl an offenkettigen Silicium-Zinn-Derivaten, die für weitere Umsetzungen geeignet sind, zu erweitern, soll im folgenden über Versuche zur Darstellung entsprechender metallierter Stannylsilanketten M^ISn-Si$_n$-SnM^I berichtet werden. Als Metallierungsmittel sollen zum einen das schon aus der Herstellung der hydrierten Si-Sn-Ketten bekannte LDA und zum anderen auch Alkalimetallhydride verwendet werden.

Als "nulltes" Glied der Reihe von HSn-Si$_n$-SnH-Verbindungen (n = 1 bis 6) soll das Reaktionsverhalten des Tetra*tert*-butyldihydridodistannanes **19** (n = 0) betrachtet werden. Letzteres wurde von uns kürzlich als Nebenprodukt bei der Darstellung von ${}^t\mathrm{Bu_2SnCl_2}$ [29] und anschließender Hydrierung in Ausbeuten zwischen 15 und 30 % (bezogen auf eine Ansatzgröße von 1 Mol Tetrachlorstannan) erhalten. Außerdem kann das zweifach hydrierte Distannan **19** durch Synthese von ${}^t\mathrm{Bu_2(Cl)Sn\text{-}Sn(Cl)}{}^t\mathrm{Bu_2}$ nach [27] aus ${}^t\mathrm{Bu_2SnH_2}$ und ${}^t\mathrm{Bu_2SnCl_2}$ durch Amin-katalysierte Wasserstoffabspaltung und anschließende Hydrierung des Dichlorodistannanes mit $\mathrm{LiAlH_4}$ hergestellt werden (Schema 7).



Schema 7: Darstellung von **19**.

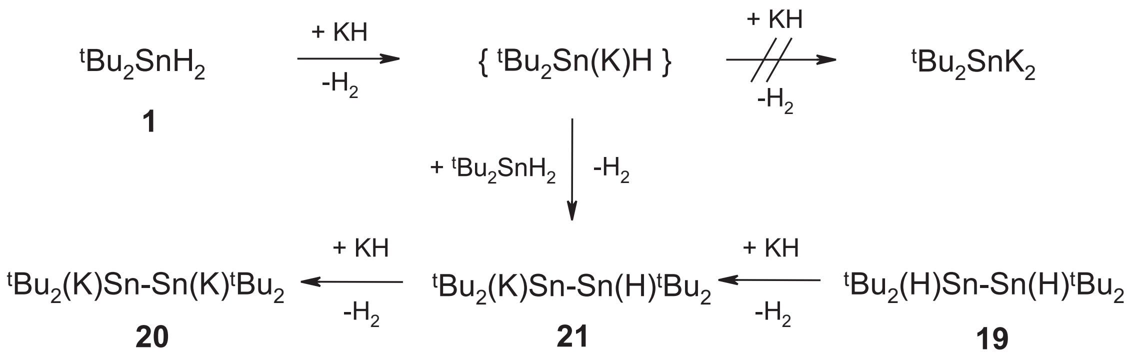
Ausgangspunkt der Untersuchungen war die Frage, ob sich Bausteine wie das H-Sn^{t}Bu$_2$-H zweifach metallieren lassen. Zur Herstellung eines zweifach lithiierten Stannanes wurde Di*tert*-butylstannan mit einem Überschuß an LDA umgesetzt (Schema 8).



Schema 8: Reaktion von **1** mit einem Überschuß an LDA.

In den ^{119}Sn-NMR-Spektren dieser unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wiederholten Synthese konnte jedoch immer nur das Signal des einfach metallierten Stannans **2** beobachtet werden. Aus diesem Grunde wurde KH als Metallierungsmittel herangezogen. Die Umsetzung von **1** mit einem 3- bis 5-fachen Überschuß an Kaliumhydrid führt ebenfalls nicht zu einem zweifach metallierten Stannid des Typs $M^{I}{}_2Sn^tBu_2$. Zu unserer Überraschung findet man im ^{119}Sn-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur ein Signal bei -43,2 ppm, welches aber eine $^1J(^{119}Sn-^{117}Sn)$-Kopplung von 45 Hz trägt. Das ^{1}H-gekoppelte ^{119}Sn-NMR-Experiment zeigt, daß kein Wasserstoff mehr am Zinn vorhanden ist. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt keine anderen Liganden am Zinn als *tert*-Butylgruppen. Diese Befunde lassen sich auf die Bildung des Distannides **20** (Schema 9) zurückführen.

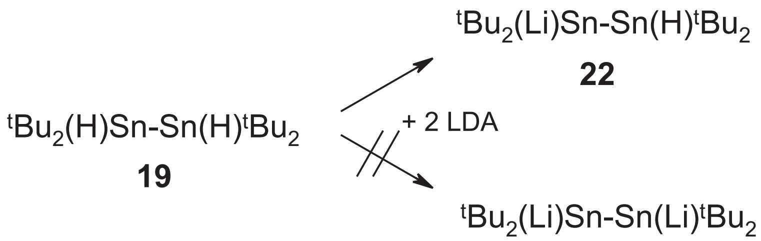
Kontrollversuche zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs ergaben, daß bei Umsetzung von Di*tert*-butylstannan mit nur einem Äquivalent KH das zweifach metallierte Distannan **20** entsteht. Verwendet man stattdessen 1/2 Äquivalent KH, bildet sich die einfach metallierte Dizinnverbindung **21**. Aufgrund dieser Beobachtungen ist der in Schema 9 aufgezeichnete Reaktionsverlauf anzunehmen.



Schema 9: Reaktion von **1** mit verschiedenen Mengen KH.

Die Produkte **20** und **21** werden auch erhalten, wenn anstelle des Di*tert*-butyldihydridostannanes **1** das Tetra*tert*-butyldihydridodistannan **19** als Ausgangsstoff verwendet wird.

Zur weiteren Klärung des oben angegebenen Sachverhaltes wurde **19** mit LDA versetzt und reagiert zum monolithiierten Distannan **22** (Schema 10). Ein Austausch des zweiten verbleibenden Wasserstoffs am Zinn gegen Lithium konnte auch bei Zugabe eines Überschusses an LDA nicht beobachtet werden. Ursache hierfür ist die im Vergleich zum KH geringere Basizität des LDA.



Schema 10: Lithiierung von **19** zu **22**.

Verbindung **21** und **22** zeigen entsprechend ihres Substitutionsmusters ein ^{119}Sn-NMR-Spektrum vom AB-Typ, in dem die ^{119}Sn-^{119}Sn-Kopplungen nicht symmetrisch zu den dazugehörigen Hauptsignalen sind (Abb. 6). Die Zuordnung der beiden Signale wurde anhand von ^{1}H-gekoppelten ^{119}Sn-NMR-Spektren getroffen, in denen deutlich die $^{1}J(^{119}Sn$-$^{1}H)$-Kopplung des hydrierten Zinnatoms zu sehen ist.

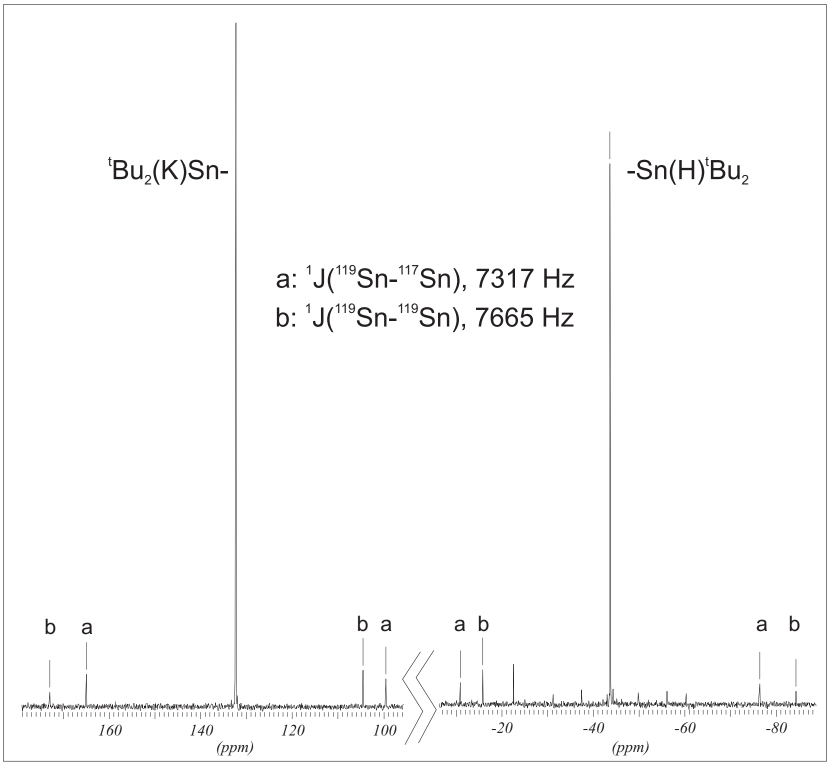


Abbildung 6: ^{119}Sn-NMR-Spektrum von **21**.

Auffallend ist hier die Größe der Zinn-Zinn-Kopplungen. Die $^{1}J(^{119}Sn$-$^{117}Sn)$-Kopplung weist einen Wert von 6612 Hz (**22**) bzw. 7317 (**21**) auf, die ^{119}Sn-^{119}Sn-Kopplungskonstante beträgt 6930 Hz (**22**) bzw. 7665 Hz (**21**). Höchstwahrscheinlich ist das Vorzeichen dieser Kopplungen negativ. Die Größe dieser Kopplungskonstanten sowie das Kopplungsmuster wurden durch wiederholte Experimente gesichert. Im Allgemeinen nehmen ^{1}J(Sn-Sn)-Kopplungen bei steigendem sterischem Anspruch der Substituenten und steigender Elektronendichte am Zinn kleinere Werte an.

Verbindung	Nr.	$^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{117}Sn)$ / Hz	$^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{119}Sn)$ / Hz
$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$	**19**	1260	-
$^{t}Bu_2(K)Sn\text{-}Sn(K)^{t}Bu_2$	**20**	45	-
$^{t}Bu_2(K)Sn\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$	**21**	7317	7665
$^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$	**22**	6612	6930
$^{t}Bu_2(Cl)Sn\text{-}Sn(Cl)^{t}Bu_2$ [30]	-	1559	-
$^{t}Bu_3Sn\text{-}Sn^{t}Bu_3$ [28]	-	< 60	-

Tabelle 3: Zinn-Zinn-Kopplungskonstanten verschiedener Distannane.

Insbesondere im Vergleich mit dem dimetallierten Distannan (**20**, 45 Hz) differieren diese Kopplungskonstanten sehr. Für **20** sollte eigentlich eine Kopplung mit größerem Betrag als 45 Hz und mit negativem Vorzeichen erwartet werden. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte bisher nicht gegeben werden.

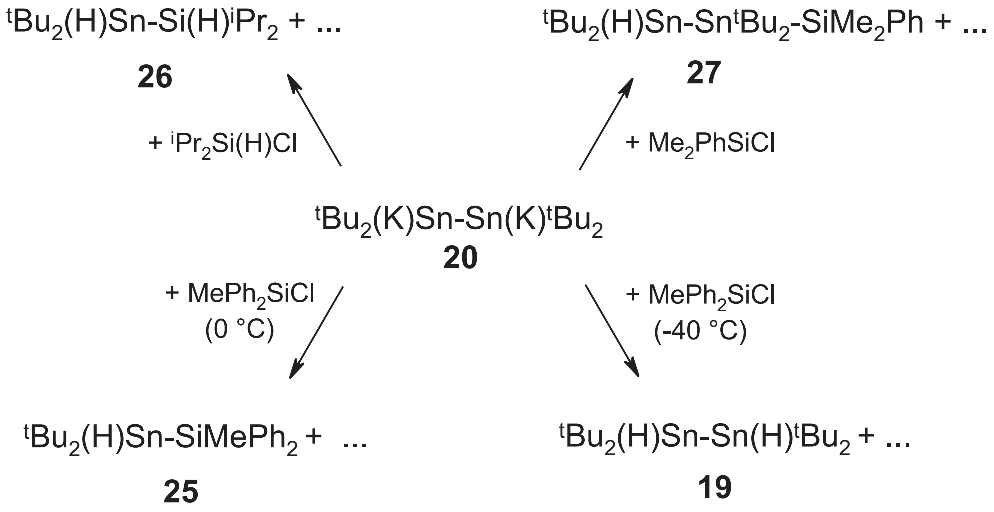
Verbindung **22** konnte durch Derivatisierung mit $^{i}Pr_2(H)SiCl$ charakterisiert werden. Man erhält ein Stannasilan mit einer Sn-Sn-Si-Kette, das an beiden Enden hydriert ist (**23**, Gl. 4). Dieses wurde NMR-spektroskopisch bestimmt und zur weiteren Überprüfung mit $CHCl_3$ am endständigen Zinnatom chloriert, um Verbindung **24** zu erhalten (Gl. 5).

$$\underset{\mathbf{22}}{^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}Sn(Li)^{t}Bu_2} \xrightarrow[\text{- LiCl}]{+\ ^{i}Pr_2Si(H)Cl} \underset{\mathbf{23}}{^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}Sn^{t}Bu_2\text{-}Si(H)^{i}Pr_2} \quad (4)$$

$$\underset{\mathbf{23}}{^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}Sn^{t}Bu_2\text{-}Si(H)^{i}Pr_2} \xrightarrow[\text{- }CH_2Cl_2]{+\ CHCl_3} \underset{\mathbf{24}}{^{t}Bu_2(Cl)Sn\text{-}Sn^{t}Bu_2\text{-}Si(H)^{i}Pr_2} \quad (5)$$

Solche Derivatisierungen gelingen mit **20** nur zum Teil (Schema 11). Der Verlauf der Reaktion von **20** mit Di- oder Triorganohalogenosilanen ist dabei in überraschender Weise von den Substituenten des Silans abhänging. Die Umsetzung von **20** mit Di*iso*-propylchlorsilan ergibt **26**. Ähnlich verläuft die Reaktion mit $MePh_2SiCl$ bei 0 °C (Verbindung **25**). Bei Änderung der Reaktionstemperatur auf -40 °C erhält man dagegen keine Si-Sn-Bindungsknüpfung. Reaktionsprodukte sind **19** und nicht identifizierte Monostannane und -silane. Die Reaktion mit $Me_2PhSiCl$ ergibt dagegen das monosilylierte Distannan **27**.

Bei einigen Reaktionen, insbesondere beim Einsatz von Fluorsilanen, konnten keine Produkte mit Si-Sn-Bindungen identifiziert werden. Nebenprodukt ist oftmals, trotz nicht-hydrolytischer Aufarbeitung, Verbindung **19**. Bis auf wenige Ausnahmen ergeben diese Reaktionen laut ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR immer Nebenprodukte, die nur zum Teil identifiziert werden konnten.



Schema 11: Derivatisierungsversuche an **20**.

Eine mechanistische Erklärung dieser experimentellen Befunde kann gegenwärtig nicht gegeben werden.

2.1.4 Dilithio-substituierte α,ω-Bis(diorganostannyl)oligosilane (E = Li)

Nachdem im vorherigen Kapitel die Grundlagen und Möglichkeiten dieser Reaktion mit reinen Stannanen ausgelotet wurden, sollen nun Umsetzungen der α,ω-Dihydridoverbindungen **3** bis **8** mit LDA und KH untersucht werden.

$$\underset{\mathbf{3}}{{}^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn(H){}^{t}Bu_2} \xrightarrow[-\ HN^{i}Pr_2]{+\ LDA} \underset{\mathbf{28}}{{}^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn(H){}^{t}Bu_2}$$

$$\underset{\mathbf{28}}{} \quad \cancel{\xrightarrow[-\ HN^{i}Pr_2]{+\ LDA}} \quad {}^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn(Li){}^{t}Bu_2$$

Schema 12: Einfache und versuchte zweifache Lithiierung von **3**.

So erhält man bei der Umsetzung von **3** mit einem Äquivalent LDA Verbindung **28** (Schema 12). Die Existenz dieser Verbindung konnte unabhängig von den NMR-Daten durch die Umsetzung der monolithiierten Species **28** mit Dimethyldichlorsilan überprüft werden. Hierbei entsteht laut ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR Verbindung **29** (Gl. 6).

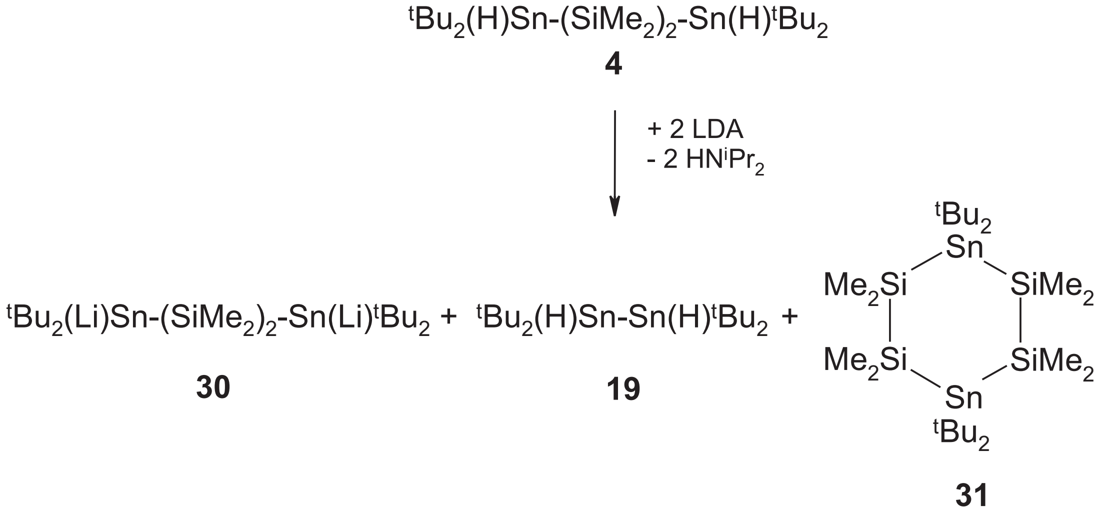
$$\underset{\mathbf{28}}{{}^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn(H){}^{t}Bu_2} \xrightarrow[-\ LiCl]{+\ Me_2SiCl_2} \underset{\mathbf{29}}{Me_2(Cl)Si\text{-}{}^{t}Bu_2Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn(H){}^{t}Bu_2} \quad (6)$$

Setzt man (wie im unteren Teil von Schema 12 illustriert) zwei Äquivalente Lithiumdi*iso*-propylamid ein, erhält man nicht die dilithiierte Species. **28** reagiert bei Zugabe eines weiteren Äquivalentes LDA unter Si-Sn-Bindungsspaltung. Auf eine Zuordnung der ^{119}Sn- und ^{29}Si-NMR-Signale wurde verzichtet, da die in der Reaktionslösung vorhandenen Produkte innerhalb von Stunden weiterreagieren und das Zinn-NMR-Spektrum nach 6 bis 8 Stunden andere Signale als das Ausgangsspektrum unmittelbar nach der Reaktion zeigt.

Bringt man **3** mit KH zur Reaktion, so beobachtet man ebenfalls Si-Sn-Bindungsspaltung, die zu einer Vielzahl von nicht weiter bestimmten Signalen in den NMR-Spektren führen (^{119}Sn-NMR: 15 Signale zwischen -114 und 5 ppm; ^{29}Si-NMR: 7 Signale zwischen -34,1 und -19,1 ppm). Ähnlich verlaufen Umsetzungen von **4** bis **8** mit KH. Auf eine Zuordnung der Signale und Aufarbeitung des Produktgemisches wurde verzichtet.

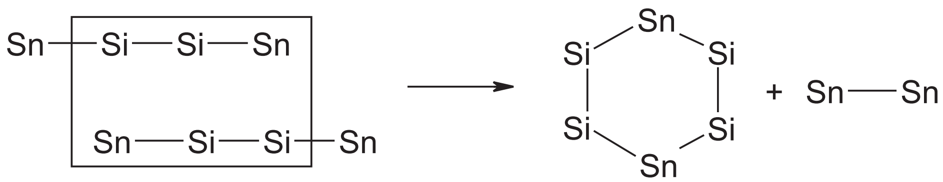
Die Übertragung der Metallierungsreaktion mit LDA auf Di- (**4**), Tri- (**5**) und Tetrasilane (**6**) zeigt, daß der Reaktionsverlauf von der Anzahl der Siliciumatome zwischen den an der Reaktion beteiligten Zinnzentren abhängig ist.

Setzt man die dihydrierte Sn-Si-Si-Sn-Kette **4** mit 2 Äquivalenten LDA um, so findet man die gewünschte dilithiierte Kette **30** im Rohprodukt, jedoch nur im Gemisch mit dem Sechsring **31** mit Zinnatomen in 3,6-Position und dem oben erwähnten ^{t}Bu$_2$(H)Sn-Sn(H)^{t}Bu$_2$ **19** (Schema 13).



Schema 13: Umsetzung von **4** mit LDA.

Offensichtlich hat **4** während der Lithiierung die Möglichkeit, eine Diorganostannylgruppe abzuspalten und mit einer anderen Sn-Si-Si-Einheit intermolekular zu einem Sechsring zu rekombinieren (Schema 14).



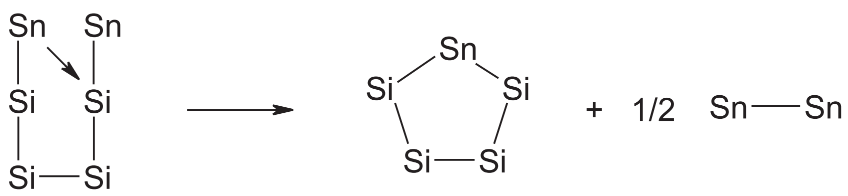
Schema 14: Intermolekulare Reaktion zweier Sn-Si$_2$-Sn-Ketten zum Sechsring.

Das Verhältnis der beiden entstandenen Verbindungen läßt sich durch die Reaktionsbedingungen beeinflussen. So entsteht bei niedrigeren Temperaturen ein größerer Anteil **30**, bei höheren Temperaturen mehr **31**. Jedoch konnte die Bildung keines der Produkte durch Variation der Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden. Die Molekülstruktur des 3,3,6,6-Tetra*tert*-butyl-1,1,2,2,4,4,5,5-octamethyl-1,2,4,5-tetrasila-3,6-distannacyclobutans **31** wird in Kapitel 2.2 diskutiert und in Kapitel 2.3 mit den Strukturen ähnlicher Sechsringe verglichen.

Setzt man das Trisilan **5** mit zwei Äquivalenten LDA um, so findet man in den ^{119}Sn-NMR-Spektren der Reaktionslösung nur ein Signal, welches der zweifach lithiierten Kette **32** entspricht (Gl. 7).

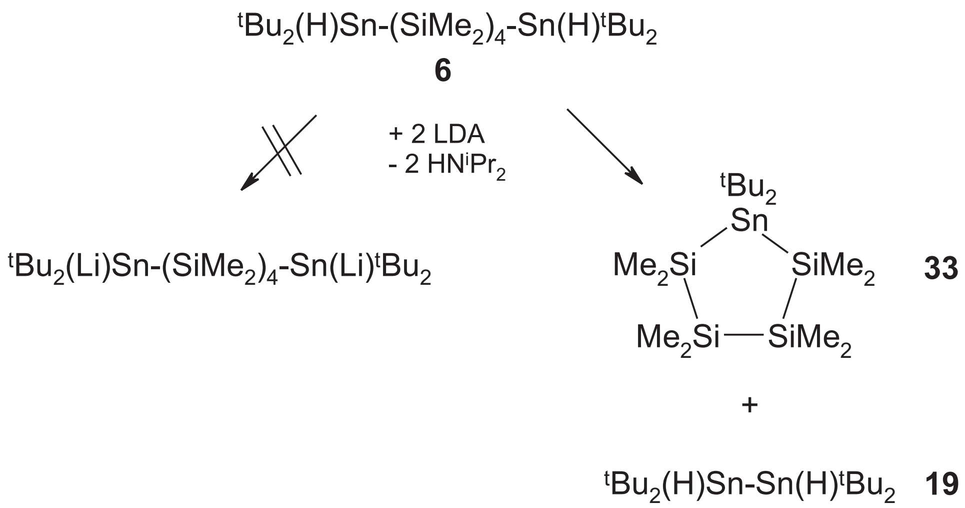
$$\underset{\mathbf{5}}{{}^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_3\text{-}Sn(H){}^{t}Bu_2} \xrightarrow[-\,2\,HN^{i}Pr_2]{+\,2\,LDA} \underset{\mathbf{32}}{{}^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}(SiMe_2)_3\text{-}Sn(Li){}^{t}Bu_2} \qquad (7)$$

Beim Einsatz einer Tetrasilan-Kette (**6**) als Edukt bildet sich nahezu quantitativ der Si_4Sn-Fünfring **33**, die erwartete Dilithiumverbindung konnte nicht beobachtet werden. Neben **33** wird als Nebenprodukt Verbindung **19** (Tetra*tert*-butyldistannan) beobachtet. Hier findet eine intramolekulare Reaktion statt, bei der eine Stannylgruppe abgespalten wird (Schema 15).



Schema 15: Intramolekulare Reaktion der Sn-Si_4-Sn-Kette zum Fünfring.

Im Gegensatz zu den Umsetzungen von **4** wird bei der Reaktion von **6** keine Abhängigkeit der Produktbildung bzw. -verteilung von der Reaktionstemperatur beobachtet (Schema 16).



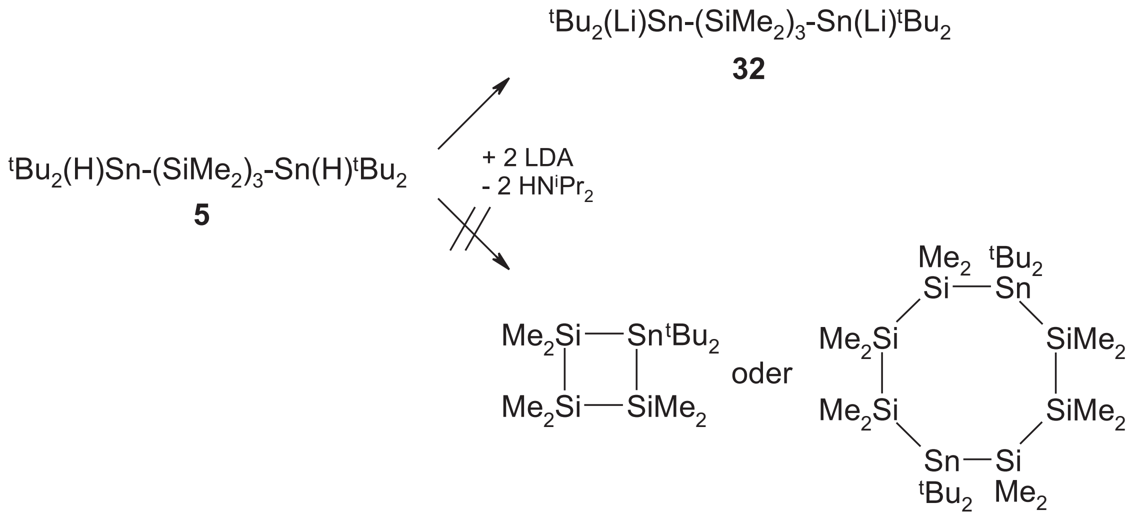
Schema 16: Umsetzung von **6** mit LDA.

33 ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der sich nach hydrolytischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und Reinigung durch Säulenchromatographie mit einer Ausbeute von 54% isolieren ließ. Es gelang, von **33** Einkristalle zu erhalten. Diese waren jedoch nur bedingt für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. So konnten lediglich die Si- und Sn-Ringatome kristallographisch bestimmt werden. Die Struktur ließ sich nicht endgültig verfeinern, bestätigte aber das Vorliegen des Fünfringes.

Es gibt bisher wenige experimentelle Anhaltspunkte, um einen Mechanismus für die Reaktionen gemäß der Schemata 13 bis 16 vorzuschlagen. Jedoch scheint die Formierung des dilithiierten Stannylsilanes der kinetisch kontrollierte Schritt der Reaktion zu sein, während die Bildung der Ringverbindungen **31** und **33** der thermodynamisch kontrollierte Teil der Reaktion ist. Verwendet man das Disilan **4** oder das Tetrasilan **6** als Edukte der Lithiierung, ist die Bildung der thermodynamisch bevorzugten Ringsysteme **31** und **33** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Das Stannylsilan **5** mit drei Siliciumatomen in der Kette müßte zum entsprechenden Vier- oder Achtring reagieren. Es wurde jedoch schon von BLECKMANN und UHLIG [31] durch DFT-Rechnungen aufgezeigt, daß cyclische Silane mit einem Zinnatom im Ringgerüst der folgenden Stabilitätsreihe unterliegen:

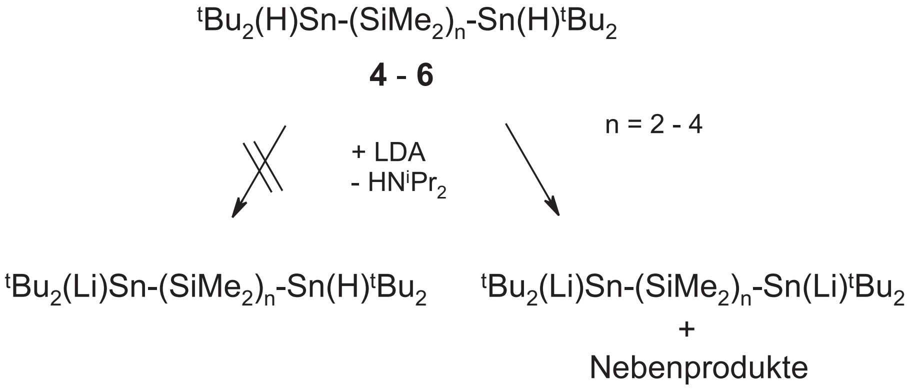
5-Ring > 6-Ring > 4-Ring > 7/8-Ring > 3-Ring,

so daß die Bildung der aus **5** resultierenden Acht- oder Vierringe nicht gegenüber der Bildung der dilithiierten Kette bevorzugt ist (Schema 17).



Schema 17: Reaktion von **5** mit LDA

Die Reaktion von **4 - 6** mit nur einem Äquivalent LDA führt lediglich zu einem Gemisch aus Ausgangsstoff und dilithiierter Species bzw. deren Nebenprodukten. Im Gegensatz zu den Reaktionen von **3** mit LDA ist hier keine selektive Monolithiierung möglich (Schema 18).



Schema 18: Umsetzung von **4** bis **6** mit einem Äquivalent LDA.

2.1.5 *Gaussian*-Berechnungen an hydrierten und lithiierten Stannasilanen

Die im vorangegangenen Kapitel gewonnenen Erkenntnisse konnten durch theoretische Untersuchungen untermauert werden. Folgende Verbindungen wurden mit dem *Gaussian*-Programmpaket [32] quantenchemisch untersucht:

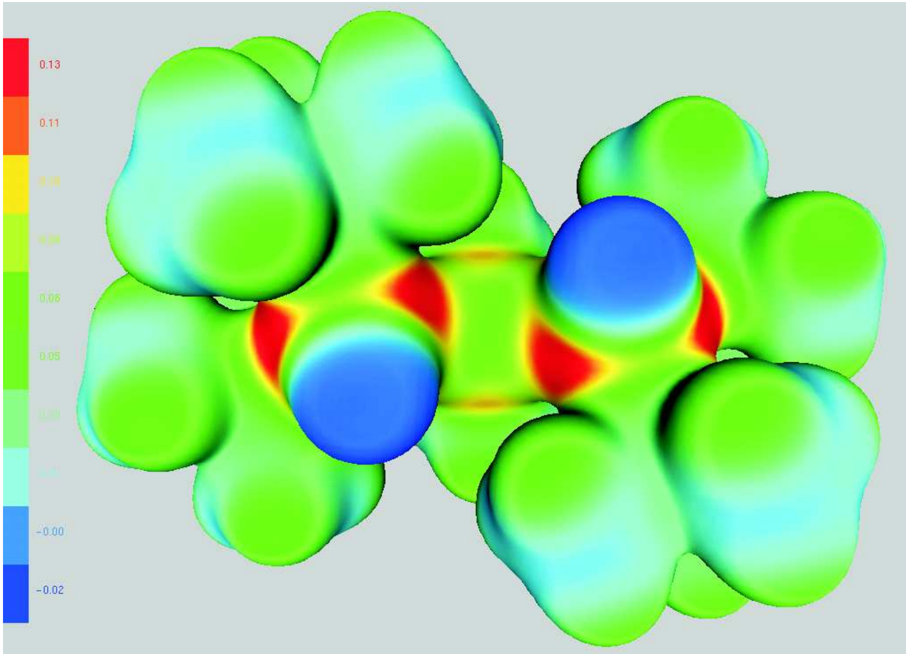
Nr.	Verbindung	Energie [a. u.] RHF / B3LYP	Bildungsenthalpie [kJ / mol], RHF
3	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$	-1002,4 / -1008,6	-224,7
28	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn(Li)^{t}Bu_2$	-1009,3 / -1015,5	-236,1
I	$^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn(Li)^{t}Bu_2$	-1016,2 / -1022,5	-245,9
4	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_2\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$	-1370,5 / -1377,9	-377,3
II	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_2\text{-}Sn(Li)^{t}Bu_2$	-1377,4 / -1384,8	-382,9
30	$^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}(SiMe_2)_2\text{-}Sn(Li)^{t}Bu_2$	-1384,3 / -1391,8	-398,8

Tabelle 4: Daten der Gaussian-Berechnungen einiger Sn-Si_n-Sn-Verbindungen.

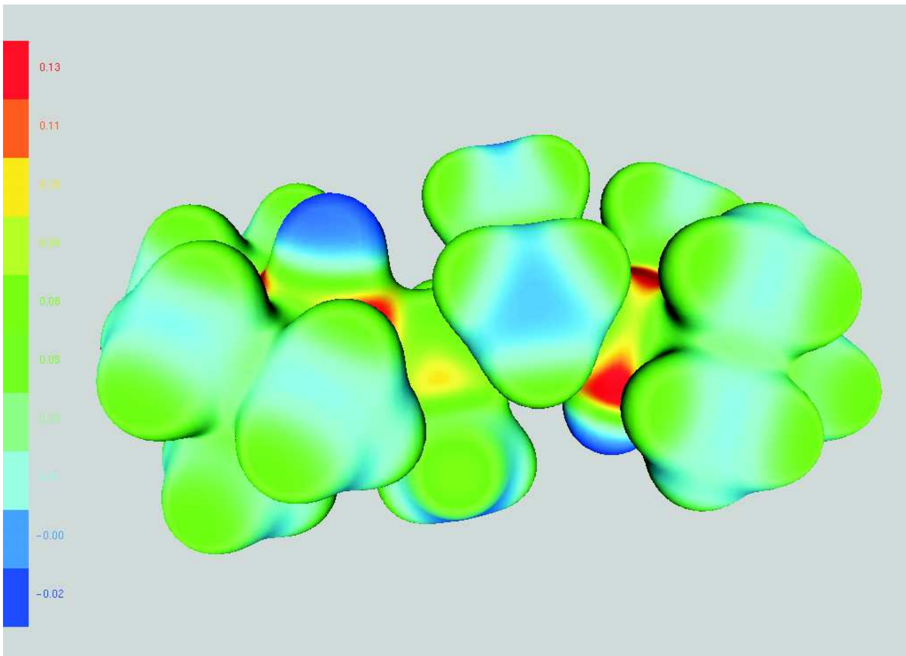
Alle Moleküle wurden mit Hilfe von B3LYP- (Hybrid-Funktional nach Becke (DFT), [33, 34, 35]) und RHF-Algorithmen [36, 37, 38] berechnet. Für die DFT-Berechnungen wurden die mit dem *Gaussian*-Paket gelieferten SDD-Basissätze gewählt. Zur Berechnung der Bildungsenthalpien und zur Generierung der Potentialbilder (s. unten) wurden jeweils die Ergebnisse der RHF-Rechnungen benutzt. Die Bildungsenthalpien gelten für die Gasphase. Sie wurden aus Wiberg-Fragmenten [39, 40] bestimmt und sind damit direkt miteinander vergleichbar. Die Berechnungen wurden zur Vereinfachung ohne Berücksichtigung von Lösungsmittel und den damit verbundenen Effekten durchgeführt.

Während bei den Zinn-Silicium-Ketten mit einem Si-Atom mit zunehmendem Lithiierungsgrad (0 Li (**3**) - 1 Li (**28**) - 2 Li (**I**)) die Bildungsenthalpie in zwei relativ gleichen Schritten ansteigt (10,4 kJ/mol / 9,8 kJ/mol), ist bei den 2 Si enthaltenden Stannasilanen der Schritt von 0 Li (**4**) auf 1 Li (**II**, 5,6 kJ/mol) wesentlich kleiner als der von 1 Li auf 2 Li (**30**, 15,9 kJ/mol). Dies könnte eine Erklärung dafür sein, daß — abgesehen von den hydrierten Verbindungen **3** und **4** — die Si_1-Species nur monolithiiert erhalten werden konnte, während die Si_2-Verbindung als zweifach lithiierte Kette vorliegt. Dies steht ebenfalls im Einklang mit der bekannten Tatsache, daß längere Silicium-Ketten negative Ladungen besser über das gesamte Si-Gerüst verteilen können als beispielsweise Monosilane.

Eine andere Erklärung ergibt sich, wenn man die elektrostatischen Potentiale (ebenfalls berechnet mit *Gaussian*) der in Tab. 4 aufgeführten Verbindungen betrachtet, die zur besseren Visualisierung auf eine Fläche gleicher Elektronendichte des betreffenden Moleküls projiziert wurden. Die Grafiken 1 - 6 zeigen die erhaltenen Potentialflächen. Eine violette Färbung bezeichnet ein eher negatives Potential, die roten Flächen kennzeichnen einen positiveren Potentialbereich. Zu beachten ist, daß die Abbildungen nur relative und keine absoluten Potentialwerte darstellen.

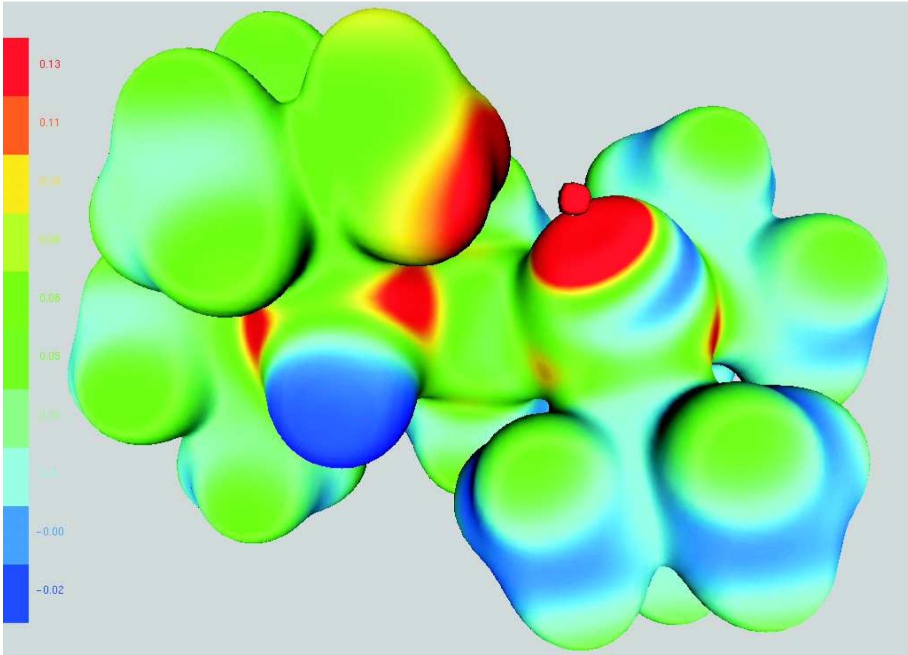


Grafik 1: Potential-Plot von **3** (gOpenMol [41]).

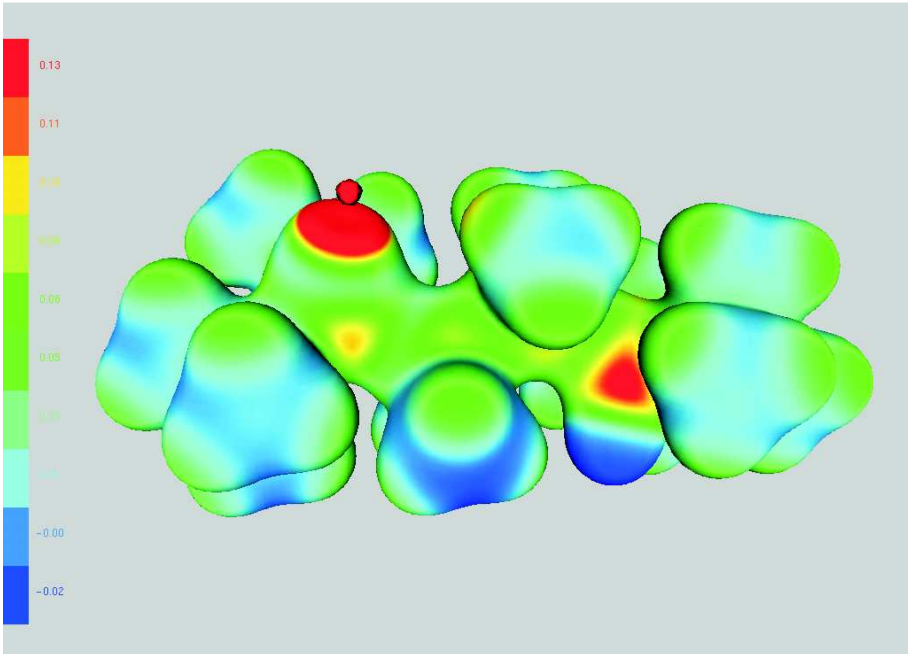


Grafik 2: Potential-Plot von **4** (gOpenMol [41]).

Die Grafiken 1 (Verb. **3**) und 2 (Verb. **4**) lassen erkennen, daß die Potentialfläche um den an die Zinnatome gebundenen Wasserstoff ein negatives Potential hat (violett / blau) und dieser damit hydridisch vorliegt.

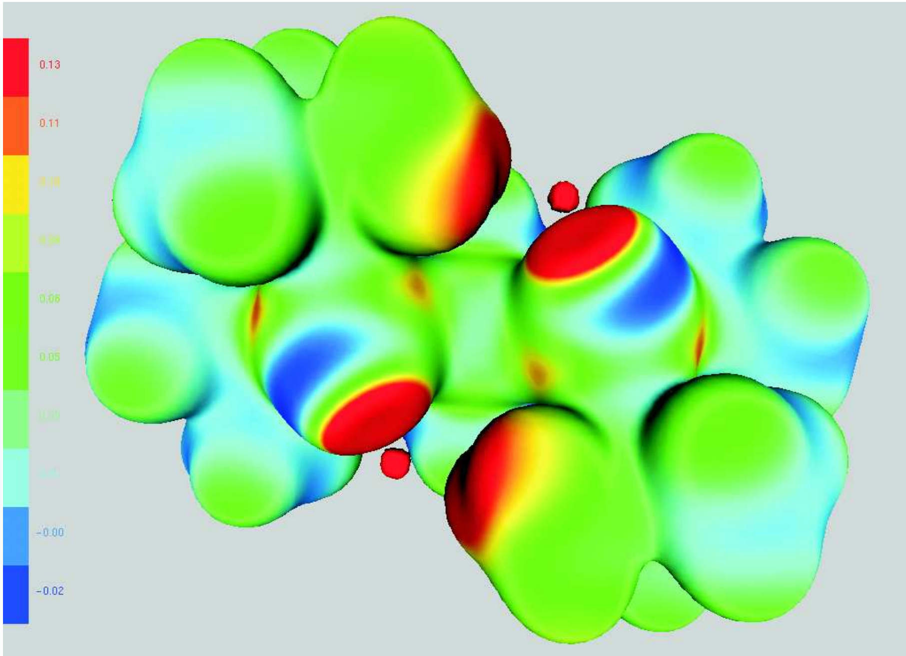


Grafik 3: Potential-Plot von **28** (gOpenMol [41]).

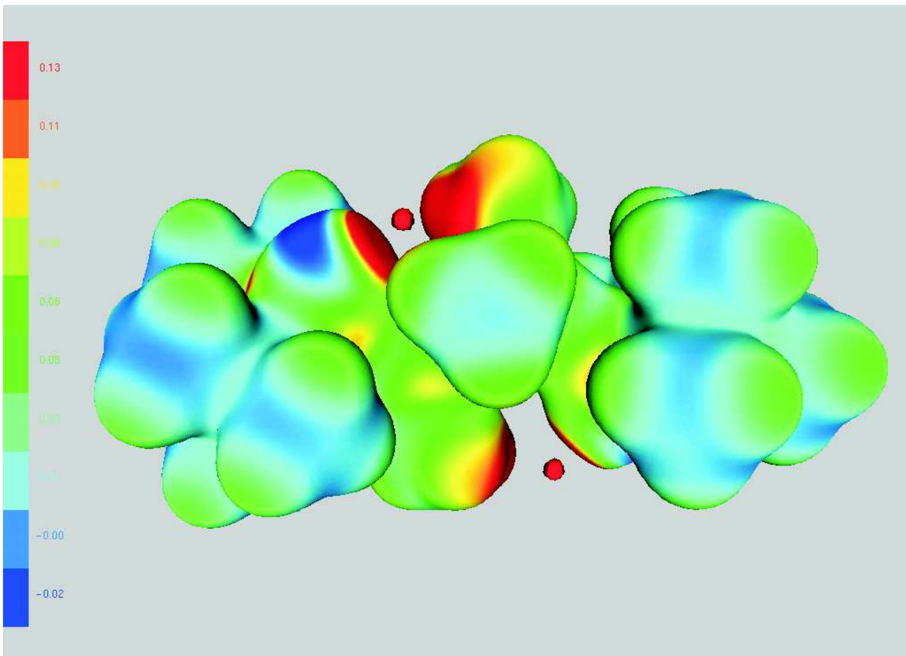


Grafik 4: Potential-Plot von **I** (gOpenMol [41]).

Um die Zinnatome ist ein positives elektrostatisches Potential zu beobachten, das sich zum Teil mit auf die Siliciumatome verteilt erstreckt (rote bzw. gelbe Bereiche). Bei der einfach lithiierten Verbindung **28** (Grafik 3) zeigt sich, daß starke Wechselwirkungen der Lithium-Zinn-Einheit mit der *tert*-Butylgruppe des benachbarten Sn hinzukommen.



Grafik 5: Potential-Plot von **II** (gOpenMol [41]).



Grafik 6: Potential-Plot von **30** (gOpenMol [41]).

Solche Wechselwirkungen sind beim hypothetischen monolithiierten Stannasilan **I** (Grafik 4) nicht zu beobachten. Der bei Verbindung **28** (Grafik 3) beobachtete Fall der Koordination der Lithiumionen an die organischen Substituenten der benachbarten Kettenatome tritt bei **I** (Grafik 5) und **30** (Grafik 6) für beide Li-Ionen verstärkt auf. Bei **I** bedeutet dies aufgrund der Geometrie der berechneten Struktur aber einen relativ kleinen Li-Li-Abstand (4,57 Å), der destabilisierend auf das Molekül wirkt. Im Gegensatz dazu bildet Verbindung **30** durch die Koordination einen symmetrischen Komplex, in dem die Lithiumionen weiter voneinander entfernt sind und durch den Rest des Moleküls getrennt und umfangen werden. Dies könnte ein Grund für die Stabilität von **30** (Grafik 6) gegenüber **I** (Grafik 3) sein und damit eine der Ursachen dafür, das es beim monolithiierten Derivat **28** bei dem Versuch, ein zweites Mal zu lithiieren, zur Spaltung der Si-Sn-Bindungen kommt.

2.1.6 Vergleichende Diskussion der NMR-Daten kettenförmiger Stannasilane

Tabelle 5 zeigt eine Übersicht der ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Daten der bisher diskutierten kettenförmigen Stannylsilane. Zur Herausstellung der unterschiedlichen Trends unter den verschiedenen Verbindungsklassen ist das Zahlenmaterial der Tabelle 5 zusätzlich noch einmal in den Diagrammen 1 bis 3 aufbereitet.

Nr.	Verbindung	δ,^{29}Si-NMR [ppm]	^{x}J(^{29}Si-^{119}Sn) [Hz]	δ,^{119}Sn-NMR [ppm]
19	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$	-	-	-83,7
3	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$	-34,9	^{1}J: 347/331	-111,3
4	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_2\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$	-30,8	^{1}J: 343/328, ^{2}J: 43	-123,6
5	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_3\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$	-31,1	^{1}J: 346/331, ^{2}J: 25	-120,4
		-36,9	^{2}J: 40	
6	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_4\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$	-31,5	^{1}J: 344/332, ^{3}J: 24	-122,2
		-37,2	^{2}J: 39	
7	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_5\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$	-30,9	^{1}J: 346/332	-120.1
		-37,3	^{2}J: 38	
		-36,6	^{3}J: 24	
8	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_6\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$	-31,2	^{1}J: 344/332	-121,7
		-37,2	^{2}J: 43	
		-37,4	^{3}J: n. b.	
9	$^{t}Bu_2(Cl)Sn\text{-}(SiMe_2)_2\text{-}Sn(Cl)^{t}Bu_2$	-19,9	^{1}J: 240/230, ^{2}J: 51	104,1
10	$^{t}Bu_2(Cl)Sn\text{-}(SiMe_2)_3\text{-}Sn(Cl)^{t}Bu_2$	-19,9	^{1}J: 240/229, ^{3}J: 44	100,8
		-35,7	^{2}J: 47	
11	$^{t}Bu_2(Cl)Sn\text{-}(SiMe_2)_4\text{-}Sn(Cl)^{t}Bu_2$	-20,0	^{1}J: 241/230	98,1
		-35,9	^{2}J: ˜41, ^{3}J: ˜41	
12	$^{t}Bu_2(Cl)Sn\text{-}(SiMe_2)_5\text{-}Sn(Cl)^{t}Bu_2$	-	-	110,8
13	$^{t}Bu_2(Cl)Sn\text{-}(SiMe_2)_6\text{-}Sn(Cl)^{t}Bu_2$	-19,5	^{1}J: 241/232	100,3
		-36,6	^{2}J: 45	
		-36,7	^{3}J: 38	

Tabelle 5: ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Daten der Verbindungen **3** bis **13** und **19**.

Nr.	Verbindung	δ,^{29}Si-NMR [ppm]	^{x}J(^{29}Si-^{119}Sn) [Hz]	δ,^{119}Sn-NMR [ppm]
14	$^{t}Bu_2(Br)Sn\text{-}(SiMe_2)_2\text{-}Sn(Br)^{t}Bu_2$	-20,2	^{1}J: 223/212, ^{2}J: 48	102,9
15	$^{t}Bu_2(Br)Sn\text{-}(SiMe_2)_3\text{-}Sn(Br)^{t}Bu_2$	-20,0	^{1}J: 230/220	97,4
		-35,7	^{2}J: 47, ^{3}J: 47	
16	$^{t}Bu_2(Br)Sn\text{-}(SiMe_2)_4\text{-}Sn(Br)^{t}Bu_2$	-20,7	^{1}J: 226/217	97,7
		-36,2	^{2}J: 42, ^{3}J: 42	
17	$^{t}Bu_2(Br)Sn\text{-}(SiMe_2)_5\text{-}Sn(Br)^{t}Bu_2$	-	-	93,1
18	$^{t}Bu_2(Br)Sn\text{-}(SiMe_2)_6\text{-}Sn(Br)^{t}Bu_2$	-19,9	^{1}J: 225/215	98,3
		-36,2	^{2}J: 42	
		-36,6	^{3}J: 39	
20	$^{t}Bu_2(K)Sn\text{-}Sn(K)^{t}Bu_2$	-	-	-43,2
30	$^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}(SiMe_2)_2\text{-}Sn(Li)^{t}Bu_2$	-28,1	n. b.	-94,8
32	$^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}(SiMe_2)_3\text{-}Sn(Li)^{t}Bu_2$	-29,6	n. b.	-104,7
		-37,0		

Tabelle 5 (Forts.): ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Daten von **14** bis **18**, **20**, **30** und **32**.

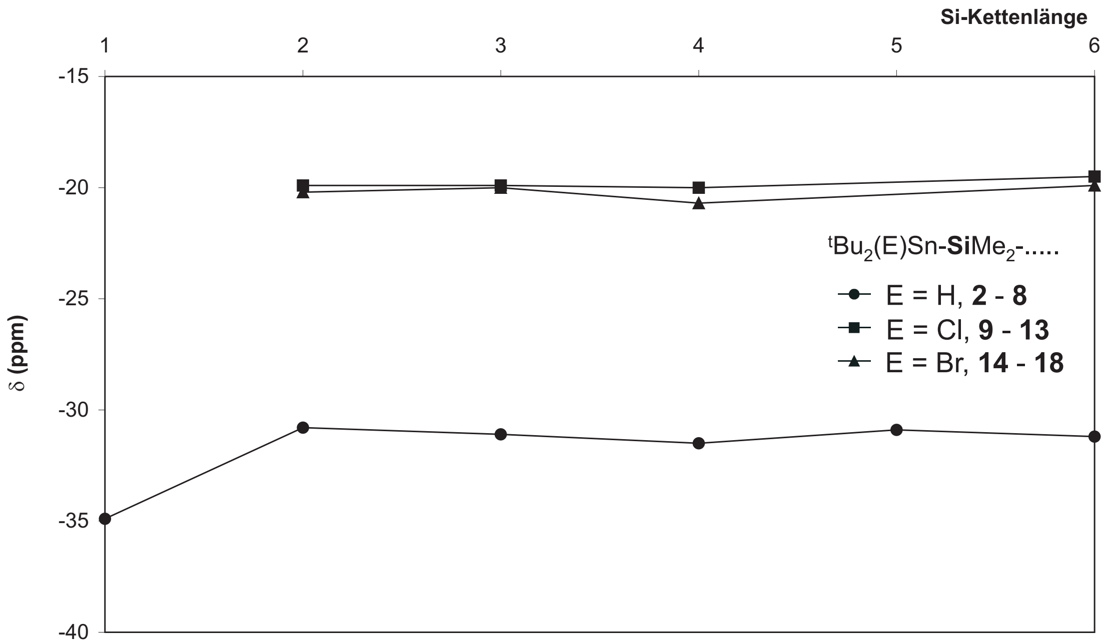


Diagramm 1: ^{29}Si-NMR-Verschiebungen der dem Sn benachbarten Si-Atome von **3** - **18**.

In Diagramm 1 sind die ^{29}Si-NMR-Verschiebungen der dem Zinn benachbarten Si-Atome der Verbindungen **3** bis **18** abgebildet. Man erkennt, daß die Verschiebung innerhalb der Verbindungsklassen kaum von der Si-Kettenlänge abhängt. Allein die Verschiebung der Sn-Si-Sn-Kette (**3**) weicht von jener der anderen hydrierten Verbindungen ab, da hier das Siliciumatom zwei benachbarte Zinnatome besitzt und damit die Umgebung dieses Si-Atoms von der bei anderen Kettenlängen gegebenen zu unterscheiden ist. Allerdings ist, wie zu erwarten, eine starke Abhängigkeit der NMR-Verschiebung von der Art der Substituenten am Zinn zu beobachten. Die Einführung von Halogenen (–I-Substituenten) an den Zinnatomen verschiebt die ^{29}Si-NMR-Signale der dem Zinn benachbarten Siliciumatome erwartungsgemäß um etwa 10 bis 15 ppm nach tiefem Feld.

Ähnliche Aussagen lassen sich zu den $^{1}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$-Kopplungen der dem Zinn benachbarten Siliciumatome machen (Diagramm 2). Die Einführung der elektronegativeren Halogene am Zinn führt zu einer Verringerung der $^{1}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$-Kopplungen um etwa 100 Hz.

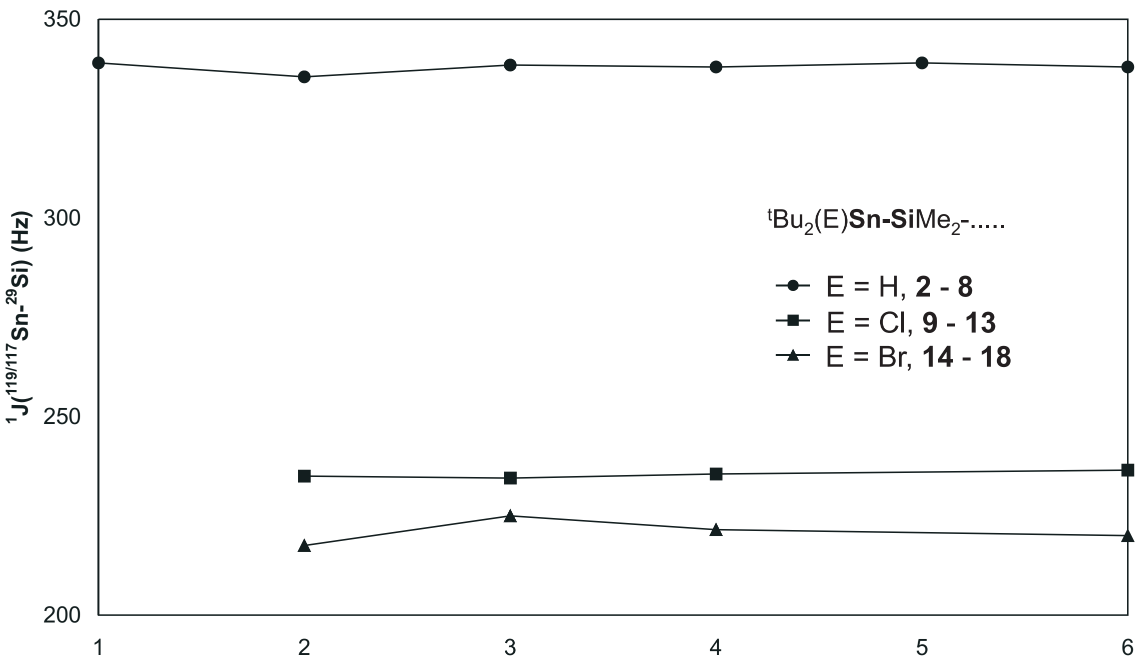


Diagramm 2: $^{1}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$-Kopplungen der Verbindungen **3 - 18**.

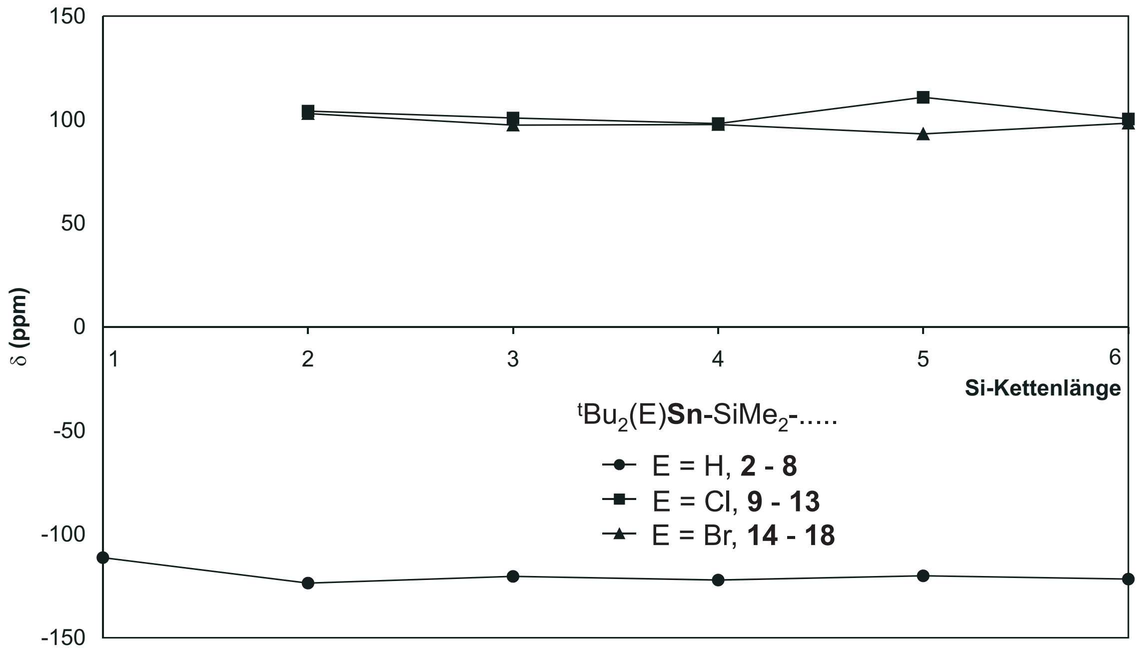


Diagramm 3: ^{119}Sn-NMR-Verschiebungen der Verbindungen **3 - 18**.

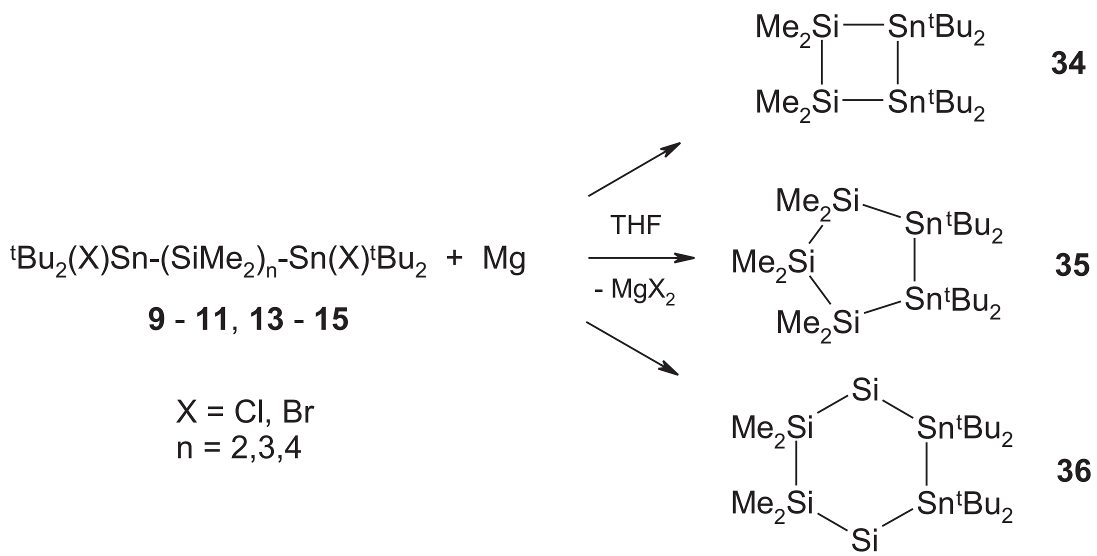
Auch die ^{119}Sn-NMR-Verschiebungen der kettenförmigen Stannylsilane (Diagramm 3) verhalten sich so, wie man es aufgrund der elektronischen Einflüsse der Substituenten erwarten würde. Die Halogen-substituierten Zinnatome sind gegenüber den hydrierten und lithiierten deutlich tieffeldverschoben, innerhalb der Gruppen gibt es jedoch keine erkennbaren Trends.

2.2 Ringförmige Si-Sn-Verbindungen

Aus den in Kapitel 2.1 beschriebenen kettenförmigen Stannylsilanen mit unterschiedlichen reaktiven Zentren am Zinn lassen sich auf verschiedene Weise Silicium-Zinn-Ringe synthetisieren, deren Si-Sn-Abfolge durch die Stannylsilankette vorgegeben werden kann. So ist eine gezielte Variation des Si-Sn-Musters im Ringskelett möglich, die den Vergleich der Eigenschaften von Verbindungen mit unterschiedlichen Si-Sn-Abfolgen ermöglichen sollte.

2.2.1 Synthese von cyclischen Si-Sn-Verbindungen durch Wurtz-Kupplungen mit Magnesium

Eine Möglichkeit zur Synthese von Zinn-Silicium-Ringen ist die intramolekulare Wurtz-Kupplung der Stannylsilane **9** bis **18**. Die Edukte werden in THF mit durch Iod aktiviertem Magnesium gerührt (Schema 19). Die terminal halogenierten Stannylsilane mit zwei, drei und vier Siliciumatomen in der Kette lassen sich auf diese Weise sehr einfach zu den Ringverbindungen **34** bis **36** umsetzen. Diese Verbindungen konnten durch adsorptive Filtration über eine Kieselgel-Säule von Nebenprodukten befreit werden. Der viergliedrige Ring **34** ist das erste Beispiel für einen Vierring, der nur Zinn- und Siliciumatome im Ringgerüst trägt. Im Gegensatz zu **35** und **36** ist **34** ein farbloses Öl, das nicht luftstabil ist und sich, wahrscheinlich aufgrund der hohen Ringspannung, auch unter Inertbedingungen innerhalb von zwei bis drei Tagen vollständig zersetzt.



Schema 19: Intramolekulare Wurtz-Kupplung halogenierter Stannasilan-Ketten.

Bei der Luftoxidation von **34** entstehen laut ^{119}Sn- und ^{29}Si-NMR einige Verbindungen (^{29}Si-NMR: 2,4 ppm, 7 ppm; ^{119}Sn-NMR: -11,8 ppm), die nicht zugeordnet wurden. Dies ist zwar auf der einen Seite negativ für die Handhabung dieser Verbindung, läßt aber andererseits **34** als potentiellen Baustein für die Synthese von Si-Sn-Polymeren über ROP erscheinen (s. Kapitel 2.4).

Die Verbindungen **35** und **36** erwiesen sich als wesentlich oxidationsstabiler als **34**. Die geringeren Ringspannungen dieser Species bewirken zum einen eine relativ hohe thermische Stabilität und eine höhere Stabilität gegenüber Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit, so daß sie ohne Verluste über kurze Zeit an der Luft gehandhabt werden können.

Im Falle der Chlor-funktionalisierten Verbindungen **9** bis **13** dauert die Reaktion gemäß Schema 19 ca. 8 bis 10 Stunden bis zur vollständigen Umsetzung. Die bromierten Species **13** bis **15** reagieren wesentlich schneller. ^{119}Sn-NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen schon eine Stunde nach Reaktionsbeginn keinerlei Eduktsignale mehr.

Verb.	^{29}Si [ppm]	^{x}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si) [Hz]	^{119}Sn [ppm]	^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn) [Hz]
34	-11,4	^{1}J: 226/216; $^{2/3}$J: 261/249	-19,4	40
35	-37,4	^{2}J: 67	-98,5	65
	-33,6	^{1}J: 217/207; ^{2}J: 66		
36	-38,1	^{2}J: 89; ^{3}J: 12	-99,7	191
	-34,0	^{1}J: 214/204; ^{2}J: 54		

Tabelle 6: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verb. **34 - 36.**

In Tabelle 6 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten dieser Verbindungen vergleichend aufgeführt. Insbesondere die NMR-Daten des viergliedrigen Rings **34** zeigen einige Besonderheiten. So ist die Silicium- und die Zinnverschiebung im Gegensatz zu den größeren Ringen tieffeldverschoben. Außerdem ist die ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si)-Kopplung größer als die ^{1}J-Kopplung. Dieser Umstand beruht offensichtlich auf einem additiven Zusammenhang der ^{2}J- Kopplungen, die durch die zwei verschiedenen Kopplungswege möglich sind (Si-*Si*-Sn, Si-*Sn*-Sn). Kopplungskonstanten sind immer vorzeichenbehaftet und können sich aufgrund dessen gegenseitig beeinflussen, in diesem speziellen Fall addieren sich die Größen der beiden Kopplungen zu dem angegebenen Wert. Die Zuordnung der ^{1}J- und ^{2}J-Kopplungen wurde im Hinblick auf die Kopplungsgrößen von **35** und **36** getroffen, da zwei Trends in Abhängigkeit von der Ringgröße auffallen:

- Die ^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn)-Kopplungen nehmen erwartungsgemäß in der Reihenfolge **36** > **35** > **34** ab.

- Die Größe der $^{1}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$-Kopplung nimmt mit zunehmender Ringspannung geringfügig zu.

Von Verbindung **35** konnten durch Lösen in n-Hexan und langsames Verdampfen des Lösungsmittels Einkristalle erhalten werden, die zur röntgenographischen Strukturbestimmung geeignet waren. Die Molekülstruktur ist in Abb. 7 gezeigt.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Sn1-C1	2,227(3)	C1-Sn1-C5	110,3(1)
Sn1-C5	2,231(3)	C1-Sn1-Si3	111,6(1)
Sn1-Si3	2,5974(9)	C1-Sn1-Sn2	117,38(8)
Sn1-Sn2	2,8381(3)	C5-Sn1-Si3	105,8(1)
Si1-C21	1,886(4)	C5-Sn1-Sn2	111,05(8)
Si1-Si2	2,362(1)	Si3-Sn1-Sn2	99,62(2)

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **35**.

Das Molekül zeigt in der Festkörperstruktur eine für Fünfringe typische Briefumschlag-Konformation (Abb. 7). Eines der beiden Zinnatome befindet sich in der 4-Atom-Ebene des Briefumschlags, das andere bildet die Spitze der "Umschlagklappe".

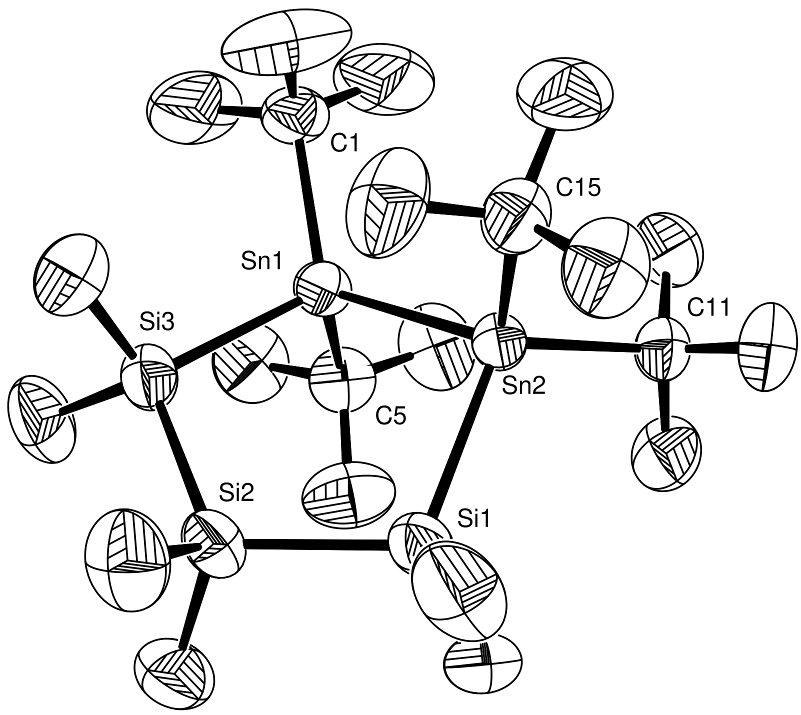
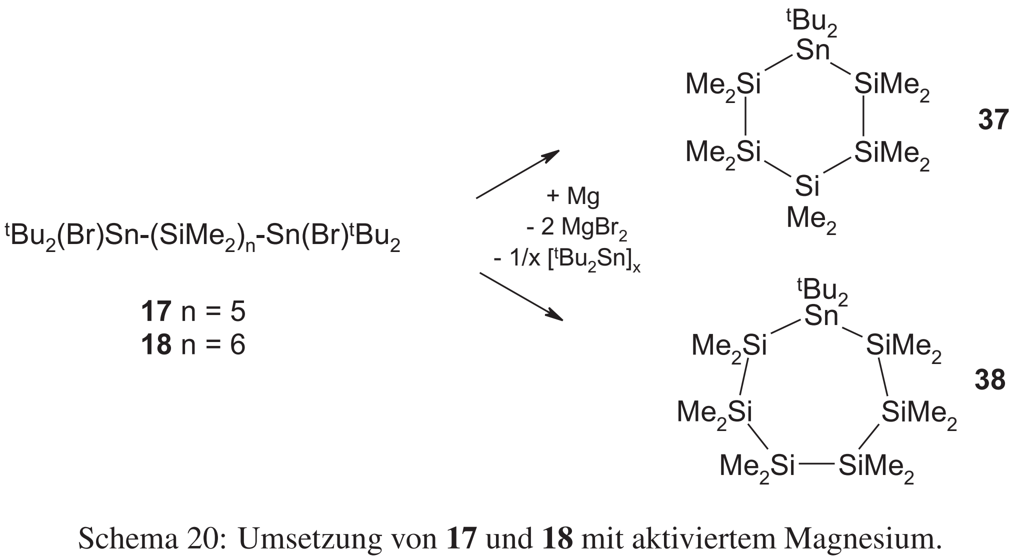


Abbildung 7: Molekülstruktur von **35** mit Numerierung ausgewählter Atome. Die Rotationsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP3 [26]).

Die in Tabelle 7 angegebenen, ausgewählten Strukturdaten machen die sterische Belastung der Zinnatome durch ihre Liganden deutlich. Die Zinn-Zinn- (283,8(1) pm) und Silicium-Zinn-Bindungen (259,7(1) bis 261,4(1) pm) sind deutlich länger (2 - 5 pm) als zum Beispiel in mono- und bicyclischen Stannasilansechsringen mit Phenylsubstituenten am Zinn [20, 43]. Die hohe Ringspannung wird durch die kleinen Si-Sn-Sn-Bindungswinkel verdeutlicht (99,05(2) und 99,62(2)°). Lange Zinn-Zinn-Abstände und kleine Bindungswinkel wurden schon von PUFF et al. in ähnlich gespannten Sn-Sn-haltigen Kohlenstoffringen gefunden [44].

Ein überraschendes Ergebnis erbrachte die Reaktion von 1,1,5,5-Bis(di*tert*-butylbromostannyl)decamethylpentasilan **17** mit Magnesium. Der erwartete Siebenring konnte nicht beobachtet werden. Stattdessen bildet sich das 6,6-Di*tert*-butyl-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-decamethyl-1,2,3,4,5-pentasila-6-stannacyclohexan mit einem Zinn- und fünf Siliciumatomen im Ringgerüst (**37**, Schema 20) als Hauptprodukt. Analog verläuft die Reaktion des Hexasilans **18** mit Magnesium. Auch hier läßt sich in den NMR-Spektren beobachten, daß ein Ring mit nur einem Zinnatom im Cyclus gebildet wurde (Verbindung **38** in Schema 20). Es finden sich in beiden Fällen keine ^{119}Sn-^{117}Sn-Kopplungen, und die Verschiebungen von -156 ppm (**37**) bzw. -161 ppm (**38**) im ^{119}Sn-NMR-Spektrum liegen in einem Bereich, der nach unseren Erfahrungen auf nur ein Zinnatom in einem Siliciumring hinweist. Dies ergibt sich auch aus einem Vergleich der für **37** und **38** erhaltenen NMR-Daten mit denen für das Tetrasilastannacyclopentan **33**.

Ab einer Kettenlänge von 5 Si-Atomen erfolgt bei der Wurtz-Reaktion eine intramolekulare Cyclisierung. Im Laufe dieser Reaktion wird eine Stannylgruppe abgespalten (Schema 20).



Schema 20: Umsetzung von **17** und **18** mit aktiviertem Magnesium.

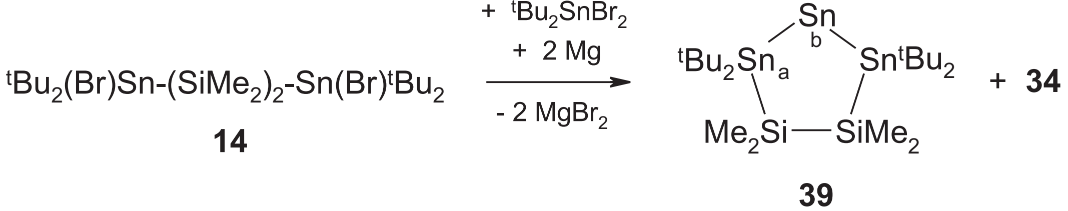
In den ^{119}Sn-NMR-Spektren der Reaktionslösungen findet sich bei -32 ppm ein Signal mit einer Halbwertsbreite von 200 Hertz, das auf entstandene oligomere oder polymere Stannane hindeutet. Dies würde den Verbleib der abgespaltenen Zinngruppen erklären. Eine Abtrennung der Verbindungen **37** und **38** von den entstehenden Stannanen gelang nicht.

Tabelle 8 faßt die ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Daten von **37**, **38** und der gleichartigen Verbindung **33** zusammen.

Verb.	^{29}Si [ppm]	^{x}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si) [Hz]	^{119}Sn [ppm]
33	-36,8	^{1}J: 276/261	-151,0
	-38,0	$^{2/3}$J: 73	
37	-37,2	^{1}J: 272/261	-156,0
	-39,5	^{2}J: 63	
	-43,1	^{3}J: 12	
38	-30,4	^{1}J: 188/179	-161,1
	-31,7	n. b.	
	-34,4	n. b.	

Tabelle 8: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verb. **33**, **37** und **38.**

Auch *inter*molekulare Wurtz-Reaktionen lassen sich zur Synthese von cyclischen Stannylsilanen nutzen, wie UHLIG in [20] gezeigt hat. Um zu überprüfen, ob sich diese Reaktionen von reinen Organochlorstannanen bzw. -silanen auf Stannylsilane übertragen läßt, wurde Verbindung **14** in Anwesenheit von Magnesium mit $^{t}Bu_2SnBr_2$ zur Reaktion gebracht (Molverhältnis 1:1). Man erhält Verbindung **39** (Gl. 8). Als Nebenprodukte entstehen polymere Stannane und **34** (ca. 20% laut ^{119}Sn-NMR). Der viergliedrige Stannylsilanring ist jedoch wesentlich empfindlicher gegenüber Oxidation (s. o.). Aufgrund dessen kann aus dem Reaktionsgemisch nach Luftkontakt (1/2 h) Verbindung **39** durch Umkristallisieren aus n-Hexan isoliert werden. Die Reaktionsprodukte der Oxidation von **34** sind in n-Hexan besser löslich als **39** und können mit der über den Kristallen stehenden Lösung entfernt werden.



(8)

Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum von **39** zeigt zwei unterschiedliche Signale für Sn_a (-95,3 ppm) und Sn_b (-28,2 ppm) auf, deren $^1J(^{119}Sn-^{119}Sn)$-Kopplungen ein AB-System aufweisen. Mit einem ^{119}Sn-^{119}Sn-COSY-NMR-Experiment [46] konnte die Konnektivität der Zinnatome eindeutig nachgewiesen werden. Die Kopplungsmuster der Siliciumatome im ^{29}Si-NMR-Spektrum bestätigen unabhängig von dem COSY-Experiment die Struktur von Verbindung **39**. Abb. 8 zeigt einen Ausschnitt des COSY-Spektrums, in dem in der linken oberen und rechten unteren Ecke die wesentlichen Crosspeaks zu sehen sind.

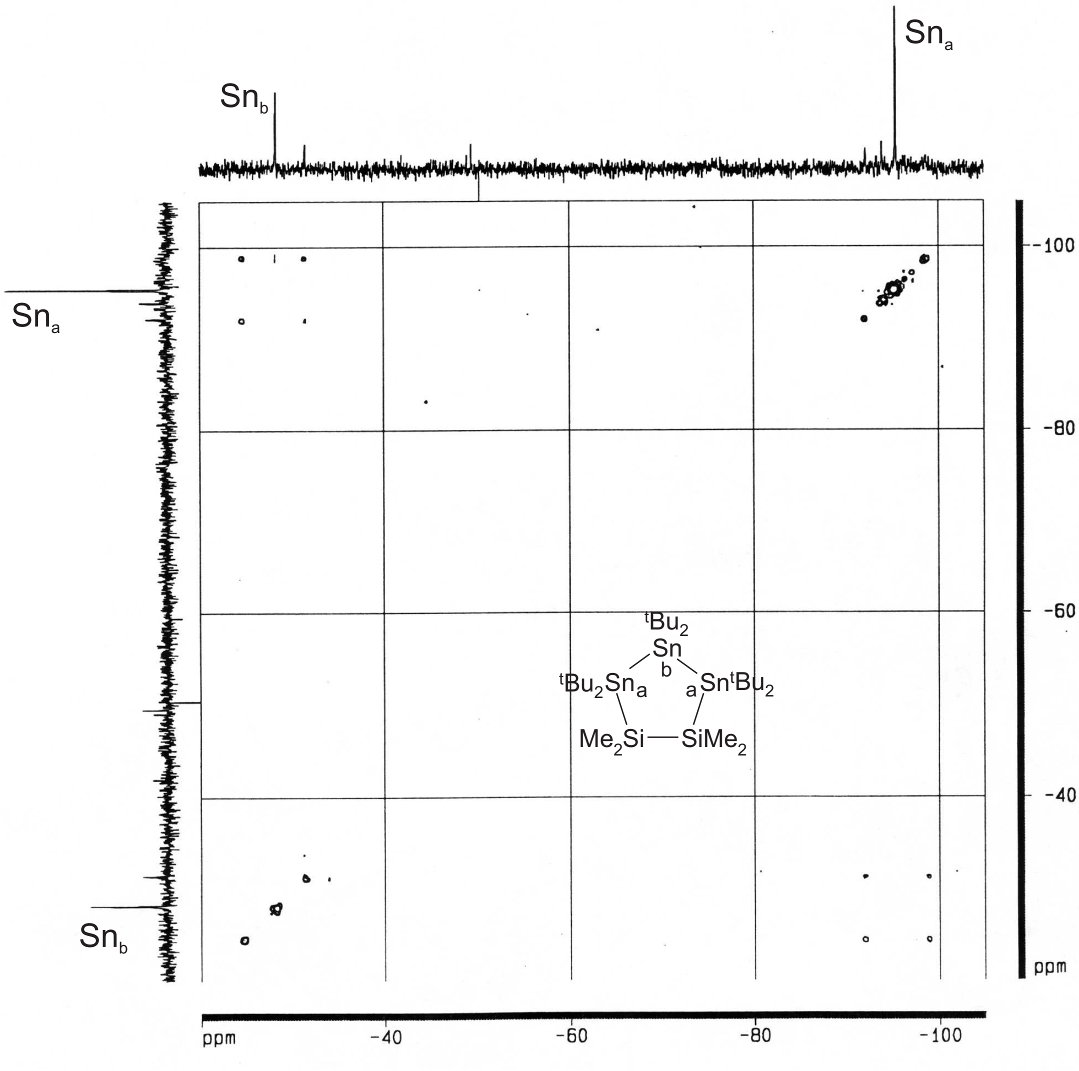
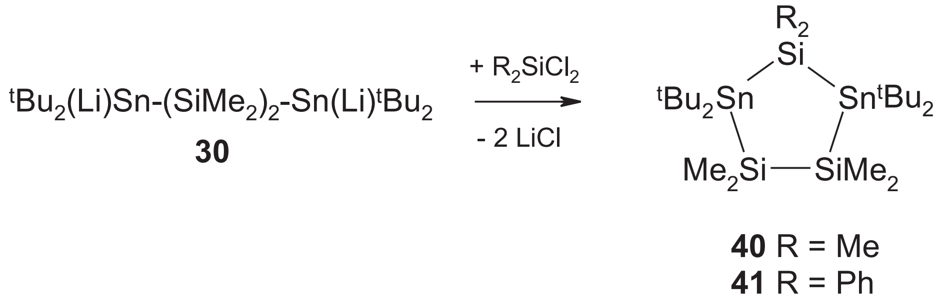


Abbildung 8: ^{119}Sn-^{119}Sn-COSY-NMR-Spektrum von **39**.

2.2.2 Synthese von cyclischen Si-Sn-Verbindungen durch LiCl-Abspaltungen

Mit der Synthese von Verbindungen wie **30**, die an beiden Enden ihres Kettengerüstes ein Lithiumatom tragen, wurden die Voraussetzungen für die Cyclisierung unter Einführung eines weiteren Silicium- oder Heteroatoms zwischen den beiden Diorganozinneinheiten geschaffen.

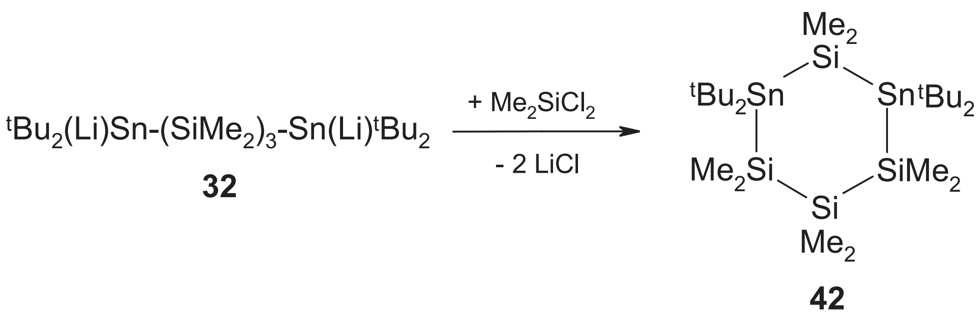
Wie in Schema 21 verdeutlicht, kann die durch zweifache Lithiierung von **4** gewonnene Verbindung **30** mit Me_2SiCl_2 beziehungsweise Ph_2SiCl_2 umgesetzt werden, um die neuen Species **40** und **41** zu erhalten.



Schema 21: Umsetzung von **30** zu **40** und **41**.

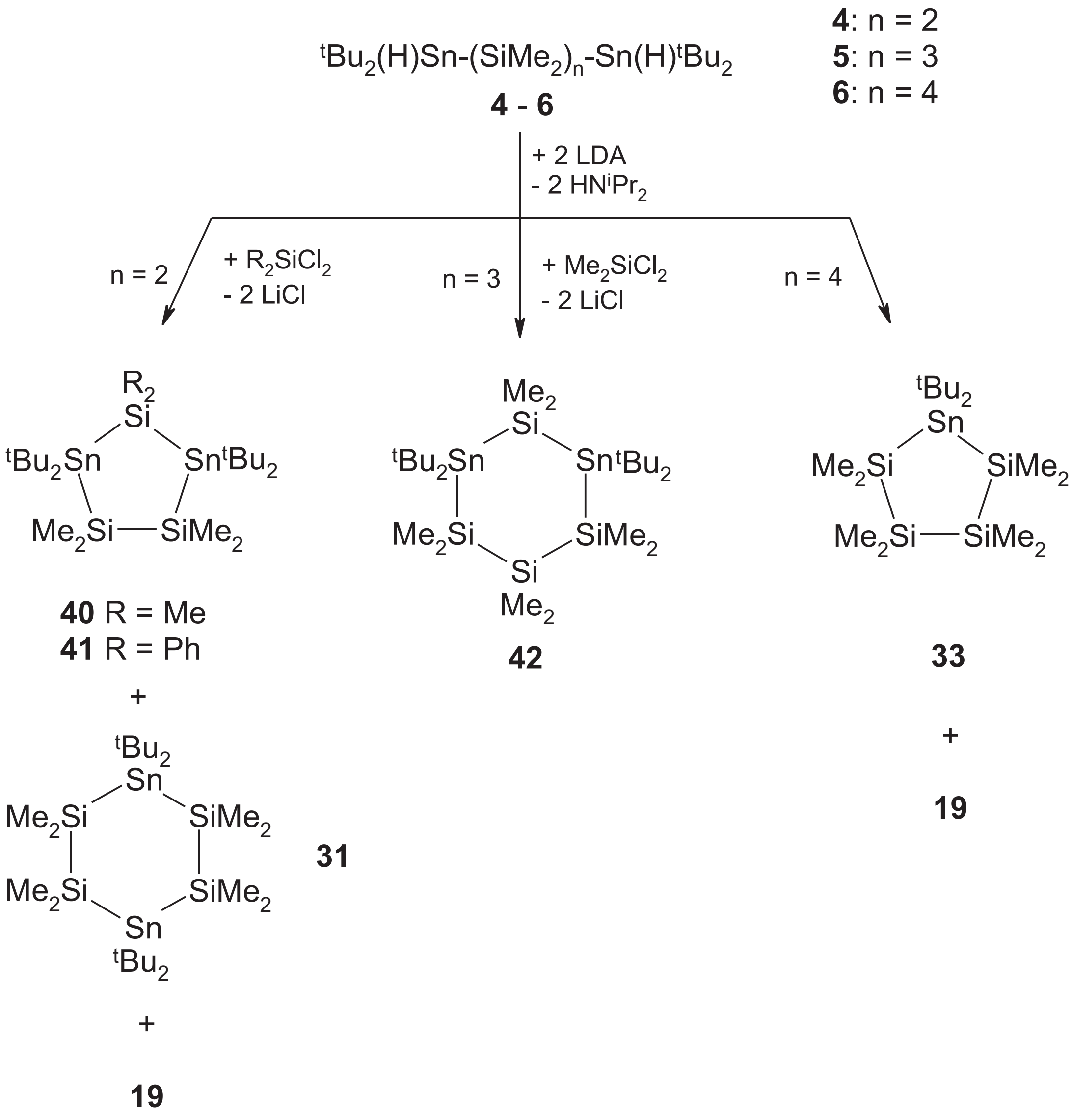
Allerdings waren unterschiedliche Reaktionsbedingungen notwendig, um die Salzeliminierungen auf das gewünschte Produkt zu optimieren. Neben den Fünfringen **40** und **41** fällt immer auch der aus der Herstellung von **30** (LiSn-Si_2-SnLi) resultierende Sechsring **31** an. Während sich für die Herstellung des Dimethylderivates **40** eine Reaktionstemperatur von 0 °C als optimal erwies, mußte das Diphenyldichlorsilan bei -65 °C mit **30** umgesetzt werden.

Durch die Methode der zweifachen Lithiierung und anschließender Umsetzung mit Diorganodichlorsilanen konnte auch Verbindung **42** dargestellt werden (Gl. 9). Hierbei treten nur geringe Mengen an Nebenprodukten auf.



(9)

Die Bildung der Haupt- und Nebenprodukte bei Reaktionen mit unterschiedlichen Silicium-Kettenlängen ist in Schema 22 noch einmal zusammengefaßt.



Schema 22: Haupt- und Nebenreaktionen bei der Lithiierung von Stannylsilanketten.

Die Verbindungen **40** und **41** können durch adsorptive Filtration über eine Kieselgur-Säule und anschließende fraktionierende Kristallisation aus n-Hexan von ihren Nebenprodukten getrennt werden. Auf diese Weise konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **41** und **31** erhalten werden.

Verbindung **41** zeigt im Festkörper die für Fünfringe dieser Art typische verzerrte Briefumschlag-Konformation (Abb. 9). Das mit Phenylgruppen substituierte Siliciumatom bildet die Spitze des Umschlages, während die methylierten Si- und Sn-Atome den

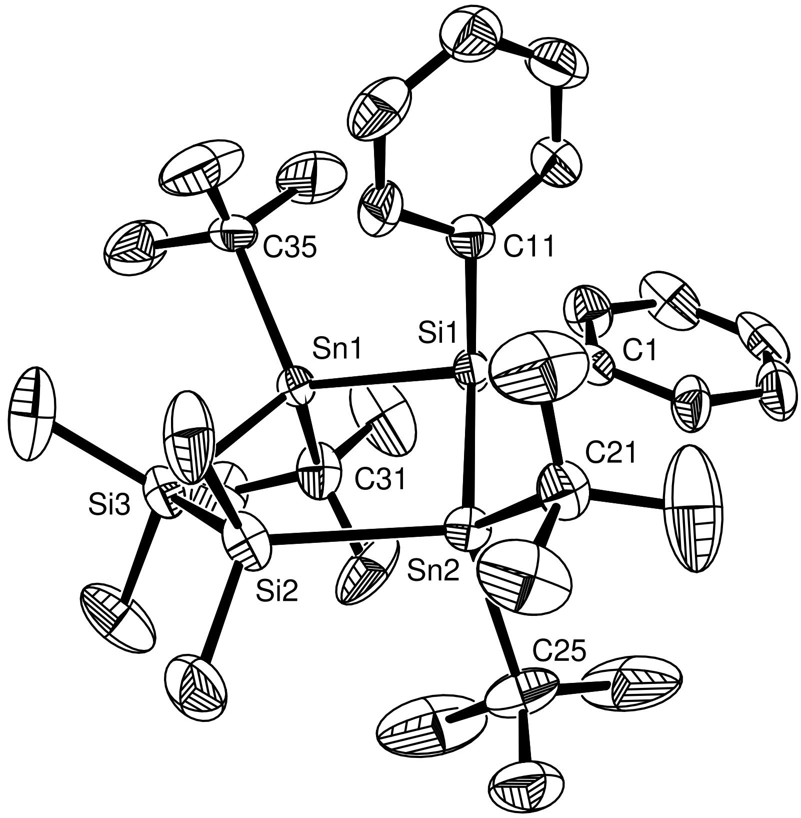


Abbildung 9: Molekülstruktur von **41** mit Numerierung ausgewählter Atome. Die Rotationsellipsoide zeigen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP3 [26]).

Hauptkörper formen. Tabelle 9 zeigt eine Auswahl von Bindungswinkeln und -abständen von Verbindung **41**. Die Umgebung der Ringatome ist verzerrt tetraedrisch, wobei die Abweichungen vom idealen Tetraeder im für Fünfringe dieser Art üblichen Bereich liegen. Die Bindungslängen entsprechen ebenfalls denen in verwandten Stannasilan-Ringverbindungen.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Sn1-C31	2,220(9)	C31-Sn1-C35	107,5(4)
Sn1-C35	2,212(9)	C31-Sn1-Si1	113,4(3)
Sn1-Si1	2,623(2)	C31-Sn1-Si3	109,8(3)
Sn1-Si3	2,597(3)	C35-Sn1-Si1	112,1(3)
Si1-C1	1,898(8)	C35-Sn1-Si3	111,4(3)
Si2-Si3	2.339(4)	Si1-Sn1-Si3	102,7(1)

Tabelle 9: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel von **41**.

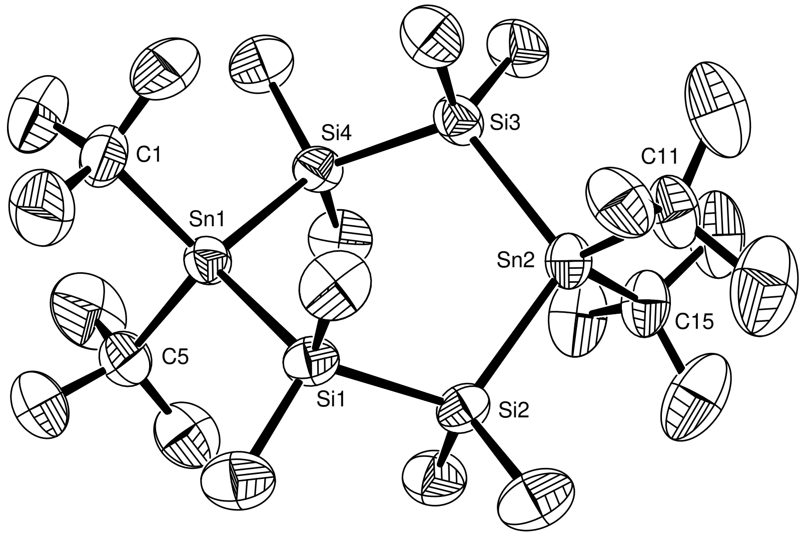


Abbildung 10: Molekülstruktur von **31** mit Numerierung ausgewählter Atome. Die Rotationsellipsoide zeigen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP3 [26]).

In Tabelle 10 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel der Struktur von **31** aufgelistet. Hierbei fällt auf, daß das Zinn nahezu ideal tetraedrisch von seinen Liganden umgeben ist. Die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel liegt bei allen Winkeln unter 1°. Die Bindungsabstände entsprechen denen in anderen Stannasilanringen.

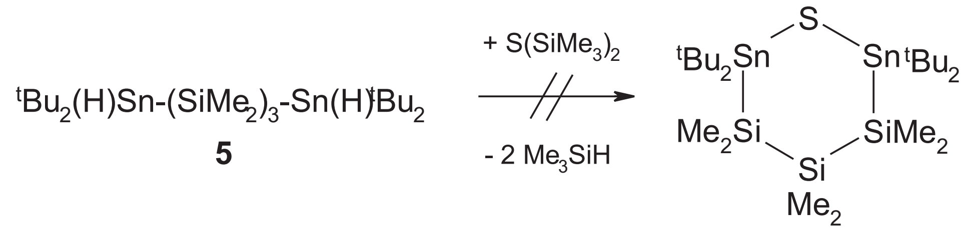
Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Sn1-C1	2,21(1)	C1-Sn1-C5	108,9(4)
Sn1-C5	2,21(1)	C1-Sn1-Si1	109,5(3)
Sn1-Si1	2,597(3)	C1-Sn1-Si4	109,8(3)
Sn1-Si4	2,595(3)	C5-Sn1-Si1	109,4(3)
Si1-C21	1,88(1)	C5-Sn1-Si4	108,9(3)
Si1-Si2	2.341(4)	Si1-Sn1-Si4	110,4(1)

Tabelle 10: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel von **31**.

Der Sechsring **31** zeigt eine “twisted”-Konformation (Abb. 10). Damit nimmt er eine Sonderstellung in der Reihe der Stannasilan-Sechsringe ein. Ein bereits 1997 von UHLIG synthetisierter Ring mit Zinnatomen in 3,6-Stellung, der am Sn mit jeweils einer Methyl- und einer Phenylgruppe substituiert ist, kristallisiert in der Sessel-Konformation [45]. Ein später in Kapitel 2.3 vorgestellter Sechsring mit Phenyl/*tert*-Butyl-Substitution liegt ebenso in der Sessel-Konformation vor. Eine vergleichende Beschreibung der drei Verbindungen wird dort vorgenommen.

2.2.3 Synthese von cyclischen Si-Sn-Verbindungen mit weiteren Heteroatomen im Ringgerüst

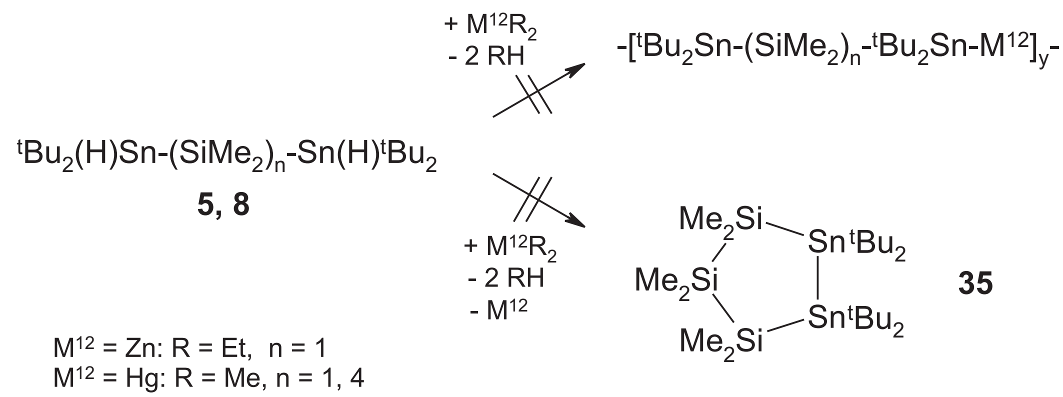
Durch die Synthese von Stannylsilanketten mit unterschiedlichen reaktiven Gruppen am Zinn (Kapitel 2.1) ergibt sich die Möglichkeit, über Ringschlußreaktionen mit verschiedenen Komponenten auch andere Elemente als Silicium oder Zinn in das Ringgerüst einzubauen. Zunächst wurde versucht, ein Schwefelatom in einen Si-Sn-Ring einzubauen. Hierzu wurde **5** mit Hexamethyldisilthian umgesetzt. Das entstehende Trimethylsilan sollte durch seinen niedrigen Siedepunkt leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernbar sein und somit als Triebkraft für die Cyclisierung wirken (Gl. 10).



(10)

Das Experiment ergab nicht den gewünschten sechsgliedrigen Ring. Die ^{119}Sn- und ^{29}Si-NMR-Spektren weisen Signale für nicht umgesetztes Edukt **5** auf (80 % laut ^{119}Sn-NMR-Spektrum) sowie zwei weitere Signale bei 185,7 ppm und 116,9 ppm, die nicht zugeordnet wurden. Außerdem entsteht **19** als Produkt von Si-Sn-Bindungsspaltungen.

Auch die Reaktion von **5** mit Diorgano-Metall-Verbindungen (M^{12} = Hg, Zn) bringt nicht die Verbindung mit einem im Ringgerüst eingebundenen Quecksilberatom hervor. Auch der reine Stannasilanring, der durch Reaktion mit dem Diorganoquecksilber oder -zink und anschließende Abstraktion des Metalls aus dem Ring entstehen könnte, kann nicht im Reaktionsgemisch gefunden werden. Man beobachtet lediglich nicht umgesetztes Edukt im ^{119}Sn-NMR-Spektrum (Schema 23).

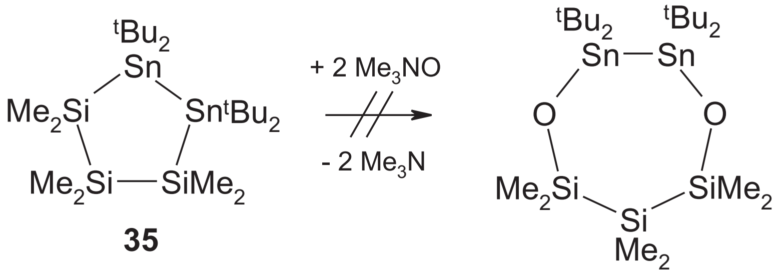


35

Schema 23: Versuchte Umsetzung von **5** und **8** mit $HgMe_2$ und $ZnEt_2$.

Die Einführung von Sauerstoff in das Ringgerüst wurde unter Zuhilfenahme von sauerstoffliefernden Reaktanden durchgeführt, um eine Insertionsreaktion am Stannasilancyclus zu erreichen. Als Ziel für eine solche Insertion sollte die Si-Sn-Bindung als schwächste Bindung im Ring dienen.

Setzt man 4,4,5,5-Tetra*tert*-butyl-1,1,2,2,3,3-hexamethyl-1,2,3-trisila-4,5-distannacyclopentan **35** mit 2 Äquivalenten Trimethylamin-N-oxid um (Gl. 11), so ist keine Reaktion zu beobachten. Das Zinn-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nach 4 Tagen nur das Signal für **35**.



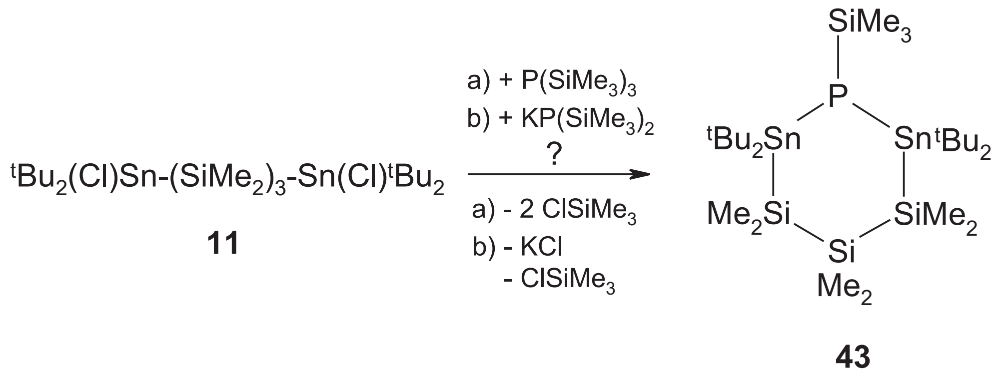
(11)

Dies steht im Gegensatz zu Reaktionen, die UHLIG mit offenkettigen Stannasilanen des Typs $Me_3Sn\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}SnMe_3$ durchführte ([31], Gl. 12) und zeigt deutlich die größere Stabilität der *tert*-butylsubstituierten Ringe mit Distannabrücken .

$$Me_3Sn\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}SnMe_3 \xrightarrow[- 2\ Me_3N]{+ 2\ Me_3NO} Me_3Sn\text{-}O\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}O\text{-}SnMe_3 \quad (12)$$

$$n = 1,2,4$$

Um Phosphor in einen Zinn-Silicium-Ring einzubauen, setzten wir zunächst **11** mit Tris(trimethylsilyl)phosphin um. Hier erwarteten wir, daß unter zweifacher Trimethylchlorsilan-Abspaltung ein phosphorhaltiger Sechsring entsteht, jedoch konnten im ^{119}Sn-NMR-Spektrum des Rohproduktes keine Signale mit Phosphorkopplungen gefunden werden (Gl. 13). Im ^{31}P-Spektrum findet sich ein Signal bei -250 ppm, welches auf nicht umgesetztes Tris(trimethylsilyl)phosphin hinweist.

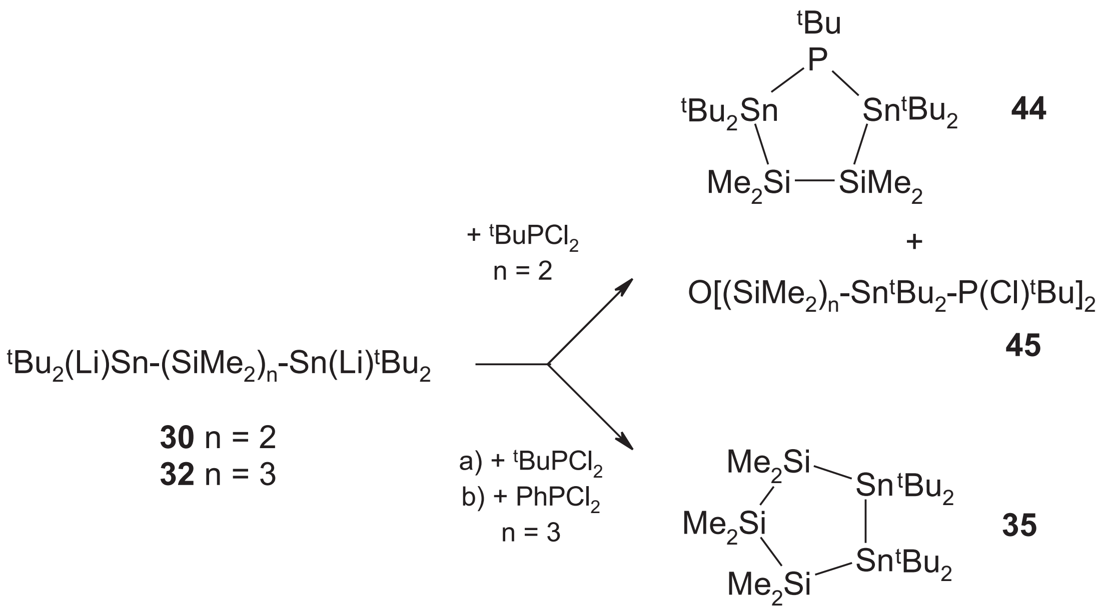


(13)

Aufgrund von Untersuchungen von SCHEER und UHLIG zur Knüpfung von P-P-Bindungen [47] wurde das Tris(trimethylsilyl)phosphin durch Kaliumbis(trimethylsilyl)-phosphid ersetzt und die Reaktionsbedingungen entsprechend angepaßt. Hier ließen sich nach der Umsetzung in den NMR-Spektren mehrere Signale mit Sn-P- und Si-P-Kopplungen beobachten, von denen einige der ringförmigen Verbindung **43** mit einem Phosphoratom im Ringgerüst zugeordnet werden können. Allerdings gelang es nicht, den Ring aus der Reaktionslösung zu isolieren.

Die Synthese der α,ω-lithiierten Stannylsilane eröffnete einen alternativen Weg, um den Einbau von Heteroatomen in das Ringgerüst der Stannylsilanringe zu ermöglichen. Erste Umsetzungen mit $PhPCl_2$ mit **32** zeigten, daß Phenyldichlorphosphin nicht der geeignete Baustein für die Ringschlußreaktion ist. Bei der Reaktion gemäß Schema 24 findet man lediglich den durch Ummetallierungsreaktionen gebildeten Fünfring **35** (^{29}Sn-NMR: -99,3 ppm) und verschiedene Oligophosphine.

Setzt man anstelle des $PhPCl_2$ das *tert*-Butyldichlorphosphin ein, so sind Reaktionen gemäß Schema 24 erfolgreich. Zunächst wurde ^{t}Bu$_2$(Li)Sn-(SiMe$_2$)$_2$-Sn(Li)^{t}Bu$_2$ (**30**) mit *tert*-Butyldichlorphosphin bei -50 °C zur Reaktion gebracht (Schema 24).



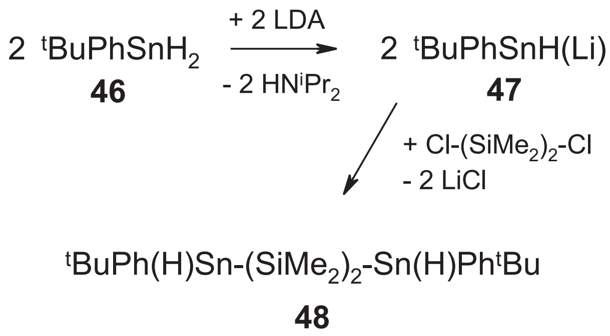
Schema 24: Reaktion von **30** und **32** mit $^{t}BuPCl_2$.

Das Reaktionsgemisch enthält laut ^{119}Sn-, ^{31}P- und ^{29}Si-NMR-Experimenten den gewünschten Fünfring **44** (n = 2) und zum anderen eine Silicium, Zinn und Phosphor enthaltende Verbindung, bei der es sich wahrscheinlich um eine offenkettige Verbindung $O[\text{-}(SiMe_2)_2\text{-}Sn^{t}Bu_2\text{-}P^{t}Bu\text{-}Cl]_2$ (**45**) handelt. Eine Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionsführung, Lösungsmittel) zeigte, daß immer beide Verbindungen erhalten werden, eine Anreicherung der gewünschten Ringverbindung gelang nicht. Weder **44** noch **45** konnten aus dem Gemisch isoliert werden. Versuche, das Produktgemisch durch fraktionierende Kristallisation oder Säulenchromatographie zu trennen, führten lediglich zur P-Sn-Bindungsspaltung. Auch die oben genannte Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionsführung, Lösungsmittel) führte zu keiner Änderung dieses Befundes. Die Empfindlichkeit von Sn-P-Bindungen in Phosphinen ist ein wohlbekannter Umstand in der Phosphorchemie [48].

Im Falle der Reaktion von **32** konnte wieder nur der Fünfring **35** als Reaktionsprodukt bestimmt werden.

2.3 Erste Si-Sn-Verbindungen mit chiralen Zentren

Der Erfolg der in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Reaktionen bewog uns, die Synthese eines aus prochiralen Bausteinen aufgebauten Stannasilanes zu betrachten. Ausgehend von *tert*-Butylphenylstannan **46** gelang es, dieses mit LDA zu metallieren (**47**) und mit Cl-$(SiMe_2)_2$-Cl umzusetzen (Schema 25).



Schema 25: Synthese des ersten prochiralen Stannylsilans **48**.

Das so erhaltene 1,4-Di*tert*-butyl-2,2,3,3-tetramethyl-1,4-diphenyl-2,3-disila-1,4-distannabutan **48** besitzt in jedem Zinnatom ein Chiralitätszentrum und besteht somit aus 4 Stereoisomeren. Von diesen bilden nur das *R*,*R*- (Abb. 11a) und das *S*,*S*-Stereoisomer (Abb. 11b) ein Enantiomerenpaar (*racem*-Form). Die *R*,*S*- und *S*,*R*-Formen (Abb. 11c) haben jedoch eine Spiegelebene zwischen den beiden Siliciumatomen und bilden daher die nicht chirale *meso*-Form [49].

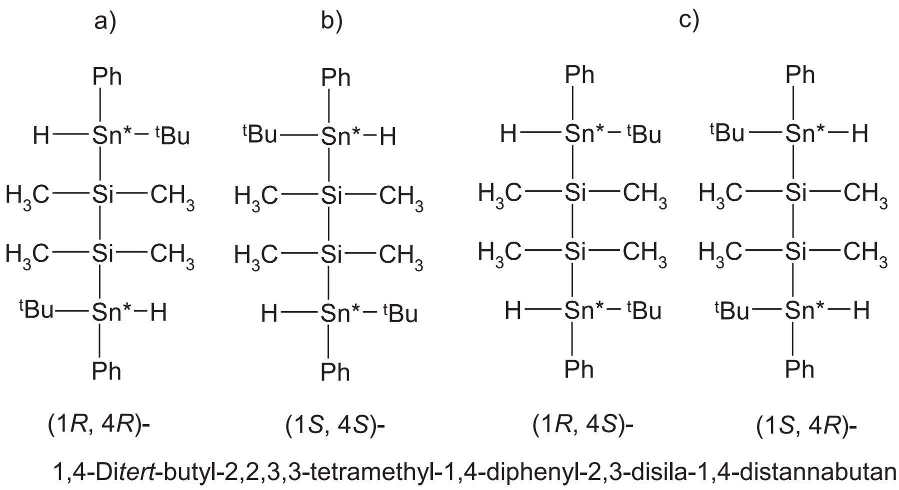
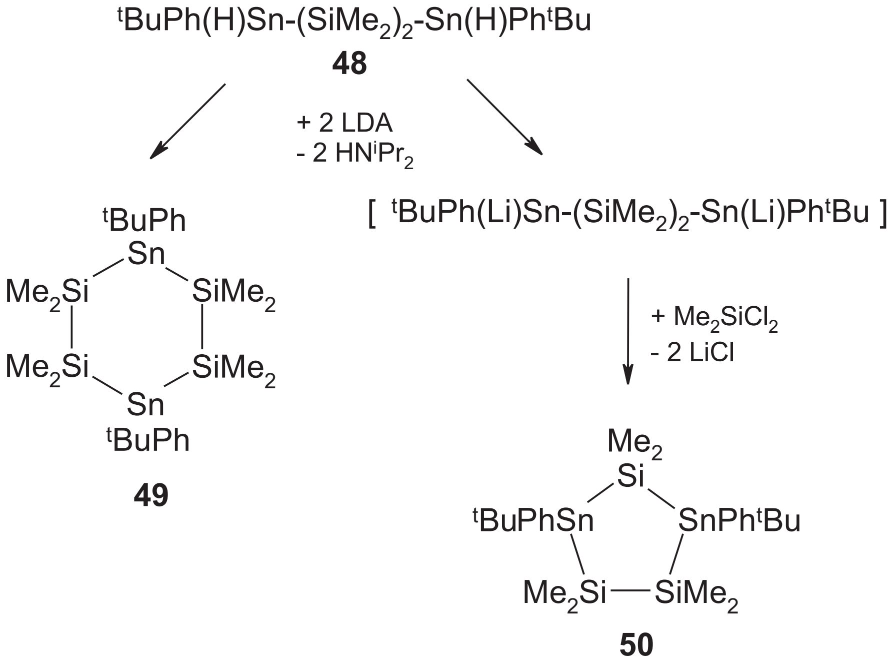


Abbildung 11: Stereoisomere von **48**. a), b): *racem*-Form, c): *meso*-Form.

Im ^{119}Sn-NMR-Spektrum des Öls, das die Reaktion nach Schema 25 ergibt, finden sich zwei Signale, die jeweils zur *racem*- und *meso*-Form von **48** gehören (-164,9 / -165,2 ppm). Entsprechend gibt es im ^{29}Si-NMR-Spektrum zwei dicht beieinander liegende Signale, die $^{119/117}$Sn-^{29}Si-Kopplungen tragen. Die Kopplungskonstanten sind sowohl für die *meso*- als auch für die *racem*-Form gleich, so daß die ^{119}Sn- nicht zu den ^{29}Si-Signalen zugeordnet werden können.

Das Stereoisomerengemisch des so erhaltenen linearen Stannylsilans **48** wurde an beiden Sn-Atomen lithiiert und mit Me_2SiCl_2 zur Reaktion gebracht (Schema 26).



Schema 26: Reaktion von **48** mit LDA / Me_2SiCl_2.

Neben dem erwarteten Fünfring **50** bildet sich auch bei dieser Reaktion der Sechsring **49** mit Zinn-Atomen in 3,6-Position. Im Gegensatz zu den Umsetzungen von **30** (Kap. 2.2.2) gelang es bei der Reaktion gemäß Schema 26 jedoch nicht, den Fünfring **50** vom Sechsring **49** abzutrennen. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung lassen sich aus dem erhaltenen farblosen Öl Kristalle von **49** erhalten. In der Lösung bleibt jedoch neben **50** auch immer **49** zurück.

Der Ring **50** besitzt wiederum zwei chirale Zentren und unterliegt durch das Vorhandensein einer Spiegelebene den für **48** beschriebenen Gesetzmäßigkeiten (Abb. 12). **50** zeigt damit, wie schon der Ausgangsstoff **48**, zwei Sätze von ^{119}Sn- und ^{29}Si-Verschiebungen.

49 besitzt keine chiralen Gruppen mehr. Aus dem in n-Hexan aufgenommenen Öl kristallisiert wie oben beschrieben eines der möglichen Stereoisomere aus.

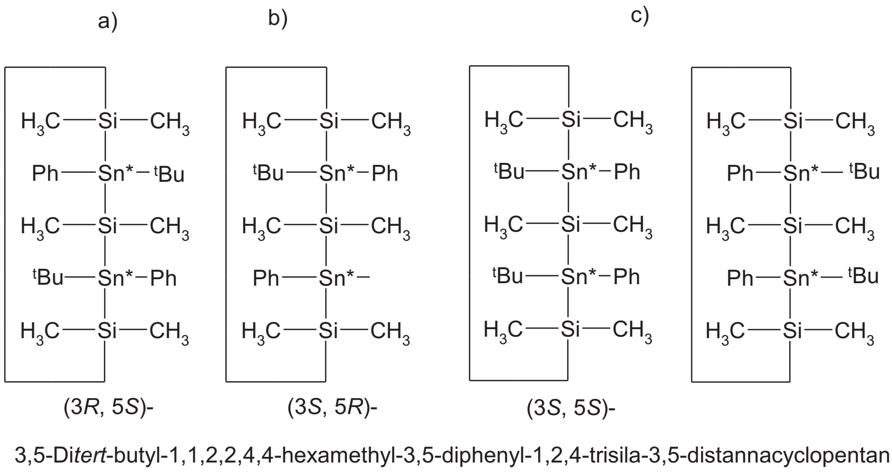
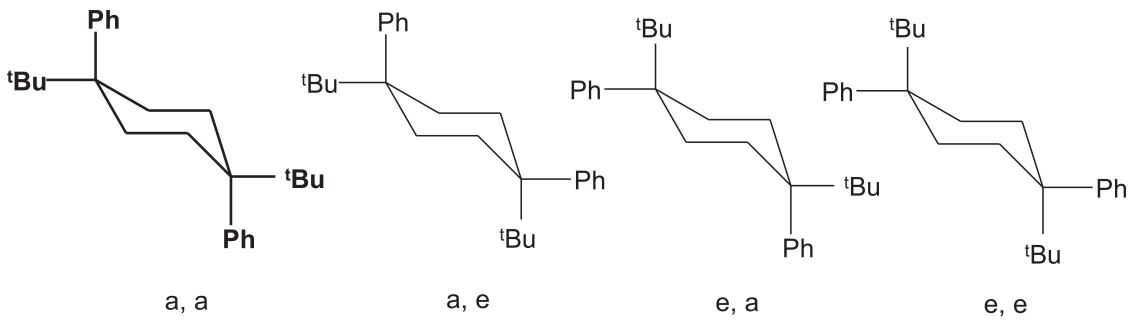


Abbildung 12: Stereoisomere von **50**. a), b): *racem*-Form, c): *meso*-Form.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigt den Sechsring in der zu erwartenden Sessel-Konformation mit den Phenylgruppen in axialer (a) und den *tert*-Butylsubstituenten in äquatorialer (e) Postition (Abb. 13). Insgesamt sind im Festkörper vier verschiedene Stereoisomere denkbar. Bezogen auf die Phenylgruppen sind folgende Isomere zu unterscheiden:



Die gezeigte Kristallstruktur von **49** entspricht dem 3a, 6a-Isomer. In Lösung sind die zwei Paare dieser Isomere nicht voneinander unterscheidbar, da durch Ringschwingungen das 3e, 6e- in das 3a, 6a-Isomer überführt werden kann. Das 3a, 6e- und das 3e, 6a-Isomer sind ebenfalls ineinander überführbar und daher in Lösung und Festkörper gleich. Welches der Isomeren in Lösung überwiegt und ob das bevorzugt gebildete Isomer als Struktur erhalten werden konnte, kann hier nicht geklärt werden.

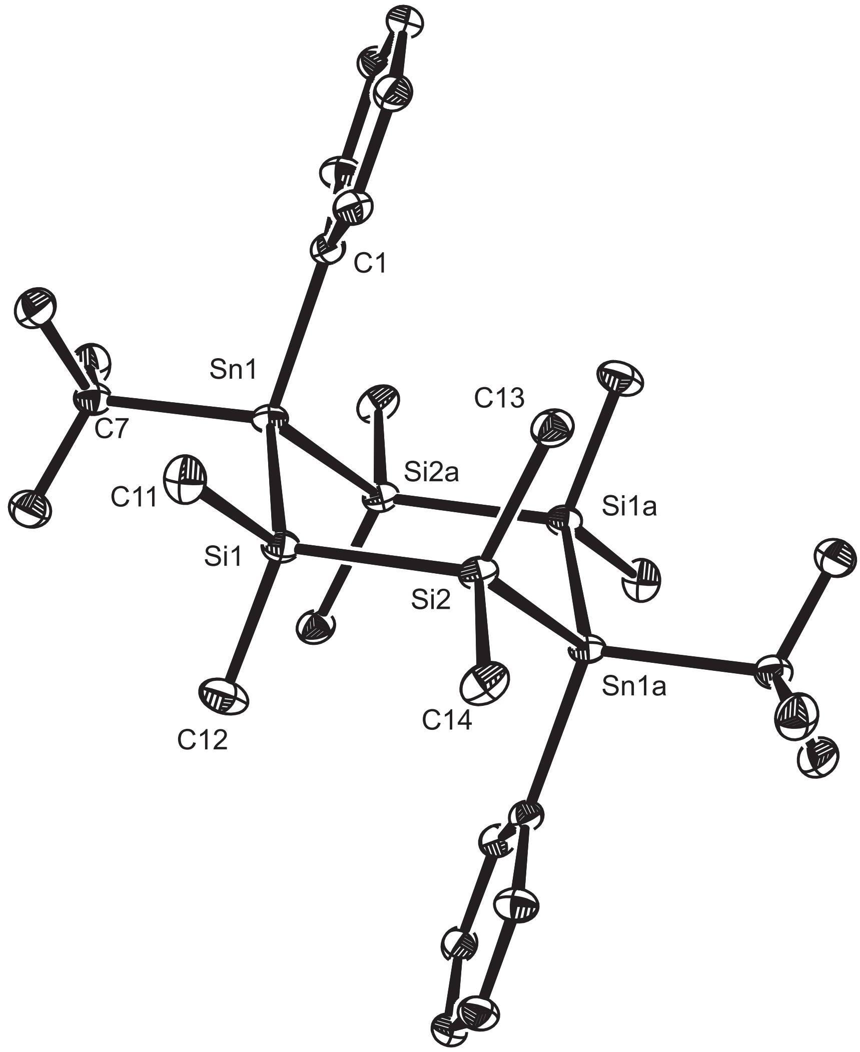


Abbildung 13: Molekülstruktur von **49** mit Numerierung ausgewählter Atome. Die Rotationsellipsoide zeigen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP3 [26]).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Sn1-C1	2,165(2)	C1-Sn1-C7	104,93(9)
Sn1-C7	2,211(3)	C1-Sn1-Si1	109,56(7)
Sn1-Si1	2,5817(7)	C1-Sn1-Si2a	109,43(6)
Sn1-Si2a	2,5846(7)	C7-Sn1-Si1	110,15(7)
Si1-Si2	2,345(1)	C7-Sn1-Si2a	109,19(7)
Si1-C11	1,898(3)	Si1-Sn1-Si2a	113,24(2)

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **49**.

Laut Tabelle 11, die ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **49** wiedergibt, sind die Zinnatome in diesem Ring verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei sich die Verzerrung am stärksten bei dem Winkel im Ringgerüst (Si1-Sn1-Si2a: 113,24(2)°) und dem diesem entgegengesetzten (C1-Sn1-C7: 104,93(9)°) bemerkbar macht. Hier überwiegt der sterische Anspruch des Ringgerüstes den der Liganden am Zinn. Die Bindungsabstände weisen keine Besonderheiten gegenüber anderen cyclischen Stannasilanen auf.

Die Struktur des Ringgerüstes ist fast identisch mit einer von UHLIG gefundenen Molekülstruktur für 1,1,2,2,3,4,4,5,5,6-Decamethyl-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrasila-3,6-distannacyclohexan **A** [45]. Zum anschaulichen Vergleich sind die drei bekannten Sechsringe mit 3,6-Stellung der Zinnatome im Ringskelett ohne Substituenten abgebildet (Abb. 14).

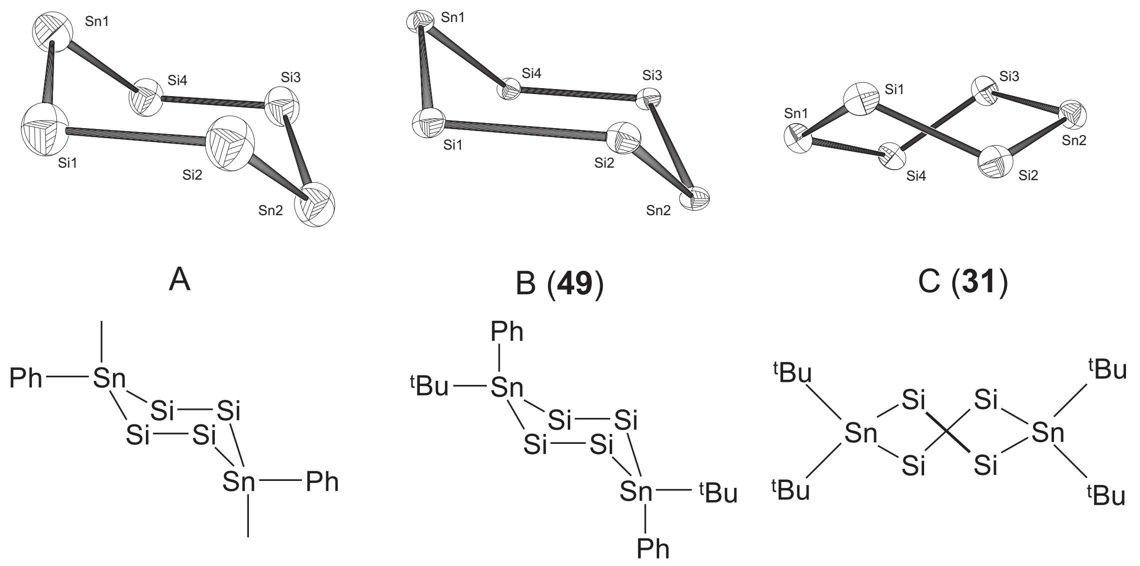


Abbildung 14: Ringskelette der mit Me/Ph, ^{t}Bu/Ph und ^{t}Bu/^{t}Bu am Zinn substituierten Sechsringe. Die Rotationsellipsoide zeigen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP3 [26]).

Wie zu erkennen ist, nehmen die mit Me/Ph (**A**) bzw. ^{t}Bu/Ph (**B**) am Zinn substituierten Ringe die Sessel-Konformation ein, während der ^{t}Bu/^{t}Bu-substituierte Ring **C** in eine verdrehte Konformation ausweicht. Dies ist insofern bemerkenswert, daß die Kristallstruktur von **49** eines der wenigen Beispiele für das Vorliegen einer solchen verdrehten Konformation in mehrfach Silicium-substituierten Cyclohexanen darstellt [50, 51].

Der Hauptunterschied zwischen den in der Sessel-Konformation kristallisierenden Verbindungen und der in verdrehter Konformation vorkommenden Species **49** wird klar, wenn man die Torsionswinkel der Ringe betrachtet (Tabelle 12).

Atome	Me / Ph	^{t}Bu / Ph	^{t}Bu / ^{t}Bu
	A	**B** (**49**)	**C** (**31**)
Si1-Sn1-Si4-Si3	-58,77(6)	-57,60(4)	-31,0(2)
Si4-Sn1-Si1-Si2	56,71(5)	56,09(4)	-31,3(2)
Si1-Si2-Sn2-Si3	58,77(6)	57,60(4)	-31,3(2)
Si2-Sn2-Si3-Si4	-56,71(5)	-56,09(4)	-32,1(2)
Sn1-Si1-Si2-Sn2	-54,94(5)	-54,87(4)	62,9(2)
Sn2-Si3-Si4-Sn1	54,94(5)	54,87(4)	63,1(2)

Tabelle 12: Torsionswinkel von 3,6-Distannatetrasilacyclohexanen.

Die Torsionswinkel im Ringgerüst der beiden Sechsringe in Sessel-Konformation sind alle ungefähr gleich groß (mit einer Abweichung von maximal 4° innerhalb eines Ringes). Beim di*tert*-Butyl-substituierten Derivat **31** findet sich eine Struktur mit sehr kleinen Torsionswinkeln (ca. 31°) um die Zinnatome und zwei doppelt so großen entlang der Si-Si-Bindungen (ca. 63°). Hier manifestiert sich der große sterische Anspruch der beiden *tert*-Butylliganden an den Sn-Atomen, die den Ring in eine verdrehte Konformation zwingen.

Die Bindungslängen und -winkel der drei Moleküle liegen ohne große Abweichungen im gleichen Bereich, anscheinend haben sie in diesem Fall nur geringen Einfluß auf die räumliche Anordnung der Ringskelette.

2.4 Versuche zur Polymerisation von kettenförmigen und cyclischen Silicium-Zinn-Verbindungen

Mit den synthetisierten kettenförmigen und cyclischen Stannasilanen standen nun die erforderlichen Ausgangsverbindungen zur Verfügung, die Untersuchungen zur Synthese von Polymeren erlauben. Die vorliegenden Versuche stellen erst einen orientierenden Einblick in das Polymerisationsverhalten von Stannasilanen dar und erlauben noch keine umfassenden Aussagen zu diesem Themenkomplex.

2.4.1 Polymerisationsversuche mit α, ω-hydrierten Stannylsilanen

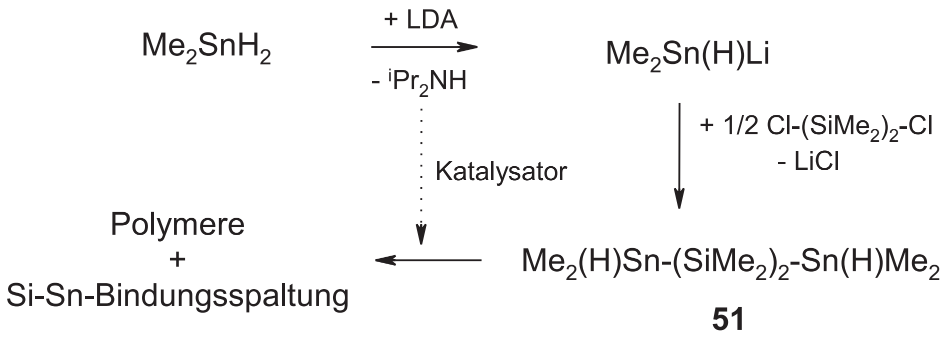
Die Polymerisation von Organosilanen über eine dehydrierende Kupplung unter Zuhilfenahme von frühen Übergangsmetallen als Katalysatoren ist seit den achtziger Jahren bekannt [52, 53]. Auch bei Diorganostannannen ist diese Reaktion in den Arbeiten von TILLEY [54] und anderen [55, 56] benutzt worden. Bei Organosilanen sind die erhaltenen Polymere nicht besonders langkettig (M_n < 8000), die Diorganostannane ließen sich zu Produkten mit höheren Molgewichten polymerisieren (M_n = ca. 22000). Diese Ergebnisse bieten einen Ansatz, der auf die in Kapitel 2.1 vorgestellten terminal hydrierten Stannylsilane anwendbar sein könnte. Exemplarisch wurde Verbindung **5** in Toluol mit katalytischen Mengen an Bis(cyclopentadienyl)dimethylzircon umgesetzt (Gl. 14).

$$n\ {}^tBu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_3\text{-}Sn(H){}^tBu_2 \xrightarrow[-\ n\ H_2]{Cp_2ZrMe_2} \text{-}[{}^tBu_2Sn\text{-}(SiMe_2)_3\text{-}Sn{}^tBu_2]_n\text{-} \qquad (14)$$

5

Nach mehrstündigem Rühren kann keine Reaktion beobachtet werden, das Edukt liegt unumgesetzt vor. Auch durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 - 90 °C und Verlängern der Reaktionsdauer wird keine Reaktion erzielt. Der Grund für dieses inerte Verhalten gegenüber dem in der Literatur als sehr wirksam bekannten Katalysator liegt im hohen sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen und der Siliciumkette am Zinn begründet.

Um die Reaktivität der hydrierten Verbindungen **3** bis **8** an den Zinnzentren zu erhöhen, wurde auch die Synthese von Stannylsilanen mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten in Angriff genommen. Aus diesem Grund wurde Dimethylstannan mit LDA metalliert und anschließend mit Cl-$(SiMe_2)_2$-Cl zur Reaktion gebracht (Schema 27).



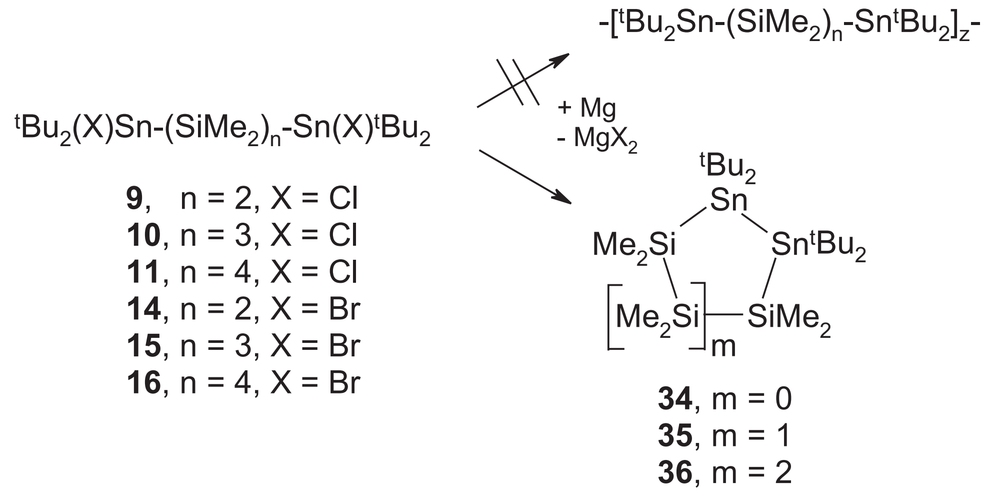
Schema 27: Versuche zur Herstellung permethylierter Stannylsilanketten.

Behandelt man das Reaktionsgemisch in der von den di*tert*-butyl-substituierten Verbindungen **3** bis **8** bekannten Art, so beobachtet man bei Raumtemperatur eine starke Gasentwicklung im Reaktionsgefäß. Offensichtlich kommt es unter den gewählten Bedingungen zur Knüpfung von Si-Sn-Bindungen gefolgt von einer Wasserstoffabspaltung, möglicherweise katalysiert durch das in der Reaktionslösung vorhandene Di*iso*-propylamin. Es bildet sich jedoch eine Vielzahl von Produkten mit und ohne Silicium-Zinn-Bindungen. Erstere stellen vermutlich die erwartete, terminal hydrierte Stannylsilanverbindung $Me_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_2\text{-}Sn(H)Me_2$ **51** dar. Signale mit Halbwertsbreiten von 100 Hz bei -30 ppm im ^{29}Si- und bei -236 ppm im ^{119}Sn-NMR-Spektrum (Halbwertsbreite: 4200 Hz) deuten auch auf das Vorliegen von Polymeren hin. Ein gezieltes Erwärmen der Reaktionslösung führt nicht selektiv zu dem gewünschten Polymer. Die Signalzahl in den ^{119}Sn- und ^{29}Si-NMR-Spektren erhöht sich auf das zwei- bis dreifache. Weitere Aussagen zum Reaktionsverhalten von Decamethyl-2,3-disila-1,4-distannabutan sind erst möglich, wenn es gelingt, diese Verbindung selektiv darzustellen. Einen Ansatz hierfür könnte der Ersatz des verwendeten LDA (Schema 27) durch das wesentlich weniger basische $LiN(SiMe_3)_2$ als Metallierungsmittel sein.

2.4.2 Polymerisationsversuche mit α,ω-halogenierten Stannylsilanen

Die Verbindungen **9** bis **18** stellen durch ihre terminalen Halogenatome gute Edukte für die Herstellung von Polymeren durch Wurtz-Reaktionen dar. Die Synthese von Zinn- und Silicium-haltigen Polymeren durch diesen Reaktionstyp wurde zum Beispiel von JONES et al. [57] beschrieben. Sie setzten Diorganodichlorstannane mit Diorganodichlorsilanen und Alkalimetallen in einer Eintopfreaktion um. Allerdings erhält man dabei ein Polymer mit statistischer Verteilung der Si- und Sn-Gruppen im Polymergerüst. Durch die Verwendung vordefinierter Kettenfolgen in den Verbindungen **9** bis **18** könnte dieses Manko vermieden werden.

Die Umsetzung von **11** und **15** mit Magnesium zeigt jedoch, daß die Verknüpfung von Stannylsilanketten zu Polymeren nicht gelingt. Bei diesen Reaktionen gelangt man unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen immer zu den cyclischen Zinn-Silicium-Verbindungen, die in Kapitel 2.2 diskutiert wurden.

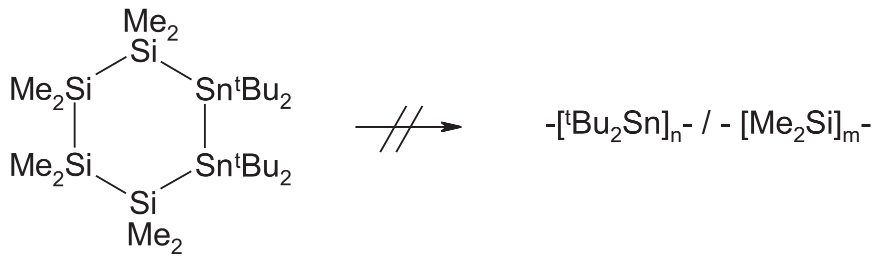


Schema 28: Wurtz-Reaktionen der Stannylsilanketten **9** bis **11** und **14** bis **16**.

2.4.3 Polymerisationsversuche mit cyclischen Si-Sn-Verbindungen

Ringöffnende Polymerisationen (ROP) an cyclischen Oligosilanen sind schon seit mehreren Jahren bekannt [58]. Die Ringöffnung kann durch Radikalstarter oder Metallalkyle initiiert bzw. thermisch oder photolytisch gestartet werden. Der Erfolg der Reaktion hängt vom verwendeten Edukt ab, insbesondere die Ringgröße und damit auch die Ringspannung beeinflussen den Verlauf. Außerdem spielen die Substituenten am Ring eine große Rolle, da sterisch stark abgeschirmte Bindungen nur schwierig aufgebrochen werden können.

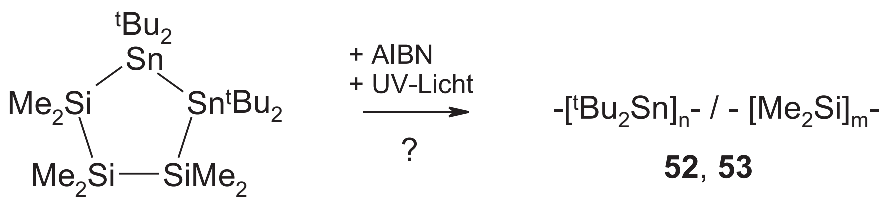
Erste Versuche zu ROP-Reaktionen unternahmen wir an Verbindung **36**. Diese ließ sich jedoch weder durch thermische oder photolytische Belastung noch durch Zufügen von Butyllithium oder Radikalstartern wie AIBN (Azobisisobutyronitril) in ein Polymer überführen, das Edukt lag auch bei mehrstündiger Reaktionszeit unumgesetzt vor.



36

Schema 29: Versuchte ROP-Reaktion von **36**.

Da in dem hier vorliegenden Sechsring (Schema 29) nur eine relativ geringe Ringspannung vorliegen sollte, scheint dieser Befund verständlich. Auch Verbindung **35** konnte so nicht zur Reaktion gebracht werden. Eine Kombination von verschiedenen Startern (AIBN und UV-Licht) bewirkte jedoch eine Verfärbung der Reaktionslösung (Schema 30).



35

Schema 30: ROP-Reaktion von **35**.

Der Ansatz wurde aufgearbeitet und ergab einen in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoff (**52**) sowie eine dunkelbraun gefärbte Lösung, die nach Filtration über

Kieselgel 60 und Entfernen des Lösungsmittels ein farbloses Öl (**53**) ergibt. Die Entfärbung beim Filtrieren scheint nicht aus den Hauptprodukten zu resultieren, da die ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Spektren vor und nach der Filtration identische Signale zeigten.

Der unlösliche Feststoff **52** enthält laut Elementaranalyse 12,3% Kohlenstoff und 3,2% Wasserstoff; Zinn und Silicium wurden qualitativ durch naßchemische Verfahren nachgewiesen. Das gewünschte Polymer sollte Werte von 41,3% (C) und 8,3% (H) aufweisen. Der Schmelzpunkt (unter Zersetzung) der Verbindung liegt höher als 350 °C.

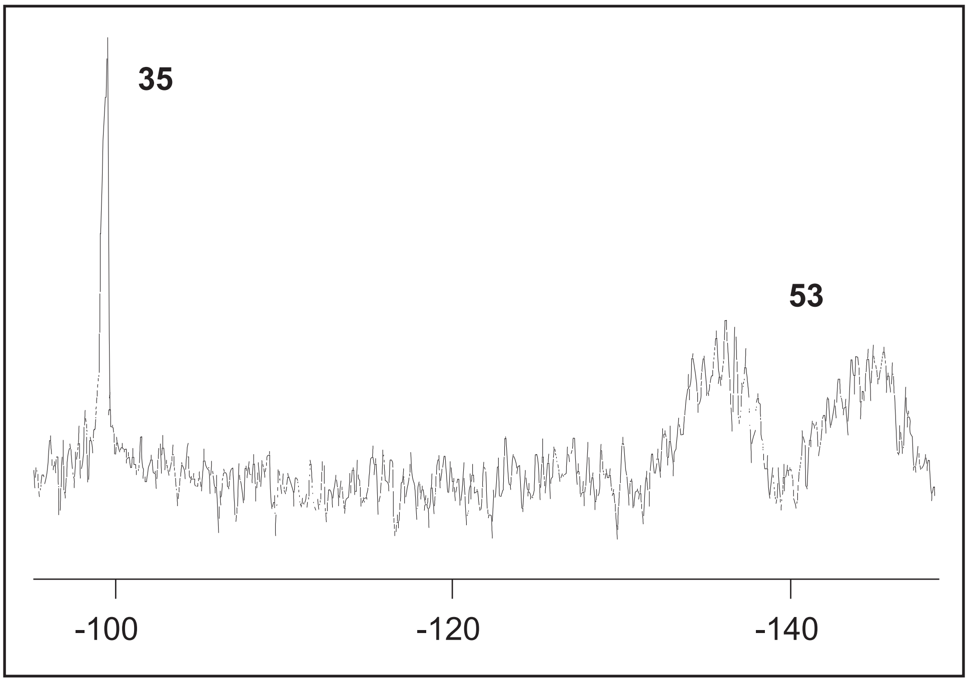
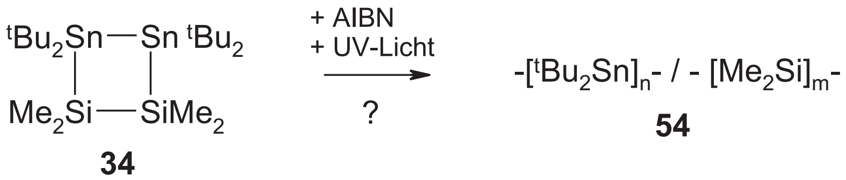


Abbildung 15: ^{119}Sn-NMR-Spektrum des Öls **53** (δ / ppm).

Im ^{119}Sn-NMR-Signal des Öls **53** fallen neben dem Eduktsignal bei -99 ppm noch zwei breite Signale zwischen -130 und -150 ppm auf, die jeweils eine Halbwertsbreite von 500 Hz besitzen (Abb. 15). Im ^{29}Si-NMR-Spektrum findet sich ein neues Signal bei -35 ppm, das ebenfalls eine hohe Halbwertsbreite (850 Hz) besitzt. Diese breiten Signale und eine Molgewichtsbestimmung, die einen Wert von > 2500 g/mol ergab, weisen auf das Entstehen einer polymeren Verbindung hin. Die Silicium-Verschiebung liegt im typischen Bereich für Silicium-haltige Polymere [57, 58]. Allerdings scheint das Polymer sich nicht unter Erhalt der aus **35** resultierenden Kettensequenz gebildet zu haben, da im ^{119}Sn-NMR-Spektrum zwei Signale zu beobachten sind. Bei Luftkontakt bildet sich aus **53** ein brauner, in organischen Lösungsmitteln kaum löslicher Feststoff, Verbindung **52** ist hingegen an der Luft handhabbar.

Setzt man den viergliedrigen Ring **34** unter denselben Bedingungen mit AIBN unter UV-Bestrahlung um, so erhält man nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches quantitativ einen amorphen farblosen Feststoff **54** (Schema 31).



Schema 31: ROP-Reaktion von **34**.

Dieser ist in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und hat einen Schmelzpunkt (Zers.) von 120 °C. Die Elementaranalyse ergibt 17,2% Kohlenstoff und 3,5% Wasserstoff. Diese sehr niedrigen C- und H-Werte im Falle der beiden Feststoffe deuten darauf hin, daß während der Reaktion nicht nur zur Ringöffnung, sondern auch zur Spaltung von Zinn-Kohlenstoff-Bindungen unter Freisetzung von Isobuten gekommen ist. Dies kann bei Polymerisationen zu einem hohen Verknüpfungsgrad im Polymergerüst führen, wodurch die Unlöslichkeit der erhaltenen Feststoffe **52** und **54** erklärbar würde. Letztendlich kann jedoch aufgrund der experimentellen Daten nicht mit Sicherheit bewiesen werden, ob wirklich Polymere mit Si-Sn-Bindungen erhalten wurden.

3 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Synthese und Reaktivität verschiedener Silicium-Zinn-Verbindungen in offenkettiger und cyclischer Form beschrieben. Zudem werden Versuche diskutiert, die ausgehend von den hergestellten Si-Sn-Verbindungen zu Stannasilanpolymeren hinführen sollten.

Im Rahmen des ersten Teils dieser Arbeit wurden verschieden substituierte α,ω-(Di-*tert*-butylstannyl)silane mit Silicium-Kettenlängen von 1 bis 6 hergestellt und charakterisiert. Alle Derivate stammen von den α,ω-hydrierten Stannylsilanen ab, die mit verschiedenen Reaktionen funktionalisiert werden können. Dadurch gelang die Darstellung von Halogen-substituierten Bis(stannyl)silanen.

$^tBu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_5\text{-}Sn(H)^tBu_2$ **7**

$^tBu_2(Cl)Sn\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}Sn(Cl)^tBu_2$ **10 - 12**, n = 3 - 5

$^tBu_2(Br)Sn\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}Sn(Br)^tBu_2$ **14 - 18**, n = 2 - 6

Die nähere Untersuchung der Reaktivität von $^tBu_2SnH_2$ gegenüber Metallierungsmitteln erbrachte durch eine unerwartete Reaktion die neuen Distannane **20** bis **22**.

$^tBu_2(K)Sn\text{-}Sn(K)^tBu_2$ **20**

$^tBu_2(K)Sn\text{-}Sn(H)^tBu_2$ **21**

$^tBu_2(Li)Sn\text{-}Sn(H)^tBu_2$ **22**

Die Übertragung dieser Erkenntnisse auf α,ω-(Di*tert*-butylstannyl)silane führte zur monolithiierten Verbindung **28** und zu den α,ω-dilithiierten Verbindungen **30** und **32**.

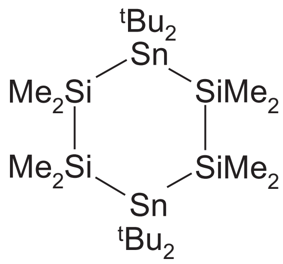
$^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$

28

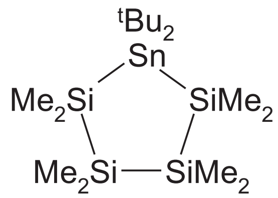
$^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}(SiMe_2)_n\text{-}Sn(Li)^{t}Bu_2$

30, **32**, n = 2, 6

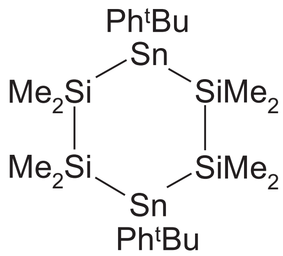
Als Nebenprodukte ergaben sich hierbei cyclische Stannasilane, die durch Abspaltung von Stannylgruppen und anschließende inter- oder intramolekulare Cyclisierung entstanden sind.



31



33



49

Aus den Versuchen, die Distannane **20** bis **22** und das monolithiierte Stannasilan **28** zu derivatisieren, entstanden einige einfache kettenförmige Stannylsilane, die sich als Synthesebausteine für die Herstellung neuer cyclischer Stannasilane anbieten. Ihre weitere Umsetzung bietet Zugang zu Ringen mit neuen Kettensequenzen und Substitutionsmustern.

$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}SiMePh_2$

25

$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}Sn^{t}Bu_2\text{-}Si(H)^{i}Pr_2$

23

$Me_2(Cl)Si\text{-}^{t}Bu_2Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$

29

$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}Si(H)^{i}Pr_2$

26

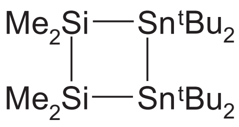
$^{t}Bu_2(Cl)Sn\text{-}Sn^{t}Bu_2\text{-}Si(H)^{i}Pr_2$

24

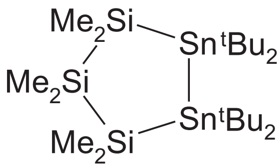
$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}Sn^{t}Bu_2\text{-}SiMePh_2$

27

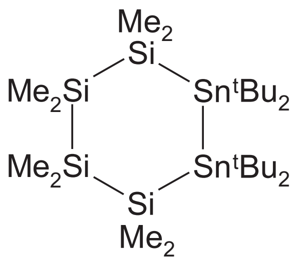
Die so hergestellten kettenförmigen Stannylsilanverbindungen wurden — je nach Substitutionsmuster — mit unterschiedlichen Reaktionen cyclisiert, um die entsprechenden Stannasilanringe zu erhalten. Die halogenierten Zinn-Silicium-Ketten wurden mittels Wurtz-Reaktionen unter Erhalt der Kettensequenz zu Stannasilanringen umgesetzt.



34

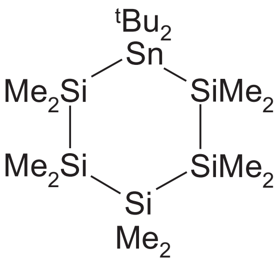


35

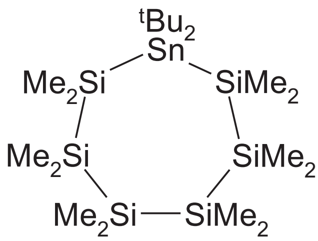


36

Hierbei ergab sich bei Verbindungen, die mehr als 4 Siliciumatome zwischen den Stannylgruppen besitzen, ein anderes Produkt. Durch Abspaltung von Stannylgruppen während der Wurtz-Reaktion reagierten die Edukte zu den Monostannaoligosilanringen **37** und **38**.

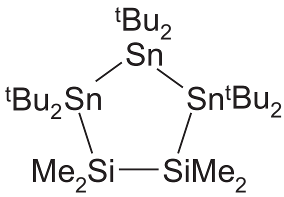


37



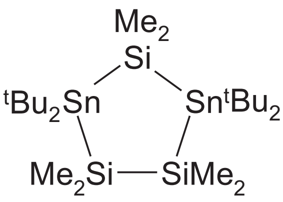
38

Auch die Wurtz-Kupplung mit zwei Komponenten (Bis(halogenostannyl)silan und Diorganodihalogenostannan) wurde exemplarisch untersucht und führte zu einem neuen cyclischen Stannasilan.

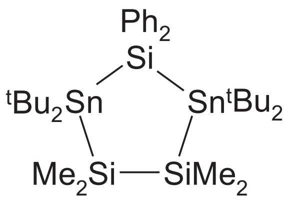


39

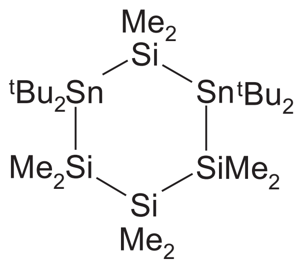
Die Bis(lithiostannyl)silane wurden mit Diorganodichlorosilicium-Verbindungen umgesetzt. So konnten Ringsysteme mit einer Größe von 5 und 6 Ringatomen und verschiedenen Silicium-Zinn-Substitutionsmustern im Ringgerüst hergestellt werden.



40



41

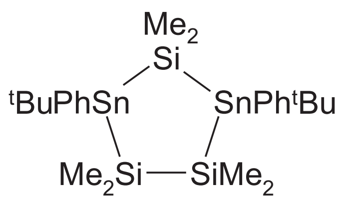


42

Erste ketten- und ringförmige Stannasilane mit Zinnatomen als chiralen Zentren wurden unter Anwendung der bei einfacheren Verbindungen erlernten Methoden synthetisiert und charakterisiert. Dieser Typ von chiralen Verbindungen war bisher unbekannt und eröffnet neue Arbeitsgebiete in der Stannasilanchemie.

$^{t}BuPh(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_2\text{-}Sn(H)Ph^{t}Bu$

48



50

Abschließend konnten erste Polymerisierungsreaktionen mit den synthetisierten Stannasilanringe durchgeführt werden

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Arbeiten mit hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Substanzen wurden unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre unter Verwendung der SCHLENK-Technik durchgeführt. Die Inertgase wurden vor der Verwendung durch einen mit Molekularsieb A4 gefüllten Trockenturm geleitet. Alle organischen Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung nach literaturbekannten Methoden getrocknet und destilliert [59].

Alle Edukte, die hier nicht explizit Erwähnung finden, wurden käuflich erworben. Die Synthese der Verbindungen **1** bis **18** wurde bereits in [23] beschrieben, in diese Arbeit sollen nur die spektroskopischen Daten zu Vergleichszwecken Eingang finden.

4.2 Analytik

Sämtliche NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern DRX 300 bzw. DPX 400 der Firma Bruker aufgenommen. Kerne, deren Messfrequenzen und benutzte externe Standards finden sich in Tabelle 13.

Kern	Messfreq. DRX 300 [MHz]	Messfreq. DPX 400 [MHz]	Standard
^{1}H	300,10	400,15	Me_4Si
^{13}C	75,47	100,63	Me_4Si
^{29}Si	59,63	79,49	Me_4Si
^{31}P	121,48	161,98	H_3PO_4
^{119}Sn	111,92	149,21	Me_4Sn

Tabelle 13: Daten der benutzten NMR-Spektrometer

Zur Durchführung der Elementaranalysen diente ein LECO-CHS-Analyzer; Massenspektren wurden auf einem MAT-8200 der Firma Finnigan aufgenommen. Ein Bruker IFS 28 IR-Spektrometer wurde zur Aufnahme der IR-Spektren in einem Bereich von 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} verwendet. Die Messung der Molekulargewichte erfolgte osmometrisch mittels eines Knauer Dampfdruckosmometers. Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Polarisations-Heiztischmikroskop des VEB Analytik Dresden bestimmt. Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden mit einem Siemens SMART CCD-, einem Nonius Kappa CCD- oder einem Nonius MACH3 Diffraktometer aufgenommen. Bei allen Substanzen, die keine Angaben zur Elementaranalyse aufweisen, konnte aufgrund von Oxidations- oder Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz kein befriedigendes Ergebnis erhalten werden.

4.3 Verwendete literaturbekannte Verbindungen

Verbindung	Nr.	Lit.
Cl-$(SiMe_2)_n$-Cl (n = 1 - 6)		[23]
Di*tert*-butyldichlorostannan		[29]
Tetra*tert*-butyl-1,2-dichlorodistannan		[30]
Di*tert*-butylstannan	**1**	[65]
Tetra*tert*-butyldistannan	**19**	[30]
Tris(trimethylsilyl)phosphin		[62]
Kaliumbis(trimethylsilyl)phosphid		[63]

Tabelle 14: Verwendete Ausgangsverbindungen aus der Literatur.

4.4 Modifizierte Vorschriften für Ausgangsverbindungen

4.4.1 Lithiumdi*iso*-propylamid (LDA)

Modifiziert nach [61].

1,31 g (12,8 mmol) Diisopropylamin werden in einem Gemisch aus 30 mL n-Hexan und 10 mL THF gelöst und die Lösung auf -65 °C abgekühlt. 8,3 mL einer 1,55-molaren Lösung von Butyllithium in n-Hexan werden langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch 15 min. bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird auf 0 °C erwärmt und die Lösung nochmals 15 min. gerührt. Diese Lösung kann für weitere Reaktionen direkt eingesetzt werden.

4.4.2 *tert*-Butylphenyl(dichloro)stannan

8,14 g (20 mmol) $^{t}BuSnPh_3$ werden in 125 mL abs. Diethylether gelöst und bei 0 °C unter Stickstoff mit 40 mL 1,34 M etherischer HCl versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 18 h weiter. Das Lösungsmittel und überschüssige HCl werden im Vakuum entfernt. Man erhält 6,34 g (19,6 mmol) $^{t}BuPhSnCl_2$ (Ausbeute: 98 %).
^{119}Sn {^{1}H} NMR δ: 15,1 ppm.

4.4.3 Dimethylstannan

Modifiziert nach [60].

20 g (90 mmol) Me_2SnCl_2 werden in einem 250-mL-Kolben mit 53 g (180 mmol) n-Bu_3SnH vermischt, der über eine Kondensationsbrücke mit einem auf -70 °C gekühlten Schlenkgefäß verbunden ist. Der Druck in der Apparatur wird vorsichtig auf 15 Torr reduziert. Nach 1/2 h wird das Reaktionsgefäß auf ca. 50 °C erwärmt. Nach einer weiteren halben Stunde wird die Reaktion beendet und das erhaltene Dimethylstannan bei Normaldruck destilliert. Man erhält 10,27 g (68 mmol) Dimethylstannan (Ausbeute 76%).
Sdp.: 33-35 °C / 1024 HPa.
^{119}Sn NMR δ: -222,5 ppm [1 Sn, $^{1}J(^{119}Sn-^{1}H)$: 1779 Hz, $^{2}J(^{119}Sn-^{1}H)$: 68 Hz].

4.4.4 *tert*-Butylphenylstannan (46)

Modifiziert nach [65].

1,5 g (39 mmol) Lithiumalanat werden in 100 mL Diethylether suspendiert und eine Lösung von 6,34 g (19,6 mmol) *tert*-Butyl(dichloro)phenylstannan in 50 mL Diethylether bei 0 °C unter Stickstoff zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und danach mit 50 mL sauerstofffreiem Wasser hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase 2 x mit je 100 mL sauerstofffreiem Petrolether (Sdp. 40-60 °C) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 2 x mit 75 mL gesättigter, sauerstofffreier Natriumkaliumtartratlösung gewaschen und danach 4 h über $CaCl_2$ getrocknet. Danach werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck verdampft und das zurückbleibende *tert*-Butylphenylstannan im Membranpumpenvakuum destilliert. Man erhält 3,25 g (12,7 mmol) *tert*-Butylphenylstannan (Ausbeute: 65 %).

Sdp: 64 °C / 9 Torr.

^{119}**Sn NMR** δ**:** -169,9 ppm [1 Sn, $^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{1}H)$: 1758 Hz]

4.4.5 Fluorierte Triorganosilane

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Triorganochlorsilan wird in 50 mL Dichlormethan gelöst und mit der angegebenen Menge $(Bu_4N)(Ph_3SnF_2)$ versetzt. Man rührt 2 h bei RT, filtriert vom erhaltenen $(Bu_4N)(Ph_3SnCl_2)$ ab und verdampft das Lösungsmittel i. Vak.

a) Dimethylphenylfluorsilan

2,4 g (11,5 mmol) $Me_2PhSiCl$, 4,5 g (7,6 mmol) Tetrabutylammoniumdifluorotriphenylstannat.

^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** 27,5 ppm [66].

b) *tert*-Butyldiphenylfluorsilan

3,0 g (12 mmol) $^{t}BuPh_2SiCl$, 4,5 g (7,6 mmol) Tetrabutylammoniumdifluorotriphenylstannat.

^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** 3,5 ppm [68].

4.4.6 Lithiumdi*tert*-butylstannid (2), Lithium*tert*-butylphenylstannid (47)

12,8 mmol des zu metallierenden Stannans werden in einem Gemisch aus 30 mL n-Hexan und 20 mL THF gelöst und auf -60 °C abgekühlt. Man tropft 12,8 mmol LDA, gelöst in einem 3:1-Gemisch aus n-Hexan und THF, innerhalb von 15 min. zu und erwärmt langsam auf -50 °C.
2: ^{119}**Sn NMR** δ**:** -17,8 ppm [1 Sn, $^{1}J(^{119}Sn-^{1}H)$: 298 Hz].
41:^{119}**Sn NMR** δ**:** -66,0 ppm [1 Sn, $^{1}J(^{119}Sn-^{1}H)$: 282 Hz].

4.5 α, ω-hydrierte Stannylsilane

Allgemeine Arbeitsvorschrift und physikalische Daten für 3 - 6 und 8: siehe [21].

4.5.1 1,5-Bis(di*tert*-butylhydridostannyl)decamethylpentasilan (7)

Eingesetzte Edukte: 3 g (12,8 mmol) $^tBu_2SnH_2$, 12,8 mmol LDA, 2,33 g (6,4 mmol) Cl-$(SiMe_2)_5$-Cl.
Smp.: 72 °C.
^{13}**C {^{1}H} NMR δ:** -3,4 ppm [4 C, Sn-Si-Si*Me*$_2$], -3,0 ppm [2 C, Sn-Si-Si-Si*Me*$_2$], -0,5 ppm [4 C, Sn-Si*Me*$_2$, $^2J(^{119/117}Sn-^{13}C)$: 21 Hz], 29,2 ppm [4 C, Sn-*C*-Me$_3$], 34,0 ppm [12 C, Sn-C-*Me*$_3$].
^{29}**Si {^{1}H} NMR δ:** -37,3 ppm [2 Si, $^2J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 38 Hz], -36,6 ppm [1 Si, $^3J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 24 Hz], -30,9 ppm [2 Si, $^1J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 346/332 Hz].
^{119}**Sn NMR δ:** -120,1 ppm [2 Sn, $^1J(^{119}Sn-^1H)$: 1360 Hz, $^3J(^{119}Sn-^1H)$: 66 Hz].
IR: 1771,0 cm^{-1} [Sn-H].

4.5.2 1,2-Bis(*tert*-butylphenylstannyl)tetramethyldisilan (48)

Eingesetzte Edukte: 3 g (11,8 mmol) Ph^tBuSnH_2 **46**, 11,8 mmol LDA, 1,10 g (5,9 mmol) Cl-$(SiMe_2)_2$-Cl.
^{29}**Si {^{1}H} NMR δ:** -31,17 ppm [2 Si, $^1J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 416/397 Hz, $^2J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 54/52 Hz], -31,15 ppm [2 Si, $^1J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 415/397 Hz, $^2J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 54/52 Hz].
^{119}**Sn NMR δ:** -164,9 / -165,3 ppm [2 Sn].
MS (m/z): 624 [M+, 8%], 567 [M+ - (*tert*-Bu), 11%], 368 [$Ph^tBuSn-SiMe_2-SiMe_2$, 10%], 310 [$Ph^tBuSn-SiMe_2$, 30%], 252 [Ph^tBuSn, 30%], 197 [PhSn, 50%].
EA: $C_{24}H_{42}Si_2Sn_2$, M = 624,19 g/mol, gef. (ber.): C 46,1 (46,2), H 6,8 (6,7).

4.5.3 1,2-Bis(dimethylstannyl)tetramethyldisilan (51)

Eingesetzte Edukte: 3 g (19,9 mmol) Me_2SnH_2, 20 mmol LDA, 1,86 g (10 mmol) Cl-$(SiMe_2)_2$-Cl.
^{29}**Si {^{1}H} NMR δ:** -41,0 ppm, -35,2 ppm, -31 ppm [Halbwertsbreite: 100 Hz], 0,6 ppm [Halbwertsbreite: 108 Hz], 4,3 ppm, 5,7 ppm, 8,7 ppm, 11,3 ppm.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR δ:** -236 ppm [Halbwertsbreite: ca. 3000 Hz], -224 ppm, -223 ppm.

4.6 α, ω-halogenierte Stannylsilane

Allgemeine Arbeitsvorschrift und physikalische Daten für 9 und 13: siehe [21].

4.6.1 1,3-Bis(di*tert*-butylchlorostannyl)hexamethyltrisilan (10)

Eingesetze Edukte: 4,06 g (6,3 mmol) **5**, ca. 3 mL $CHCl_3$. Ausbeute 99% (4,43 g, 6,2 mmol).
Smp.: 103 °C (Zers.).
^{1}**H NMR** δ**:** 0,26 ppm [6 H, Sn-Si-Si*Me*$_2$], 0,42 ppm [12 H, Sn-Si*Me*$_2$], 1,25 ppm [38 H, Sn-C-*Me*$_3$].
^{29}**Si {**^{1}**H} NMR** δ**:** -35,7 ppm [1 Si, $^{2}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 47 Hz], -19,9 ppm [2 Si, $^{1}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 239/229 Hz, $^{3}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 45 Hz].
^{119}**Sn {**^{1}**H} NMR** δ**:** 101 ppm [2 Sn].

4.6.2 1,4-Bis(di*tert*-butylchlorostannyl)octamethyltetrasilan (11)

Eingesetzte Edukte: 2,02 g (2,9 mmol) **6**, ca. 3 mL $CHCl_3$. Ausbeute 97% (2,16 g, 2,8 mmol).
Smp.: 49-51 °C.
^{29}**Si {**^{1}**H} NMR** δ**:** -35,9 ppm [2 Si, $^{2}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 41 Hz, $^{3}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 40 Hz], -20,0 ppm [2 Si, $^{1}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 241/230 Hz, $^{1}J(^{29}Si-^{29}Si)$: 59 Hz, $^{2}J(^{29}Si-^{29}Si)$: 6 Hz].
^{119}**Sn {**^{1}**H} NMR** δ**:** 98,1 ppm [2 Sn].
MS (m/z): 712 [M+ - ^{t}Bu, 2%], 501 [$^{t}Bu_2(Cl)Sn-(SiMe_2)_4$, 70%], 444 [$^{t}Bu(Cl)Sn-(SiMe_2)_4$, 10%], 386 [$ClSn-(SiMe_2)_4$, 11%], 267 [$^{t}Bu_2(Cl)Sn$, 100%].
EA: $C_{24}H_{60}Cl_2Si_4Sn_2$, M = 768,80 g/mol, gef. (ber.): C 31,4 (37,5), H 7,0 (7,9).

4.6.3 1,5-Bis(di*tert*-butylchlorostannyl)decamethylpentasilan (12)

Eingesetzte Edukte: 0,63 g (0,83 mmol) **7**, ca. 3 mL $CHCl_3$. Ausbeute 98% (0,67 g, 0,8 mmol).
Smp.: 66°C.
^{119}**Sn {**^{1}**H} NMR** δ**:** 110,8 ppm [2 Sn].

4.6.4 1,2-Bis(di*tert*-butylbromostannyl)tetramethyldisilan (14)

Eingesetzte Edukte: 3,55 g (6,1 mmol) **4**, ca. 3 mL $CHCl_3$. Ausbeute 97% (4,39 g, 5,9 mmol).
^{29}Si {^{1}H} NMR δ: -20,2 ppm [2 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 223/212 Hz, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 48 Hz].
^{119}Sn {^{1}H} NMR δ: 102,9 ppm [2 Sn].

4.6.5 1,3-Bis(di*tert*-butylbromostannyl)hexamethyltrisilan (15)

Eingesetzte Edukte: 3,70 g (5,8 mmol) **5**, ca. 3 mL $CHBr_3$. Ausbeute 98% (4,47 g, 5,6 mmol).
Smp.: 107 °C.
^{29}Si {^{1}H} NMR δ: -35,7 ppm [1 Si, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 47 Hz], -20,0 ppm [2 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 234/224 Hz, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 47 Hz].
^{119}Sn {^{1}H} NMR δ: 93,4 ppm [2 Sn].
MS (m/z): 743 [M+ - ^{t}Bu, 2%], 720 [M+ - Br, 1%], 487 [^{t}Bu$_2$(Br)Sn-(SiMe$_2$)$_3$, 100%], 312 [^{t}Bu$_2$(Br)Sn, 10%], 255 [^{t}Bu(Br)Sn, 40%], 175 [^{t}BuSn, 30%].
EA: $C_{22}H_{54}Br_2Si_3Sn_2$, 800,15 g/mol, gef. (ber.): C 33,0 (33,02), H 7,0 (6,80).

4.6.6 1,4-Bis(di*tert*-butylbromostannyl)octamethyltetrasilan (16)

Eingesetzte Edukte: 2,02 g (2,9 mmol) **6**, ca. 3 mL $CHBr_3$. Ausbeute 97% (2,40 g, 0,28 mmol).
^{29}Si {^{1}H} NMR δ: -36,2 ppm [2 Si, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 42 Hz], -20,6 ppm [2 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 227/216 Hz].
^{119}Sn {^{1}H} NMR δ: 97,7 ppm [2 Sn].

4.6.7 1,5-Bis(di*tert*-butylbromostannyl)decamethylpentasilan (17)

Eingesetzte Edukte: 2,00 g (2,6 mmol) **7**, ca. 3 mL $CHBr_3$. Ausbeute 95% (2,29 g, 2,5 mmol).
^{119}Sn {^{1}H} NMR δ: 93,1 ppm [2 Sn].

4.6.8 1,6-Bis(di*tert*-butylbromostannyl)dodecamethylhexasilan (18)

Eingesetzte Edukte: 2,37 g (2,9 mmol) **8**, ca. 3 mL $CHBr_3$. Ausbeute 97% (2,72 g, 2,8 mmol).
^{29}**Si {^{1}H} NMR δ:** -36,6 ppm [2 Si], -36,3 ppm [2 Si], -20,3 ppm [2 Si, $^{1}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 225/215 Hz].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR δ:** 98,0 ppm [2 Sn].

4.7 Umsetzungen von α, ω-hydrierten Stannylsilanen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das zu lithiierende Stannylsilan wird in 20 mL THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Eine auf 0 °C vorgekühlte Lösung der entsprechenden Menge LDA in 30 mL THF/n-Hexan-Gemisch (1:2) wird unter Rühren innerhalb von 15 min. zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung tiefrot verfärbt. Es wird 1 h bei der Reaktionstemperatur weitergerührt, danach wird die Lösung NMR-spektroskopisch vermessen oder bei weiteren Reaktionen als Edukt verwendet.

4.7.1 1,1,3,3-Tetra*tert*-butyl-1-lithio-2,2-dimethyl-2-sila-1,3-distannapropan (28)

Eingesetzte Edukte: 1,70 g (3,25 mmol) **3**, 3,3 mmol LDA.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -91,9 ppm [1 Sn, $^2J(^{119}Sn-^{119/117}Sn)$: 120 Hz], -10,9 ppm [1 Sn, $^2J(^{119}Sn-^{119/117}Sn)$: 120 Hz].

4.7.2 Versuchte Synthese von 1,1,3,3-Tetra*tert*-butyl-1,3-dilithio-2,2-dimethyl-2-sila-1,3-distannapropan

Eingesetzte Edukte: 0,38 g (0,72 mmol) **3**, 1,4 mmol LDA.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -158 ppm, -103 ppm, -97 ppm, -89 ppm, -59 ppm, -49 ppm, -47 ppm, -4 ppm [$^xJ(^{119}Sn-^{117}Sn)$: 160 Hz], 101 ppm [$^1J(^{119}Sn-^{119}Sn)$: 6710 Hz, $^1J(^{119}Sn-^{117}Sn)$: 6400 Hz], 183 ppm [$^xJ(^{119}Sn-^{117}Sn)$: 180 Hz].

4.7.3 1,1,4,4-Tetra*tert*-butyl-1,4-dilithio-2,2,3,3-tetramethyl-2,3-disila-1,4-distannabutan (30)

Eingesetzte Edukte: 4,67 g (8 mmol) **4**, 16 mmol LDA.
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -28,4 ppm [2 Si].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -94,8 ppm [2 Sn].

4.7.4 3,3,6,6-Tetra*tert*-butyl-1,1,2,2,4,4,5,5-octamethyl-1,2,4,5-tetrasila-3,6-distannacyclohexan (31)

Die Substanz ist Nebenprodukt bei der Synthese von **30** und wird nach der weiteren Umsetzung der Reaktionslösung isoliert und charakterisiert. Ausbeute: 1,18 g (23 %, 1,7 mmol) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.
Smp.: 214 °C.
^{1}**H NMR** δ**:** 0,37 ppm [24 H, Sn-Si*Me*$_2$, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{1}H): 24 Hz], 1,28 ppm [36 H, Sn-C-*Me*$_3$, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{1}H): 56 Hz].
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -33,6 ppm [4 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 272/260 Hz, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 80 Hz]
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -164,2 ppm [2 Sn, ^{1}J(^{119}Sn-^{29}Si): 274 Hz]
EA: $C_{24}H_{60}Si_4Sn_2$, 698,85 g/mol, gef. (ber.): C 41,6 (41,27), H 9,0 (8,60).

4.7.5 1,1,5,5-Tetra*tert*-butyl-1,5-dilithio-2,2,3,3,4,4-hexamethyl-2,3,4-trisila-1,5-distannabutan (32)

Eingesetzte Edukte: 5,07 g (7,9 mmol) **5**, 16 mmol LDA.
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -29,6 ppm [2 Si], -37,0 ppm [1 Si].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -104,7 ppm [2 Sn].

4.7.6 5,5-Di*tert*-butyl-1,1,2,2,3,3,4,4-octamethyl-1,2,3,4-tetrasila-5-stannacyclopentan (33)

Eingesetzte Edukte: 1,51 g (2,1 mmol) **6**, 4,3 mmol LDA. Man hydrolysiert mit 10 mL Wasser, trennt die Phasen und trocknet die organische Phase über Nacht über $CaCl_2$. Nach Filtration vom Trockenmittel wird das Lösungsmittel verdampft. Man erhält einen farblosen Feststoff, Ausbeute 0,74 g (71%, 1,5 mmol).
Smp.: 74-76 °C.
^{1}**H NMR** δ**:** 0,17 ppm [12 H, Sn-Si-Si*Me*$_2$], 0,39 ppm [12 H, Sn-Si*Me*$_2$, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{1}H): 24 Hz], 1,29 ppm [36 H, Sn-C-*Me*$_3$, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{1}H): 58/56 Hz].
^{13}**C {^{1}H} NMR** δ**:** -3,99 ppm [4 C, Sn-Si-Si*Me*$_2$], 0,00 ppm [4 C, Sn-Si*Me*$_2$], 32,04 ppm [4 C, Sn-*C*-Me$_3$], 36,7 ppm [12 C, Sn-C-*Me*$_3$].
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -38,0 ppm [2 Si, $^{2/3}$J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 73 Hz], -36,8 ppm [^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 276/261 Hz].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -151,0 ppm [1 Sn, ^{1}J(^{119}Sn-^{29}Si): 273 Hz, $^{2/3}$J(^{119}Sn-^{29}Si): 73 Hz].

MS (m/z): 465 [M+, 20%],408 [M+ - ^{t}Bu, 90%],351 [M+ - 2 x ^{t}Bu, 30%], 278 [$SnSi_3Me_5$, 92%].
EA: $C_{16}H_{42}Si_4Sn$, 465,1 g/mol, gef. (ber.): C 37,7 (34,55), H 8,8 (7,61).

4.7.7 Umsetzung von 5 mit Hexamethyldisilthian

0,40 g (2,7 mmol) Hexamethyldisilthian und 1,51 g (2,4 mmol) **5** werden in 250 mL Benzol gelöst und bis zum Sieden erhitzt, wobei das Lösungsmittel langsam zur Hälfte abdestilliert wird. Die verbleibende Reaktionslösung wird eingeengt und ^{119}Sn-NMR-spektroskopisch untersucht.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR δ:** -120,3 ppm [**5**], -83,3 ppm [**19**], 116,9 ppm, 185,7 ppm.

4.7.8 Umsetzung von 5 (a) und 8 (b) mit Dimethylquecksilber

Das dihydrierte Stannasilan wird in n-Hexan gelöst und die entsprechende Menge $HgMe_2$ mit einer Spritze zugeführt. Man rührt 1 d bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird eingeengt und ^{119}Sn-NMR-spektroskopisch untersucht.
a)
Eingesetzte Edukte: 0,98 g (1,52 mmol) **5**, 0,35 g (1,52 mmol) $HgMe_2$.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR δ:** -119,9 [**5**], -83,2 [**19**].
b)
Eingesetzte Edukte: 1,60 g (2,0 mmol) **8**, 0,55 g (2,4 mmol) $HgMe_2$.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR δ:** -121,7 [**8**], -84,0 [**19**].

4.7.9 Umsetzung von 5 mit Diethylzink

1,88 g (2,93 mmol) **5** werden in 30 mL n-Hexan gelöst. Dazu werden mit einer Spritze 2,9 mL einer 1M Diethylzink-Lösung (n-Hexan) gegeben. Die Reaktionslösung wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird die Lösung auf 1/3 des Reaktionsvolumens eingeengt, filtriert (G4) und NMR-spektroskopisch untersucht.
^{29}**Si {^{1}H} NMR δ:** -37,4 ppm [**5**], -31,7 ppm [**5**].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR δ:** -120,6 ppm [**5**], -35,0 ppm.

4.8 Umsetzungen von α, ω-halogenierten Stannasilanen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das entsprechende chlorierte oder bromierte Stannasilan wird in 20 mL THF gelöst und mit ca. 1 g mit Iod aktiviertem Magnesium (Überschuß) versetzt. Nach achtstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. 50 mL n-Hexan werden aufdestilliert und von den Salzen und überschüssigem Magnesium filtriert. Die nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Substanz wird säulenchromatographisch gereinigt (n-Hexan / Kieselgel 60).

4.8.1 3,3,4,4-Tetra*tert*-butyl-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-3,4-distannacyclobutan (34)

Eingesetzte Edukte: 2 g (2,7 mmol) **14**. Ausbeute: 1,34 g (74% , 2 mmol) eines hochviskosen gelben Öls.
^{1}**H NMR** δ**:** 0,39 ppm [12 H, Si*Me*$_2$, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{1}H): 22 Hz], 1,32 ppm [36 H, Sn-C-*Me*$_3$, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{1}H): 60 Hz].
^{13}**C {^{1}H} NMR** δ**:** -2,6 ppm [4 C, Si*Me*$_2$, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{13}C): 42 Hz, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{13}C): 11 Hz], 31,1 ppm [4 C, Sn-*C*-Me$_3$, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{13}C): 204/194 Hz, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{13}C): 58 Hz], 34,1 ppm [12 C, Sn-C-*Me*$_3$, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{13}C): 74 Hz, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{13}C): 12 Hz].
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -11,4 ppm [2 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 226/216 Hz, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 261/249 Hz[2]]
^{119}**Sn NMR** δ**:** -19,4 ppm [2 Sn, ^{1}J(^{119}Sn-^{29}Si): 230 Hz, ^{3}J(^{119}Sn-^{117}Sn): 40 Hz].
MS (m/z): 582 [M+, 3%], 525 [M+ - ^{t}Bu, 4%], 468 [M+ - 2 x ^{t}Bu, 5%], 411 [M+ - 3 x ^{t}Bu, 4%].

4.8.2 4,4,5,5-Tetra*tert*-butyl-1,1,2,2,3,3-hexamethyl-1,2,3-trisila-4,5-distannacyclopentan (35)

Eingesetzte Edukte: 4,63 g (6,5 mmol) **10**. Ausbeute: 1,42 g (34%, 2,2 mmol) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.
Smp.: 112 °C.
^{1}**H NMR** δ**:** 0,14 ppm [6 H, Sn-Si-Si*Me*$_2$], 0,35 ppm [12 H, Sn-Si*Me*$_2$, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{1}H): 23 Hz], 1,34 ppm [36 H, Sn-C-*Me*$_3$, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{1}H): 60/58 Hz].
^{13}**C {^{1}H} NMR** δ**:** -5,3 ppm [2 C, Sn-Si-Si*Me*$_2$, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{13}C): 11 Hz], -1,6 ppm [4 C, Sn-Si*Me*$_2$, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{13}C): 35 Hz, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{13}C): 12 Hz], 30,5 ppm [4 C, Sn-*C*-Me$_3$,

[2] Mutmaßliche Addition zweier verschiedener Kopplungswege: Si*-Sn-Sn* bzw. Si*-Si-Sn*

$^{1}J(^{119/117}Sn\text{-}^{13}C)$: 230/224 Hz, $^{2}J(^{119/117}Sn\text{-}^{13}C)$: 13 Hz], 34,7 ppm [12 C, Sn-C-*Me*$_3$].
^{29}**Si {^{1}H} NMR δ:** -37,4 ppm [1 Si, $^{2}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$: 67 Hz], -33,6 ppm [2 Si, $^{1}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$: 217/207 Hz, $^{2}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$: 66 Hz].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR δ:** -98,5 ppm [2 Sn, $^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{117}Sn)$: 65 Hz].
MS (m/z): 640 [M+, 3%], 583 [M+ - ^{t}Bu, 65%], 527 [M+ - 2 x ^{t}Bu, 25%], 469 [M+ -3 x ^{t}Bu, 12%], 411 [M+ -4 x ^{t}Bu, 12%].
EA: $C_{22}H_{54}Si_3Sn_2$, 640,34 g/mol, gef. (ber.): C 41,7 (41,3), H 9,2 (8,8).

4.8.3 5,5,6,6-Tetra*tert*-butyl-1,1,2,2,3,3,4,4-octamethyl-1,2,3,4-tetrasila-5,6-distannacyclohexan (36)

Eingesetzte Edukte: 2,15 g (0,28 mmol) **11**. Ausbeute: 0,42 g (22 %, 0,06 mmol) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.
Smp.: 151 °C.
^{1}**H NMR δ:** 0,15 ppm [12 H, Sn-SiMe$_2$-Si*Me*$_2$], 0,39 ppm [12 H, Sn-Si*Me*$_2$, $^{3}J(^{119/117}Sn\text{-}^{1}H)$: 23 Hz], 1,35 ppm [36 H, Sn-C-*Me*$_3$, $^{3}J(^{119/117}Sn\text{-}^{1}H)$: 60/58 Hz].
^{13}**C {^{1}H} NMR δ:** -5,1 ppm [4 C, Sn-SiMe$_2$-Si*Me*$_2$, $^{3}J(^{119/117}Sn\text{-}^{13}C)$: 11,7 Hz], -1,1 ppm [4 C, Sn-Si*Me*$_2$, $^{2}J(^{119/117}Sn\text{-}^{13}C)$: 35 Hz, $^{3}J(^{119/117}Sn\text{-}^{13}C)$: 11 Hz], 30,5 ppm [4 C, Sn-*C*-Me$_2$, $^{1}J(^{119/117}Sn\text{-}^{13}C)$: 226/216 Hz, $^{2}J(^{119/117}Sn\text{-}^{13}C)$: 12 Hz], 35,0 ppm [12 C, Sn-C-*Me*$_3$].
^{29}**Si {^{1}H} NMR δ:** -38,1 ppm [2 Si, $^{2}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$: 89 Hz, $^{3}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$: 12 Hz], -34,0 ppm [2 Si, $^{1}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$: 214/204 Hz, $^{2}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$: 54 Hz].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR δ:** -99,7 ppm [2 Sn, $^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{117}Sn)$: 191 Hz].
MS (m/z): 698 [M+, 2%], 641 [M+ - ^{t}Bu, 35%], 584 [M+ - 2 x ^{t}Bu, 7%], 526 [M+ -3 x ^{t}Bu, 7%], 470 [M+ -4 x ^{t}Bu, 7%].
EA: $C_{24}H_{60}Si_4Sn_2$, 698,85 g/mol, gef. (ber.): C 41,5 (41,27), H 8,9 (8,66).

4.8.4 6,6-Di*tert*-butyl-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-decamethyl-1,2,3,4,5-pentasila-6-stannacyclohexan (37)

Eingesetze Edukte: 3,70 g (4,0 mmol) **17**. Ausbeute 0,51 g (27 %, 1,1 mmol) eines farblosen Öls.
^{29}**Si {^{1}H} NMR δ:** -43,1 ppm [1 Si, $^{3}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$: 12 Hz], -39,5 ppm [2 Si, $^{2}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$: 63 Hz], -37,2 ppm [2 Si, $^{1}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$: 272/261 Hz].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR δ:** -156,0 ppm [1 Sn].

4.8.5 7,7-Di*tert*-butyl-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodecamethyl-1,2,3,4,5,6-hexasila-7-stannacycloheptan (38)

Eingesetzte Edukte: 4,9 g (5,0 mmol) **18**. Ausbeute: 2,53 g (63 %, 3,15 mmol) eines farblosen Öls.
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -34,4 ppm [2 Si], -31,7 ppm [2 Si], -30,4 ppm [2 Si, $^{1}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 188/179 Hz, $^{2}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 36 Hz].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -161,1 [1 Sn].

4.8.6 3,3,4,4,5,5-Hexa*tert*-butyl-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-3,4,5-tristannacyclopentan (39)

Eingesetzte Edukte: 4,60 g (6,2 mmol) **14**, 2,43 g (6,2 mmol) $^{t}Bu_2SnBr_2$. Nebenprodukte werden duch Luftoxidation (1/2 h) vor der säulenchromatographischen Reinigung in schwer lösliche Derivate überführt. Ausbeute: 0,73 g (15 %, 0,9 mmol) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.
^{1}**H NMR** δ**:** 0,21 ppm [12 H, Sn-Si*Me*$_2$-Si*Me*$_2$-Sn, $^{3}J(^{119/117}Sn-^{1}H)$: 24 Hz], 1,28 ppm [54 H, Sn-C-*Me*$_3$].
^{13}**C {^{1}H} NMR** δ**:** 0,01 ppm [4 C, Sn-Si*Me*$_2$-Si*Me*$_2$-Sn, $^{2}J(^{119/117}Sn-^{13}C)$: 21 Hz, $^{3}J(^{119/117}Sn-^{13}C)$: 10 Hz].
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -30,8 ppm [2 Si, $^{1}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 206/196 Hz, $^{2}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 62 Hz].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -95,3 ppm [2 Sn, $^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn)$: 727 Hz, $^{2}J(^{119}Sn-^{117}Sn)$: 226 Hz], -28,2 ppm [1 Sn, $^{1}J(^{119}Sn-^{119}Sn)$: 762 Hz, $^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn)$: 725 Hz].
MS (m/z): 816 [M+, 3%], 758 [M+ - ^{t}Bu, 22%], 702 [M+ - 2 x ^{t}Bu, 12%], 644 [M+ -3 x ^{t}Bu, 13%], 587 [M+ - 4 x ^{t}Bu, 33%].

4.8.7 Umsetzung von 10 mit P(SiMe$_3$)$_3$

0,97 g (1,37 mmol) **10** werden in 40 mL THF gelöst und eine Lösung von 0,34 g (1,36 mmol) Tris(trimethylsilyl)phoshin in 20 mL THF zugesetzt. Die Reaktionslösung wird 2 h im Rückfluß erhitzt, dann auf ca. 1/3 ihres Volumens eingeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -35,8 ppm, -25,3 ppm, -0,7 ppm, 39,7 ppm, 113,3 ppm.
^{31}**P {^{1}H} NMR** δ**:** -250 ppm [$P(SiMe_3)_3$].

4.8.8 Umsetzung von 15 mit $KP(SiMe_3)_2$ (43)

4,80 g (6 mmol) **15** werden in 30 mL THF gelöst und eine Lösung von 6 mmol Kalium-bis(trimethylsilyl)phosphid in 20 mL THF bei -40 °C zugetropft. Man rührt 1 h bei dieser Temperatur und läßt danach innerhalb von 2 h auf RT erwärmen. Die Reaktionslösung wird i. Vak. bis zur Trockne eingeengt, 20 mL n-Hexan aufdestilliert und von den Salzen filtriert. Die resultierende Lösung wird auf ca. 3 mL eingeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{119}Sn {^{1}H} NMR δ: -12,2 ppm [*d*, ^{1}J(^{119}Sn-^{31}P): 1056 Hz], -1,7 ppm [*d*, ^{1}J(^{119}Sn-^{31}P): 625 Hz; **43**].

^{29}Si {^{1}H} NMR δ: -37,3 ppm [1 Si ($SiMe_2$); **43**], -34,2 ppm [^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 31 Hz], -27,1 ppm [2 Si, *d*, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 235/223 Hz, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 14 Hz; **43**], -25,9 ppm [*d*, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 275/262 Hz, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 12 Hz], 3,3 ppm [1 Si (Me_3Si), ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 35 Hz; **43**].

^{31}P {^{1}H} NMR δ: -288,7 ppm [^{1}J($^{119/117}$Sn-^{31}P): 626/598 Hz; **43**], -263,7 ppm [^{1}J($^{119/117}$Sn-^{31}P): 1054/1005 Hz].

4.9 Umsetzungen von α, ω-lithiierten Stannasilanen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung des dilithiierten Stannasilanes **30** oder **32** wird bei der entsprechenden Reaktionstemperatur das Diorganodichlorsilan mit einer Spritze zugegeben. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung bis zur Trockne eingeengt und in n-Hexan aufgenommen. Es wird von den Salzen filtriert und eingeengt. Das erhaltene Öl wird säulenchromatographisch gereinigt (n-Hexan / Kieselgel 60). Der bei Einsatz von **30** als Edukt entstehende Sechsring **31** wird durch fraktionierende Kristallisation aus n-Hexan abgetrennt.

4.9.1 3,3,5,5-Tetra*tert*-butyl-1,1,2,2,4,4-hexamethyl-1,2,4-trisila-3,5-distannacyclopentan (40)

Eingesetzte Edukte: 8 mmol eines Gemisches von **30** und **31**, 1,03 g (8 mmol) Dimethyldichlorsilan. Reaktionstemperatur: 0 °C. Ausbeute: 1,38 g (26 %, 2,2 mmol) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.
Smp.: 150 °C (zers.).
^{1}H NMR δ: 0,36 ppm [12 H, Sn-Si*Me*$_2$-Si*Me*$_2$-Sn], 0,39 ppm [6 H, Sn-Si*Me*$_2$-Sn], 1,26 ppm [36 H, Sn-C-*Me*$_3$, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{1}H): 43 Hz].
^{29}Si {^{1}H} NMR δ: -32,3 ppm [2 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 294/281 Hz, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 90 Hz], -31,1 ppm [1 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 228/212 Hz].
^{119}Sn {^{1}H} NMR δ: -147,6 ppm [2 Sn, ^{2}J(^{119}Sn-^{117}Sn): 365 Hz].
MS (m/z): 640 [M+, 100%], 583 [M+ - ^{t}Bu, 20%], 527 [M+ - 2 x ^{t}Bu, 20%], 469 [M+ -3 x ^{t}Bu, 40%].
EA: $C_{22}H_{54}Si_3Sn_2$, 640,34 g/mol, gef. (ber.): C 41,1 (41,3), H 9,0 (8,8).

4.9.2 3,3,5,5-Tetra*tert*-butyl-1,1,2,2-tetramethyl-4,4-diphenyl-1,2,4-trisila-3,5-distannacyclopentan (41)

Eingesetzte Edukte: 5,6 mmol eines Gemisches von **30** und **31**, 1,42 g (5,6 mmol) Diphenyldichlorsilan. Reaktionstemperatur: -65 °C. Ausbeute: 0,85 g (20 %, 1,1 mmol) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

Smp.: 160 °C.

^{1}**H NMR** δ**:** 0,53 ppm [12 H, Sn-Si*Me*$_2$-Si*Me*$_2$-Sn, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{1}H): 23 Hz], 1,18 ppm [36 H, Sn-C-*Me*$_3$, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{1}H): 60 Hz], 7,24 ppm [Si-*Ph*], 7,56 ppm [Si-*Ph*].

^{13}**C {**^{1}**H} NMR** δ**:** -1,8 ppm [4 C, Sn-Si*Me*$_2$-Si*Me*$_2$-Sn], 32,3 ppm [4 C, Sn-*C*-Me$_2$], 34,2 ppm [12 C, Sn-C-*Me*$_3$], 127,6 ppm, 128,3 ppm, 137,5 ppm, 138,2 ppm [12 C, Si-*Ph*].

^{29}**Si {**^{1}**H} NMR** δ**:** -31,5 ppm [2 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 274/265 Hz, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 67 Hz], -11,2 ppm [1 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 190 Hz].

^{119}**Sn {**^{1}**H} NMR** δ**:** -152,3 ppm [2 Sn, ^{2}J(^{119}Sn-^{117}Sn): 310 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{29}Si-Me): 274 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{29}Si-Ph): 188 Hz, ^{2}J(^{119}Sn-^{29}Si): 64 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{13}C): 244 Hz].

MS (m/z): 765 [M+, 2%], 707 [M+ - ^{t}Bu, 75%], 649 [M+ - 2 x ^{t}Bu, 10%], 591 [M+ -3 x ^{t}Bu, 15%], 534 [M+ -4 x ^{t}Bu, 17%], 478 [M+ -4 x ^{t}Bu / - SiMe$_2$, 10%], 457 [M+ -4 x ^{t}Bu / - Ph, 10%], 400 [M+ -4 x ^{t}Bu / - SiMe$_2$ / - Ph, 30%].

EA: $C_{32}H_{58}Si_3Sn_2$, 764,49 g/mol, gef. (ber.): C 50,5 (50,28), H 8,1 (7,65).

4.9.3 4,4,6,6-Tetra*tert*-butyl-1,1,2,2,3,3,5,5-octamethyl-1,2,3,5-tetrasila-4,6-distannacyclohexan (42)

Eingesetzte Edukte: 2,4 mmol **32**, 0,31 g (2,4 mmol) Dimethyldichlorsilan. Reaktionstemperatur: 0°C. Ausbeute: 1,20 g (71 %, 1,7 mmol) eines viskosen Öls.

^{29}**Si {**^{1}**H} NMR** δ**:** -38,2 ppm [1 Si, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 72 Hz], -37,0 ppm [2 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 273/261 Hz, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 95 Hz], -30,7 ppm [1 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 229/218 Hz].

^{119}**Sn {**^{1}**H} NMR** δ**:** -156,2 ppm [2 Sn, ^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn): 291 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{29}Si): 228 Hz].

4.9.4 Versuche zur Synthese von 5- und 6-gliedrigen Ringen mit Sn-P(R)-Sn-Sequenz, R=Ph,^{t}Bu (44, 45)

Das dilithiierte Stannasilan wird in 20 mL THF gelöst und auf die jeweilige Reaktionstemperatur abgekühlt. Eine Lösung der entsprechenden äquimolaren Menge Organodichlorphosphin in 10 mL THF wird zugetropft. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 12 h auf RT erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Der Rückstand wird in n-Hexan aufgenommen, filtriert (G4) und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wird NMR-spektroskopisch untersucht.

a) Umsetzung von 30 mit $PhPCl_2$ bei -65° C
4 mmol eines Gemisches von **30** und **31**, 0,72 g (4 mmol) $PhPCl_2$, Reaktionstemperatur -65 °C.
^{119}Sn {^{1}H} NMR δ: -163,8 ppm [**31**], -43,3 ppm [*d*, ^{1}J(^{119}Sn-^{31}P): 950 Hz], -12,9 ppm [*d*, ^{1}J(^{119}Sn-^{31}P): 825 Hz].
^{29}Si {^{1}H} NMR δ: -33,68 [*d*, $^{2/3}$J(^{29}Si-^{31}P): 5 Hz], -28,36 [*d*, $^{2/3}$J(^{29}Si-^{31}P): 3 Hz], 1,2 ppm, 1,6 ppm, 8,5 ppm.
^{31}P {^{1}H} NMR δ: -133,4 ppm, -81,1 ppm, 13,9 ppm, 47,8 ppm.

b) Umsetzung von 32 mit $PhPCl_2$ bei 0° C
3,67 g (6 mmol) **32**, 1,07 g (6 mmol) $PhPCl_2$, Reaktionstemperatur 0 °C .
^{119}Sn {^{1}H} NMR δ: -99,3 ppm [**35**]

c) Umsetzung von 30 mit ^{t}BuPCl$_2$ bei 0° C
2,6 mmol eines Gemisches von **30** und **31**, 0,43 g (2,6 mmol) ^{t}BuPCl$_2$, Reaktionstemperatur 0 °C .
^{119}Sn {^{1}H} NMR δ: -125 ppm, -89 ppm, -83 ppm, -62 ppm, -35 ppm, -34,3 [*d*, ^{1}J(^{119}Sn-^{31}P): 1084 Hz], -33 ppm, -20 ppm, 19,2 ppm [*d*, ^{1}J(^{119}Sn-^{31}P): 732 Hz].
^{29}Si {^{1}H} NMR δ: -32,9 ppm, -31,2 ppm, -30,95 ppm [*d*, $^{2/3}$J(^{29}Si-^{31}P): 5 Hz], -27,25 ppm [*d*, $^{2/3}$J(^{29}Si-^{31}P): 9 Hz], -24,4 ppm, -21,4 ppm, -20,9 ppm, -11,3 ppm, 1,8 ppm, 2,6 ppm.
^{31}P {^{1}H} NMR δ: -338.8 ppm [^{1}J($^{119/117}$Sn-^{31}P): 732/702 Hz], -80,8 ppm [^{1}J($^{119/117}$Sn-^{31}P): 1086/1040 Hz], 40,8 ppm, 141,4 ppm.

d) Umsetzung von 30 mit ^{t}BuPCl$_2$ bei -30° C
1,5 mmol eines Gemisches von **30** und **31**, 0,24 g (1,5 mmol) ^{t}BuPCl$_2$, Reaktionstemperatur -30 °C.
^{119}Sn {^{1}H} NMR δ: -151 ppm, -96 ppm, -92 ppm, -34,2 [*d*, ^{1}J(^{119}Sn-^{31}P): 1085 Hz], -19 ppm, -3 ppm, 19,2 ppm [*d*, ^{1}J(^{119}Sn-^{31}P): 732 Hz], 46 ppm, 60 ppm, 86 ppm, 103 ppm, 107 ppm.

^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -43,1 ppm, -35,0 ppm, -30,67 ppm [*d*, $^{2/3}$J(^{29}Si-^{31}P): 3 Hz], -26,97 ppm [*d*, $^{2/3}$J(^{29}Si-^{31}P): 9 Hz], -22,1 ppm, 0,3 ppm, 0,8 ppm, 2,9 ppm, 4,2 ppm, 7,5 ppm, 9,1 ppm.
^{31}**P {^{1}H} NMR** δ**:** -338.8 ppm [^{1}J($^{119/117}$Sn-^{31}P): 732/700 Hz], ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{31}P): 1085/1038 Hz], -105,4 ppm, -80,9 ppm, 114,8 ppm, 130,7 ppm.

e) Umsetzung von 30 mit ^{t}BuPCl$_2$ bei -60° C
1,2 mmol eines Gemisches von **30** und **31**, 0,19 g (1,2 mmol) ^{t}BuPCl$_2$, Reaktionstemperatur -60 °C.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -96 ppm, -70 ppm, -34,1 [*d*, ^{1}J(^{119}Sn-^{31}P): 1078 Hz], -11 ppm, 19,2 ppm [*d*, ^{1}J(^{119}Sn-^{31}P): 730 Hz], 46 ppm, 60 ppm.
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -34,9 ppm, -33,5 ppm, -30,6 ppm [*d*, $^{2/3}$J(^{29}Si-^{31}P): 5 Hz], -26,9 ppm [*d*, $^{2/3}$J(^{29}Si-^{31}P): 9 Hz], 0,3 ppm, 0,8 ppm, 4,3 ppm, 7,6 ppm.
^{31}**P {^{1}H} NMR** δ**:** -338,7 ppm [^{1}J($^{119/117}$Sn-^{31}P): 730/702 Hz], -105 ppm, -80,7 ppm [^{1}J($^{119/117}$Sn-^{31}P): 1088/1040 Hz], -105,4 ppm, 40,8 ppm, 115,0 ppm.

f) Umsetzung von 32 mit ^{t}BuPCl$_2$ bei -30° C
1,9 mmol **32**, 0,29 g (1,9 mmol) ^{t}BuPCl$_2$, Reaktionstemperatur -30 °C.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -99,3 ppm [**35**].
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -45 ppm, -37,2 ppm [**35**], -33,7 ppm [**35**], 7,2 ppm, 10,0 ppm, 19,8 ppm.
^{31}**P {^{1}H} NMR** δ**:** -81,5 ppm, 40,8 ppm.

4.9.5 Umsetzung von 48 mit LDA und Me$_2$SiCl$_2$ (49, 50)

2,71 g (4,4 mmol) **48** werden in 50 mL THF gelöst und eine Lösung von 8,7 mmol LDA in 50 mL THF / n-Hexan-Gemisch (1:1) bei 0 °C zugetropft. Das erhaltene Gemisch aus der Dilithioverbindung und **49** wird mit 0,56 g (4,3 mmol) Dimethyldichlorsilan wie oben beschrieben umgesetzt. Reaktionstemperatur: -50 °C. Ausbeute: 1,77 g eines Gemisches von **49** und **50** als farbloses Öl.
49:
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -34,2 ppm [4 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 176/164 Hz].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -187,3 ppm [2 Sn].
50:
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -32,13 / -32,08 ppm [2 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 552/526 Hz], -31,5 ppm [1 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 412/394 Hz].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -175,9 ppm, -172,8 ppm.

4.10 Versuche zur Polymerisation von Stannasilanen

4.10.1 Umsetzung von 5 mit Cp_2ZrMe_2

0,5 g (0,75 mmol) **5** werden mit 100 mg Bis(cyclopentadienyl)dimethylzircon in 1,5 mL Toluol gelöst und für 2 h auf 50 °C erhitzt. Danach wird die Lösung auf RT abgekühlt und ^{119}Sn-NMR-spektroskopisch untersucht.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -121,6 ppm [**5**].

4.10.2 Versuchte Polymerisation von 36

1,88 g (2,7 mmol) **36** werden in 150 mL n-Hexan gelöst und in einer Bestrahlungsapparatur mit Niederdruck-Quecksilberdampflampe 12 h unter ständigem Rühren bestrahlt. Die danach bräunliche Lösung wird auf 3 mL eingeengt und NMR-spektroskopisch vermessen.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -99,7 ppm [**36**].

4.10.3 Polymerisation von 35 (52, 53)

0,44 g (0,69 mmol) **35** werden in 150 mL n-Hexan gelöst und eine Spatelspitze AIBN hinzugefügt. Die Lösung wird in einer Bestrahlungsapparatur mit Niederdruck-Quecksilberdampflampe 12 h unter ständigem Rühren bestrahlt und verfärbt sich hierbei tiefbraun bis schwarz. Danach wird filtriert (G4), wobei man einen farblosen Feststoff (**52**) erhält. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingeengt. Man erhält ein braunes hochviskoses Öl, das nach säulenchromatographischer Reinigung (n-Hexan / Kieselgel 60) farblos wird (**53**).
52:
Smp.: >350 °C, Zers.
EA: $C_{22}H_{54}Si_3Sn_2$, 640,34 g/mol, gef. (ber.): C 11,7 (41,3), H 3,1 (8,5).
53:
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** breites Signal von -10 ppm bis -40 ppm.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -145 ppm [breit, ca. 500 Hz], -136 ppm [breit, ca. 500 Hz], -99,3 ppm [**35**].
Molmassenbestimmung (Heptan): M = ca. 2500 g/mol.
UV-Vis: 262 cm^{-1}, 278 cm^{-1}, 286 cm^{-1}.

4.10.4 Polymerisation von 34 (54)

0,2 g (0,34 mmol) **34** werden in 150 mL n-Hexan gelöst und eine Spatelspitze AIBN hinzugefügt. Die Lösung wird in einer Bestrahlungsapparatur mit Niederdruck-Quecksilberdampflampe 8 h unter ständigem Rühren bestrahlt und verfärbt sich hierbei tiefbraun bis schwarz. Danach wird filtriert (G4), wobei man einen farblosen, amorphen Feststoff erhält.
Smp.: 210 °C, Zers.
EA: $C_{20}H_{48}Si_2Sn_2$, 581,6 g/mol, gef. (ber.): C 17,2 (41,3), H 3,5 (8,3).

4.11 Sonstige Umsetzungen

4.11.1 1,2-Dikaliumtetra*tert*-butyldistannid (20)

0,40 g (10,0 mmol) KH werden in einem Schlenkgefäß eingewogen und 10 mL THF aufdestilliert. Unter ständigem Rühren werden 2,00 g (8,5 mmol) $^tBu_2SnH_2$ zugegeben. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird 12 h nachgerührt; das Reaktionsgemisch färbt sich tiefrot bis braun. Man filtriert vom überschüssigen KH. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch vermessen und kann für weitere Reaktionen eingesetzt werden. Ausbeute (laut ^{119}Sn-NMR): 95-100%.
^{1}**H NMR** δ**:** 1,7 ppm [36 H, Sn-C*Me*$_3$, ^{3}J($^{119/117}$Sn-^{1}H): 29 Hz].
^{13}**C {^{1}H} NMR** δ**:** 24,3 ppm [4 C, Sn-*C*-Me$_3$, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{13}C): 137 Hz], 36,1 [12 C, Sn-C-*Me*$_3$, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{13}C): 45 Hz].
^{119}**Sn NMR** δ**:** -43,2 ppm [1 Sn, ^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn): 45 Hz].

4.11.2 Versuche zur Derivatisierung von 20

Das dimetallierte Distannan **20** wird in 20 mL THF gelöst und auf die Reaktionstemperatur abgekühlt. Das jeweilige Silan wird mit einer Spritze langsam zugegeben. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und n-Hexan aufdestilliert. Nach Abfiltrieren der Salze wird auf 3 mL eingeengt und NMR-spektroskopisch vermessen.

a)
2,1 mmol **20**, 0,63 g (4,2 mmol) ^{i}Pr$_2$(H)SiCl, Reaktionstemperatur: -45 °C.
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** 0 ppm [^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 410/390 Hz], 0,7 ppm, 1,3 ppm, 5,8 ppm.
^{119}**Sn NMR** δ**:** -129 ppm [^{1}J(^{119}Sn-^{29}Si): 410 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{1}H): ca. 1200 Hz].

b)
6,4 mmol **20**, 1,91 g (13,5 mmol) ^{i}Pr$_2$(H)SiCl, Reaktionstemperatur: 0 °C.
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** 0,1 ppm [^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 408/390 Hz; **26**], 0,7 ppm, 1,3 ppm, 8,8 ppm.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -128 ppm [**26**], -87 ppm, -83 ppm [**19**], -81 ppm.

c)
3,7 mmol **20**, 1,12 g (8,0 mmol) ^{i}Pr$_2$(H)SiCl, 2,64 g (8 mmol) Dibenzo[18]krone-6, Reaktionstemperatur: 0 °C.
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** 0,2 ppm [**26**].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -128 ppm [**26**], -83 ppm [**19**].

d)

2,2 mmol **20**, 0,92 g (4,4 mmol) $MePh_2SiCl$, Reaktionstemperatur: -40 °C.

^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -31,7 ppm, -10,5 ppm, -9,5 ppm, -7,9 ppm, -7,3 ppm, -6,4 ppm, -5,7 ppm, 9,8 ppm [$MePh_2SiCl$, [67]]**.**

^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -139 ppm, -108 ppm, -88 ppm, -86 ppm, -83 ppm [**19**], 13 ppm, 51 ppm, 104 ppm, 109 ppm.

e)

4,0 mmol **20**, 1,67 g (8,0 mmol) $MePh_2SiCl$, Reaktionstemperatur: 0 °C.

^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -11,1 ppm [$^{1}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$: 489/467 Hz; **25**], -7,7 ppm, -9,8 ppm [$MePh_2SiCl$ [67]]**.**

^{119}**Sn NMR** δ**:** -140 ppm [$^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{1}H)$: 1288 Hz; **25**], -84 ppm [**19**, < 5%], 57 ppm.

f)

3,0 mmol **20**, 0,48 g (3,0 mmol) $PhMe_2SiCl$, Reaktionstemperatur: -40 °C.

^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -102 ppm [$^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{117}Sn)$: 345 Hz, $^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{119}Sn)$: 358 Hz], -90 ppm [$^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{117}Sn)$: 342 Hz, $^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{119}Sn)$: 356 Hz], -71 ppm.

g)

3,0 mmol **20**, 0,48 g (3,0 mmol) $PhMe_2SiCl$, Reaktionstemperatur: 20 °C.

^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -1,3 ppm, 1,7 ppm, 9,3 ppm [$^{1}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$: 355/338 Hz, $^{2}J(^{119/117}Sn\text{-}^{29}Si)$: 45 Hz; **27**], 20,1 ppm [$PhMe_2SiCl$, [67]].

^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -293 ppm, -103 ppm [$^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{117}Sn)$: 357 Hz, $^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{119}Sn)$: 375 Hz; **27**], -91 ppm [$^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{117}Sn)$: 358 Hz, $^{1}J(^{119}Sn\text{-}^{119}Sn)$: 375 Hz; **27**], -83 ppm [**19**], -72 ppm, -61 ppm.

h)

2,9 mmol **20**, 0,44 g (3,1 mmol) $PhMe_2SiF$, Reaktionstemperatur: -40 °C.

^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -2,1 ppm , 0,9 ppm, 0,0 ppm, 18,2 ppm, 22,9 ppm.

^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -23 ppm.

i)

2,9 mmol **20**, 0,44 g (3,1 mmol) $PhMe_2SiF$, Reaktionstemperatur: 20 °C.

^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** 0,9 ppm, 18,2 ppm, 22,9 ppm.

^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -83 ppm [**19**], -79 ppm, -60 ppm, -57 ppm, -28 ppm, -23 ppm, 0 ppm.

j)

6,4 mmol **20**, 3,00 g (12,8 mmol) $^{t}BuPh_2SiF$, Reaktionstemperatur: 0 °C.

^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -9,5 ppm , 2,2 ppm, 1,2 ppm, 6,0 ppm, 8,7 ppm.

^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -273 ppm, -138 ppm, -80 ppm, -47 ppm, -29 ppm, -2 ppm, 80 ppm, 84 ppm, 110 ppm, 172 ppm.

4.11.3 Kaliumdi*tert*-butyl(di*tert*-butylstannyl)stannid (21)

0,17 g (4,25 mmol) KH werden in einem Schlenkgefäß eingewogen und 10 mL THF aufdestilliert. Unter ständigem Rühren werden 2,00 g (8,5 mmol) $^{t}Bu_2SnH_2$ zugegeben. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird 2 h nachgerührt; das Reaktionsgemisch wird klar und färbt sich orange-gelb. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch vermessen und kann für weitere Reaktionen eingesetzt werden. Ausbeute (laut ^{119}Sn-NMR): 95-100%.

^{119}**Sn NMR** δ**:** -43,2 ppm [1 Sn, ^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn): 7376 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{119}Sn): 7726 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{1}H): 760 Hz, ^{3}J(^{119}Sn-^{1}H): 42 Hz], 134,8 ppm [1 Sn, ^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn): 7380 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{119}Sn): 7730 Hz, ^{3}J(^{119}Sn-^{1}H): 24 Hz].

4.11.4 Lithiumdi*tert*-butyl(di*tert*-butylstannyl)stannid (22)

1,00 g (2,14 mmol) ($^{t}Bu_2SnH)_2$ werden in 20 mL THF gelöst und auf -60 °C abgekühlt. Es werden 2,14 mmol LDA (Überschuß) in n-Hexan/THF zugetropft und 15 min. bei dieser Temperatur gerührt.

^{119}**Sn NMR** δ**:** -48,4 ppm [1 Sn, ^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn): 6618 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{119}Sn): 6930 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{13}C): 196 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{1}H): 793 Hz, ^{3}J(^{119}Sn-^{1}H): 45 Hz], 107,8 ppm [1 Sn, ^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn): 6612 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{119}Sn): 6930 Hz, ^{3}J(^{119}Sn-^{1}H): 28 Hz].

4.11.5 1,1,2,2-Tetra*tert*-butyl-3,3-di*iso*-propyl-3-sila-1,2-distannapropan (23)

1 g (2,2 mmol) **19** werden in 20 mL THF gelöst und mit einer Lösung von 2,2 mmol LDA in 20 mL THF / n-Hexan (1:1) versetzt. Die Reaktionslösung wird auf -50 °C abgekühlt und 0,31 g (2,2 mmol) Diisopropylchlorsilan zugegeben. Man läßt die Lösung innerhalb 2 h auf RT erwärmen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und 20 mL n-Hexan aufdestilliert. Nach Filtration von den Salzen wird auf 3 mL eingeengt und NMR-spektroskopisch vermessen.
^{29}Si {^{1}H} NMR δ: 0,6 ppm [1 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 305/291 Hz, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 40 Hz].
^{119}Sn {^{1}H} NMR δ: -88 ppm [1 Sn, ^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn): 452 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{119}Sn): 473 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{29}Si): 305 Hz], -82 ppm [1 Sn, ^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn): 452 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{119}Sn): n. b., ^{2}J(^{119}Sn-^{29}Si): n. b.].

4.11.6 1,1,2,2-Tetra*tert*-butyl-1-chloro-3,3-di*iso*-propyl-3-sila-1,2-distannapropan (24)

Die NMR-Probe aus 4.11.5 wird mit 20 mL THF verdünnt und auf 0 °C abgekühlt. Man versetzt mit 3 mL (Überschuß) $CHCl_3$, verdampft Lösungsmittel und überschüssiges Chloroform und Dichlormethan i. Vak. und charakterisiert das Produkt durch ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Spektroskopie.
^{29}Si {^{1}H} NMR δ: 1,2 ppm [1 Si, ^{1}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 275/263 Hz, ^{2}J($^{119/117}$Sn-^{29}Si): 30 Hz].
^{119}Sn {^{1}H} NMR δ: -56 ppm [1 Sn, ^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn): 841 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{119}Sn): 880 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{29}Si): 275 Hz], 110 ppm [1 Sn, ^{1}J(^{119}Sn-^{117}Sn): 836 Hz, ^{1}J(^{119}Sn-^{119}Sn): 880 Hz, ^{2}J(^{119}Sn-^{29}Si): n. b.].

4.11.7 1,1,3,3-Tetra*tert*-butyl-4-chlor-2,2,4,4-tetramethyl-2,4-disila-1,3-distannabutan (29)

Zu einer Lösung von **23** in 20 mL THF werden bei -50 °C 0,42 g (3,25 mmol) Dimethyldichlorsilan zugegeben. Die Lösung wird auf ein Volumen von 3 mL eingeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.
^{29}**Si {^{1}H} NMR** δ**:** -31,1 ppm [1 Si, $^{1}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 270/260 Hz, $^{1}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 326/310 Hz], 31,8 ppm [1 Si, $^{1}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 352/336 Hz, $^{3}J(^{119/117}Sn-^{29}Si)$: 26 Hz].
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -159,4 ppm [1 Sn, $^{2}J(^{119}Sn-^{117}Sn)$: 230 Hz, $^{1}J(^{119}Sn-^{29}Si)$: 270 Hz], -159,4 ppm [1 Sn, $^{2}J(^{119}Sn-^{117}Sn)$: 230 Hz, $^{1}J(^{119}Sn-^{29}Si)$: 316 Hz, $^{1}J(^{119}Sn-^{29}Si)$: 344 Hz].

4.11.8 Umsetzung von 35 mit Me_3NO

0,18 g (0,28 mmol) **30** werden in 10 mL Toluol gelöst und mit 2 Äquivalenten (0,62 g, 0,56 mmol) Trimethyl-N-oxid-dihydrat versetzt. Die Lösung wird 4 d bei RT gerührt und anschließend ^{119}Sn-NMR-spektroskopisch untersucht.
^{119}**Sn {^{1}H} NMR** δ**:** -99,1 ppm [**35**].

Literatur

[1] J. S. Thayer, *Adv. Organomet. Chem.* 13 (1975) 1.

[2] N. Auner, J. Weis, *Organosilicon Chemistry – from Molecules to Materials*, Verlag Chemie, Weinheim 1994, zit. Lit.

[3] S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.* (1983) 62.

[4] Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995.

[5] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1997, Bd. 21, Siliciumverbindungen.

[6] B. Arkles, *Chem. Tech.* (1983) 543.

[7] C. A. Pearce, *Chem. Soc.* (1972) 20.

[8] I. Manners, *Angew. Chem.* 108 (1996) 1712.

[9] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.* (1956) 6.

[10] T. Hof, J. G. A. Luijten, *J. Soc. Dyers Colourists* 74 (1958) 476.

[11] S. C. Britlen, *Tin and its Uses* 36 (1956) 10.

[12] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1983, Bd. 24, 641-679.

[13] B. F. Müller, *Zinn-Taschenbuch*, Metall Verlag, Berlin 1975.

[14] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Organotin Compounds Part 11-17, Springer Verlag, 1984-1989.

[15] A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1997.

[16] C. A. Kraus, H. Eathough, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 5008.

[17] T. N. Mitchell, H. Killing, R. Dicke, R. Wickenkamp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 354.

[18] B. Chenard, E. D. Laganis, F. Davidson, T. V. Rajanbabu, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3666.

[19] E. Hengge, U. Brychcy, *Monatsh. Chem.* 97 (1966) 1309.

[20] C. Kayser, R. Klassen, M. Schürmann, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* 556 (1998) 165.

[21] F. Uhlig, C. Kayser, R. Klassen, U. Hermann, L. Brecker, M. Schürmann, K. Ruhlandt-Senge, U. Englich, *Z. Naturforsch.* 54b (1999) 278.

[22] Diplomarbeit C. Kayser, Universität Dortmund, Februar 1997.

[23] Diplomarbeit U. Hermann, Universität Dortmund, Oktober 1997.

[24] H. Gilman, D. Rosenberg, *J. Am. Soc.* 74 (1952) 351.

[25] H. Gilman, T. C. Wu, *J. Org. Chem.* 18 (1953) 753.

[26] L. J. Farrugia, *Ortep-3 für Win32 Version 1.04β*, University of Glasgow, 1998. Basierend auf: C. K. Johnson, M. N. Burnett, *Ortep-III Version 1.0.2.*

[27] W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley London, 1970.

[28] T. N. Mitchell, G. Walter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1977) 1842.

[29] S. A. Kandil, A. L. Allred, *J. Chem. Soc. A* (1970) 2987.

[30] Dissertation I. Prass, Universität Dortmund, November 1999.

[31] F. Uhlig, Habilitationsschrift, Universität Dortmund, 1999.

[32] *Gaussian 98* (Revision A.6), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh (USA, PA), 1998.

[33] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.

[34] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.

[35] S. H. Voshko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.

[36] C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.

[37] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 571.

[38] R. McWeeny, G. Dierksen, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4852.

[39] Diplomarbeit T. Brüggemann, Universität Dortmund, Februar 2000, und dort zitierte Literatur.

[40] D. Hövener, Privatmitteilung.

[41] L. Laaksonen, *gOpenMol Version 1.40 für Linux*, 1997-2000.

[42] B. Wrackmeyer, *Application of ^{119}Sn Parameters*, in: *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Academic Press Limited, 1999.

[43] F. Uhlig, M. Schürmann, *Organometallics* (2001) eingereicht.

[44] H. Puff, B. Breuer, G. Gehrke-Brinkmann, P. Kind, H. Reuter, W. Schuh, W. Wald, G. Weidenbrück, *J. Organomet. Chem.* 363 (1989) 265.

[45] F. Uhlig, unpublished data.

[46] B. Costisella, COSYDC-Pulsprogramm (Bruker), 312 Experimente für F_1 mit jeweils 80 Scans, 512 Datenpunkte pro Aquisition, Delay 3,488; siehe auch J. Bonnetti, C. Gondard, R. Petiaud, M.-F. Llauro, A. Michl, *J. Organomet. Chem.* 481 (1994) 7.

[47] M. Scheer, F. Uhlig, T. T. Nam, M. Dargatz, H. D. Schädler, E. Hermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 585 (1990) 177.

[48] H. Schumann, H.-J. Kroth, L. Rösch, *Z. Naturforsch.* 29b (1974) 608.

[49] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 3. Aufl., VCH Weinheim 1986, 167.

[50] E. Lukevics, O. Pudova, *Main Group Met. Chem.* 21 (1998) 123.

[51] E. Lukevics, O. Pudova, *Main Group Met. Chem.* 22 (1999) 385.

[52] C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* 279 (1985) C11.

[53] C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4059.

[54] T. Imori, T. D. Tilley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 1607.

[55] U. Schuberth (T. U. Wien), Privatmitteilung.

[56] P. Braunstein (Universität Straßburg), XIIIth Fechem (Vortrag), 29.8.-3.9. 1999 Lissabon, Portugal.

[57] S. J. Holder, R. G. Jones, R. E. Benfield, M. J. Went, *Polymer* 37 (1996) 3477.

[58] E. Fossum, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 28 (1995) 1618.

[59] W. Bunge in: Houben, Weyl: *Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1959, Bd. 1/2.

[60] H. G. Kuivila, J. D. Kennedy, R. Y. Tien, I. J. Tyminski, F. L. Pelczar, O. R. Khan, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2083.

[61] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, 2. Aufl., Thieme Verlag Stuttgart 1991, S. 40.

[62] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* (1986) 31.

[63] F. Uhlig, R. Hummeltenberg, *J. Organomet. Chem.* 452 (1993) C9.

[64] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.* 7 (1957) 366.

[65] H. G. Kuivila, A. K. Sawyer, A. G. Armour, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 1426.

[66] A. Kunai, T. Sakurai, E. Toyoda, M. Ishikawa, *Organometallics* 15 (1996) 2478.

[67] G. A. Olah, R. J. Hunadi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6989.

[68] R. D. Lickiss, R. Lucas, *J. Organomet. Chem.* 510 (1996) 167.

Anhang

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

In den folgenden Tabellen A1 und A2 sind die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung der folgenden Verbindungen aufgelistet:

- 1,2-Bis(di*tert*-butylstannyl)tetramethyldisilan (**4**)
- 1,4-Bis(di*tert*-butylbromostannyl)octamethyltetrasilan (**16**)
- 3,3,6,6-Tetra*tert*-butyl-1,1,2,2,4,4,5,5-octamethyl-1,2,4,5-tetrasila-3,6-distannacyclohexan (**31**)
- 4,4,5,5-Tetra*tert*-butyl-1,1,2,2,3,3-hexamethyl-1,2,3-trisila-4,5-distannacyclopentan (**35**)
- 3,3,5,5-Tetra*tert*-butyl-1,1,2,2-tetramethyl-4,4-diphenyl-1,2,4-trisila-3,5-distannacyclopentan (**41**)
- 3,6-Di*tert*-butyl-1,1,2,2,4,4,5,5-octamethyl-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrasila-3,6-distannacyclohexan (**49**)

Die Strukturdaten der Verbindungen **4** und **35** wurden auf einem Nonius KappaCCD Diffraktometer bestimmt. Für die röntgenographische Untersuchung von **16** und **49** kam ein Siemens SMART Dreikreis-Goniometer mit CCD-Detektor zum Einsatz. Verbindung **31** und **41** wurden auf einem Nonius MACH3 Diffraktometer vermessen. Alle Diffraktometer verwendeten Graphit-monochromierte MoK_α-Strahlung (λ = 0,71069 Å).

Alle Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS97[3]) und sukzessive Differenzfourieranalyse gelöst. Für die Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL97[4]) angewendet. Wasserstoffatome wurden in geometrisch berechneten Postitionen unter Benutztung eines Reiter-Modells plaziert und mit allgemeinen isotropischen Temperaturfaktoren verfeinert, werden in den Abbildungen jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Streufaktoren der Atome und reale und imaginäre Dispersionsterme wurden aus *International Tables for X-ray Crystallography*[5] übernommen.

[3] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* A46 (1990) 467-473.
[4] G. M. Sheldrick, University of Göttingen 1997.
[5] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. C (1992), Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

	4	**16**	**31**
Summenformel	$C_{20}H_{50}Si_3Sn_2$	$C_{24}H_{60}Br_2Si_4Sn_2$	$C_{24}H_{60}Si_4Sn_2$
Molekulargewicht [g/mol]	584,16	858,28	698,46
Kristallgröße [mm^3]	0,30 x 0,25 x 0,10	0,3 x 0,3 x 0,1	0,20 x 0,18 x 0,18
Farbe	farblos	farblos	orange
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a [Å]	13,772(1)	16,878(2)	9,505(2)
b [Å]	12,776(1)	16,246(4)	21,947(4)
c [Å]	17,632(1)	15,623(3)	17,404(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	105,435(1)	115,61(1)	96,69(3)
γ [°]	90	90	90
Volumen d. EZ [$Å^3$]	2990,5(4)	3864(1)	3606(1)
Z	4	4	4
ber. Dichte [Mg/m^3]	1,297	1,476	1,287
Absorptionskoeff. [mm^{-1}]	1,752	3,497	1,528
F(000)	1192	1720	1440
θ-Meßbereich [°]	3,07 - 25,68	1,83 - 25,00	3,00 - 25,99
h, k, l - Werte	$-16 \leq h \leq 16$	$-20 \leq h \leq 20$	$0 \leq h \leq 11$
	$-15 \leq k \leq 15$	$-19 \leq k \leq 17$	$0 \leq k \leq 27$
	$-21 \leq l \leq 21$	$-16 \leq l \leq 18$	$-21 \leq l \leq 21$
Messtemperatur [K]	291(1)	93(2)	291(1)
Gemessene Reflexe	14425	25142	7502
unabh. Reflexe / R_{int}	2829 / 0,0530	6764 / 0,0748	7066 / 0,0636
GooF (F^2)	0,848	1,067	0,971
R1 (I > 2 σ(I))	0,0409	0,0500	0,0743
ωR_2 (alle Daten)	0,0971	0,0906	0,1593
max./min. Diff.peak [e /$Å^3$]	1,628; -0,473	0,871; -0,817	0,772; -0,580

Tabelle A1: Kristall- und Strukturbestimmungsdaten für **4**, **16** und **31**.

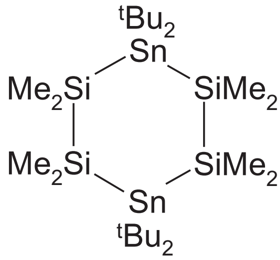
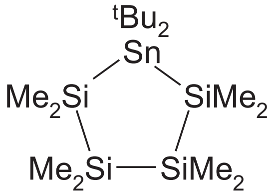
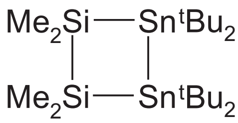
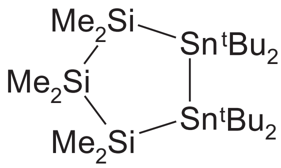
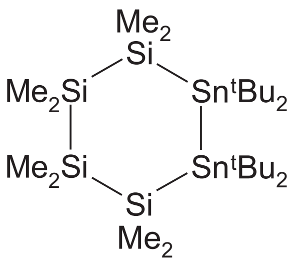
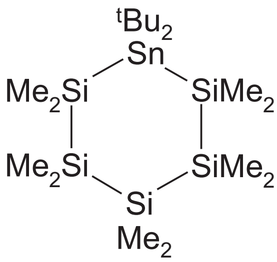
	35	**41**	**49**
Summenformel	$C_{22}H_{54}Si_3Sn_2$	$C_{32}H_{58}Si_3Sn_2$	$C_{28}H_{52}Si_4Sn_2$
Molekulargewicht [g/mol]	640,30	764,43	738,44
Kristallgröße [mm^3]	0,15 x 0,15 x 0,15	0,25 x 0,15 x 0,13	0,70 x 0,30 x 0,15
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	11,808(1)	10,553(2)	9,8004(2)
b [Å]	15,814(1)	18,521(4)	11,9250(2)
c [Å]	17,398(1)	19,966(4)	15,1541(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	101,13(3)	95,954(1)
γ [°]	90	90	90
Volumen d. EZ [$Å^3$]	3248,8(4)	3829(1)	1761,50(6)
Z	4	4	2
ber. Dichte [Mg/m^3]	1,309	1,326	1,392
Absorptionskoeff. [mm^{-1}]	1,654	1,416	1,568
F(000)	1312	1568	752
θ-Meßbereich [°]	4,12 - 25,67	3,00 - 25,49	2,18 - 28,29
h, k, l - Werte	$-14 \leq h \leq 14$	$0 \leq h \leq 12$	$-13 \leq h \leq 12$
	$-17 \leq k \leq 17$	$0 \leq k \leq 22$	$-15 \leq k \leq 15$
	$-21 \leq l \leq 21$	$-24 \leq l \leq 23$	$-19 \leq l \leq 19$
Messtemperatur [K]	291(1)	291(1)	95(2)
Gemessene Reflexe	43829	7505	16706
unabh. Reflexe / R_{int}	5920 / 0,0310	7102 / 0,0546	4296 / 0,0383
GooF (F^2)	0,983	1,012	1,037
R1 (I > 2 σ(I))	0,0197	0,0626	0,0276
ωR_2 (alle Daten)	0,0419	0,1686	0,0727
max./min. Diff.peak [e /$Å^3$]	0,224; -0,349	0,994; -1,121	1,524; -0,744

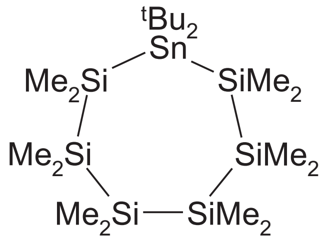
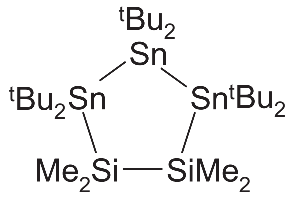
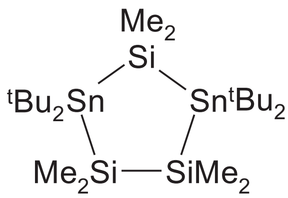
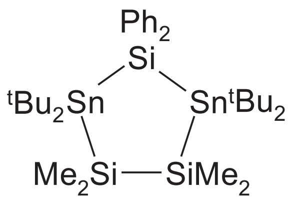
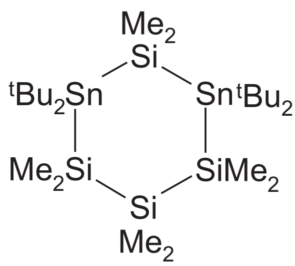
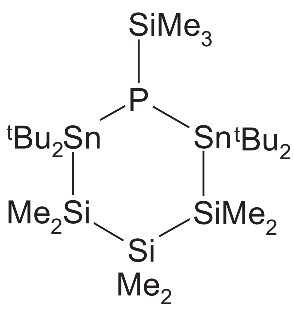
Tabelle A2: Kristall- und Strukturbestimmungsdaten für **35**, **41** und **49**.

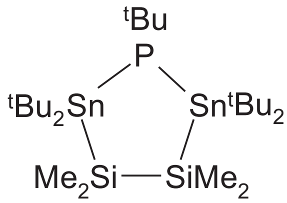
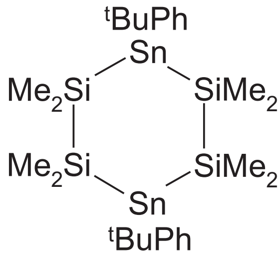
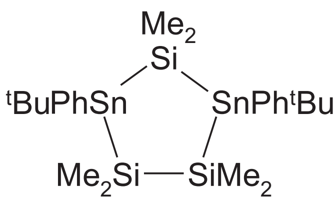
Verzeichnis der dargestellten Verbindungen

In diesem Verzeichnis sind alle Verbindungen aufgenommen, die entweder isoliert oder durch spektroskopische Methoden eindeutig bestimmt wurden.

Nr.	Verbindung
7	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}(SiMe_2)_5\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$
10	$^{t}Bu_2(Cl)Sn\text{-}(SiMe_2)_3\text{-}Sn(Cl)^{t}Bu_2$
11	$^{t}Bu_2(Cl)Sn\text{-}(SiMe_2)_4\text{-}Sn(Cl)^{t}Bu_2$
12	$^{t}Bu_2(Cl)Sn\text{-}(SiMe_2)_5\text{-}Sn(Cl)^{t}Bu_2$
14	$^{t}Bu_2(Br)Sn\text{-}(SiMe_2)_2\text{-}Sn(Br)^{t}Bu_2$
15	$^{t}Bu_2(Br)Sn\text{-}(SiMe_2)_3\text{-}Sn(Br)^{t}Bu_2$
16	$^{t}Bu_2(Br)Sn\text{-}(SiMe_2)_4\text{-}Sn(Br)^{t}Bu_2$
17	$^{t}Bu_2(Br)Sn\text{-}(SiMe_2)_5\text{-}Sn(Br)^{t}Bu_2$
18	$^{t}Bu_2(Br)Sn\text{-}(SiMe_2)_6\text{-}Sn(Br)^{t}Bu_2$
20	$^{t}Bu_2(K)Sn\text{-}Sn(K)^{t}Bu_2$
21	$^{t}Bu_2(K)Sn\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$
22	$^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}Sn(H)^{t}Bu_2$
23	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}Sn^{t}Bu_2\text{-}Si(H)^{i}Pr_2$
24	$^{t}Bu_2(Cl)Sn\text{-}Sn^{t}Bu_2\text{-}Si(H)^{i}Pr_2$
25	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}SiMePh_2$
26	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}Si(H)^{i}Pr_2$
27	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}Sn^{t}Bu_2\text{-}SiMe_2Ph$
28	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn(Li)^{t}Bu_2$
29	$^{t}Bu_2(H)Sn\text{-}SiMe_2\text{-}Sn^{t}Bu_2\text{-}Si(Cl)Me_2$
30	$^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}(SiMe_2)_2\text{-}Sn(Li)^{t}Bu_2$

Nr.	Verbindung
31	
32	${}^{t}Bu_2(Li)Sn\text{-}(SiMe_2)_3\text{-}Sn(Li){}^{t}Bu_2$
33	
34	
35	
36	
37	

Nr.	Verbindung
38	
39	
40	
41	
42	
43	

Nr.	Verbindung
44	
46	^{t}BuPhSnH_2
47	^{t}BuPhSn(Li)H
48	^{t}BuPhSn-(SiMe_2)$_2$SnPh^{t}Bu
49	
50	

Tabellarischer Lebenslauf

Uwe Hermann
Krückenweg 114
44225 Dortmund

Persönliche Daten

geboren am	18. Oktober 1970
in	Gelsenkirchen
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulische Ausbildung

1977 - 1981	Grundschule in Gelsenkirchen
1981 - 1990	Leibniz-Gymnasium Gelsenkirchen

Grundwehrdienst

7 / 1990 - 6 / 1991	Ableistung des Grundwehrdienstes bei der Bundeswehr

Studium

10 / 1991 - 9 / 1997	Studium der Chemie an der Universität Dortmund
10 / 1994	Vordiplom
10 / 1996	Diplomhauptprüfung
3 / 1997 - 9 / 1997	Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K. Jurkschat und PD Dr. F. Uhlig

Promotion

11 / 1997 - 10 / 2000	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K. Jurkschat und PD Dr. F. Uhlig
11 / 1997 - 3 / 1998	Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund
4 / 1998 - 12 / 2000	Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund

Dortmund, den 23. Oktober 2000