

Darstellung monomerer Bausteine zur Synthese von
Stannylsilandendrimeren und Stannylsilanpolymeren

Dissertation

zur

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

vorgelegt von

Dipl. Chem. Thorsten Schollmeier
aus Dortmund (NRW)

für Simone und Luke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2001 bis Mai 2004 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund angefertigt.

Herrn Prof. Dr. F. Uhlig
möchte ich herzlich für die stets gewährte Diskussionsbereitschaft und die
vorbildliche Betreuung danken.

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

Außerdem möchte ich mich bedanken bei:

Herrn Dr. M. Schürmann und Frau Dr. J. Baumgartner für die Anfertigung der Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Dipl. Chem. T. Brüggemann und Herrn Prof. Dr. P. Bleckmann für die theoretischen Untersuchungen und Berechnungen zu den cyclischen Stannylsilanen.

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

Frau Dipl. Kff. S. Effner und Herrn Dr. C. Löw für die Korrekturarbeit.

K. Weber, B. Lyhs und E. Kielkowski für die Synthese zahlreicher Ausgangsverbindungen.

Christian Klas für die angefertigte Wahlpflichtarbeit und die gute Zusammenarbeit.

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

Meinen Eltern für ihre finanzielle und moralische Unterstützung während des gesamten Studiums.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	12
2	Grundlagen und Ergebnisse	16
2.1	Wege zur Synthese monomerer Stannylsilanbausteine über den klassischen Weg der Distannanspaltung	16
2.2	Wege zur Synthese monomerer Stannylsilanbausteine über den klassischen Weg des Hydridostannids	20
2.2.1	Metallierung mit Lithiumdiisopropylamid	20
2.2.2	Metallierung mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid	22
2.2.3	Metallierung mit <i>tert</i> -Butyllithium	25
2.3	Wurtz-Kupplungen zwischen Chlorsilanen und Chlorstannanen	31
2.3.1	Darstellung von kettenförmigen α,ω -Triorganosilyldi- <i>tert</i> -butylstannanen	32
2.3.2	Ringförmige Silicium-Zinn-Verbindungen durch Wurtz-Kupplung	37
2.3.3	Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (31)	37
2.3.4	Darstellung von 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)-tetra- <i>tert</i> -butyldistannan (35)	40
2.3.5	Darstellung von 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,2,4,4,6,6-hexaphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-tristannacyclohexan (38)	44
2.3.6	Wurtzreaktionen mit Methylchlorosilan und Di- <i>tert</i> -butylstannan (20)	47
2.3.7	Reaktion zu 1,2-Bis(methylchlorosilyl)-tetra- <i>tert</i> -butyldistannan (40)	48
2.3.8	Darstellung cyclischer Si-Sn-Verbindungen durch Wurtz-Kupplung von Di- <i>tert</i> -butyldichlorstannan (20) mit α,ω -chlorierten Methylsilanen	49
2.3.9	Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-4,4,5,5-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,3-disila-4,5-distanna-2-oxacyclopentan (44)	53
2.4	Reaktivität von ausgewählten cyclischen Verbindungen	54
2.4.1	Versuch der Polymerisation von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (31) durch Bestrahlung	54
2.4.2	Spaltung cyclischer Si-Sn-Verbindungen mit Quecksilber(II)-chlorid	54
2.5	Ringförmige Silicium-Zinn-Verbindungen mit Silyl-Seitenketten	56
2.5.1	Darstellung von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46)	56
2.6	Reaktivität von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-<i>tert</i>-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46)	58
2.6.1	Versuch der Dimerisierung durch Wurtzreaktion	58
2.6.2	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) zu thio- und selenverbrücktem Dimer	59
2.6.3	Hydrierung von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Reagenzien der Gruppe 13	61
2.6.4	Hydrolyse von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46)	62

Inhaltsverzeichnis

2.7	Darstellung von Dendrimeren der ersten Generation aus 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-<i>tert</i>-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46)	64
2.7.1	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Phloroglucinol	66
2.7.2	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Glycerin	67
3	Zusammenfassung	69
4	Experimenteller Teil	74
4.1	Allgemeines	74
4.1.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	74
4.1.2	Analytik	74
4.1.3	Darstellung der Edukte	75
4.2	Umsetzungen mit Trimethylolithiumstannid (2) aus Hexamethyldi-stannan (1)	76
4.2.1	Darstellung von Trimethylstannyldiisopropylsilan (4)	76
4.2.2	Darstellung von Trimethylstannyldi- <i>tert</i> -butylsilan (5)	76
4.2.3	Versuch der Polymerisation von Trimethylstannyldimethylsilan (3)	77
4.2.4	Polymerisation von Trimethylstannyldiisopropylsilan (4) durch Bestrahlung/AIBN	77
4.2.5	Reaktion von Trimethylstannyldimethylsilan (3) mit Luftsauerstoff	78
4.2.6	Reaktion von Trimethylstannyldiisopropylsilan (4) mit Luftsauerstoff	78
4.2.7	Versuch der Oxidation von Trimethylstannyldi- <i>tert</i> -butylsilan (5) durch Luftsauerstoff	78
4.2.8	Versuch der Oxidation von Trimethylstannyldimethylsilan (3) durch Reaktion mit Trimethylamin-N-oxid	79
4.2.9	Versuch der Oxidation von Trimethylstannyldimethylsilan (3) durch Reaktion mit Bis(trimethylsilyl)peroxid	79
4.2.10	Versuch der Oxidation von Trimethylstannyldi- <i>tert</i> -butylsilan (5) durch Reaktion mit Bis(trimethylsilyl)peroxid	79
4.3	Umsetzung von Di-<i>n</i>-butylstannan mit LDA	80
4.3.1	Darstellung von Di- <i>n</i> -butyllithiumstannid (6)	80
4.3.2	Umsetzung von Di- <i>n</i> -butyllithiumstannid (6) mit Dimethylchlorsilan	80
4.3.3	Umsetzung von Di- <i>n</i> -butyllithiumstannid (6) mit Di- <i>tert</i> -butylchlorsilan	81
4.3.4	Umsetzung von Di- <i>n</i> -butyllithiumstannid (6) mit Dimethyldichlorsilan	81
4.4	Umsetzungen von Di-<i>tert</i>-butylstannan (10) mit Kaliumbis(trimethyl-silyl)-amid	82
4.4.1	Darstellung von 1,2-Dikaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (12)	82
4.4.2	Darstellung von 1-Kaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (13)	82
4.4.3	Allgemeine Darstellung von 1,2-Disilyl-1,1,2,2-tetra- <i>tert</i> -butyldistannanen	82
4.4.4	Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (12) mit Trimethylchlorsilan	82
4.4.5	Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (12) mit Dimethylphenylchlorsilan	83
4.4.6	Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (12) mit Triphenylchlorsilan	83
4.4.7	Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (12) mit 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan	83

Inhaltsverzeichnis

4.4.8	Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (12) mit Dimethyldichlorsilan	84
4.4.9	Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (12) mit 1,4-Dichloroctamethyltetrasilan	84
4.4.10	Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (12) mit Dimethylchlorsilan	84
4.4.11	Reaktion von 1-Kaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (13) mit Trimethylchlorsilan	84
4.4.12	Reaktion von 1-Kaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (13) mit Dimethylphenylchlorsilan	85
4.4.13	Reaktion von 1-Kaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (13) mit Triphenylchlorsilan	85
4.4.14	Reaktion von 1-Kaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (13) mit 1,3-Dichlor-1,1,3,3-Tetra-methyldisiloxan	85
4.4.15	Reaktion von 1-Kaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (13) mit Dimethyldichlorsilan	85
4.4.16	Reaktion von 1-Kaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (13) mit 1,4-Dichloroctamethyl-tetrasilan	86
4.4.17	Reaktion von 1-Kaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (13) mit Dimethylchlorsilan	86
4.4.18	Umsetzung von 1-Kaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (13) mit etherischer Salzsäure-lösung	86
4.4.19	Hydrolyse von 1-Kaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (13)	87
4.4.20	Darstellung von 1,2-Brom-1,1,2,2 tetra- <i>tert</i> -butyldistannan (15)	87
4.4.21	Reaktion von Di- <i>tert</i> -butylstannan (10) mit Di- <i>tert</i> -butyldichlorstannan (20)	87
4.4.22	Reaktion von Di- <i>tert</i> -butylstannan (10) mit Di- <i>tert</i> -butyldichlorstannan (20) in Gegenwart von Triethylamin	88
4.4.23	Reaktion von Di- <i>tert</i> -butylstannan (10) und Di- <i>tert</i> -butyldichlorstannan (20) unter Katalyse von Tetrakis(triphenylphosphin)Platin	88
4.4.24	Reaktion von Di- <i>tert</i> -butyldichlorstannan (20) und Magnesium	88
4.4.25	Reaktion von Di- <i>tert</i> -butyldichlorstannan (20) und Magnesium/Iod	89
4.5	Reaktionen mit Di-<i>tert</i>-butyllithiumstannid (11)	90
4.5.1	Darstellung von Di- <i>tert</i> -butyllithiumstannid (11)	90
4.5.2	Darstellung von Di- <i>tert</i> -butylstannyl-dimethylsilan (16)	90
4.5.3	Darstellung von Bis(di- <i>tert</i> -butylstannyl)-dimethylsilan (17)	90
4.5.4	Umsetzung von Di- <i>tert</i> -butylstannyl-dimethylsilan (16) mit Chloroform	91
4.5.5	Umsetzung von Bis(di- <i>tert</i> -butylstannyl)dimethylsilan (17) mit Chloroform	91
4.5.6	Reaktion von Bis(di- <i>tert</i> -butylstannyl)dimethylsilan (17) mit <i>N</i> -Chlorsuccinimid und Chloroform	91
4.5.7	Reaktion von Bis(di- <i>tert</i> -butylstannyl)-dimethylsilan (17) mit <i>N</i> -Chlorsuccinimid und Tetrachlormethan	92
4.5.8	Reaktion von Bis(di- <i>tert</i> -butylstannyl)-dimethylsilan (17) mit <i>N</i> -Chlorsuccinimid und Methylenchlorid	92
4.6	Synthese offenkettiger Stannylsilane mittels Wurtz-Kupplung	93
4.6.1	Allgemeine Synthesevorschrift	93
4.6.2	Darstellung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)tetra- <i>tert</i> -butyldistannan (23)	93
4.6.3	Darstellung von 1,2-Bis(dimethylphenylsilyl)-tetra- <i>tert</i> -butyldistannan (24)	93
4.6.4	Darstellung von Bis(diphenylmethylsilyl)-di- <i>tert</i> -butylstannan (26)	94
4.6.5	Darstellung von Bis(triphenylsilyl)-di- <i>tert</i> -butylstannan (28)	94
4.6.6	Darstellung von 1,2-Bis(dimethylsilyl)-tetra- <i>tert</i> -butyldistannan (30)	94
4.7	Synthese cyclischer Stannylsilane und deren Vorstufen	95
4.7.1	Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (31)	95
4.7.2	Darstellung von 1,2-Bis(chlorodimethylsilyl)-tetra- <i>tert</i> -butyldistannan (35)	95

Inhaltsverzeichnis

4.7.3	Alternative Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (31)	96
4.7.4	Darstellung von 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,2,4,4,6,6-hexaphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-tristannacyclohexan (38)	96
4.7.5	Darstellung von 1,4-Dimethyl-2,2,3,3,5,5-hexa- <i>tert</i> -butyl-1,4-disila-2,3,5-tristannacyclopentan (39)	97
4.7.6	Darstellung von 1,2-Bis(chlormethylsilyl)-tetra- <i>tert</i> -butyldistannan (40)	98
4.7.7	Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2-disila-3,4-distannacyclobutan (32)	98
4.7.8	Darstellung von 1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-4,4,5,5-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,3-trisila-4,5-distannacyclopentan (41)	99
4.7.9	Darstellung von 1,1,2,2,3,3,4,4-Octamethyl-5,5,6,6-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,3,4-tetrasila-5,6-Distannacyclohexan (42)	99
4.7.10	Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-4,4,5,5-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,3-disila-4,5-distanna-2-oxacyclopentan (44)	100
4.8	Reaktivität linearer und cyclischer Stannylsilane	101
4.8.1	Umsetzung von 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)-tetra- <i>tert</i> -butyldistannan (35) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Magnesium	101
4.8.2	Versuch der Spaltung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (31) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Magnesium	101
4.8.3	Versuch der Spaltung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (31) durch Magnesium	101
4.8.4	Versuch der Polymerisation von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (31)	102
4.8.5	Versuch der Direktpolymerisation von Di- <i>tert</i> -butyldichlorostannan (20) und Dimethyldichlorsilan durch Umsetzung mit Magnesium	103
4.8.6	Umsetzung von 1,1,3,3-tetramethyl-2,2,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (31) mit Quecksilber(II)-chlorid	104
4.8.7	Versuch der Direktpolymerisation von Diphenyldichlorostannan (37) und Dimethyldichlorosilan durch Umsetzung mit Magnesium	105
4.8.8	Umsetzung von 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,2,4,4,6,6-hexaphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-tristannacyclohexan (38) mit Quecksilber(II)-chlorid	105
4.9	Umsetzungen mit 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-<i>tert</i>-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46)	106
4.9.1	Darstellung von Tris-(chlordimethylsilyl)methylsilan (45)	106
4.9.2	Darstellung von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46)	106
4.9.3	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Magnesium	106
4.9.4	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Di- <i>tert</i> -butyldichlorostannan (20) in Gegenwart von Magnesium	107
4.9.5	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Lithium	108
4.9.6	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Lithium/Naphthalin	108
4.9.7	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Natrium	108

Inhaltsverzeichnis

4.9.8	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Kaliumgraphit	109
4.9.9	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Zinndichlorid in Gegenwart von Magnesium	109
4.9.10	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Schwefelwasserstoff	109
4.9.11	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Dilithiumsulfid	110
4.9.12	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) Dinatriumselenid	110
4.9.13	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Dilithiumselenid	111
4.9.14	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Lithiumaluminiumhydrid	111
4.9.15	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Lithiumtriethylborat	112
4.9.16	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Luftsauerstoff	112
4.9.17	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Wasser in Gegenwart von Triethylamin	113
4.9.18	Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Quecksilber(II)-chlorid	113
4.9.19	Umsetzung von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit 1,3,5-Triolbenzol (Phloroglucinol) in Gegenwart von Triethylamin	114
4.9.20	Umsetzung von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Glycerin (51) in Gegenwart von Triethylamin	114
4.10	Sonstige Umsetzungen	116
4.10.1	Reaktion von Zinntetrachlorid mit 1,4-Dichloroctamethyltetrasilan in Gegenwart von Magnesium	116
4.10.2	Reaktion von 1-Kaliumtetra- <i>tert</i> -butyldistannid (13) - dargestellt durch Reaktion von Di- <i>tert</i> -butylstannan und Kaliumhydrid - mit Dimethyldichlor-silan	116
5	Literatur	117
6	Anhang	121

Abkürzungsverzeichnis

benutzte Abkürzung	Bedeutung
Abb.	Abbildung
AIBN	Azobisisobutyronitril
^t Bu bzw. <i>tert</i> -butyl	tertiärer Butyl-Rest
n-Bu	Butyl-Rest
d	Tage
δ	chemische Verschiebung
D ₂ O-Kap.	D ₂ O-Kapillare
Et ₂ O	Diethylether
Hz	Hertz
LDA	Lithium-diisopropyl-amid
LM	Lösungsmittel
EA	Elementaranalyse
gef.	gefunden
Gl.	Gleichung
h	Stunden
IR	Infrarot
ⁿ J	Kopplungskonstante über <i>n</i> Bindungen
max.	maximal
Me	Methyl-Rest
min.	Minuten
MS	Massenspektroskopie
M/z	Masse geteilt durch Ladungszahl
n. beo.	nicht beobachtet
n. gef.	nicht gefunden
NMR	Kernresonanzspektroskopie
n. zugeord.	nicht zugeordnet
Ph	Phenyl-Rest
ppm	parts per million
ⁱ Pr	iso-Propyl-Rest
R, R'	organischer Rest
ROP	ringöffnende Polymerisation
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
s	Singulett (Kernresonanzspektroskopie)
Smp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
Zers.	Zersetzung

1 Einleitung

Die Chemie der 14. Gruppe, besonders die Derivate des Siliciums und Zinns, sind seit Beginn der modernen elementmetallorganischen Chemie von gesteigertem Interesse. Insbesondere Oligo- und Polysilane sowie Polysiloxane finden immer mehr Anwendungen [1-3]. Monozinnverbindungen sind hier ebenfalls etabliert, verlieren derzeit jedoch durch ihre umstrittene Toxizität an Bedeutung.

Erste Siliciumverbindungen wurden schon 1863 von CRAFTS und FRIEDEL dargestellt [4]. Heute werden diese Komponenten hauptsächlich im Bereich der Siliconchemie, der Halbleitertechnik sowie der Synthesechemie verwendet. Insbesondere Silicone besitzen einen enorm hohen Stellenwert. Sowohl im Bereich der Dichtungsmittel und Isolierindustrie, als auch in der plastischen Chirurgie, finden Silicone vielfältig Anwendung [5, 6].

Mittels CVD-Technik (**C**hemical **V**apor **D**eposition) können nichtorganische Siliciumanteile auf inerten Oberflächen in hochreiner und definierter Form aufgetragen werden. Auf diese Weise werden u.a. elektronische Bauteile in IC-Bauweise hergestellt [7].

Die klassische organische Chemie profitiert von der Siliciumorganochemie durch Nutzung von z.B. Trimethylsilylresten als Schutzgruppen [8, 9]. Aber auch im Bereich der Alkylierungsmittel kommen Organosilane zum Einsatz [10].

Neben diesen eher klassischen Anwendungsgebieten finden sich immer mehr aktuellere. So werden Polysilane zunehmend als Vorstufen für keramische Materialien genutzt [7]. Auch im Bereich der Mikrolithographie [11-13] und für die Nutzung der optischen und optoelektronischen Eigenschaften gewinnen diese Verbindungen immer mehr an Bedeutung [14, 15].

Organozinnverbindungen wurden 1859 erstmals von FRANKLAND beschrieben. Im Bereich der Glasbeschichtung oder auch in Teilen der Textilindustrie sind diese trotz ihrer umstrittenen Toxizität auch weiterhin unverzichtbar [16]. Die von VAN DER KERK im Jahr 1954 nachgewiesenen bioziden Eigenschaften [17] machen Zinnorganyle für vielerlei Anwendungen interessant, sei es beispielsweise im Bereich des Pflanzenschutzes oder bei der Imprägnierung von Holz und Schiffsrümpfen [18-20]. Dabei ist aber die Tendenz zu einer nur noch eingeschränkten Nutzung von Zinnorganylen deutlich sichtbar. So dürfen in der heutigen Zeit nur noch Schiffe ab einer Länge von 18 Metern mit zinnorganylhaltigen

Einleitung

Anstrichen behandelt werden. Das hierfür verwendete Mittel, Hexabutyldistannoxan, ist sonst seit Anfang 2003 verboten [21].

Zinnoxide werden ebenfalls weiterhin trotz der oben erwähnten Problematik bei der Synthese von Polyurethanen [22] genutzt. Auch Organozinnlaurate- und maleinate werden noch als Stabilisatoren in der PVC-Darstellung eingesetzt [23, 24]. In der organischen Synthese finden Zinnorganyle bei der Stille-Reaktion Anwendung [25].

Die Verbindung beider Gebiete zu Stannylsilanderivaten erfolgte erstmalig von KRAUS et al 1933 [26]. Hier wurde zunächst nur mit monomeren Bausteinen des Typs $R_3Si-SnR'_3$ gearbeitet, die lediglich eine Si-Sn-Bindung besitzen. Funktionalisierte Si-Sn-Verbindungen waren bis vor kurzem weitgehend unbekannt. Einige wenige Ausnahmen sind in Abbildung 1 zu sehen [27-30].

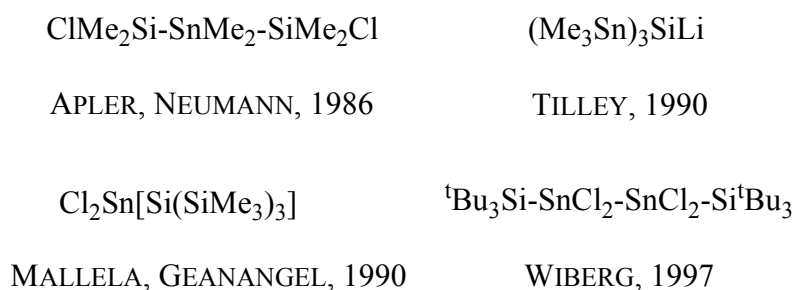


Abb. 1: Ausgewählte Stannylsilane.

UHLIG et al konnten in den letzten Jahren eine Vielzahl solcher Verbindungen hinzufügen (s. Abb. 2) [31, 32].

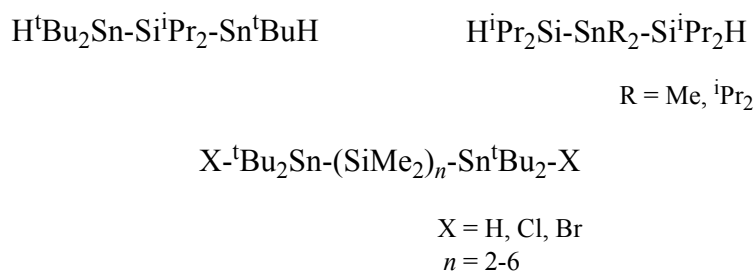
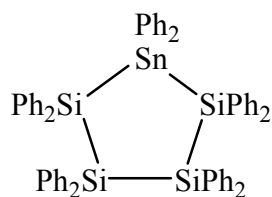


Abb. 2: Stannylsilane von UHLIG et al.

Die erste Synthese einer cyclischen Si-Sn-Verbindung wurde von HENGGE et al 1966 beschrieben (s. Abb. 3). Die Phenylgruppen sorgen jedoch für eine sehr schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und machten so eine weitere Untersuchung unmöglich [33].

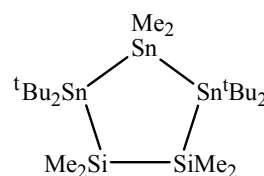
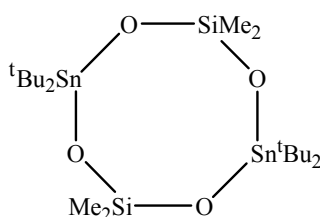
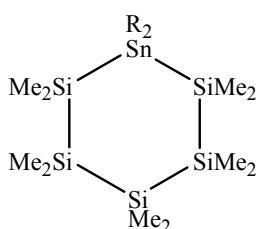
Einleitung



HENGGE, BRYCHCY 1966

Abb. 3: Erste cyclische Stannylsilanverbindung.

Erst UHLIG und Mitarbeiter sowie MALLELA, GEANANGEL und WIBERG entwickelten Synthesewege, um eine Vielzahl an cyclischen Bausteinen darzustellen. Einige dieser Verbindungen sind in Abbildung 4 wiedergegeben.

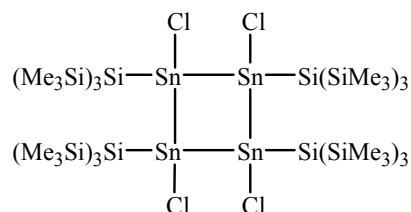
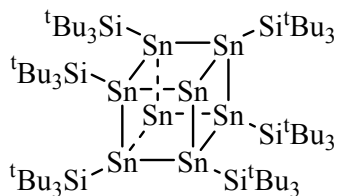
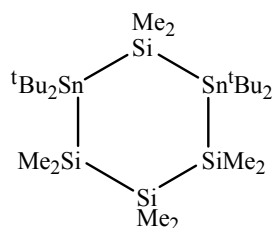


R = Ph: UHLIG, KAYSER 1997 [34] PRASS, 1999 [31]

R = Me: UHLIG, 1999 [35]

R = ^tBu: HERMANN, 2000 [32]

UHLIG, 1999 [35]



HERMANN, 2000 [32]

WIBERG, 1999 [36]

MALLELA, GEANANGEL, 1999 [37]

Abb. 4: Ausgewählte cyclische Verbindungen.

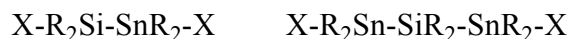
Für Silane weitreichend erforscht, beschränken sich die Beispiele für Polymere und Copolymere aus den höheren Homologen der 14. Gruppe auf wenige Beispiele. Diese Polymere sind ausschließlich durch Wurtzreaktionen dargestellt worden. Die Verteilung der R₂Sn-Einheiten in Silicium-Zinn-Copolymeren erfolgt dadurch rein statistisch und die Polymereigenschaften sind nicht zu 100% homogen. Dies sollte aber in Anbetracht der Eigenschaften dieser Verbindungen von besonderem Interesse sein. So sollte die Licht- und Oxidationsempfindlichkeit der Polysilane durch Einbau von R₂Sn-Gruppen deutlich erhöht werden können. Weiterhin ist durch den metallischen Charakter des Zinns eine größere σ-Delokalisierung zu erwarten. Dies sollte zu einer steigenden Leitfähigkeit führen.

Einleitung

In einem weiteren Arbeitsbereich, der Dendrimerchemie, gibt es nach unserem Kenntnisstand noch keine Ergebnisse in Verbindung mit Stannylsilanen.

Von diesen Ausführungen und Überlegungen lassen sich die Schwerpunkte dieser Arbeit ableiten:

- Darstellung weiterer Monomere des Typs



R = Alkylrest

X = H, Cl, Br

durch Metathesereaktionen, sowie die Funktionalisierung dieser Derivate.

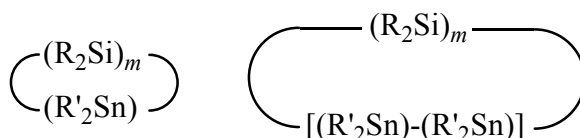
- Entwicklung neuer Reaktionswege zur Darstellung von Si-Sn-Verbindungen ohne die sonstigen Nebenprodukte durch Wurtz-Kupplungen.

A: Synthese von acyclischen Verbindungen des Typs



R = Alkyl, Aryl

B: Neuartige cyclische Si-Sn-Verbindungen des Typs



R = R' = Alkyl, Aryl

m = 2, 3, 4...

- Einsatz der dargestellten Verbindungen für

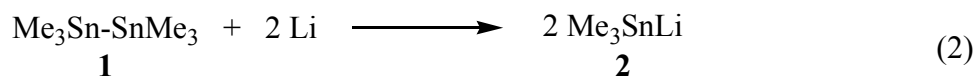
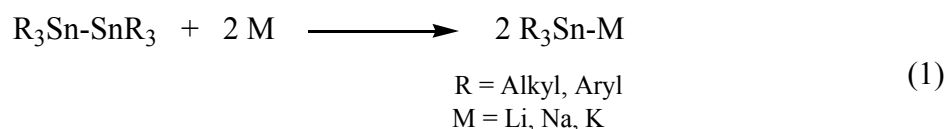
A: Polymersynthesen oder

B: Funktionalisierung von Dendrimeren und Einführung von Distannanen als Schutzgruppe in der Dendrimerchemie.

2 Grundlagen und Ergebnisse

2.1 Wege zur Synthese monomerer Stannylsilanbausteine über den klassischen Weg der Distannanspaltung

Wie in Abschnitt 1 bereits beschrieben, gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten, Stannylsilane darzustellen. Der klassische Weg führt über die Spaltung von Distannanen mittels Alkalimetallen (s. Gl. 1-2).



In Anlehnung an Arbeiten von PRASS [31] und eigenen Versuchen im Rahmen der Diplomarbeit [38] wurden Umsetzungen mit dem Trimethylolithiumstannid **2** untersucht. Um für erste Studien möglichst einfache Beispielverbindungen zu erhalten, sind Metathesereaktionen des Stannids **2** mit Dimethylchlorsilan, Diisopropylchlorsilan und Di-*tert*-butylchlorsilan durchgeführt worden (s. Gl. 3).



Trimethylstannyldimethylsilan **3** ist laut ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie (s. Tab. 1) quantitativ entstanden. Es konnte allerdings lediglich in einer Ausbeute von 47% isoliert werden. Das restliche Produkt wird wahrscheinlich bei der Entfernung des Lösungsmittels mit abdestilliert.

Die Umsetzung mit Diisopropylchlorsilan zu Verbindung **4**, Trimethylstannyldiisopropylsilan verläuft ebenfalls quantitativ. Die vergleichsweise hohe Ausbeute von 65% ist mit dem Siedepunkt von rund 100 °C bei 40 Torr zu erklären. Er liegt 30 °C über dem der Verbindung

Grundlagen und Ergebnisse

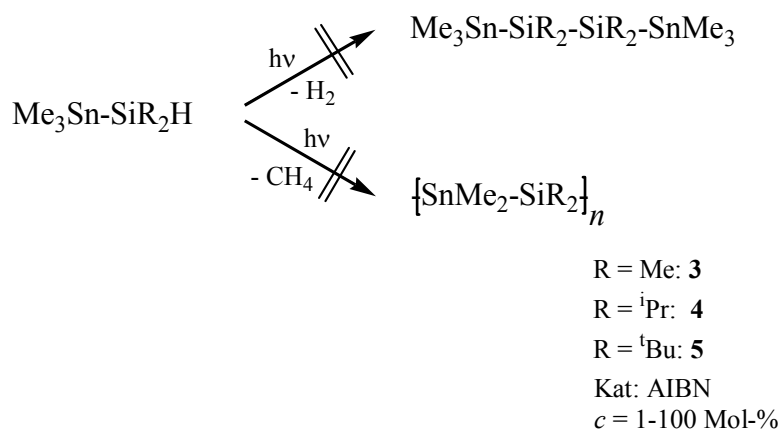
3 und erlaubt so eine bessere Abtrennung des Lösungsmittels. Die Darstellung von Verbindung **5**, Trimethylstannyldi-*tert*-butylsilan, verläuft schließlich wie die Herstellung von **3** und **4** quantitativ. Nach Destillation erhält man rund 60% der Verbindung. Der Tabelle 1 können die ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen sowie Kopplungskonstanten der Verbindungen **3-5** entnommen werden. Zusätzlich sind in dieser Tabelle literaturbekannte NMR-Daten ähnlicher Verbindungen aufgelistet [35].

Verbindung		^{29}Si -NMR-Verschiebung			^{119}Sn -NMR-Verschiebung
		δ / ppm	$^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn})$ / Hz	$^1J(^{29}\text{Si}-^1\text{H})$ / Hz	δ / ppm
$\text{Me}_3\text{Sn-SiMe}_2\text{H}$	3	-36,2	648/621	185	-119,3
$\text{Me}_3\text{Sn-Si}_2^i\text{Pr}_2\text{H}$	4	-2,9	576/551	93	-127,8
$\text{Me}_3\text{Sn-Si}^t\text{Bu}_2\text{H}$	5	9,2	578/552	82	-127,0
$\text{Bu}_3\text{Sn-SiMe}_2\text{H}$	[35]	-36,8	556/531	n. b.	-114,4
$\text{Me}_3\text{Sn-SiMe}_2\text{-SnMe}_3$	[35]	-35,8	507/486	-	-106,4

Tab. 1: NMR-Verschiebungen der Verbindungen **3-5** und ausgewählte Beispiele aus der Literatur.

Die Verbindungen **3-5** zeigen eine aus der „reinen“ Siliciumchemie wohlbekannte Abhängigkeit der Si-H-Kopplung vom sterischen Einfluss der Substituenten am Siliciumatom. Der Gang der $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten ist dagegen nicht mit einer solch einfachen Abhängigkeit erklärbar und entzieht sich gegenwärtig noch einer Interpretation. Über ähnliche Resultate berichtete UHLIG und PRASS 1999 [39].

In ersten Folgereaktionen wurden in Anlehnung an frühere Arbeiten [38] Polymerisations- bzw. Dimerisierungsexperimente des Trimethylstannyldimethylsilans **3** mittels Bestrahlung durchgeführt (s. Schema 1). Als Katalysator diente in allen Fällen Azobisisobutyronitril (AIBN).

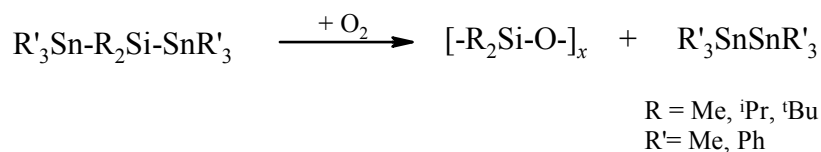


Schema 1: Bestrahlungsexperimente mit **4** und **5**.

Grundlagen und Ergebnisse

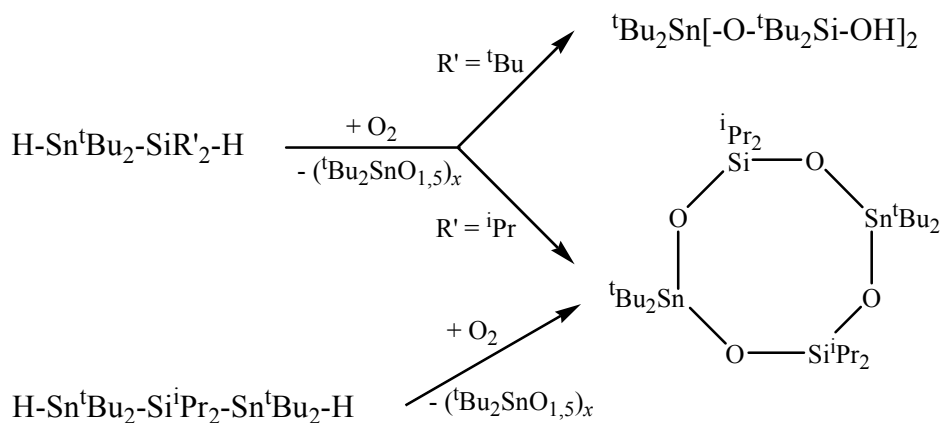
Es konnten in Abhängigkeit von der zugegebenen Katalysatormenge jeweils geringe Mengen eines Feststoffes isoliert werden ($\geq 1\%$). In Analogie zu bereits früher durchgeführten Arbeiten [32, 38] gelang die Charakterisierung aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des Feststoffes nicht. Die restliche Reaktionslösung enthält ausschließlich unumgesetzten Ausgangsstoff. Für zukünftige Arbeiten könnte die Anwendung polymerspezifischer Analysemethoden, wie z.B. MALDI-TOF-MS hilfreich sein.

Vergleichende Versuche mit den chemisch verwandten Verbindungen **4** und **5**, Trimethylstannyldiisopropylsilan und Trimethylstannyldi-*tert*-butylsilan (s. Schema 1), brachten ausschließlich unumgesetzten Ausgangsstoff hervor. Ursache ist die sterische Hinderung durch die organischen Reste Isopropyl bzw. *tert*-Butyl an den Siliciumfragmenten. Ähnliche Ergebnisse sind von UHLIG beschrieben worden [35]. Unterschiede im Reaktionsverhalten zeigen sich ebenso bei der Oxidationsreaktion von Si-Sn-Verbindungen. So konnte von UHLIG gezeigt werden, dass α,ω -Stannylligosilane mit Luftsauerstoff zu Polysiloxanen und Polystannanen bzw. Distannanen reagieren (s. Schema 2) [35, 40].



Schema 2: Oxidationsversuche an Stannylsilanen.

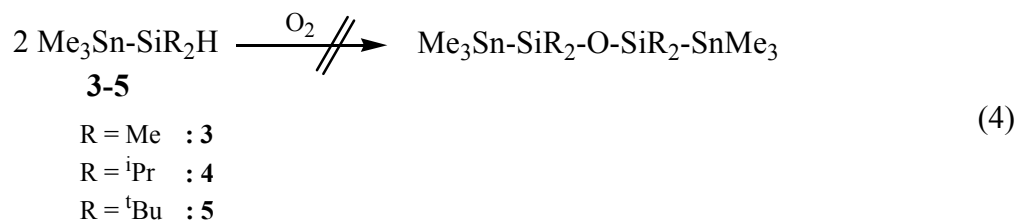
PRASS hingegen konnte einen Einschub des Sauerstoffs in Si-Sn-Bindungen beobachten (s. Schema 3) [31].



Schema 3: Reaktionsverhalten von Stannylsilanverbindungen gegenüber Luftsauerstoff.

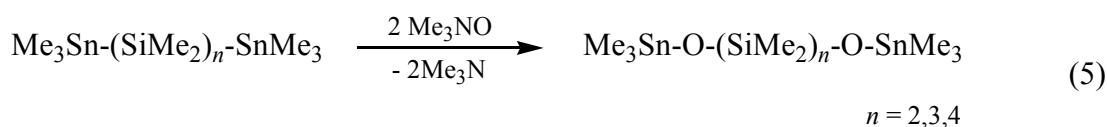
Es sollte untersucht werden, welche Reaktionen die Verbindungen **3-5** eingehen. Zunächst wurde versucht, diese mit Luftsauerstoff analog zu [31] zur Reaktion zu bringen (s. Gl. 4).

Grundlagen und Ergebnisse

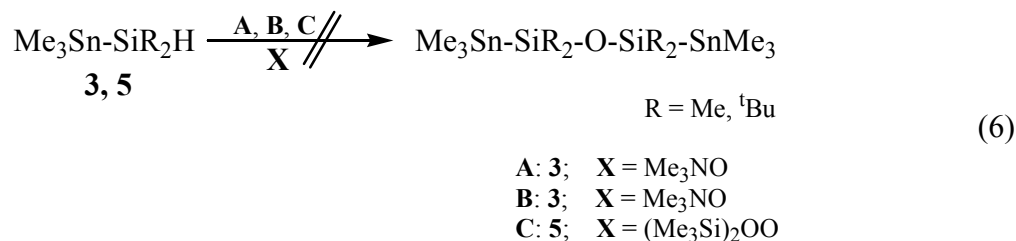


Es gelang jedoch nicht, die Verbindungen **3-5** auf diesem Weg in das entsprechende Sauerstoffderivat zu überführen. Vielmehr sind erstaunlicherweise alle Si-H Funktionen und auch die Si-Sn-Bindungen gegenüber einem oxidativen Angriff stabil.

Versuche von UHLIG zeigten, dass man Sauerstoff mittels O-Überträgern wie beispielsweise Trimethylamin-*N*-oxid oder Bis(trimethylsilyl)peroxid in α,ω -Stannylsilanketten insertieren kann [35] (s. Gl.(5)).



Um die in Gl.(4) für die Verbindungen **3-5** beschriebene Reaktionsträgheit weiter zu untersuchen, wurden Umsetzungen mit diesen Oxidationsmitteln durchgeführt (s. Gl.(6)).



Während bei Raumtemperatur keine Umsetzung mit **3** erfolgt und nur unumgesetzter Ausgangsstoff detektiert wurde, ergibt sich bei der Reaktion von **3** mit Bis(trimethylsilyl)peroxid bei erhöhter Temperatur in den ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren eine Vielzahl von Signalen. Dies deutet auf eine Si-Sn-Bindungsspaltung hin, ähnlich wie UHLIG dies für Bis(triorganostannyl)diorganosilanverbindungen beschrieben hat [35]. Der Versuch, Trimethylstannyldi-*tert*-butylsilan **5** auf diese Weise in die oxidierte Verbindung zu überführen, scheiterte. Auch nach 8 Stunden Erhitzen in Toluol liegt die Ausgangsverbindung unverändert vor. Dies deckt sich mit Ergebnissen von PRASS, der zeigte, dass *tert*-Butylgruppen eine stärkere stabilisierende Wirkung als Methylgruppen haben [31].

2.2 Wege zur Synthese monomerer Stannylsilanbausteine über den klassischen Weg des Hydridostannids

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt werden konnte, sind triorganozinnsubstituierte Stannylsilane nur bedingt für weiterführende Reaktionen geeignet. In Anlehnung an Arbeiten von HERMANN und PRASS wurde deshalb untersucht, ob $M\text{Sn}(\text{H})\text{R}_2$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) als universeller Baustein zur Si-Sn-Bindungsknüpfung verwendet werden kann. Durch die Hydridofunktion erhöht sich die Reaktivität dieser Verbindungen und es wird zusätzlich ein zweites Reaktionszentrum geschaffen. Eine allgemeine Übersicht über grundsätzliche Metallierungsmöglichkeiten von Hydridostannanen ist in Tabelle 2 gegeben:

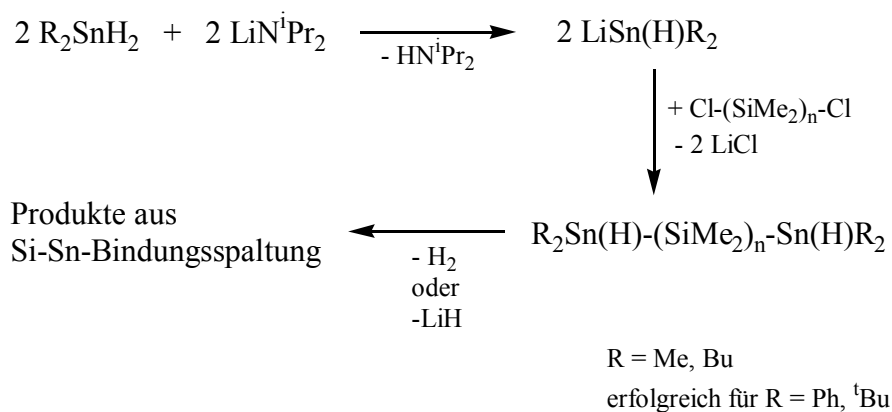
Metallierungsmittel		Lit
$\text{Bu}_3\text{SnH} / \text{LDA}$	STILL	1978 [41]
$\text{R}_2\text{SnH}_2 / \text{LDA}$	JOUSSEAUME, PEREYRE, CONNIL	1996 [42]
$\text{Ph}_3\text{SnH} / \text{MeLi}$	WITTIG, MEYER, LANGE	1950 [43]
$\text{RR}'\text{SnH}_2 / {}^t\text{BuLi}$	MATSUHASHI, TOKITOH, OKAZAKI, GOTO	1993 [44]
$\text{R}_3\text{SnH} / \text{KH} / \text{NaH}$ ($\text{R} = \text{Bu}, \text{Ph}$)	GUERIN, CORRIU	1980 [45]
$\text{Ph}_3\text{SnH} / n\text{-BuLi} / \text{TMEDA}$	STALKE, REED, WRIGHT	1991 [46]
$\text{Bu}_3\text{SnH} / n\text{-BuLi}$	SHARMA, OELSCHLÄGER	1989 [47]
$\text{R}_2\text{SnH}_2, \text{R}_3\text{SnH} / \text{Na}, \text{K}$	QUINTARD, PEREYRE	1980 [48]

Tab. 2: Metallierungsmittel.

2.2.1 Metallierung mit Lithiumdiisopropylamid

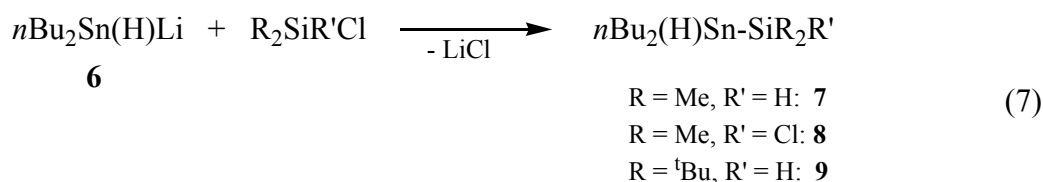
UHLIG et al haben eine Vielzahl von Reaktionen mit Lithiumdiisopropylamid als Metallierungsmittel durchgeführt [31, 32, 38]. Hier stellte sich heraus, dass bei Umsetzungen mit diesem Metallierungsmittel in einigen Fällen eine Amin-katalysierte Umlagerung als Folgereaktion auftritt. Sind organische Reste wie Phenyl oder *tert*-Butyl am Zinnatome enthalten, gelingt die Reaktion zu α,ω -Stannylsilanen. Werden jedoch an den Zinnatomen einfache Alkylreste wie Methyl oder *n*-Butyl eingesetzt, reagiert das entstandene Stannylsilan unter Si-Sn-Bindungsspaltung weiter zu diversen Produkten (s. Schema 4).

Grundlagen und Ergebnisse



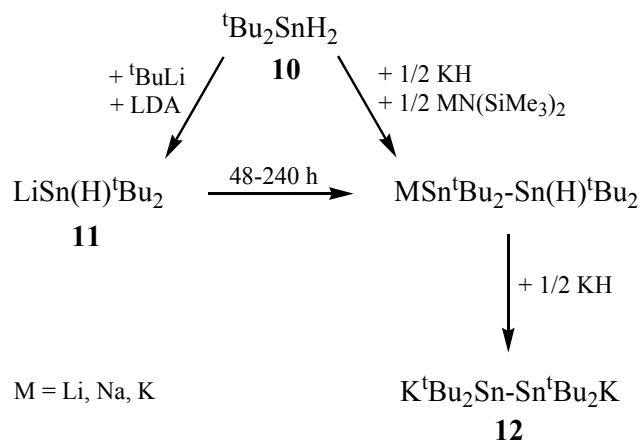
Schema 4: Aminkatalysierte Umlagerungen.

Gleichung 7 zeigt eigene Versuche, Stannylsilane zu erzeugen. ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch kann die Bildung der Stannylsilane **7-9** mit Umsatzgraden von bis zu 90% nachgewiesen werden.



Eine Isolierung der Verbindungen **7-9** ist, wie in früheren Arbeiten gezeigt, aufgrund des enthaltenenamins nicht möglich. Man beobachtet Si-Sn-Bindungsspaltung unter Bildung von rund 10-15 Silicium- und Zinnprodukten ohne Si-Sn-Bindung.

Ein weiteres Phänomen, das auch hier auftritt, ist die Folgereaktion von sekundären Stannanen R_2SnH_2 oder Diorganostanniden $\text{R}_2\text{Sn(H)M}$ zu mono- und dimetallierten Distanniden. Dies gilt grundsätzlich für alle R_2SnH_2 -Verbindungen und soll im Folgenden am Beispiel des Di-*tert*-butylstannan kurz diskutiert werden (s. Schema 5).



Schema 5: Einfluss des Metallierungsmittels auf den Reaktionsverlauf.

Grundlagen und Ergebnisse

UHLIG et al konnten beweisen, dass diese Folgereaktion mit verschiedenen Metallierungsmitteln (Kaliumhydrid, Lithiumdiisopropylamid) auftritt. Bei Reaktionen mit LDA konnte der Verlauf der Reaktion mittels ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie dokumentiert werden (s. Abb. 5).

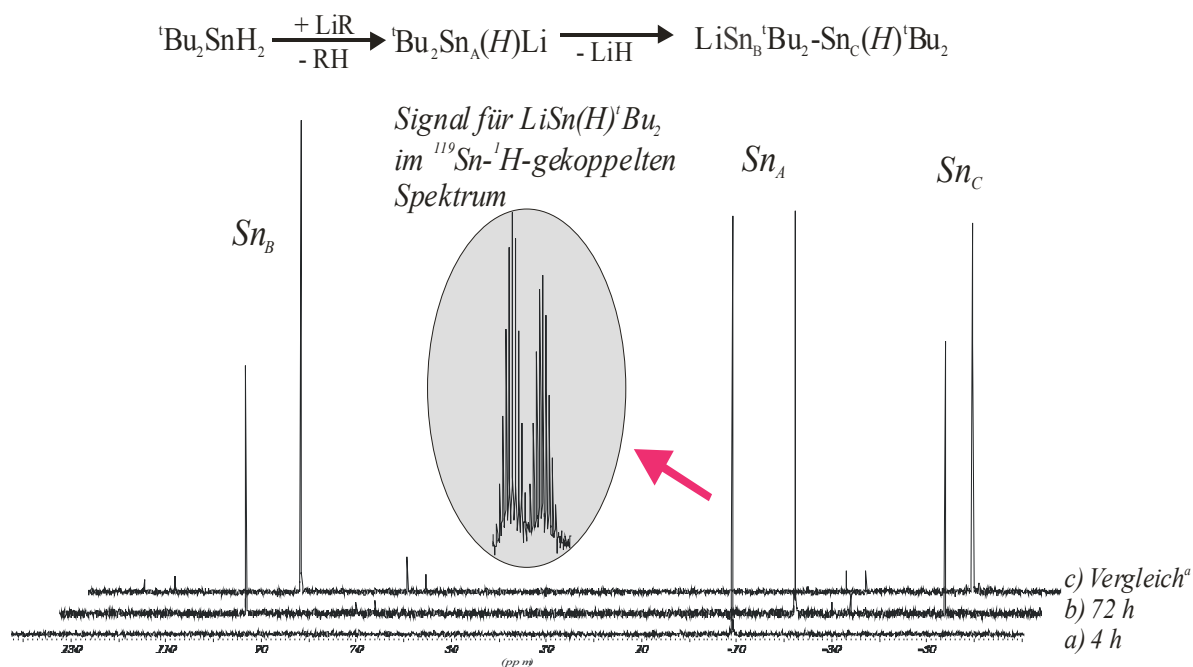


Abb. 5: Bildung von Sn-Sn-Bindungen – NMR-spektroskopischer Verlauf

(^a: Vergleich durch Reaktion von $\text{H-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-H}$ **14** mit LDA).

Zur weiteren Untersuchung dieses Reaktionsverhaltens werden im folgenden Abschnitt Umsetzungen von Di-*tert*-butylstannan mit Kaliumbis(trimethylsilyl)amid beschrieben.

2.2.2 Metallierung mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid

Kaliumbis(trimethylsilyl)amid eignet sich, ähnlich wie LDA, um Dihydriddiorganostannane zu metallieren. Das entstehende Bis(trimethylsilyl)amin besitzt eine geringere Basizität als die korrespondierende Base des Lithiumdiisopropylamids. Reaktionen mit diesem Metallierungsmittel wurden von UHLIG und HERMANN erstmalig beschrieben. Dort sind α,ω -Dihydridostannane mit einem halben Äquivalent bzw. mit einem Äquivalent Kaliumbis(trimethylsilyl)amid umgesetzt worden (s. Schema 5) [32].

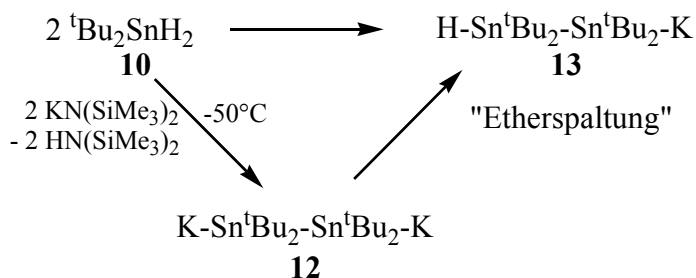
Die resultierenden Stannide und Distannide sind mit ^{119}Sn -NMR-Verschiebung und 1J -Kopplungen in Tabelle 3 aufgelistet.

Grundlagen und Ergebnisse

Verbindung	¹¹⁹ Sn-NMR-Verschiebung	
	δ / ppm	¹ J(¹¹⁹ Sn- ^{119/117} Sn) / Hz
K- ^t Bu ₂ Sn-Sn ^t Bu ₂ -K 12 [32]	16,8	45
K- ^t Bu ₂ Sn-Sn ^t Bu ₂ -H 13 [32]	134,8	7730/7380
	-43,2	
K- ^t Bu ₂ Sn-Sn ^t Bu ₂ -K 12	16,6	
K- ^t Bu ₂ Sn-Sn ^t Bu ₂ -H 13	134,2	7710/7352
	-43,4	
Br- ^t Bu ₂ Sn-Sn ^t Bu ₂ -Br 15	92,7	1675

Tab. 3: NMR-Daten verschiedener Stannide und Distannide.

Wie in Schema 6 gezeigt, bildet sich zunächst das Distannid **12**. Dies wurde schon früher von HERMANN [32] und auch in eigenen Arbeiten [38] beobachtet. Neu war allerdings die Beobachtung, dass offensichtlich durch Etherspaltung Verbindung **12** innerhalb weniger Stunden zum 1-Kalium-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldistannid **13** reagiert.



Schema 6: Reaktion von **10** mit Bis(trimethylsilyl)kaliumamid.

Ähnliche Etherspaltungen sind aus der Phosphidchemie bekannt [49]. Der Reaktionsverlauf konnte, wie im Fall der Umsetzungen mit LDA, mittels NMR-Spektroskopie festgehalten werden (s. Abb. 6).

Grundlagen und Ergebnisse

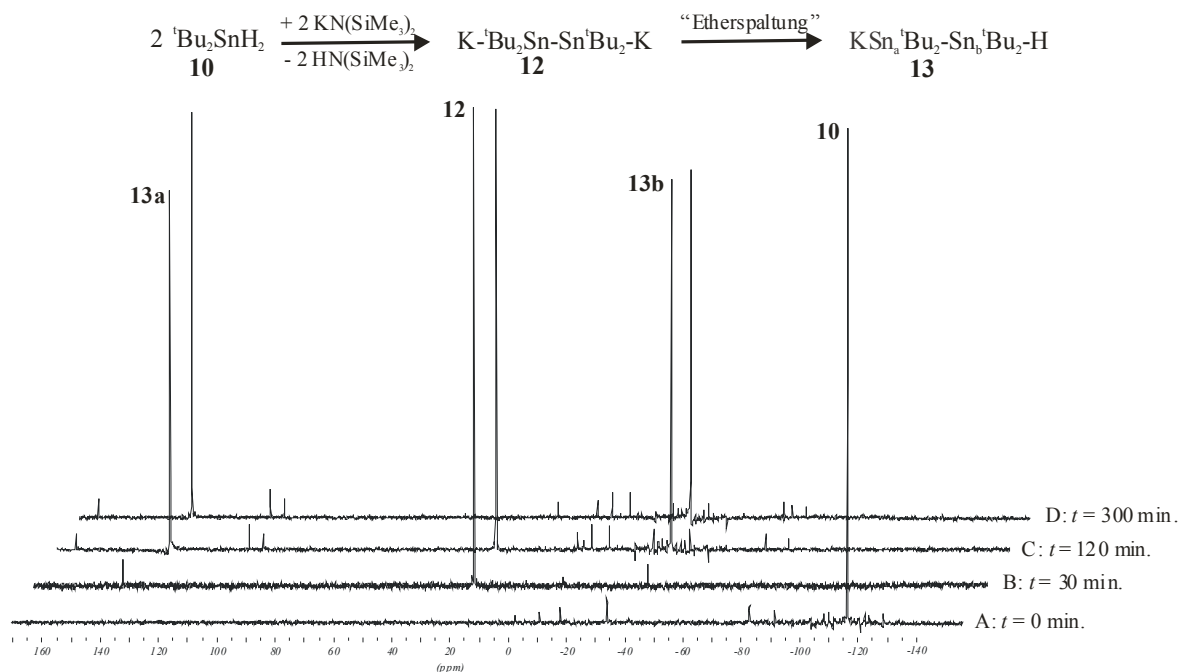


Abb. 6: Reaktionsverlauf bei der Bildung von **13** anhand ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie.

Das ^{119}Sn -NMR-Signal bei 16 ppm (für Verbindung **12**) verschwindet nach etwa 6 h vollständig. Dafür sind zwei neue Signale bei 134 ppm und -43 ppm mit einer $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstante von 7710 bzw. 7352 Hz zu erkennen. Diese lassen sich eindeutig Verbindung **13** zuordnen.

Es wurde versucht, das intermediär gebildete Distannid **12** durch Umsetzungen mit Triorganochlorsilanen, α,ω -Dichlorsilanen bzw. Siloxanen abzufangen. Mittels ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie konnte nur in den Reaktionen mit Dimethylphenylchlorsilan und Diphenylmethylchlorsilan eine Si-Sn-Verbindung in Anteilen von jeweils etwa 5% nachgewiesen werden. Eine Isolierung aus dem Produktgemisch war jedoch nicht möglich.

Zumeist bildet sich bei diesen Reaktionen jedoch α,ω -Dihydridotetra-*tert*-butyldistannan als Hauptprodukt. Dies konnte von HERMANN bei ähnlichen Reaktionen ebenfalls beobachtet werden [32]. Ursache hierfür dürfte die Konkurrenz zwischen Metathesereaktion und Etherspaltung sein.

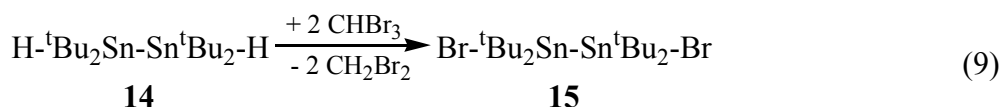
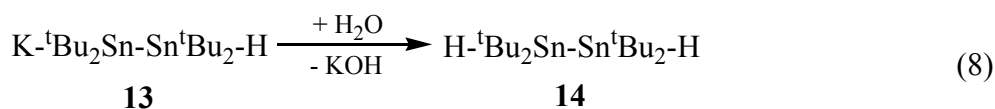
Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden alle Experimente, die mit der Distannidverbindung 1,2-Dikalium-tetra-*tert*-butyldistannid **12** durchgeführt wurden, mit dem 1-Kalium-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldistannid **13** wiederholt.

Hier konnten keinerlei Beweise für die Bildung von Stannylsilanen gefunden werden. Eine Erklärung für dieses von **12** abweichende Reaktionsverhalten kann bislang jedoch nicht gegeben werden. Möglicherweise spielt das im Reaktionsgefäß befindliche Amin hier eine Rolle, denn ein vergleichender Versuch mit 1-Kalium-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldistannid **13**,

Grundlagen und Ergebnisse

dargestellt durch Reaktion mit Kaliumhydrid, zeigte in der Umsetzung mit Dimethylchlorosilan, dass sich eine Verbindung mit einem Si-Sn-Fragment bildet. Die NMR-Verschiebungen belegen mit 33 ppm im ^{29}Si -NMR sowie -90 ppm und -119 ppm im ^{119}Sn -NMR, dass die Reaktion erfolgreich verläuft. 1J -Kopplungen von 323 Hz und 309 Hz zwischen ^{29}Si und $^{119/117}\text{Sn}$ und weiter 507 Hz zwischen ^{119}Sn und ^{117}Sn liegen im zu erwartenden Bereich und deuten auf die Bildung des $\text{H-SiMe}_2\text{-Sn}^t\text{Bu}_2\text{-Sn(H)}^t\text{Bu}_2$ hin.

Versuche, das monokaliierte Distannid analog zu Versuchen von HERMANN in das Tetra-*tert*-butyldistannan **14** zu überführen [32], gelangen mit sauerstofffreiem Wasser. Der anschließende Versuch, mit Bromoform zu halogenieren, ergab eine zu 70% selektive Reaktion zum Dibromid **15** (s. Gl. 8-9).



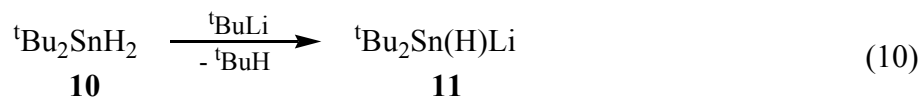
^{119}Sn -NMR-Verschiebungen und entsprechende 1J -Kopplungskonstanten sind in Tabelle 3 aufgelistet. Bei der Reinigung mittels fraktionierter Kristallisation erhält man Verbindung **15** in einer Ausbeute von 10% in Form farbloser Kristalle. Eine röntgenographische Untersuchung zeigte jedoch, dass die Molekülstruktur von **15** aufgrund der hohen Fehlordnung im Festkörper nicht verfeinert werden konnte.

Versuche, **14** bzw. das analoge Dichlorid ($\text{Cl-}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}^t\text{Bu}_2\text{-Cl}$, **22**) direkt aus Di-*tert*-butylstannan **10** oder aus Di-*tert*-butylstannan **10** und Di-*tert*-butyldichlorstannan **20** darzustellen, gelangen zwar (s. Experimenteller Teil, Abschnitte 4.4.21 bis 4.4.25), aber man erhält Verbindung **22** immer nur im Gemisch. Es gelang in keinem Fall, **22** in sinnvollen Ausbeuten und ausreichenden Reinheiten abzutrennen.

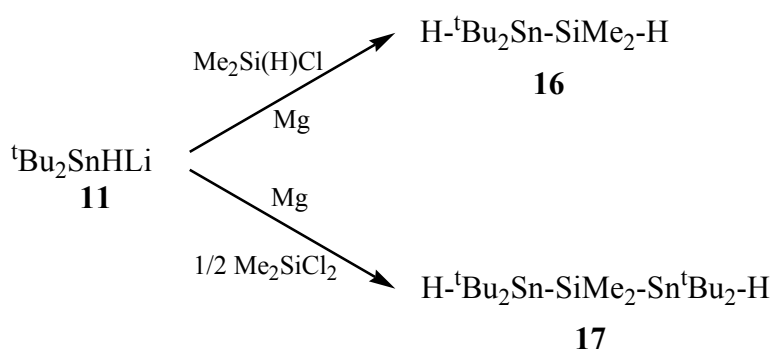
2.2.3 Metallierung mit *tert*-Butyllithium

Eine weitere Methode zur Metallierung von Hydridostannanen ist die Reaktion von diesen mit *tert*-Butyllithium. In [38] sind umfangreiche Ergebnisse zur Reaktion mit Di-*tert*-butylstannan beschrieben. Durch die Entstehung von Isobutan anstelle eines Amins verhindert man die möglichen Nebenreaktionen, wie Distannanbildung etc., gänzlich (s. Gl. 10).

Grundlagen und Ergebnisse



Die Metathesereaktion von **11** mit Dimethylchlorsilan zu Di-*tert*-butylstannyldimethylsilan **16** ist in [38] ausführlich beschrieben und konnte auf eine Ausbeute von 76% gesteigert werden (Schema 7). Versuche, **16** direkt einer dehydrierenden Polymerisation zu unterziehen, blieben erfolglos. Es wurde sowohl bei Bestrahlung als auch bei Reaktionen mit dem Radikalstarter AIBN lediglich der Ausgangsstoff **16** unverändert zurück erhalten. Dies korreliert mit den Ergebnissen vorangegangener Untersuchungen von HERMANN [32].



Schema 7: Reaktion von **11** mit Dimethylchlorsilan bzw. Dimethyldichlorsilan in Gegenwart von Magnesium.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan **17** dargestellt (s. Schema 7). Die Umsetzung verläuft quantitativ und 1,2-Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan **17** kann mit einer Ausbeute von 28% isoliert werden. Die Einkristallstrukturanalyse der Verbindung ist in Abbildung 7 dargestellt.

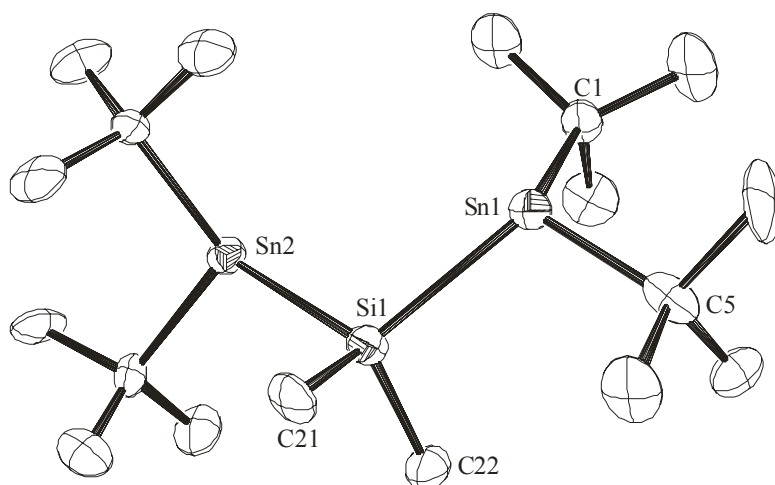


Abb. 7: Molekülstruktur von **17**. Die Schwingungsellipsoide zeigen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP3 [50]).

Grundlagen und Ergebnisse

Verbindung **17** ist eines der wenigen Zinnhydride, dessen Struktur im Festkörper bestimmt werden konnte. Es reiht sich in Arbeiten von HERMANN über analoge α,ω -Bisstannyloligosilane des Typs $\text{H}^t\text{Bu}_2\text{Sn}-(\text{SiMe}_2)_n-\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{-H}$ mit $n = 2, 3, 4$ ein und ist mit $n = 1$ das kürzeste Glied in dieser Reihe. Tabelle 5 enthält exemplarisch ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **17** und vergleichend Bindungslängen und -winkel von 1,2-Bis(di-*tert*-butylstannyl)-tetramethyldisilan aus [32].

Bis(di- <i>tert</i> -butylstannyl)dimethylsilan 17		1,2-Bis(di- <i>tert</i> -butylstannyl)-tetramethyldisilan	
Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Sn1-C1	2,21(2)	Sn-C	2,188(7)
Sn1-C5	2,11(2)	Sn-C	2,178(7)
Sn1-Si1	2,594(4)	Sn-Si	2,594(2)
Si1-C21	1,90(2)	Si-C	1,891(6)
Si1-C22	1,92(2)	Si-C	1,889(6)
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
C1-Sn1-C5	112,3(7)	C-Sn-C	115,4(3)
C1-Sn1-Si1	113,2(4)	C-Sn-Si	113,8(2)
C5-Sn1-Si1	110,2(4)	C-Sn-Si	114,1(2)
Sn1-Si1-Sn2	112,53(18)		
Sn1-Si1-C22	108,2(5)		
Sn1-Si1-C21	108,3(6)		
Sn2-Si1-C21	111,7(7)		
Sn2-Si1-C22	108,2(7)		
C21-Si1-C22	107,8(9)		

Tab. 5: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **17** und 1,2-Bis(di-*tert*-butylstannyl)-tetramethyldisilan [32].

Die Umgebung der Atome Silicium und Zinn ist leicht tetraedrisch verzerrt. Dies ist durch den großen sterischen Anspruch der jeweiligen Substituenten zu begründen. Das Wasserstoffatom am Zinn wurde nicht anhand seiner Elektronendichte gefunden, sondern berechnet. Die Si-Sn-Bindungsabstände betragen 2,594(4) Å und sind damit im Rahmen der Messgenauigkeit identisch zu denen, die von HERMANN für das analoge 1,2-Bis(di-*tert*-butylstannyl)tetramethyldisilan angegeben werden. Der Abstand Sn-C der Verbindung **17** liegt mit 2,21(2) Å im gleichen Bereich wie HERMANN's beschriebener Abstand mit 2,188(7) Å für 1,2-Bis(di-*tert*-butylstannyl)tetramethyldisilan. Die Winkel zwischen der Zinn-

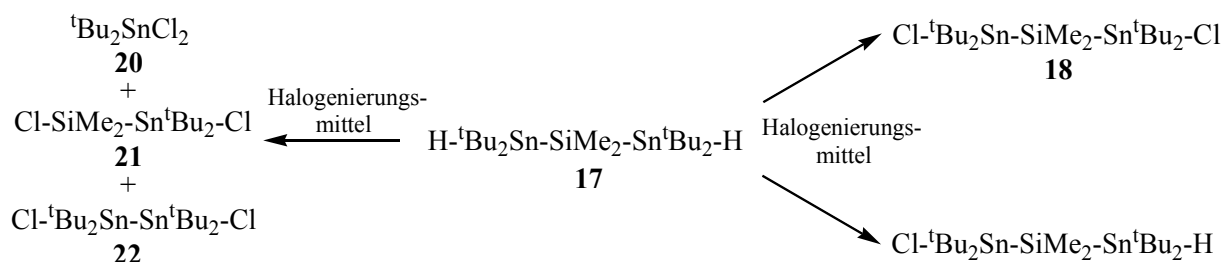
Grundlagen und Ergebnisse

Komponente in **17** und deren organischen Resten ist durch den kleineren Abstand zum benachbarten Zinn leicht von 115,4° auf 112,3° gestaucht.

Da sich die Hydridverbindungen **16** und **17** als ungeeignet für die Polymerisation erwiesen, sollten diese chloriert und anschließend per Metathese umgesetzt werden, in der Hoffnung, so einen Zugang zu Polymeren zu erhalten. Der Versuch, diese Verbindungen **16** und **17** zu chlorieren, gestaltete sich allerdings unerwartet schwierig. Ähnliche Ergebnisse berichtete HERMANN bei dem Versuch α,ω -Hydridostannyloligosilane zu chlorieren. So konnten die Verbindungen mit längerer Silankette einfach mit Chloroform und Bromoform halogeniert werden, der Versuch 1,2-Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan **17** gezielt zu chlorieren, ist mit dieser Methode nicht möglich.

So konnte Di-*tert*-butylstannyldimethylsilan zwar umgesetzt werden, die Reaktion verlief jedoch, laut ^{119}Sn -NMR mit Signalen bei 128, 114, 54, und -104 ppm, uneinheitlich. Die von HERMANN postulierte Si-Sn-Bindungsspaltung tritt zum Teil auch hier auf. Die einzelnen ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen befinden sich jedoch mit 27 ppm und -104 ppm und einer $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si})$ -Kopplung von 500 Hz in dem Erwartungsbereich für eine Verbindung, in der nur der Silylteil halogeniert ist. Da sich außerdem Di-*tert*-butyldichlorstannan (**20**, 54 ppm) und 1,2-Dichlortetra-*tert*-butyldistannan (**22**, 114 ppm) gebildet haben, ist anzunehmen, dass ein weiteres Signal im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei 128 ppm einer chlorierten Spezies entspricht. Eine Isolierung ist hier, wie bei ähnlichen Verbindungen (s. Abschnitte 2.2.1 und 2.2.2) aufgrund einer Si-Sn-Bindungsspaltung nicht möglich.

Die räumliche Nähe der Zinngruppen zueinander und die damit drastisch geänderten sterischen und elektronischen Verhältnisse in **17** bewirken offenbar eine Bevorzugung der unerwünschten Nebenreaktionen (s. Schema 8).



Schema 8: Chlorierungsversuche an Verbindung **17**.

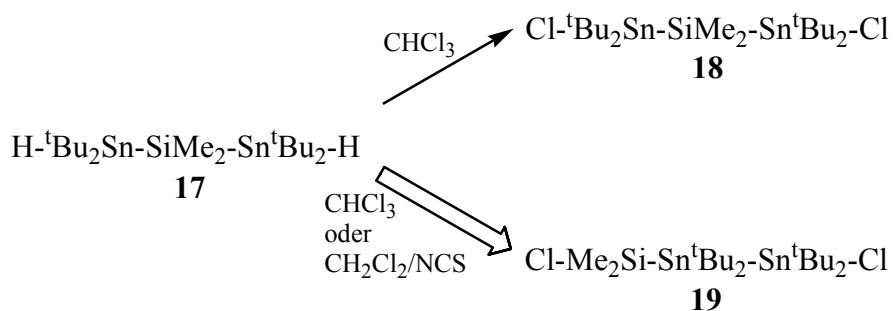
In Anlehnung an die klassische organische Chemie, in der z.B. mit Brom und *N*-Bromsuccinimid gearbeitet wird [51], sind Chlorierungsversuche mit Tetrachlormethan, Chloroform und Methylenechlorid in Anwesenheit von *N*-Chlorsuccinimid durchgeführt worden [52].

Grundlagen und Ergebnisse

1,2-Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan reagiert mit Tetrachlormethan unter diesen Bedingungen ebenfalls unter Bindungsspaltung. Mit ^{119}Sn -NMR-Signalen bei 55 ppm und 106 ppm sind die Verbindungen **20** und **22** entstanden. Es bildet sich jedoch laut ^{119}Sn -NMR ein Hauptprodukt mit einer Verschiebung von -107 ppm. Dies entspricht nicht einer Sn-Cl-Funktion, sondern eher einer Distannankomponente. Weitere Zuordnungen konnten hier nicht vorgenommen werden.

Bei der Umsetzung mit dem vermeintlich schwächeren Halogenierungsmittel Chloroform wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Die Reaktion verläuft, obwohl bei -45 °C durchgeführt, unselektiv, und es sind eine Vielzahl von Verbindungen mit ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen von 111, 110, 108, 103, sowie 78, -24 und -108 ppm in den NMR-Spektren festzustellen. Neben Tetra-*tert*-butyl-1,2-dichlordistannan **22** bildet sich laut ^{119}Sn -NMR mit der Verschiebung -108 ppm ein Produkt ohne Sn-Cl-Funktion. Dieser Verbindung ist auch ein weiteres Signal im Tieffeld bei 110 ppm zuzuordnen.

Die Umsetzung von 1,2-Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan mit Methylenechlorid und *N*-Chlorsuccinimid erklärt dieses Ergebnis schließlich. Umsetzung bei -50 °C erzeugt hier eine deutliche Zunahme der Selektivität. Neben dem erwarteten Produkt 1,2-Bis(di-*tert*-butylchlorstannyl)dimethylsilan **18** ist auch eine Verbindung mit ^{119}Sn -NMR-Signalen von 110 ppm und -108 ppm und dem dazugehörigen ^{29}Si -NMR-Signal von 33 ppm, das 1-(Dimethylchlorsilyl)-2-chlor-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldistannan **19**, entstanden (s. Schema 9).



Schema 9: Mögliche Wege zur Chlorierung von **17**.

Für Verbindung **18** werden zwei unterschiedliche ^{119}Sn -NMR-Signale detektiert. Dies ist bei dem hohen sterischen Anspruch der Liganden jedoch nicht verwunderlich. Die NMR-Daten der Verbindungen **18** und **19** sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Daten des Ausgangsstoffes **17** sind [35] entnommen.

Grundlagen und Ergebnisse

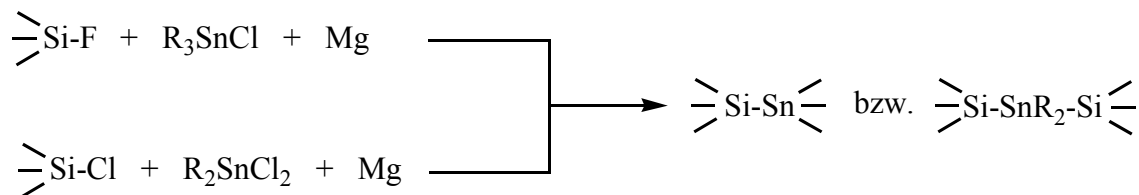
Verbindung	²⁹ Si-NMR-Verschiebung		¹¹⁹ Sn-NMR-Verschiebung	
	δ / ppm	¹ J(²⁹ Si- ^{119/117} Sn)/ Hz	δ / ppm	¹ J(¹¹⁹ Sn- ^{119/117} Sn)/ Hz
H- ^t Bu ₂ Sn-SiMe ₂ -Sn ^t Bu ₂ -H 17 [35]	-34,9	347/331	-111,3	
Cl- ^t Bu ₂ Sn-SiMe ₂ -Sn ^t Bu ₂ -Cl 18	-13,7	211/201	110,8	
		201/192	107,9	
Cl- ^t Bu ₂ Sn _A -Sn _B ^t Bu ₂ -SiMe ₂ Cl 19	32,7	361/345	Sn _A : 618/589	
		² J: 53	110,0 618/589	
			Sn _B : -	
			107,5	

Tab 6: NMR-Daten von **17** und **19**.

Umlagerungsreaktionen von Verbindungen mit Sn-Si-Sn-Grundgerüsten unter Bildung von neuen Si-Sn-Sn-Systemen wurden erstmals in früheren Arbeiten von PRASS erwähnt. Er konnte 1999 [31] zeigen, dass bei Reaktionen von Bis(triorganostannyl)diorganosilanen ähnliche Umlagerungsreaktionen mit Palladium(0)-Katalysatoren ablaufen. Eine mechanistische Erklärung kann hier aber ebenso wie bei den oben zeigten Reaktionen nicht bewiesen werden. Während bei der bei PRASS beschriebenen Reaktion aufgrund des Palladiumkatalysators ein Stannylenechanismus als wahrscheinlich erscheint, ist bei der Umlagerung von **17** bzw. **18** zu Verbindung **19** eher ein radikalischer Mechanismus anzunehmen.

2.3 Wurtz-Kupplungen zwischen Chlorsilanen und Chlorstannanen

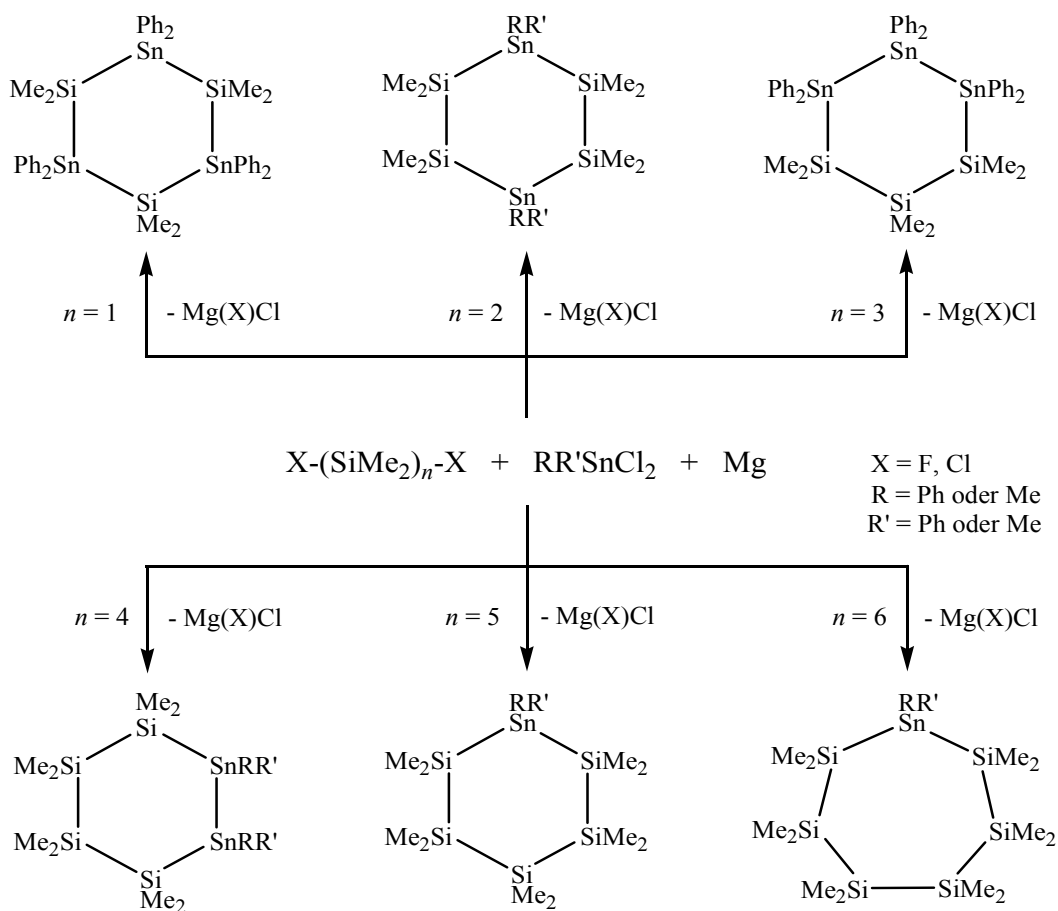
Eine der erfolgreichsten Methoden zur Si-Sn-Bindungsknüpfung ist die Reaktion von Organohalogenasilanen mit mono- und dichlorierten Organostannanen in Gegenwart von Magnesium nach Wurtz (s. Schema 10).



R = Alkyl, Aryl, ÜM

Schema 10: Wurtz-Kupplung.

Neben offenkettigen Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{Sn}(\text{SiMe}_2)_n\text{SnR}_3$ konnten auf diese Weise auch eine Vielzahl cyclischer Si-Sn-Derivate synthetisiert werden. Betrachtet man nur die Reaktion von Diorganodichlorstannanen mit α,ω -Dichlorsilanen, so entstehen Ringe mit unterschiedlichem Si-Sn-Muster (s. Schema 11).



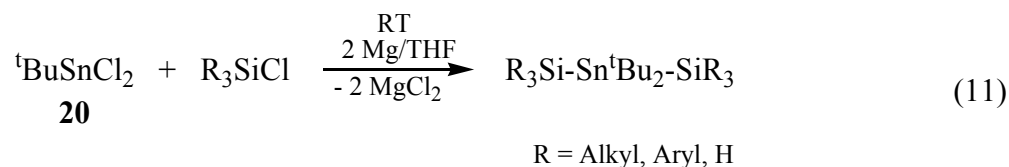
Schema 11: Ringförmige Stannylsilane.

Grundlagen und Ergebnisse

Gemeinsam ist diesen Reaktionen, dass bei Verwendung von Dimethyldichlorstannan, Diphenyldichlorstannan oder Methylphenyldichlorstannan unabhängig von der Kettenlänge des Siliciumbausteins immer 6-Ringe mit unterschiedlichen Si-Sn-Substitutionsmustern als Produkte entstehen. So bildet sich ein alternierender Sechsring mit Phenylresten an der Zinnkomponente, wenn eine Umsetzung mit dem einfachsten Diorganodichlorsilan mit $n = 1$ durchgeführt wird. Auch bei einer Disilaeinheit kuppeln die Edukte zu einem sechsgliedrigen Cyclus mit zwei Stannaneinheiten in den Positionen 1 und 4. Wird die Silankette auf drei erweitert, erzwingt man eine direkte Bindung zwischen drei Zinnatomen, um die Ringgröße nicht zu ändern es bildet sich ein 1,2,3-Trisila-4,5,6-tristannacyclohexan. Dieser Weg wird bei einer Silankettenlänge von vier bzw. fünf weitergeführt, auch hier entstehen sechsgliedrige Verbindungen (s. Schema 11). Einzige Ausnahme ist das 1,6-Dichlordodecamethylhexasilan, hierbei erhält man einen 7-Ring.

2.3.1 Darstellung von kettenförmigen α,ω -Triorganosilyldi-*tert*-butylstannanen

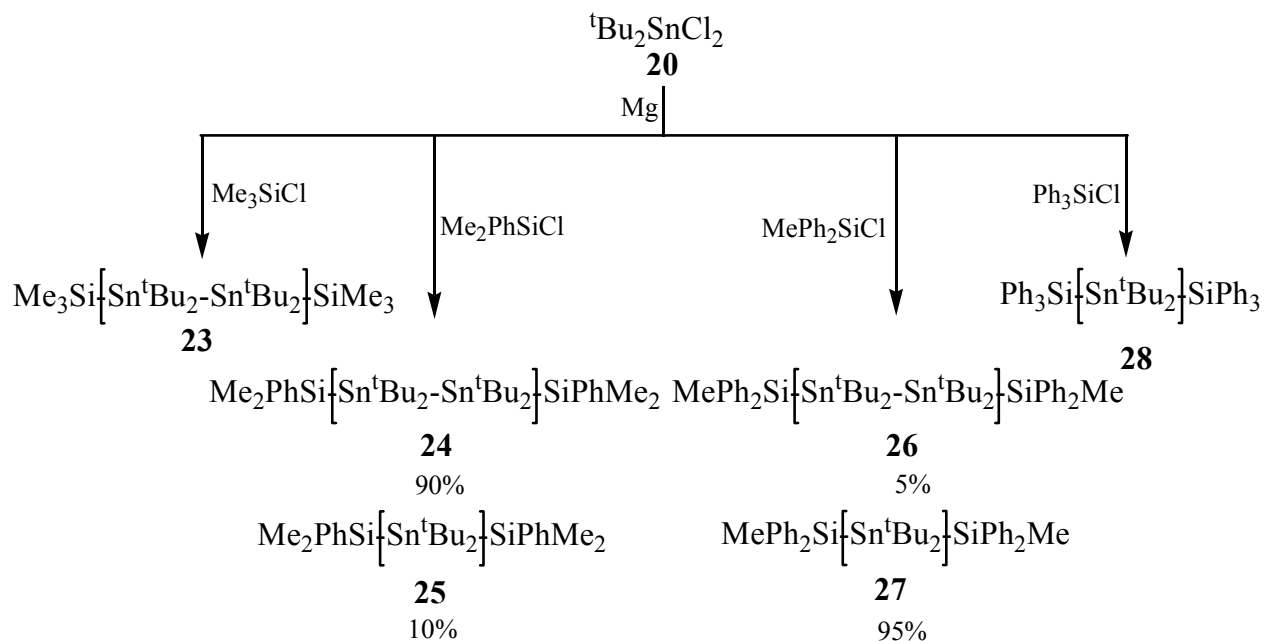
Um weitere grundlegende Erkenntnisse zu gewinnen, wurden einfache Triorganochlorsilane mit Di-*tert*-butyldichlorstannan umgesetzt (Gl. 11).



Der erste Versuch einer Kupplung zwischen Trimethylchlorsilan und Di-*tert*-butyldichlorstannan zeigt, dass die Umsetzung selektiv und mit hohen Ausbeuten erfolgt. Erstaunlicherweise bildete sich kein Bis(trimethylsilyl)di-*tert*-butylstannan, sondern, wie in Schema 12 zu sehen, eine Kette aus vier Silicium- und Zinnatomen mit einer Distannaneinheit, das 1,2-Bis(trimethylsilyl)tetra-*tert*-butyldistannan **23**. Dies kann durch die NMR-Verschiebung für ^{119}Sn mit -111 ppm und die Integration der Zinnkopplungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum eindeutig nachgewiesen werden. Die gefundene $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung liegt bei 78 Hz.

Im weiteren Verlauf der Versuchsreihe wurde Dimethylphenylchlorsilan mit einem halben Äquivalent Di-*tert*-butylstannan in Gegenwart von Magnesium umgesetzt. Hier bestätigen sich die vorangegangenen Ergebnisse. Man findet wie schon bei Verbindung **23** eine Distannanbildung und erhält das 1,2-Bis(dimethylphenylsilyl)di-*tert*-butyldistannan **24**.

Grundlagen und Ergebnisse



Schema 12: Reaktion von **20** mit verschiedenen Triorganochlorsilanen.

Die NMR-Spektren zeigen mit -104 ppm im ^{119}Sn - und -11 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum ähnliche Verschiebungen. Die zu 90% gebildete Distanna-Verbindung **24** konnte durch fraktioniertes Kristallisieren mit einer Ausbeute von 20% isoliert werden. Die Struktur ist in Abbildung 8 dargestellt.

Grundlagen und Ergebnisse

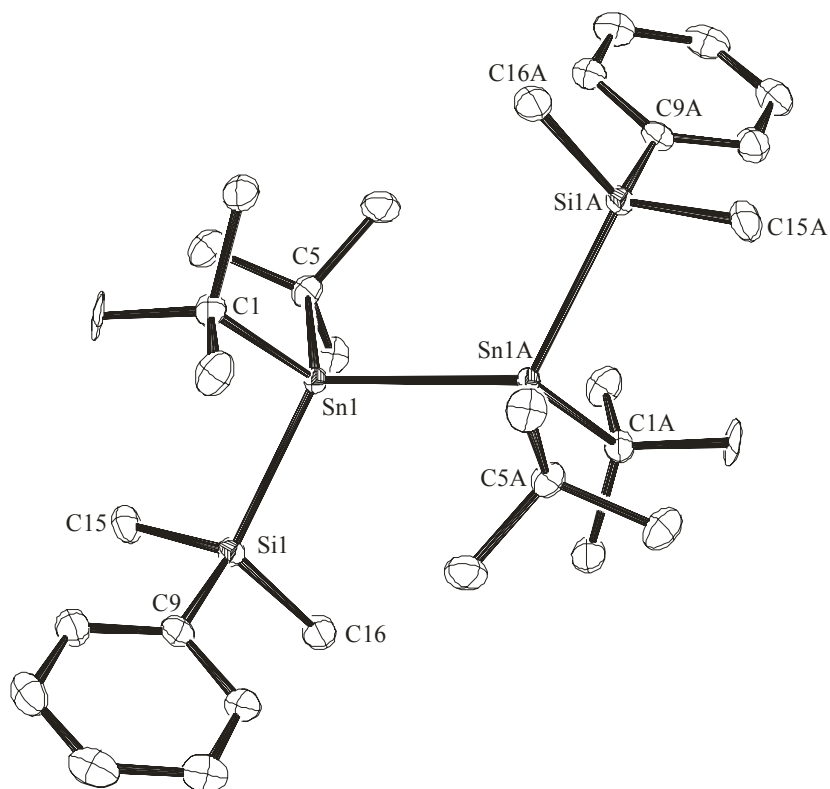


Abb. 8: Molekülstruktur von 1,2-Bis(dimethylphenylsilyl)di-*tert*-butylstannan **24**. Die Schwingungsellipsoide zeigen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP3 [50]).

Tabelle 7 enthält exemplarisch ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Si1-Sn1	2,624(2)	Sn1-Si1-C9	112,8(3)
Si1-C9	1,89(1)	Sn1-Si1-C15	109,4(3)
Si1-C15	1,863(9)	Sn1-Si1-C16	112,4(3)
Sn1-Sn1A	2,884(1)	C9-Si1-C15	107,1(4)
Sn1-C1	2,216(8)	C9-Si1-C16	107,6(4)
Sn1-C5	2,229(9)	C15-Si1-C16	107,4(5)
		Si1-Sn1-C1	104,9(2)
		Sn1A-Sn1-C1	111,3(2)
		Si1-Sn1-Sn1A	118,73(6)
		Si1-Sn1-C5	109,1(3)
		Sn1A-Sn1-C5	107,7(2)
		C1-Sn1-C5	109,1(3)

Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **24**.

Grundlagen und Ergebnisse

Verbindung **24** ist die erste offenkettige, kristallographisch charakterisierte Disilyldistannanverbindung ihrer Art. Die durchschnittlichen Bindungslängen der Silicium- und Zinnatome betragen für Si-Sn 2,624 Å und für Sn-Sn 2,884 Å. Sie reihen sich in ähnliche Abstände ein, die an anderen Stannylsilanverbindungen gemessen wurden [31]. Der um etwa 0,05 Å aufgeweitete Sn-Sn-Abstand ist durch den großen sterischen Anspruch der *tert*-Butyl- und Silylsubstituenten an den Zinnatomen begründet. Silicium- und Zinnatom sind durch vier Substituenten annähernd tetraedrisch koordiniert. Die Aufweitung der Winkel Si-Sn-Sn ist wiederum durch den hohen sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen am jeweils benachbarten Zinnatom zu erklären.

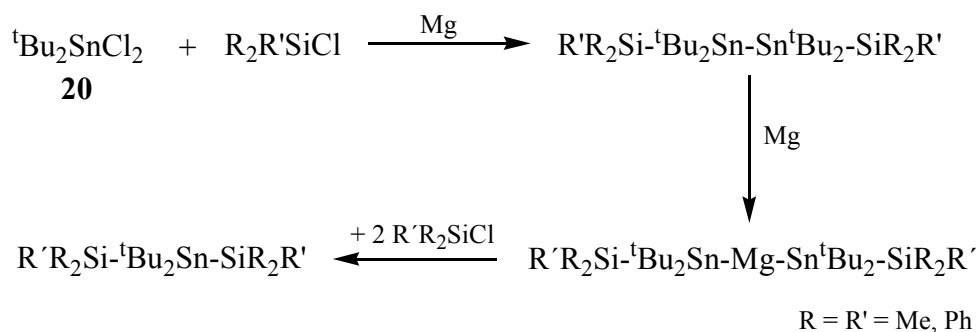
Bemerkenswert an diesem Reaktionsverlauf ist die Beobachtung, dass ebenfalls rund 10% der ursprünglich laut Gleichung 11 erwarteten Verbindung Bis(dimethylphenylsilyl)di-*tert*-butylstannan **25** entstanden sind.

Dieser Effekt tritt immer dann auf, wenn eine Methylgruppe gegen eine Phenylgruppe am Siliciumatom ausgetauscht wird und verstärkt sich bei Verwendung von Diphenylmethylchlorosilan als Reaktionspartner. Es entstehen 95% Bis(diphenylmethylsilyl)di-*tert*-butylstannan **27**. Das entsprechende Distannanderivat **26** kann nur noch spektroskopisch in Mengen von rund 5% nachgewiesen werden.

Noch deutlicher wird die Abhängigkeit der gebildeten Reaktionsprodukte vom Substituenteneinfluß bei der Umsetzung von Di-*tert*-butyldichlorstannan mit Triphenylchlorosilan in Gegenwart von Magnesium (s. Schema 12). Hier bildet sich ausschließlich das Bis(triphenylsilyl)di-*tert*-butylstannan **28** in hoher Reinheit und Selektivität.

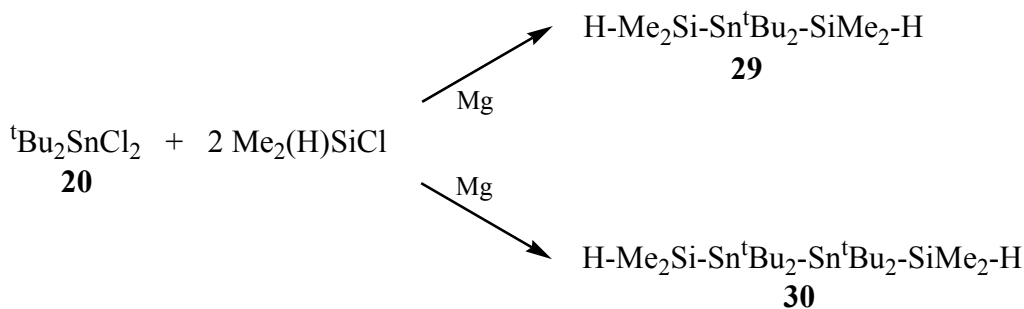
Die Mechanismen dieser Reaktionen bleiben weiterhin spekulativ, jedoch ist ein Trend deutlich erkennbar. Je mehr und je stärkere -I-Substituenten (Phenyl, Cl, s. S.39 Verb. **35**) sich am Siliciumatom befinden, umso größer ist die Tendenz zur Ausbildung von Si-Sn-Si-Einheiten, während beim Vorhandensein von +I-Substituenten, wie beispielsweise Methylgruppen, die Reaktionen zu Derivaten mit Si-Sn-Sn-Si-Sequenzen führen. Ob sich zunächst in allen Fällen ein Distannan bildet, in dessen zentrale Sn-Sn-Bindung dann, im Falle der -I-Substituenten, Magnesium eingeschoben wird, und ob das resultierende Stannid dann zu **25**, **27** oder **28** weiterreagiert (Schema 13), bleibt ungeklärt. Ein längeres Rühren eines 9:1 Gemisches aus **24** und **25** mit PhMe₂SiCl in Gegenwart von Magnesium führt nicht zu einer Erhöhung des Anteiles an **25**.

Grundlagen und Ergebnisse



Schema13: Reaktion von **20** mit verschiedenen Triorganochlorsilanen unter Einschub von Magnesium in eine Distannanbindung.

Inwieweit die Phenyl- oder die Methylsubstituenten den Reaktionsweg beeinflussen, ist mit einer weiteren Reaktion überprüft worden. Zu diesem Zweck wurde Di-*tert*-butyldichlorstannan **20** mit Dimethylchlorsilan in Gegenwart von Magnesium umgesetzt (s. Schema 14).



Schema 14: Verlauf der Reaktion von **20** mit Dimethylchlorsilan.

Sollte der +I-Effekt der Methylgruppen dominierend für die Bildung von 1,2-Bis(organosilyl)-distannanen sein, muss auch in diesem Versuch mit Dimethylchlorsilan ein Gemisch entstehen. Dies ist tatsächlich der Fall. Beide Komponenten, Bis(dimethylsilyl)di-*tert*-butylstannan **29** und 1,2-Bis(dimethylsilyl)tetra-*tert*-butyldistannan **30**, bilden sich zu je 10% bzw. 90%.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass mit der Wurtz-Kupplung eine hervorragende Möglichkeit entwickelt wurde, mit einfachsten Mitteln Si-Sn-Bindungen zu knüpfen. Die in Abschnitt 2.2 beschriebene Möglichkeit, aus Hydridostannanen mit Metallierungsmitteln Stannide zu erzeugen, welche dann durch Metathesereaktion zu einer Stannylsilanverbindung umgesetzt werden, erscheint im Vergleich zu der Möglichkeit, durch Wurtz-analoge Kupplung aus entsprechenden Chlorsilanen und Chlorstannanen Stannylsilane darzustellen, unkomfortabel. Weitere Untersuchungen mit anderen Alkylresten an der Silankomponente wie Isopropyl oder Ethyl müssen zeigen, inwieweit sich die Bildung von Distannanbrücken beeinflussen lässt. In Abhängigkeit von den Substituenten R ist die Wurtz-Kupplung nur bei wenigen Zielverbindungen nicht zu empfehlen (R = Me: Reaktion zu Distannaeneinheit). In

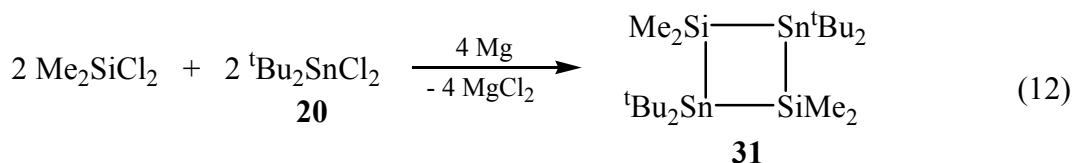
vielen Fällen ist sie der klassischen Methode voraus, insbesondere bei der Darstellung von Disilyldistannanverbindungen, sowie, wie im folgenden Abschnitt gezeigt, bei cyclischen Silicium-Zinn-Verbindungen.

2.3.2 Ringförmige Silicium-Zinn-Verbindungen durch Wurtz-Kupplung

Ausgehend von den in Abschnitt 2.3.1 gezeigten Ergebnissen sollte die Reaktivität von Diorganodichlorsilanen mit Di-*tert*-butyldichlorstannan überprüft werden. Wie erwähnt, zeigen Arbeiten von UHLIG et al [32, 35] mit anderen Diorganodichlorstannanen, dass es möglich ist, auf diesem Wege Ringsysteme herzustellen. So konnten cyclische Diphenylstannyldimethylsilane verschiedenster Ringgröße dargestellt werden (s. Schema 11, S. 31).

2.3.3 Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan

Durch Reaktion von Dimethyldichlorsilan und Di-*tert*-butyldichlorstannan in THF bei Zugabe von Magnesium lässt sich gezielt die Stannylsilanverbindung **31** darstellen. Die in [32] beschriebenen Verbindungen mit einer Distannaneinheit entstehen nicht, sondern erwartungsgemäß ein viergliedriger Ring mit alternierender Silicium-Zinn-Abfolge, das 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan **31** (s. Gl. 12).



In Tabelle 8 werden NMR-Verschiebungen und Kopplungen dieser Verbindung **31** mit 1,1,2,2-Tetramethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2-disila-3,4-distannacyclobutan **32** und 1,1-Di-*tert*-butyl-decamethyl-1-stanna-pentasilacyclohexan **33** sowie 1,1,2,2,3,3,4,4-Octamethyl-5,5,6,6-tetra-*tert*-butyl-1,2,3,4-tetrasilica-5,6-distannacyclohexan **34** aus [32] verglichen.

Grundlagen und Ergebnisse

Verbindung	²⁹ Si-NMR-Verschiebung		¹¹⁹ Sn-NMR-Verschiebung	
	δ / ppm	^x J(²⁹ Si- ^{119/117} Sn) / Hz	δ / ppm	^x J(¹¹⁹ Sn- ¹¹⁷ Sn) / Hz
cyclo-[^t Bu ₂ Sn-SiMe ₂] ₂ 31	-9,0	¹ J: 239/228	-41,0	-
cyclo-[(^t Bu ₂ Sn) ₂ -(SiMe ₂) ₂] 32 [32]	-11,4	¹ J: 226/216 ²⁺³ J: 261/249	-19,4	¹ J: 40
cyclo-[(^t Bu ₂ Sn)-(SiMe ₂) ₅] 33 [32]	-30,4	¹ J: 188/179	-161,1	-
	-31,7	n. b.		
	-34,4	n. b.		
cyclo-[(^t Bu ₂ Sn)-(SiMe ₂) ₄] 34 [32]	-38,1	¹ J: 214/204	-99,7	¹ J: 191
	-34,0			

Tab 8: NMR-Daten der Verbindung **31** und Vergleichsverbindungen **32** - **34**.

Die Sonderstellung der viergliedrigen Ringsysteme zeigt sich vor allem hier. Die ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebungen dieser Ringe liegen mit -41 ppm für **31** und -19,4 ppm für das Derivat **32** im Vergleich zu den cyclischen sechsgliedrigen Verbindung um über 120 ppm tieffeldverschoben. Ähnliche Beobachtungen macht man für die ²⁹Si-NMR-Verschiebungen mit -9 ppm für Verbindung **31** und -11 ppm für **32** zu Verschiebungen im Bereich von -30 ppm für die sechsgliedrigen Systeme **33** und **34**. Dies ist mit der hohen Ringspannung dieser Vierring-Systeme zu begründen.

Abbildung 9 verdeutlicht dies mit der Kristallstruktur der Verbindung **31**. Tabelle 9 können exemplarisch Bindungswinkel und Bindungslängen entnommen werden.

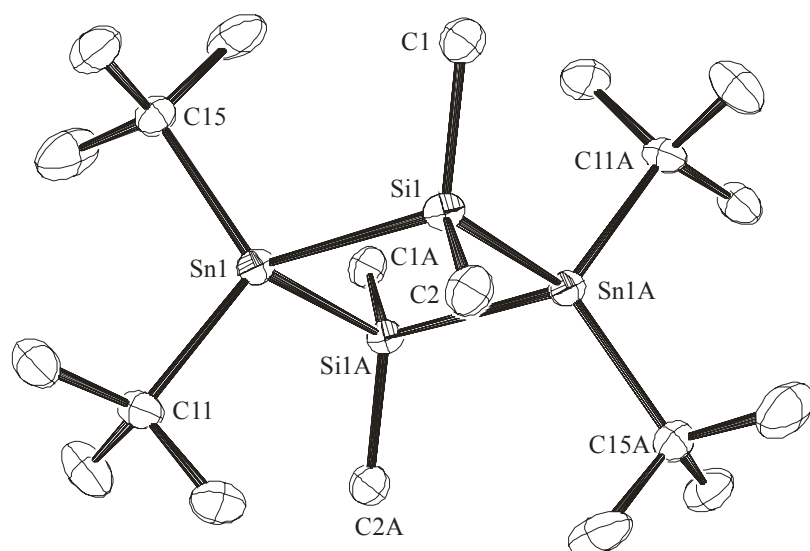


Abb. 9: Molekülstruktur von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan **31**. Die Schwingungsellipsoide zeigen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP3 [50]).

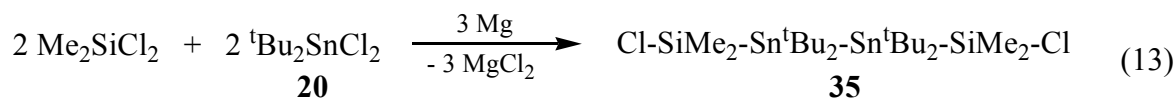
Grundlagen und Ergebnisse

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Passend zur, im Vergleich mit größeren Ringen, höheren Ringspannung liegt das Si-Sn-Gerüst der Verbindung fast planar quadratisch vor. Die Winkel Sn-Si-Sn und Si-Sn-Si liegen zwischen $89,81(4)^\circ$ und $90,19(4)^\circ$. Der Zinn-Silicium-Abstand liegt mit $2,610(2)$ Å und $2,619(1)$ Å nur knapp über dem Bereich der weniger gespannten Ringverbindungen wie Stannasilacyclohexanen und -cyclopentanen mit $2,586(3)$ - $2,597(3)$ bzw. $2,597(3)$ - $2,623(3)$ [53]. In Verbindung **31** wurden Silicium-Kohlenstoff-Abstände von $1,886(4)$ Å bis $1,892(4)$ Å beobachtet.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Sn(1)-C(15)	2,207(4)	C(15)-Sn(1)-C(11)	111,8(2)
Sn(1)-C(11)	2,208(5)	C(15)-Sn(1)-Si(1)	112,6(1)
Sn(1)-Si(1)	2,610(2)	C(11)-Sn(1)-Si(1)	115,3(1)
Sn(1)-Si(1)A	2,619(1)	C(15)-Sn(1)-Si(1)A	113,2(1)
Si(1)-C(1)	1,886(4)	C(11)-Sn(1)-Si(1)A	112,2(1)
Si(1)-C(2)	1,892(4)	Si(1)-Sn(1)-Si(1)A	90,19(4)
		C(1)-Si(1)-C(2)	105,9(2)
		C(1)-Si(1)-Sn(1)	116,8(2)
		C(2)-Si(1)-Sn(1)	114,1(2)
		C(1)-Si(1)-Sn(1)A	116,5(1)
		C(2)-Si(1)-Sn(1)A	113,7(2)
		Sn(1)-Si(1)-Sn(1)A	89,81(4)

Tab. 9: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **31**.

1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan **31** entsteht bei Raumtemperatur nahezu quantitativ innerhalb 48 h. Überprüft man das Reaktionsgemisch vor Ablauf dieser Zeit, kann überraschend eine weitere Verbindung beobachtet werden, die in dieser Reaktion als Zwischenprodukt entsteht. Mit ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen von 31 ppm bzw. -123 ppm und 1J -Kopplungskonstanten zwischen ^{29}Si und $^{119/117}\text{Sn}$ von 305 Hz und 292 Hz ist sie der Distannanverbindung **35** zuzuordnen.



Das Auftreten einer Distanna-Einheit (s. Gl. 13) scheint der schlussendlichen Bildung von **31** zunächst zu widersprechen (vgl. Gl. 12), jedoch ist zu beobachten, dass die Verbindung **35** im

Grundlagen und Ergebnisse

weiteren Verlauf der Reaktion langsam zum Vierring **31** weiterreagiert. Abbildung 10 zeigt den durch NMR-Spektroskopie beobachteten Verlauf.

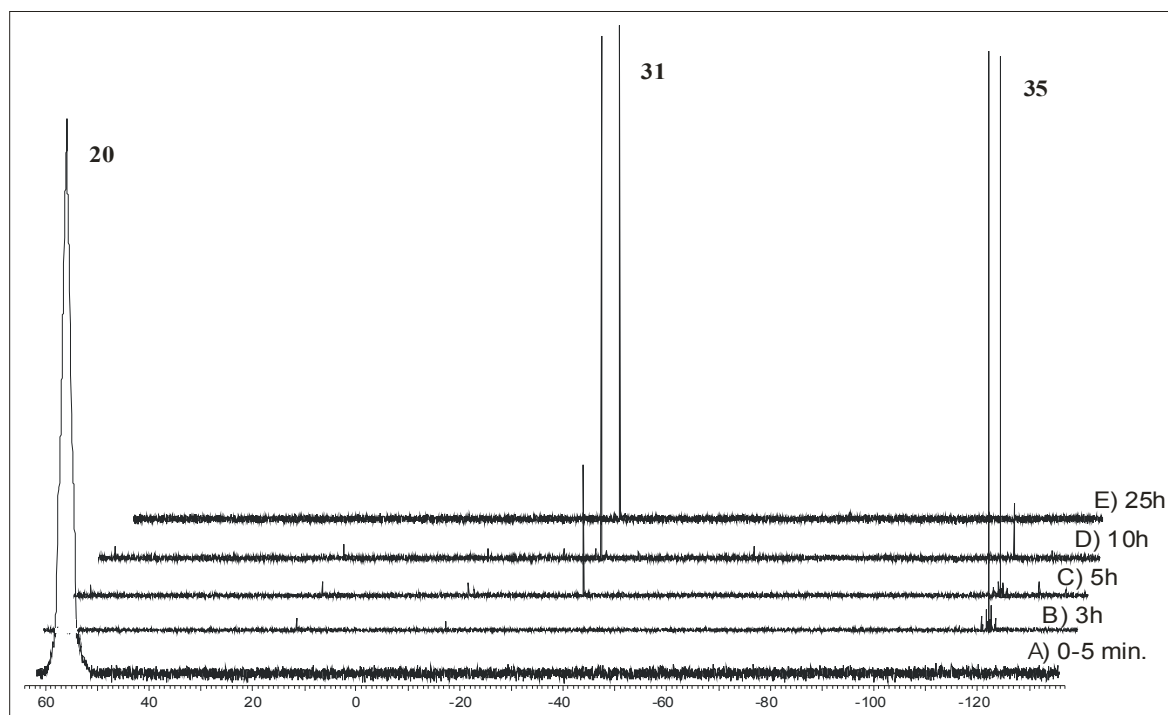


Abb. 10: Zeitlich versetzte NMR-Aufnahme der Bildung von **31**.

2.3.4 Darstellung von 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)-tetra-*tert*-butyldistannan

Zunächst wurde zur Untersuchung, wann und wie sich 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)-tetra-*tert*-butyldistannan **35** bildet, die oben beschriebene Reaktion zu verschiedenen Zeiten durch das Abfiltrieren des Magnesiums unterbrochen. So konnten Gemische der acyclischen und der cyclischen Verbindung isoliert werden. Die Zwischenstufe **35** in dieser Reaktion kann ohne Magnesium nicht weiter reagieren und liegt dann stabil vor.

Durch eine leicht veränderte experimentelle Anordnung konnte Verbindung **35** selektiv dargestellt werden. Nach nur 3 Stunden Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel THF entfernt, ohne das Magnesium vorher abzufiltrieren. Nach erneutem Lösen in *n*-Hexan und Filtration konnte die acyclische Verbindung **35** durch Kristallisation isoliert werden. Abbildung 11 zeigt die Struktur des so erhaltenen 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)-tetra-*tert*-butyldistannan **35** im Festkörper.

Grundlagen und Ergebnisse

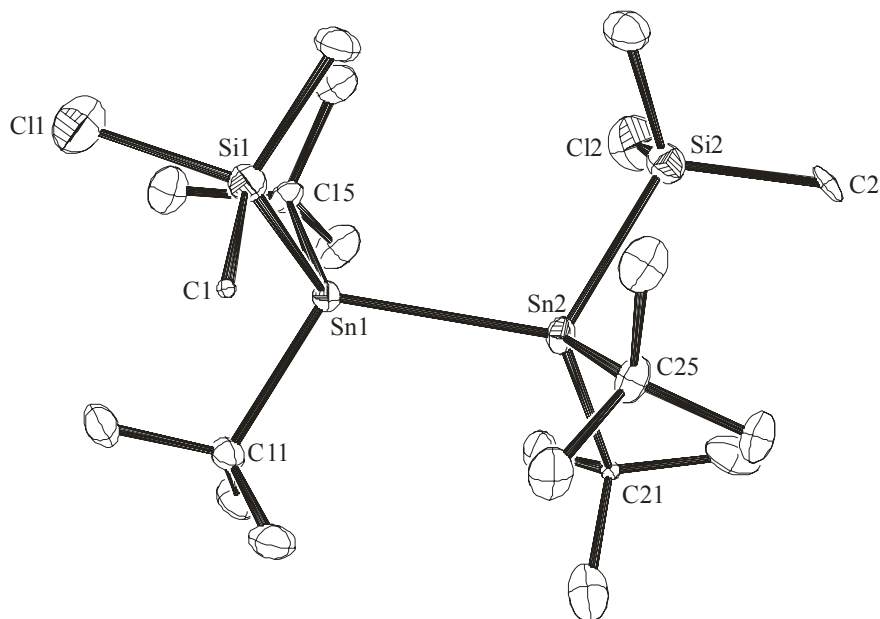


Abb.11: Molekülstruktur des 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)-tetra-*tert*-butyl-distannan **35**. Die Ellipsoide zeigen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP3 [50]).

Verbindung **35** enthält eine Distannanbrücke. Die fehlgeordneten *tert*-Butyl- und Chlordimethylsilylgruppen von **35** werden mit Besetzungen von 0,2 (Si(2'), C(2')), 0,3 (Cl(1'), Cl(2'), C(1'), C(2')), 0,7 (Cl(1), Cl(2), C(1), C(2)), und 0,8 (Si(2), C(2)) gefunden. Ein Kohlenstoffatom und das Chloratom der Chlordimethylsilylgruppen sind über zwei Positionen fehlgeordnet, wobei sie sich diese Position nicht exakt teilen. Jeweils zwei Paare, Cl(1) C(1') und Cl(1') C(1) wurden mit den selben anisotropen Fehlordnungsparemtern verfeinert [54]. An der anderen Chlordimethylsilylgruppe teilen sich ein Kohlenstoff und ein Chloratom eine Position exakt. Eine solche Fehlordnung von Chlor und Methylsubstituenten wird in der Organometalchemie oft beobachtet. Ursache hierfür sind ähnliche Radien und Elektronendichten beider Gruppen. Zusätzlich teilen sich das tertiäre Kohlenstoffatom einer *tert*-Butylgruppe und eines der Siliciumatome exakt eine Position. Dies zeigt, dass zwischen den beiden Konformeren A (syn-clinal, gauche-Konformation) und B (anti-periplanar, gestaffelte Konformation) im Festzustand nur geringe Energiedifferenzen bestehen.

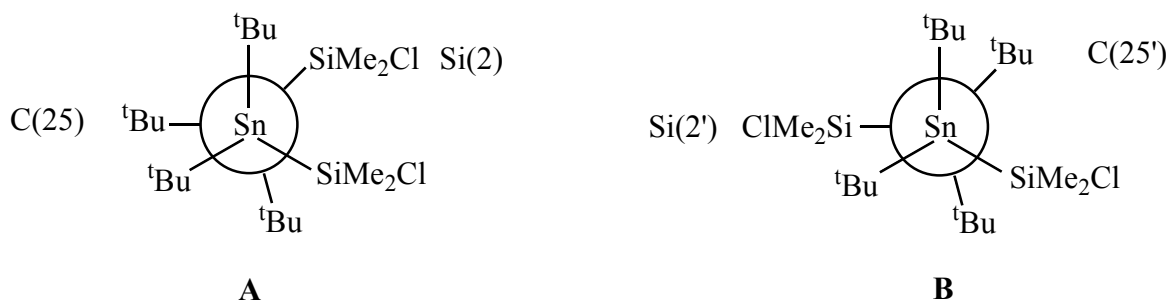


Abb. 12: Konformere der Verbindung **35** (A: syn-clinal, gauche; B: anti-periplanar, gestaffelt).

Grundlagen und Ergebnisse

Dieses Resultat steht im Gegensatz zur Festkörperstruktur des 1,2-Dichlortetra-*tert*-butyldistannans, in welcher nur ein *trans*-Konformer ähnlich zu B beobachtet wurde.

Die beiden Paare Si(2) C(25') und Si(2') C(25) wurden ebenfalls mit denselben anisotropen Parametern verfeinert. Ein Blick entlang der Sn-Sn-Bindung des Konformers A zeigt eine verzerrt gestaffelte Sn-Sn-Konformation mit einem Sn-Sn-Abstand von 2,837(1) Å.

Tabelle 10 enthält exemplarisch ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Sn(1)-Si(1)	2,582(1)	C(11)-Sn(1)-C(15)	109,6(2)
Sn(1)-C(11)	2,214(4)	C(11)-Sn(1)-Si(1)	104,1(1)
Sn(1)-C(15)	2,248(4)	C(15)-Sn(1)-Si(1)	107,08(9)
Sn1-Sn2	2,8367(3)	C(11)-Sn(1)-Sn(2)	112,8(1)
Si(1)-Cl(1)	2,065(2)	C(15)-Sn(1)-Sn(2)	110,92(8)
Si(1)-C(1)	1,93(2)	Si(1)-Sn(1)-Sn(2)	111,92(3)
Sn(2)-C(21)	2,214(4)	C(21)-Sn(2)-C(25)	108,5(1)
Sn(2)-C(25)	2,322(3)	C(21)-Sn(2)-Si(2)	104,5(1)
Sn(2)-Si(2)	2,547(1)	C(25)-Sn(2)-Si(2)	107,22(7)
		C(21)-Sn(2)-Sn(1)	111,03(9)
		C(25)-Sn(2)-Sn(1)	113,64(7)
		Si(2)-Sn(2)-Sn(1)	111,52(3)
		C(4)-Si(2)-C(2)	109,0(2)
		C(4)-Si(2)-Cl(2)	107,0(2)
		C(2)-Si(2)-Cl(2)	107,0(1)
		C(4)-Si(2)-Sn(2)	113,8(1)
		C(2)-Si(2)-Sn(2)	109,9(1)
		Cl(2)-Si(2)-Sn(2)	109,86(8)
		C(3)-Si(1)-C(1)	107,2(8)
		C(3)-Si(1)-Cl(1)	107,0(2)
		C(1)-Si(1)-Cl(1)	103,5(8)
		C(3)-Si(1)-Sn(1)	114,2(1)
		C(1)-Si(1)-Sn(1)	114,3(8)
		Cl(1)-Si(1)-Sn(1)	109,87(8)

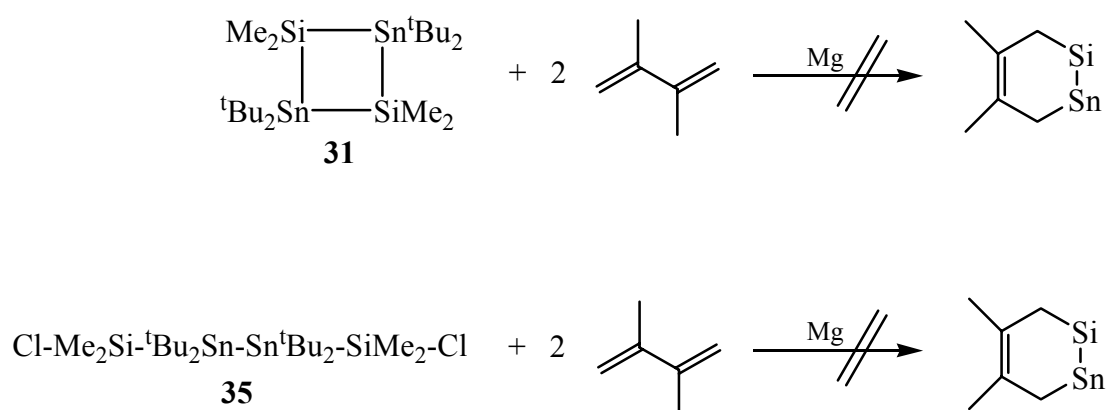
Tab. 10: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **35**.

Grundlagen und Ergebnisse

Alternativ zu einem ionischen Mechanismus bei der Reaktion von **35** zu **31** kann eine Bildung eines Sila-stanna-ethens diskutiert werden ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{Sn}^t\text{Bu}_2$). Die experimentellen Daten erlauben allerdings keine Unterscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten.

Gegen den „Stannylen“-Mechanismus spricht, dass in Abfangreaktionen von **35** in Gegenwart von Magnesium mit 2,3-Dimethylbutadien keine entsprechenden Produkte nachgewiesen werden konnten.

Die Versuche, sowohl Verbindung **31** als auch Verbindung **35** mit dieser Komponente umzusetzen, zeigten keine Signale in den ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren, die den Verschiebungen von cyclischen Zielverbindungen zugeordnet werden können (s. Schema 17). Neben unumgesetztem Ausgangsstoff erhält man bei 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan **31** Signale bei 19 ppm im ^{29}Si - und 111 ppm im ^{119}Sn -NMR-Spektrum, die nicht zugeordnet wurden. Ähnliches ist bei 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)-tetra-*tert*-butyldistannan **35** mit Signalen von 33 ppm, 20 ppm und -22 ppm im ^{29}Si - und verschiedenen Signalen im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zu registrieren.



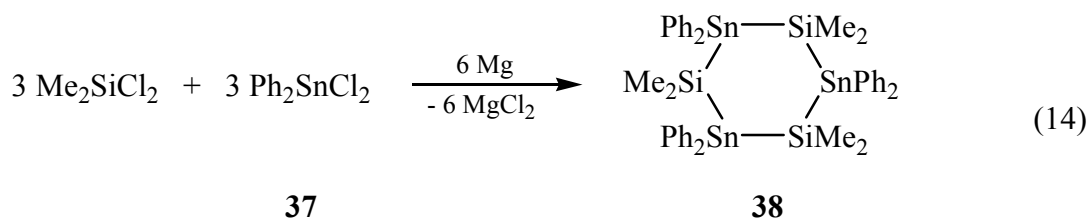
Schema 17: Umsetzung von **31** und **35** mit 2,3-Dimethylbutadien.

2.3.5 Darstellung von 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,2,4,4,6,6-hexaphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-tristannacyclohexan (**38**)

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, erhielt UHLIG bei der Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Diphenyldichlorstannan den sechsgliedrigen Ring 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,2,4,4,6,6-hexaphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-tristannacyclohexan **38**. Diese cyclische Verbindung sollte zum einen kristallographisch charakterisiert und die von UHLIG beschriebene Ausbeute von 10% verbessert werden, und zum anderen sollte überprüft werden, ob sich auch hier ein zu **35**

Grundlagen und Ergebnisse

analoges acyclisches Zwischenprodukt bildet. Gemäß Gleichung 14 erhält man **38** in Rohausbeuten von 95% und isoliert 10%.



Die ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen entsprechen mit -35 ppm und -212 ppm den von UHLIG beschriebenen und auch die Kopplungsgrößen sind mit $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 364/343$ Hz literaturbekannt [34, 57].

In Abbildung 13 ist die Molekülstruktur von 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,2,4,4,6,6-hexaphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-tristannacyclohexan **38** dargestellt.

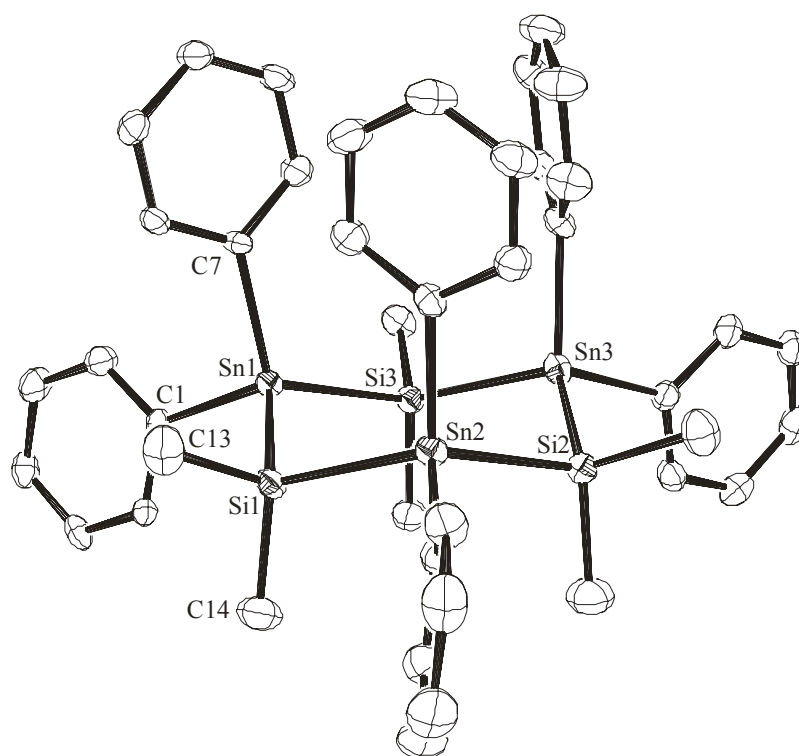


Abb. 13: Molekülstruktur des 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,2,4,4,6,6-hexaphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-tristannacyclohexan **38**. Die Ellipsoide zeigen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP3 [50]).

Verbindung **38** zeigt eine klassische Sessel-Konformation des Si-Sn-Gerüsts, welche durch die annähernd tetraedrische Geometrie um die Silicium- und Zinnatome begründet ist. Die schwache Verzerrung ist durch die unterschiedlichen sterischen Anforderungen der Substituenten an Zinn- und Siliciumatomen zu erklären. Die Si-Sn-Si-Winkel liegen zwischen

Grundlagen und Ergebnisse

113,9(5)° und 115,1(9)°, während Sn-Si-Sn-Winkel zwischen 109,7(6)° und 110,7(5)° zu finden sind. Zinn-Silicium-Bindungsabstände sind mit 2,566(2) Å bis 2,577(2) Å um bis zu 0,1 Å größer als die vergleichbare Verbindung 6,6-Diphenyldecamethyl-6-stannapentasilacyclohexan mit 2,567(1) Å und 2,570(1) Å und reihen sich wie die Bindungswinkel in Ergebnisse dieser verwandten Verbindungen ein [34, 57].

In Tabelle 11 sind ausgewählte Bindungswinkel und -längen exemplarisch aufgelistet.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Sn(1)-C(7)	2,152(5)	C(7)-Sn(1)-C(1)	104,2(2)
Sn(1)-C(1)	2,157(5)	C(7)-Sn(1)-Si(3)	114,0(1)
Sn(1)-Si(3)	2,5694(15)	C(1)-Sn(1)-Si(3)	106,5(1)
Sn(1)-Si(1)	2,5721(15)	C(7)-Sn(1)-Si(1)	107,0(1)
Si(1)-Sn(2)	2,5773(15)	C(1)-Sn(1)-Si(1)	110,5(1)
Si(1)-C(13)	1,866(6)	Si(3)-Sn(1)-Si(1)	114,20(5)
Si(1)-C(14)	1,876(5)	C(34)-Si(2)-C(33)	108,8(3)
		C(34)-Si(2)-Sn(2)	107,8(2)
		C(33)-Si(2)-Sn(2)	112,7(2)
		C(34)-Si(2)-Sn(3)	108,7(2)
		C(33)-Si(2)-Sn(3)	109,1(2)
		Sn(2)-Si(2)-Sn(3)	109,65(6)

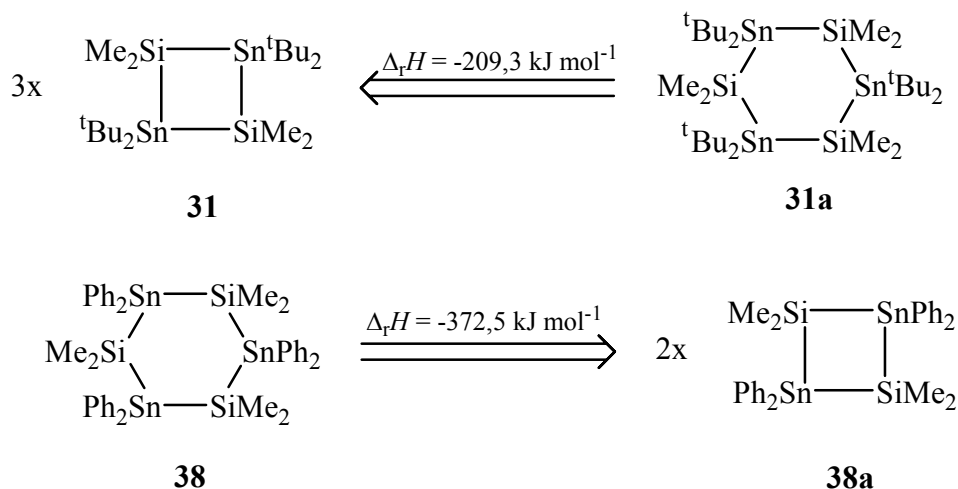
Tab. 11: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **38**.

Die Phenylsubstituenten am Zinnatom haben einen deutlich geringeren Platzbedarf als *tert*-Butylgruppen und liefern damit sterische Gründe um den Sechsring zu bevorzugen, in dem außerdem die Ringspannung deutlich geringer ist.

Um eine ungefähre Abschätzung geben zu können, warum sich zum einen mit Verbindung **31** ein viergliedriger, zum anderen mit Verbindung **38** ein sechsgliedriger Cyclus bildet, wurden theoretische Berechnungen von BLECKMANN und BRÜGGEMANN vorgenommen. Dazu wurde die Bildungsenthalpie der beteiligten Fragmente nach WIBERG et al aus experimentellen Daten und ab-initio Rechnungen bestimmt [58-60]. Anhand dieser Daten kann gezeigt werden, dass die Verbindungen **31** und **38** jeweils in ihren energieärmeren, thermodynamisch bevorzugten Ringgrößen vorliegen. Um ausgehend von **31** zu einer sechsgliedrigen *tert*-Butyl-Verbindung zu gelangen, müßte eine Reaktionsenthalpie von etwa 373 kJ mol⁻¹ aufgebracht werden. Ähnliches findet man für Verbindung **38** mit einer Reaktionsenthalpie von 209 kJ mol⁻¹ für die Reaktion vom phenylsubstituierten Sechsring zur entsprechenden

Grundlagen und Ergebnisse

viergliedrigen Verbindung (s. Schema 18), d.h. **31** und **38** stellen die jeweils energetisch günstigsten Formen dar.



Schema 18: Bildungsenthalpien der Verbindungen **31** und **38** und der hypothetischen Verbindungen **31a** und **38a** sowie die Reaktionsenthalpien für die Umwandlung von **31** zu **31a** und **38** zu **38a**.

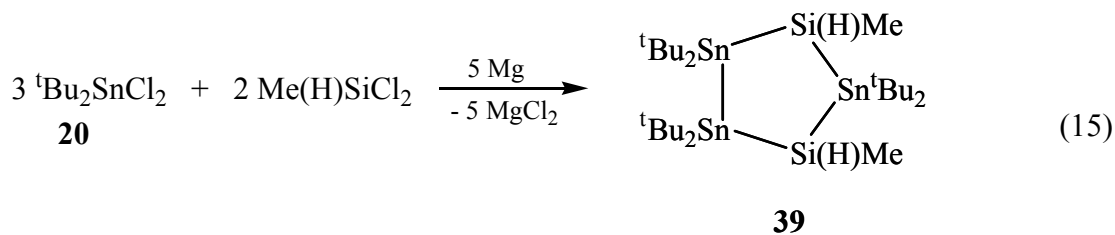
Ein Nachweis für eine kettenförmige α,ω -Chlorsilyl-Zwischenstufe, ähnlich wie bei Reaktion zu **31**, konnte nicht erbracht werden und bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

2.3.6 Wurtzreaktionen mit Methylchlorosilan und Di-*tert*-butyldichlorstannan (20)

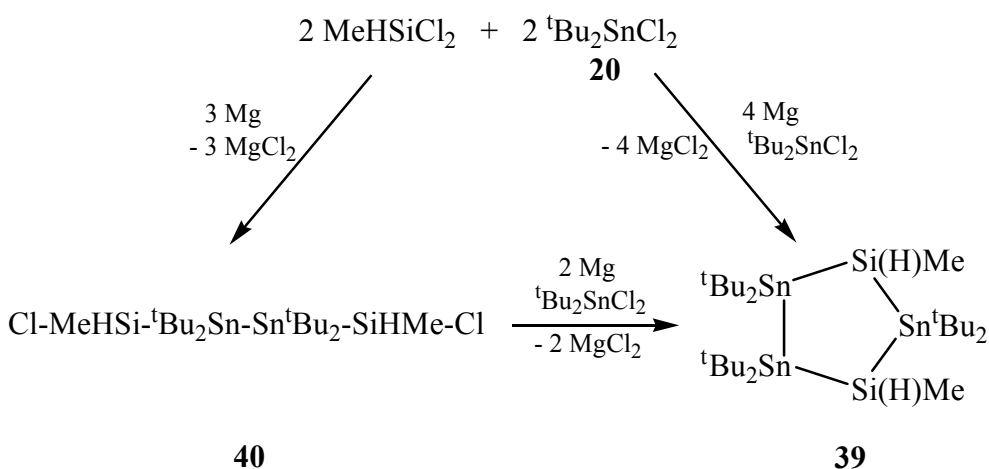
Eine der potentiellen Anwendungen für Si-Sn-Derivate ist deren Nutzung zur Beschichtung von Oberflächen. Hierzu ist es erwünscht, möglichst viele der Organosubstituenten an den Silicium- und Zinnatomen gegen H-Funktionen auszutauschen. In dieser Arbeit soll dies durch Verwendung von Dimethylchlorosilan geschehen. Methylchlorosilan wurde mit Di-*tert*-butyldichlorosilan und Magnesium umgesetzt. Man erhält zwei Verschiebungen bei -70 ppm im ^{29}Si -Spektrum mit $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten von jeweils 155 zu 148 Hz und 227 zu 217 Hz an beiden Signalen. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum finden sich zwei Signalpaare bei $-71/-74$ ppm und bei $-108/-117$ ppm im Verhältnis 1:2.

Es handelt sich dabei um das 1,4-Dimethyl-2,2,3,3,5,5-hexa-*tert*-butyl-1,4-disila-2,3,5-tristannacyclopentan **39** (s. Gl. 15). Um einen endgültigen Beweis zu erhalten, wurde die MS-Technik eingesetzt. Mit einer Massenzahl von $M/z = 773$ konnte zwar nicht direkt der Molpeak registriert werden, aber es gelang das $\text{M}^+\text{-CH}_3$ - Fragment eindeutig, auch durch hochauflösendes MS, zu charakterisieren.

Grundlagen und Ergebnisse



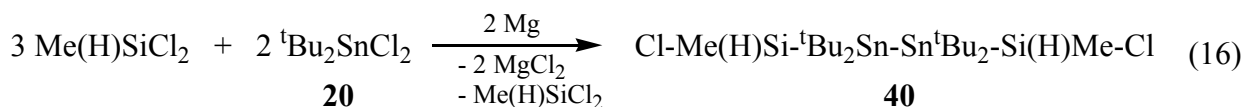
Ausgehend von den in den Abschnitten 2.3.3 und 2.3.4 gemachten Erfahrungen wurde auch wieder nach der Distannanverbindung **40** gesucht. Es konnte jedoch in diesen Fällen kein **40** nachgewiesen oder isoliert werden (s. Schema 18).



Schema 18: Reaktion zu 1,4-Dimethyl-2,2,3,3,5,5-hexa-*tert*-butyl-1,4-disila-2,3,5-tristannacyclopentan **39**.

2.3.7 Reaktion zu 1,2-Bis(methylchlorsilyl)-tetra-*tert*-butyldistannan (**40**)

Der Nachweis der Verbindung **40** gelingt erst, wenn der Syntheseweg zur Darstellung von 1,4-Dimethyl-2,2,3,3,5,5-hexa-*tert*-butyl-1,4-disila-2,3,5-tri-stannacyclopentan **39** modifiziert wird. Zu einem Äquivalent Di-*tert*-butyldichlorstannan wurden drei Äquivalente Methylchlorosilan gegeben. Zusätzlich ist die ursprüngliche Lösungsmittelmenge auf ein Fünftel reduziert worden (s. Gl. 16).



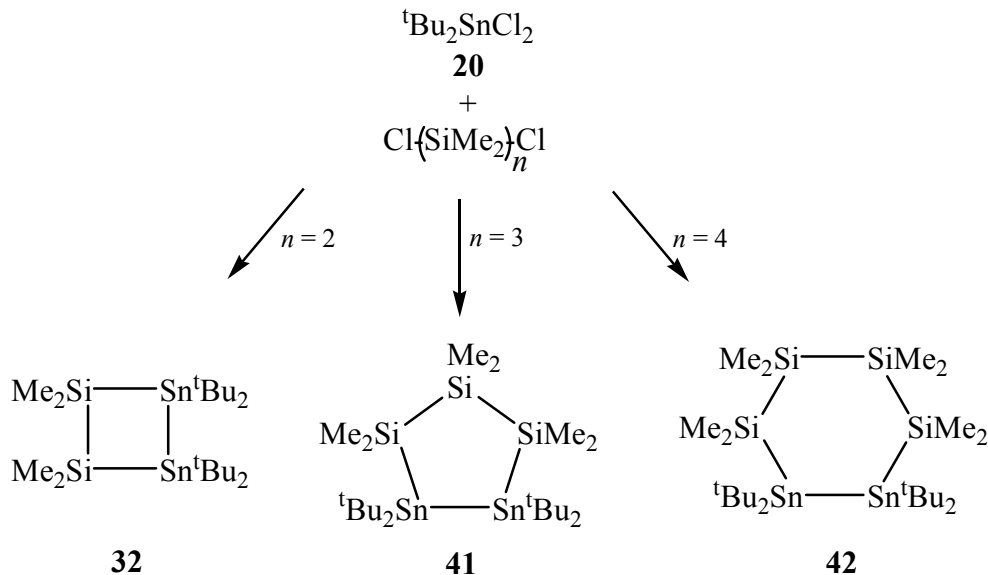
Grundlagen und Ergebnisse

Unter diesen Bedingungen wird das Gemisch nach wenigen Minuten fest und es tritt eine merkliche Wärmetönung ein. Nach Aufarbeitung kann ein Öl isoliert werden, das im ^{29}Si -NMR eine Verschiebung von 9 ppm und im ^{119}Sn -NMR eine von -125 ppm besitzt. Die gemessenen Kopplungen von $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 265/254$ Hz beweisen, dass es sich um die Zielverbindung, das gesuchte 1,2-Bis(methylchlorsilyl)tetra-*tert*-butyldistannan **40** handelt.

Wie UHLIG in seinen Arbeiten bereits beschrieben hat [35], ist die Darstellung von Si-Sn-Verbindungen wie beispielsweise **39** extrem Konzentrationsabhängig. Weicht man von den im Experimentellen Teil angegebenen Bedingungen geringfügig ab, bilden sich gänzlich andere Produkte, die zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht näher untersucht werden konnten.

2.3.8 Darstellung cyclischer Si-Sn-Verbindungen durch Wurtz-Kupplung von Di-*tert*-butyldichlorstannan (**20**) mit α,ω -chlorierten Methylsilanen

Im Weiteren sollten Verbindungen mit größeren Silaneinheiten hergestellt werden. Hierzu wurden Experimente mit α,ω -chlorierten Methylsilanen der Kettenlänge $n = 1 - 4$ durchgeführt (s. Schema 19).



Schema 19: Reaktion von **20** mit α,ω -Dichloroligosilanen.

Wie im Schema dargestellt, haben sich ausschließlich Verbindungen mit Distannanbrücken gebildet. Aus dem Dichlordisilan erhält man den Vierring **32**. Durch die Reaktion von Dichlortrisilan und Di-*tert*-butyldichlorstannan bildet sich der Fünfring **41**. Abschließende Versuche mit der entsprechenden viergliedrigen kettenförmigen Dichlorsilanverbindung ergaben dann auch erwartungsgemäß die sechsgliedrige cyclische Verbindung **42**, die

Grundlagen und Ergebnisse

ebenfalls eine Distannaneinheit besitzt. In Tabelle 12 sind vergleichend die gemessenen ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen aufgelistet.

Verbindung	^{29}Si -NMR-Verschiebung		^{119}Sn -NMR-Verschiebung	
	δ / ppm	$^xJ(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn})$ / Hz	δ / ppm	$^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ / Hz
$[(^t\text{Bu}_2\text{Sn})_2(\text{SiMe}_2)_2]$ 32	-11,1	1J : 227/218 ^{2+3}J : 261/250	-19,2	n. beo.
$[(^t\text{Bu}_2\text{Sn})_2(\text{SiMe}_2)_3]^{\text{a)}$ 41	-33,8	1J : 218/209 ^{2+3}J : 318/308	-99,3	68
$[(^t\text{Bu}_2\text{Sn})_2(\text{SiMe}_2)_4]^{\text{b)}$ 42	-37,3 -33,9 -38,0	1J : 214/205 2J : 54 2J : 62/59 3J : 12	-99,3	174

Tab. 12: NMR-Daten der Verbindungen **32**, **41** und **42**, a) $^1J(^{29}\text{Si}-^{29}\text{Si})$: 66 Hz; b) $^1J(^{29}\text{Si}-^{29}\text{Si})$: 18 Hz.

Bislang konnten die entstandenen Verbindungen **32** und **41-42** nicht in einer Eintopfreaktion erzeugt werden, sondern mussten über Kupplungsreaktionen aus den entsprechenden α,ω -Distannylsilanen durch Umsetzung mit Magnesium dargestellt werden [32]. Der hier vorgestellte Weg der Wurtz-Kupplung zeigt eine deutlich einfachere und in höheren Ausbeuten durchführbare Methode.

Verbindung **32** und **41** wurden, da schon aus Arbeiten von HERMANN und UHLIG bekannt, nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Das 6-Ring Derivat **42** wurde dagegen isoliert und zu Vergleichszwecken kristallographisch charakterisiert.

Zunächst wurde ein farbloser, amorpher Feststoff isoliert. Seine physikalischen und spektroskopischen Daten entsprechen dem, was schon von HERMANN und UHLIG in [61] für Verbindung **42** publiziert wurde. Der Versuch, **42** umzukristallisieren, führte zu einer geringen Menge an farblosen Kristallen, die im ^1H -NMR-Spektrum überraschenderweise keine Signale für *tert*-Butylgruppen zeigen. Eine sinnvolle, zweifelsfrei auswertbare ^{29}Si -NMR- oder ^{119}Sn -NMR-Messung gelang aufgrund der geringen Substanzmenge nicht. Die röntgenographische Untersuchung der Kristalle brachte einen völlig überraschenden und bis dato unerklärlichen Befund.

Statt des erwarteten 6-Ringes mit zwei *tert*-Butylgruppen an jedem Zinnatom erhält man eine dispiro Verbindung, bestehend aus einem Si-Sn-Sechsring und je einem Si-Sn-Fünfring an jedem Zinnatom. Abbildung 14 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **43**, einem 1,1,2,2,3,3,4,4,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14-Tetracosamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14-dodecasila-5,6-distanna-dispiro[4.0.4.4]tetradekan. Eine vollständige Verfeine-

Grundlagen und Ergebnisse

rung der Struktur gelang aufgrund der hohen Fehlordnung des im Kristall eingeschlossenen Lösungsmittels nicht, jedoch lassen sich sowohl die Silicium- und Zinnatome, als auch die Methylgruppen von **43** zweifelsfrei bestimmen. Während die Si-Sn-Abstände mit rund 2,58 Å in etwa im Erwartungsbereich derartiger Bindungen liegen, ist der Sn-Sn-Abstand Sn(1)-Sn(2) mit 2,7918(9) Å um 0,03-0,04 Å signifikant kürzer als in vergleichbaren Diorganozinn-substituierten Distannanverbindungen [31, 62]. Ursache sollten die sterischen Hinderungen in Verbindung **43** sein.

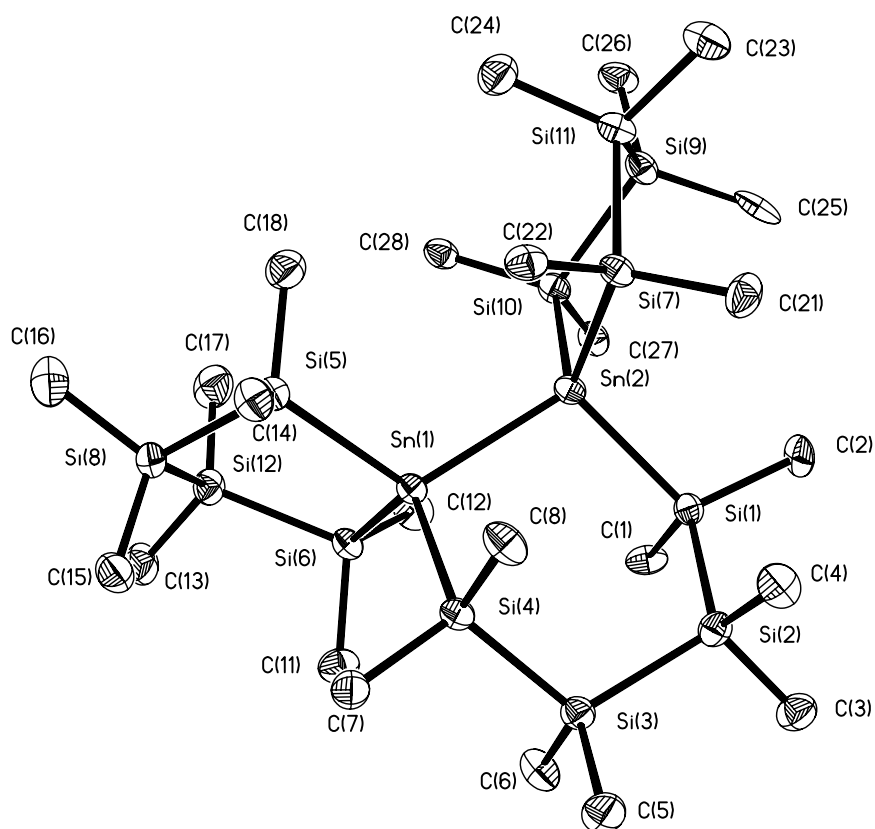


Abb. 14: Molekülstruktur des 1,1,2,2,3,3,4,4,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14-Tetra-cosamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14-dodecasila-5,6-distanna-dispiro[4.0.4]tetradekan **43**. Die Ellipsoide zeigen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ORTEP3 [50]).

In Tabelle 13 sind ausgewählte Bindungswinkel und -längen exemplarisch aufgelistet.

Grundlagen und Ergebnisse

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Sn(1)-Si(4)	2,577(3)	Si(4)-Sn(1)-Si(5)	107,31(9)
Sn(1)-Si(5)	2,579(3)	Si(4)-Sn(1)-Si(6)	118,01(9)
Sn(1)-Si(6)	2,606(3)	Si(5)-Sn(1)-Si(6)	100,89(9)
Sn(1)-Sn(2)	2,7918(9)	Si(4)-Sn(1)-Sn(2)	103,16(7)
Si(1)-Si(2)	2,349(4)	Si(5)-Sn(1)-Sn(2)	114,36(6)
Si(1)-Sn(2)	2,589(3)	Si(6)-Sn(1)-Sn(2)	113,45(7)
Si(1)-C(1)	1,874(8)	Si(1)-Sn(2)-Si(10)	108,99(9)
Si(1)-C(2)	1,890(8)	Si(7)-Sn(2)-Si(10)	101,31(9)
Si(5)-Si(8)	2,341(4)	Si(1)-Sn(2)-Sn(1)	104,65(6)
Si(5)-C(17)	1,884(8)	Si(7)-Sn(2)-Sn(1)	114,22(7)
Si(5)-C(18)	1,897(9)	Si(10)-Sn(2)-Sn(1)	112,89(7)
Si2-Si3	2,345(4)	Si(1)-Sn(2)-Si(7)	114,95(8)
Si3-Si4	2,332(4)	C(1)-Si(1)-C(2)	108,9(4)
Si6-Si12	2,349(4)	C(1)-Si(1)-Si(2)	107,4(3)
Si8-Si12	2,349(4)	C(2)-Si(1)-Si(2)	107,7(3)
		C(1)-Si(1)-Sn(2)	106,3(3)
		C(2)-Si(1)-Sn(2)	111,1(3)
		Si(2)-Si(1)-Sn(2)	115,2(1)
		C(17)-Si(5)-C(18)	110,4(4)
		C(17)-Si(5)-Si(8)	110,7(3)
		C(18)-Si(5)-Si(8)	109,0(3)
		C(17)-Si(5)-Sn(1)	112,3(3)
		C(18)-Si(5)-Sn(1)	110,6(3)
		Si(8)-Si(5)-Sn(1)	103,6(1)

Tab. 13: Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel von **43**.

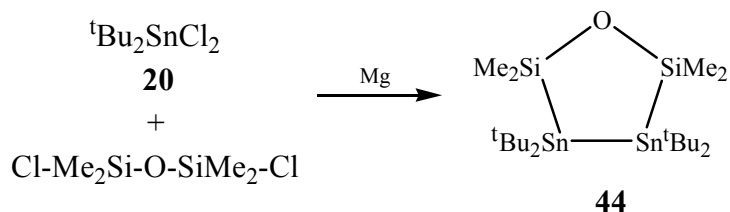
Der Entstehungsweg von **43** ist noch ungeklärt. Nach den vorliegenden Spektren erscheint ein Vorhandensein von Tetrachlorstannan im verwendeten Ausgangsstoff Di-*tert*-butyldichlorstannan als ausgeschlossen. Der Versuch, **43** gezielt aus 1,4-Dichloroctamethyltetrasilan und Tetrachlorstannan herzustellen, blieb erfolglos. Man erhält laut ²⁹Si-NMR- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren eine Vielzahl von Verbindungen (s. Experimenteller Teil, Abschnitt 4.10.1). Die Isolierung von **43** oder einer anderen Verbindung aus diesem Gemisch gelang jedoch nicht. Hierzu sind unbedingt weitere Arbeiten notwendig.

Grundlagen und Ergebnisse

Auch das ursprüngliche Ziel der Umkristallisation, das Hauptprodukt der in Schema 19 beschriebenen Reaktion, konnte nicht verwirklicht werden. Die 6-Ring-Verbindung **42** wird nur als amorpher Feststoff, aber nie kristallin erhalten.

2.3.9 Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-4,4,5,5-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-4,5-distanna-2-oxacyclopentan (**44**)

Im Folgenden sollte die Umsetzung von Di-*tert*-butyldichlorstannan mit Halogensiloxanen getestet werden. Hierzu wurde Di-*tert*-butyldichlorstannan mit 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethylsiloxan und Magnesium in THF umgesetzt. Im Experiment kann man die Bildung einer Stannylsilanverbindung mit einer ^{119}Sn -Verschiebung im NMR von -129 ppm und der entsprechenden ^{29}Si -Verschiebung von 20 ppm beobachten. Es handelt sich um 1,1,3,3-Tetramethyl-4,4,5,5-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-4,5-distanna-2-oxacyclopentan **44** (s. Schema 20). Dies ist die erste cyclische Stannylsiloxanverbindung, die auf diesem Weg hergestellt wurde. Die 1J -Kopplungen zwischen ^{29}Si und $^{119/117}\text{Sn}$ -Atomen liegen mit 390 zu 373 Hz im allgemein üblichen Bereich für Si-Sn-Kopplungen.



Schema 20: Reaktion von **20** mit 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethylsiloxan.

Das 1,1,3,3-Tetramethyl-4,4,5,5-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-4,5-distanna-2-oxacyclopentan **44** bildet sich, laut NMR-Spektroskopie, quantitativ und kann in einer Ausbeute von 5% (nicht optimiert) durch fraktionierte Kristallisation isoliert werden. Die röntgenographische Untersuchung bestätigt, dass es sich um **44** handelt. Eine endgültige Verfeinerung der Kristallstruktur gelang aber aufgrund der hohen Fehlordnung der Alkylgruppen bislang nicht.

2.4 Reaktivität von ausgewählten cyclischen Verbindungen

Mit den dargestellten und weitestgehend isolierten Verbindungen aus 2.3.3 und 2.3.5 sollten sowohl Substitutions- als auch Polymerisationsversuche durchgeführt werden.

2.4.1 Versuch der Polymerisation von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-di-stannacyclobutan (31) durch Bestrahlung

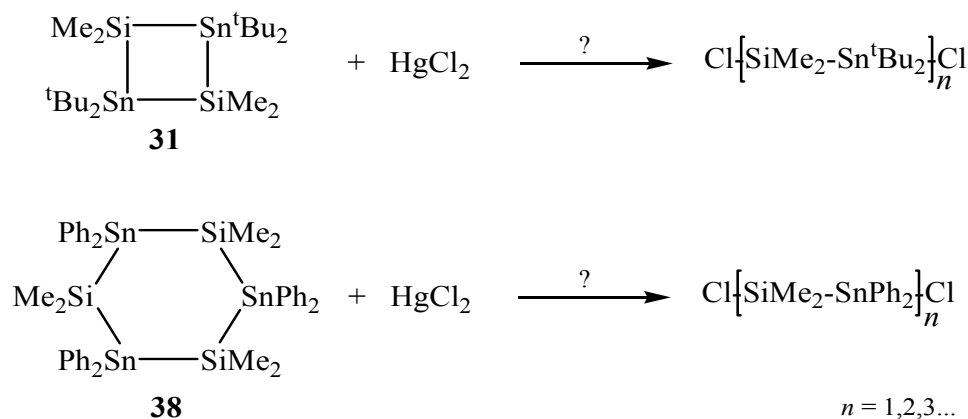
Durch vorangegangene Experimente angeregt (s. Abschnitt 2.1), wurde versucht, die Verbindung mit der vermeintlich höchsten Ringspannung ringöffnend zu polymerisieren. Zu diesem Zweck ist 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan **31** rund 150 Stunden in Gegenwart von AIBN mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt worden. Nach Auswertung durch ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie konnten außer dem Edukt **31** mit -9 ppm bzw. -40 ppm nur, durch Zumschexperimente bestätigt, geringe Mengen Polysiloxan $(\text{Me}_2\text{SiO})_x$ mit einer ^{29}Si -NMR-Verschiebung von -22 ppm gefunden werden.

Erwartungsgemäß erhält man ähnliche Ergebnisse, wenn man diese Versuchsanordnung auf den sechsgliedrigen Cyclus **38** überträgt. Es ist auch nach mehreren Tagen Bestrahlung keine Reaktion zu beobachten. Ursache ist, wie schon in vorangegangenen Arbeiten beschrieben [38], die hohe Stabilität der *tert*-Butyl-substituierten Stannylsilanderivate.

2.4.2 Spaltung cyclischer Si-Sn-Verbindungen mit Quecksilber(II)-chlorid

Um festzustellen, ob sich eine Bindung in oben dargestellten Ringen wie **31** oder **38** gezielt öffnen lässt und sich so offenkettige Stannasilane mit endständigen Chloratomen erhalten lassen, oder ob die Ringe in die entsprechenden Edukte gespalten werden, wurden Experimente mit Quecksilber(II)-chlorid als Oxidationsmittel durchgeführt (s. Schema 21).

Grundlagen und Ergebnisse



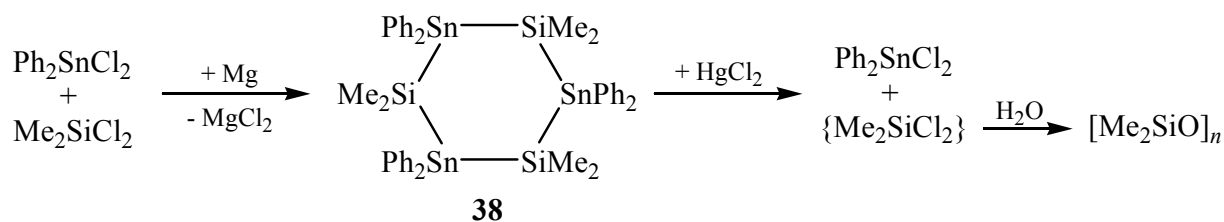
Schema 21: Reaktionsversuche zur Si-Sn-Bindungsspaltung mit Quecksilber(II)-chlorid.

Zuerst ist 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan **31** mit einem Äquivalent Quecksilber(II)-chlorid umgesetzt worden. Hierbei entstand ein Gemisch aus 5 bis 6 Folgeprodukten. Etwa 25% dieses Gemisches besteht aus Di-*tert*-butyldichlorstannan und 1,2-Dichlortetra-*tert*-butyldistannan. Weitere Verbindungen in der Lösung mit ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen von -148 ppm und -197 ppm konnten nicht zugeordnet werden, es handelt sich bei der ersteren Verbindung jedoch wahrscheinlich um ein Cyclostannan $[\text{}^t\text{Bu}_2\text{Sn}]_x$ [63]. Ein bei dieser Reaktion ebenfalls entstandener Feststoff ist in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und entzieht sich dadurch einer weiteren Untersuchung. Der Schmelzpunkt dieses Stoffes liegt über 300 °C. Es könnte sich daher um *tert*-Butylquecksilberchlorid handeln.

Im Weiteren wurde der Versuch mit einem halben Äquivalent Quecksilber(II)-chlorid wiederholt. Neben rund 50% Dimethyldichlorsilan, welches unter den herrschenden Bedingungen direkt zu polymerem Silicon mit einer ^{29}Si -NMR-Verschiebung von -22 ppm weiterreagiert, haben sich hier auf der Seite des Zinns, wie im vorangegangenen Versuch auch, rund 50% der Grundkomponente Di-*tert*-butyldichlorstannan **20** gebildet. Wiederum ist eine Verbindung mit einem ^{119}Sn -NMR-Signal bei -148 ppm zu beobachten, welches einer cyclischen Verbindung zugeordnet wird (s. o.).

Abschließend wurden Experimente mit 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,2,4,4,6,6-hexaphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-tristannacyclohexan **38** und Quecksilber(II)-chlorid durchgeführt. Hier bestätigen sich die Ergebnisse der Reaktionen mit **31**. Mit rund 80% an nachgewiesenem Diphenyldichlorstannan und einem ebensolchen Anteil an Dimethyldichlorsilan spaltet sich **38** ebenfalls in die Grundkomponenten auf. Dieses Ergebnis zeigt, dass es möglich ist, quantitativ Stannylsilanverbindungen aufzubauen und die Si-Sn-Bindungen anschließend gezielt wieder zu spalten. Dies hat zur Folge, dass die Zinnkomponente als Schutzgruppe fungieren kann (s. Schema 22).

Grundlagen und Ergebnisse



Schema 22: Abspaltung der Zinnkomponente als Schutzgruppe

2.5 Ringförmige Silicium-Zinn-Verbindungen mit Silyl-Seitenketten

Im Folgenden soll über Versuche berichtet werden Si-Sn-Verbindungen darzustellen, die funktionelle Substituenten tragen. In Abschnitt 2.4 sind solche bereits vorgestellt worden (s. Abb. 15).

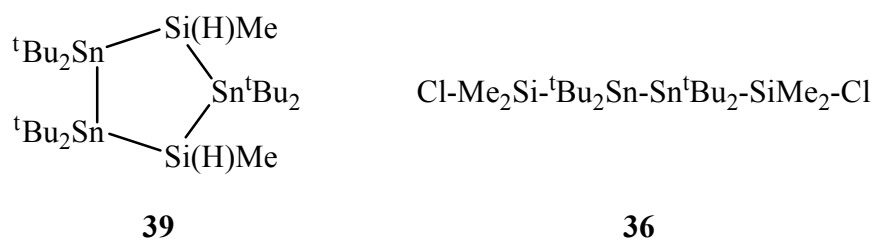


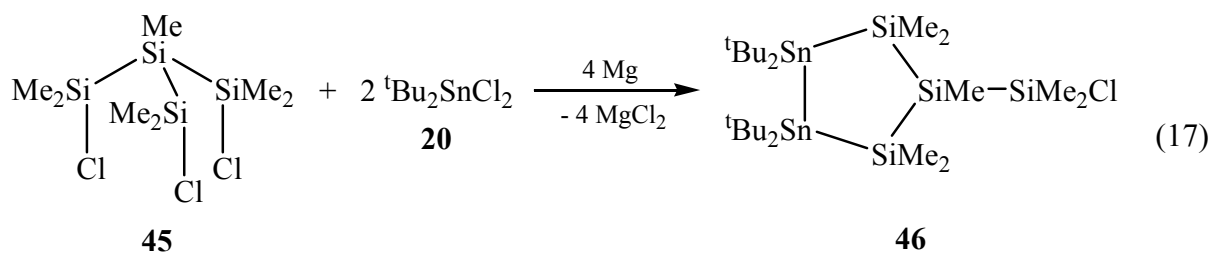
Abb. 15: Stannylsilane mit funktionalisierbaren Substituenten.

2.5.1 Darstellung von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46)

In einer ersten Reaktion wurde 1,3-Dichlor-2-(dimethylchlorsilyl)-1,1,3,3-tetramethyltrisilan **45** mit zwei Äquivalenten Di-*tert*-butyldichlorstannan in Gegenwart von Magnesium umgesetzt. Es bildet sich nach 48 Stunden in THF laut ^{29}Si -NMR mit Signalen bei 32 ppm, -29 ppm und -72 ppm sowie im ^{119}Sn -NMR bei einer Verschiebung von -98 ppm für das Distannanfragment selektiv mit einer Reinheit von über 90% 1-(Chlordimethylsilyl)-

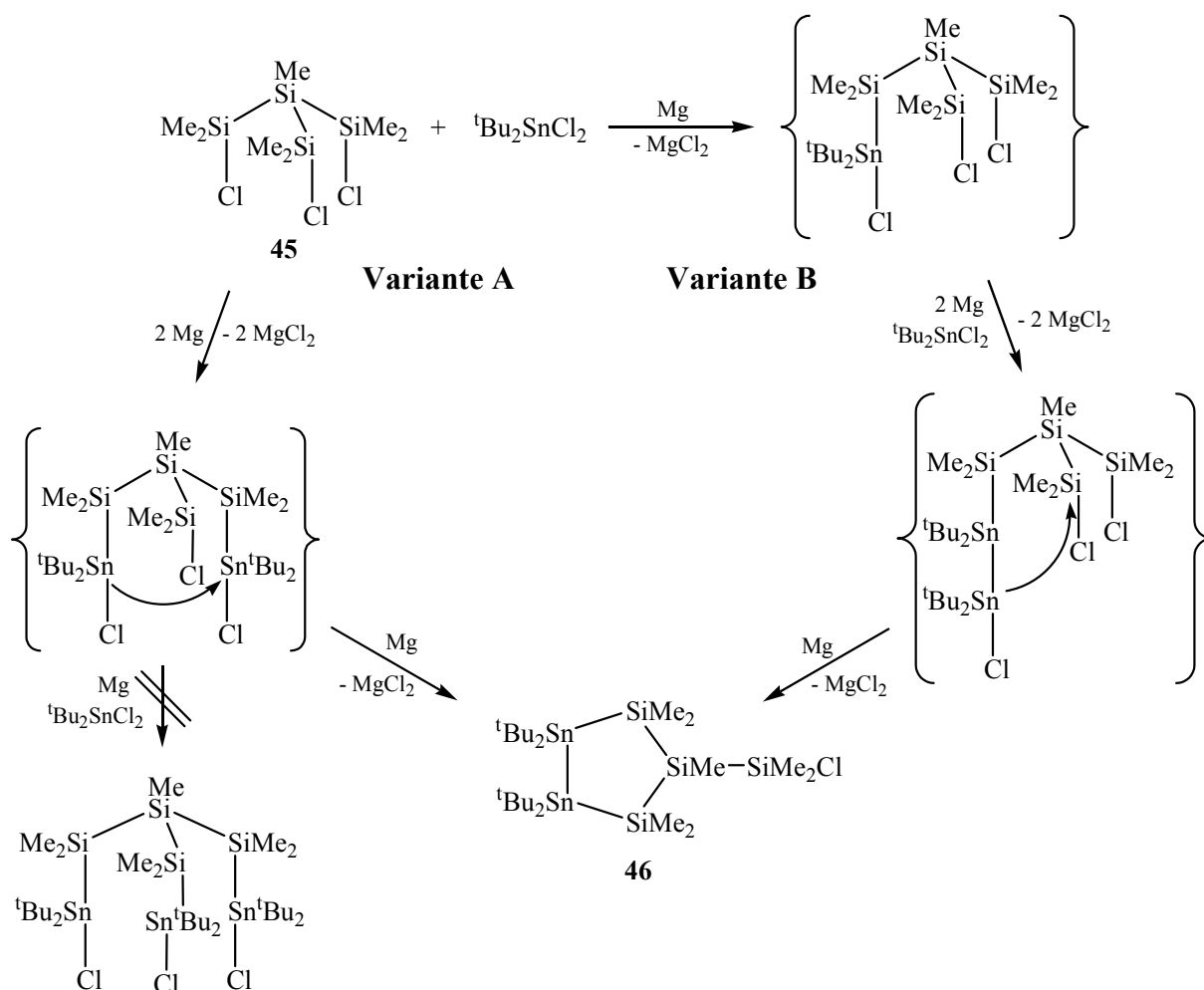
Grundlagen und Ergebnisse

1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan **46** (s. Gl. 17). Dies kann mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigt werden.



Das ölige Rohprodukt wird mehrmals mit kaltem Hexan extrahiert um so die Verunreinigungen zu entfernen. Die Ausbeute beträgt 60% eines, laut ^1H -NMR-Spektroskopie zu 98% reinen Öles.

Über welchen Mechanismus sich Verbindung **46** bildet, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Zwei Varianten sind vorstellbar (s. Schema 23).



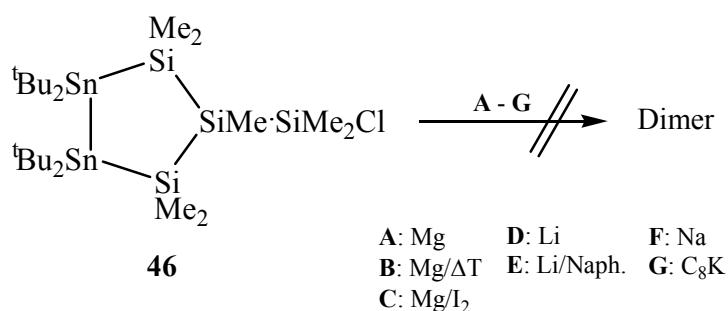
Schema 23: Reaktionsmechanismus zur Darstellung von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan **46**.

Läuft der Mechanismus nach Variante **A** mit einer zweifachen Wurtzreaktion ab, muss sich zumindest die offenkettige dreifachsubstituierte Verbindung analog [31], bzw. eine cyclische Verbindung mit einer Stannylsilylseitenkette als Nebenprodukt ergeben. Da dies jedoch nicht beobachtet wurde, lässt dies den Schluss zu, dass der Reaktionsmechanismus **B** bevorzugt ist.

2.6 Reaktivität von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan **46**

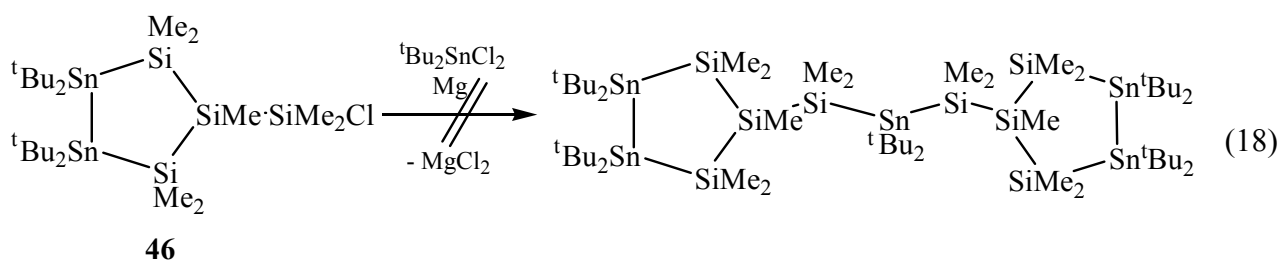
2.6.1 Versuch der Dimerisierung durch Wurtzreaktion

Zunächst wurde Verbindung **46** mit Lithium umgesetzt (s. Schema 24). Die Reaktionslösung wurde nach 48 h NMR-spektroskopisch analysiert und es zeigte sich, dass laut ^{29}Si -NMR mit Signalen von 13 ppm, -25 ppm und -70 ppm eine Spaltung aller Si-Sn-Bindungen stattgefunden hat. Auch der Versuch, die Ausgangsverbindung mit Lithium in Gegenwart von Naphthalin umzusetzen, ergab ausschließlich eine Si-Sn-Bindungsspaltung.



Schema 24: Dimerisierungsversuche an **46**.

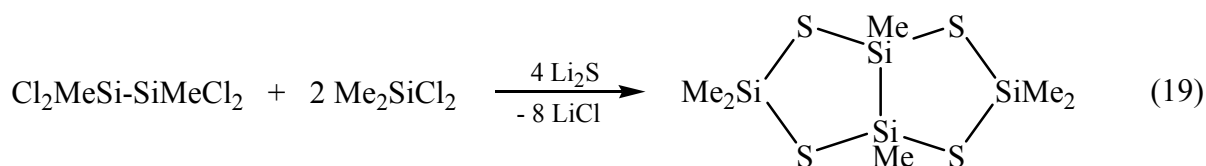
Mit Kaliumgraphit erhält man ähnliche Resultate, mit reinem Natrium sowie Magnesium wird keine Reaktion beobachtet, **46** liegt unverändert vor. Gleiches gilt für Reaktionen von Verbindung **46** mit Magnesium bei Raumtemperatur in Gegenwart von Di-*tert*-butyl-dichlorstannan (s. Gl. 18). Auch durch Reaktion bei erhöhter Temperatur wird keine Reaktion beobachtet. Man findet eine Vielzahl von Signalen in den ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren der Reaktionslösung die nicht zugeordnet wurden.



Neben Ausgangsstoff wird lediglich die Bildung von Octa-*tert*-butylcyclotetrastannan beobachtet. Die exocyclische Chlorsilylfunktion ist offensichtlich inert gegenüber Wurtz-Kupplungen bei Raumtemperatur. Mit Zinn(II)-chlorid anstelle des Di-*tert*-butyldichlorstannans erhält man neben unumgesetztem **46** lediglich metallisches Zinn.

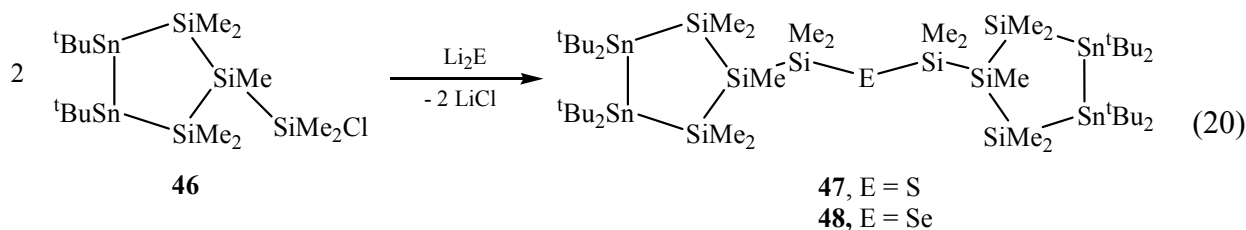
2.6.2 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (**46**) zu thio- und selenverbrücktem Dimer

Durch Arbeiten von HERZOG und RHEINWALD über die Synthese von Si-S-Si- bzw. Si-Se-Si-Verbindungen angeregt (s. Gl. 19 [64]), ist aus elementarem Schwefel bzw. Selen und Lithiumtriethylborat das Dilithiumsulfid bzw. entsprechendes Dilithiumselenid hergestellt worden.



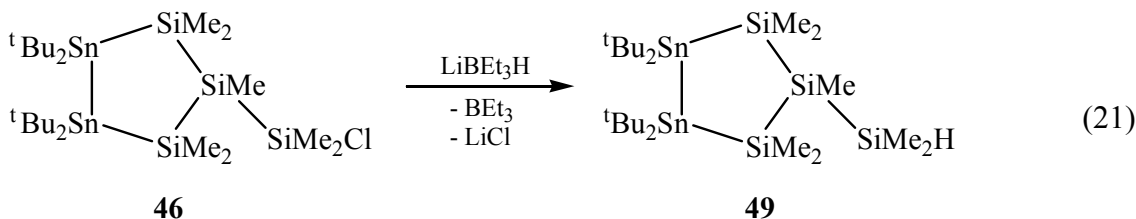
Diese Reagenzien sollen laut den Literaturangaben nach bevorzugt und selektiv mit Chlorsilylgruppen unter Abspaltung von zwei Teilen Lithiumchlorid reagieren (s. Gl. 20) [65].

Grundlagen und Ergebnisse



Bei dem Versuch, die beschriebene Reaktion auf Verbindung **46** zu übertragen, entstehen jedoch zwei Produkte. Zu rund 40% ergibt sich die Zielverbindung Bis[(1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distanna-cyclopentyl)dimethylsilyl]sulfid **47**. Mit NMR-Verschiebungen von 11 ppm, -28 ppm und -71 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum und -98 ppm im ^{119}Sn -NMR-Spektrum entspricht **47** diesbezüglich den Erwartungen.

Hauptprodukt, mit rund 60%, ist allerdings Verbindung **49**, das 1-(Dimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (s. Gl. 21). Auch ein Überschuss an Schwefel bei der Darstellung des Reagenz Dilithiumsulfid kann diese Reaktion nicht unterdrücken. Es erhöht sich auf diese Weise lediglich der Anteil an **47** um rund 15%.

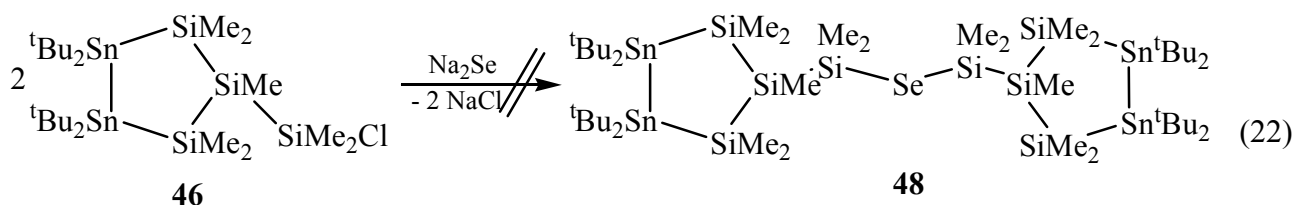


Dilithiumselenid wurde analog zu [64] (s. o.) hergestellt. Mit diesem Reagenz wurde das selenverbrückte Bis[(1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distanna-cyclopentyl)dimethylsilyl]selenid **48** dargestellt. Mit Verschiebungen von 7 ppm, -28 ppm und -71 ppm im ^{29}Si und -98 ppm im ^{119}Sn -NMR-Spektrum, sowie einer 1J -Kopplung zwischen ^{29}Si und ^{77}Se von 142 Hz wurde diese Verbindung mit rund 50% gebildet. Auch hier kommt die oben beschriebene Hydrierung mit rund 50% zum Tragen.

Vergleicht man die Ergebnisse mit denen von HERZOG und RHEINWALD, zeigt sich, dass bei Letzteren immer sehr einfache, sterisch wenig anspruchsvolle Chlorsilane wie Dimethyl-tetrachlordisilan und Dimethyldichlorsilan verwendet werden [64]. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt dürfte dort die Umsetzung der Si-Cl-Funktion mit Dilithiumsulfid bzw. Dilithiumselenid sein. Im Falle des sterisch stärker gehinderten 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distanna-cyclopentan **46** ist die Reaktion mit den Chalkogenidreagenzien gehemmt, während die Umsetzung mit Resten des Lithiumtriethylborates bevorzugt abläuft.

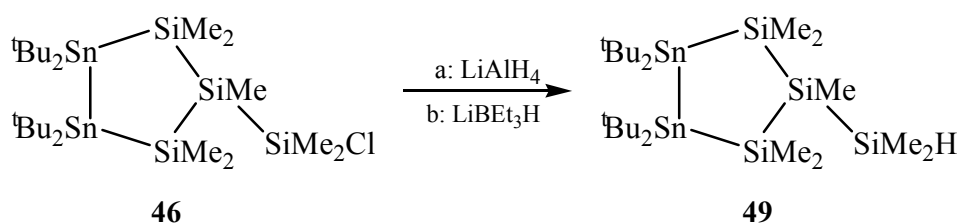
Grundlagen und Ergebnisse

Um ohne störendes Borat arbeiten zu können, wurde Dinatriumselenid nach [66] dargestellt. Dieses Reagenz kann rein in Form eines amorphen Feststoffes isoliert werden und ist somit frei von Borat-Rückständen (s. Gl. 22). Erwartungsgemäß wurde keine Reaktion bei Umsetzung mit **46** beobachtet. Dies ist einerseits auf die schlechte Löslichkeit des Dinatriumselenids sowie die dadurch bedingte Reaktionsträgheit zurückzuführen. Andererseits konnte die „relative“ Reaktionsträgheit von **46** gegenüber solchen Reaktionen schon bei der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Wurtzkupplung nachgewiesen werden.



2.6.3 Hydrierung von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan **46** mit Reagenzien der Gruppe 13

Ein elegantes Reagenz zur gezielten Hydrierung ist Lithiumaluminiumhydrid [51], welches auch hier eingesetzt wurde (s. Schema 25).

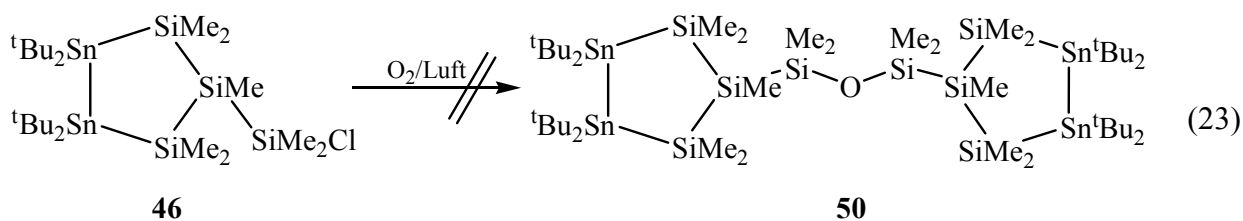


Schema 25: Hydrierung von **46**.

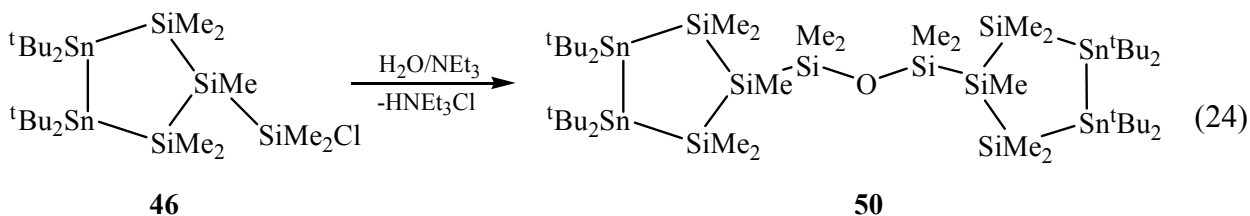
Das 1-(Dimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan **49** entsteht laut ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie des Rohproduktes mit Signalen bei -28 ppm, -33 ppm und -76 ppm, sowie -97 ppm nahezu quantitativ. Die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnittes zeigten, dass eine Hydrierung mit Lithiumtriethylborat ebenso möglich ist. Man findet laut ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie auch hier nach Reaktion eine nahezu quantitative Umsetzung zu 1-(Dimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan.

2.6.4 Hydrolyse von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan **46**

Auf die nur beschränkte Verwendbarkeit von **46** für Folgereaktionen weist auch die Stabilität gegenüber Hydrolyse hin. Mit Luftfeuchtigkeit tritt auch nach Wochen keine Veränderung von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan **46** ein (s. Gl. 23).



Erst die Umsetzung von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distanna-cyclopentan **46** mit O₂-freiem Wasser brachte den gewünschten Erfolg (s. Gl. 24).



Nach Zugabe eines leichten Überschusses an Wasser setzt sich die Ausgangsverbindung vollständig zu Bis[(1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distanna-cyclopentyl)dimethylsilyl]oxid **50** um und bildet die gewünschte Si-O-Si-Brücke aus. Um eine Spaltung der Silicium-Zinn-Bindung durch den freiwerdenden Chlorwasserstoff zu verhindern, ist bei diesem Versuch Triethylamin als Säurefänger benutzt worden. Die Darstellung verläuft in Lösung quantitativ.

In Tabelle 14 sind vergleichend ¹¹⁹Sn- und ²⁹Si-NMR Verschiebungen der Produkte **47**, **48** und **50** sowie der hydrierten Spezies **49** aufgelistet.

Grundlagen und Ergebnisse

	50 (E = O)	47 (E = S)	48 (E = Se)	49 (E = H)
²⁹ Si-NMR / ppm				
Si-Si-Si	-77,0	-71,2	-75,7	-75,8
Si-Sn	-28,3	-28,3	-27,9	-28,0
Si-E	18,2	10,7	7,0 ^a	-33,3
¹¹⁹ Sn-NMR / ppm	-95,1	-97,8	-98,0	-97,1
¹ J(¹¹⁹ Sn- ²⁹ Si) / Hz	211	208	206	211

Tab. 14: NMR-Vergleich verschiedener Derivate von **46** (^a: ¹J_(Si-Se) = 142 Hz).

Man kann deutlich die Verschiebung des exocyclischen Siliciumatoms in Richtung Hochfeld beobachten. Die Verschiebungsdifferenz, angefangen vom Sauerstoffderivat bis zum Selenderivat beträgt ca. 15 ppm Richtung Hochfeld. Die Differenz zwischen Sulfid und Selenid beträgt hierbei nur 3 ppm. Dies korreliert in etwa mit den Elektronegativitäten der Elemente der 16. Gruppe.

Aufgrund der thermischen Labilität kann **50** nicht destillativ von verbliebenem Amin und gebildetem Salz gereinigt werden. Versuche, das Hydrolyseprodukt auf anderen Wegen zu trennen z.B. durch Säulenchromatographie, gelangen aufgrund von Si-Sn-Bindungsspaltungen ebenso wenig.

2.7 Darstellung von Dendrimeren der ersten Generation aus 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan 46

Während es der Natur in relativ einfacher Weise gelingt, dendritische Strukturen aufzubauen, ist der Weg für den Chemiker deutlich langwieriger. In Zusammenarbeit mit der Gruppe von LANG (TU Chemnitz) liegt das Interesse von UHLIG und Mitarbeitern im Aufbau von Carbosiloxan- und Silandendrimeren, die Polysilaneinheiten im Grundgerüst enthalten. Ziel ist es, dendritische Gerüste, wie in Abbildung 16 gezeigt, mit neuen Eigenschaften für Katalysatoren, chemische Sensoren etc. zugänglich zu machen.

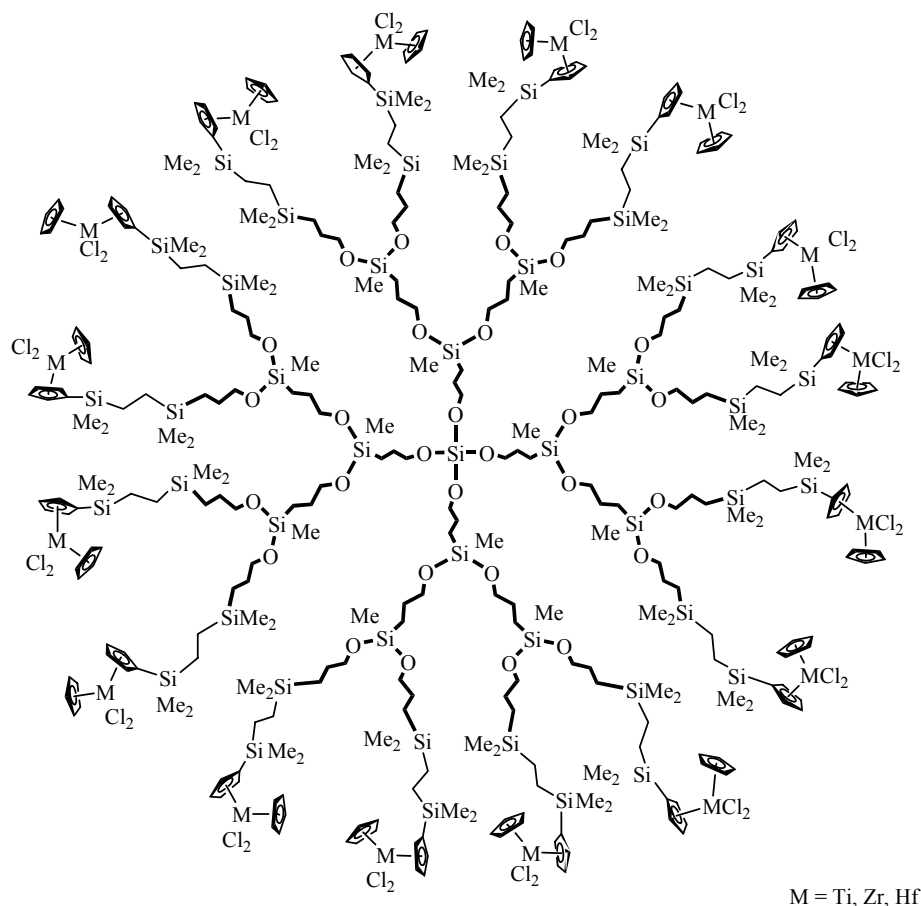
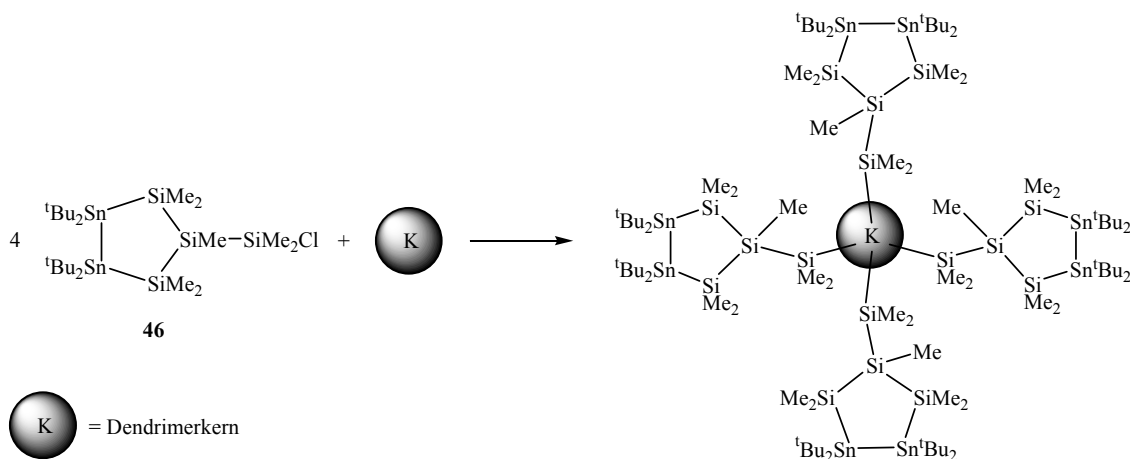


Abb. 16: Dendrimer mit Siloxaneinheiten aus der Arbeitsgruppe H. LANG (TU Chemnitz).

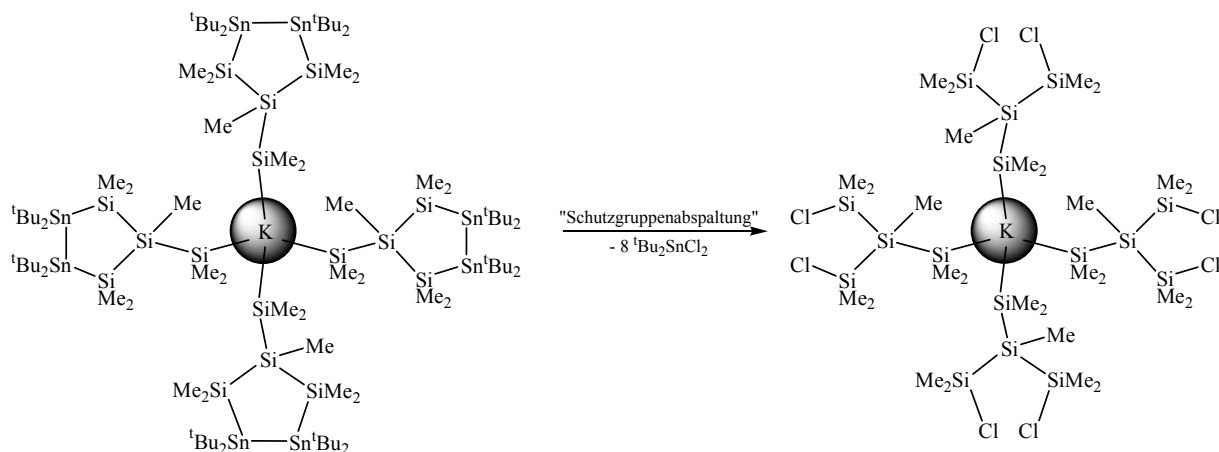
Grundlagen und Ergebnisse

Ein Zugangsweg zu neuen Verbindungen im Bereich der Dendrimerchemie ist die Grundüberlegung, dass Verbindungen wie das 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan **46** durch die Chlorsilylfunktion an einen beliebigen Dendrimerkern gebunden werden können (s. Schema 26).



Schema 26: Aufbau der ersten Dendrimergeneration mit **46**.

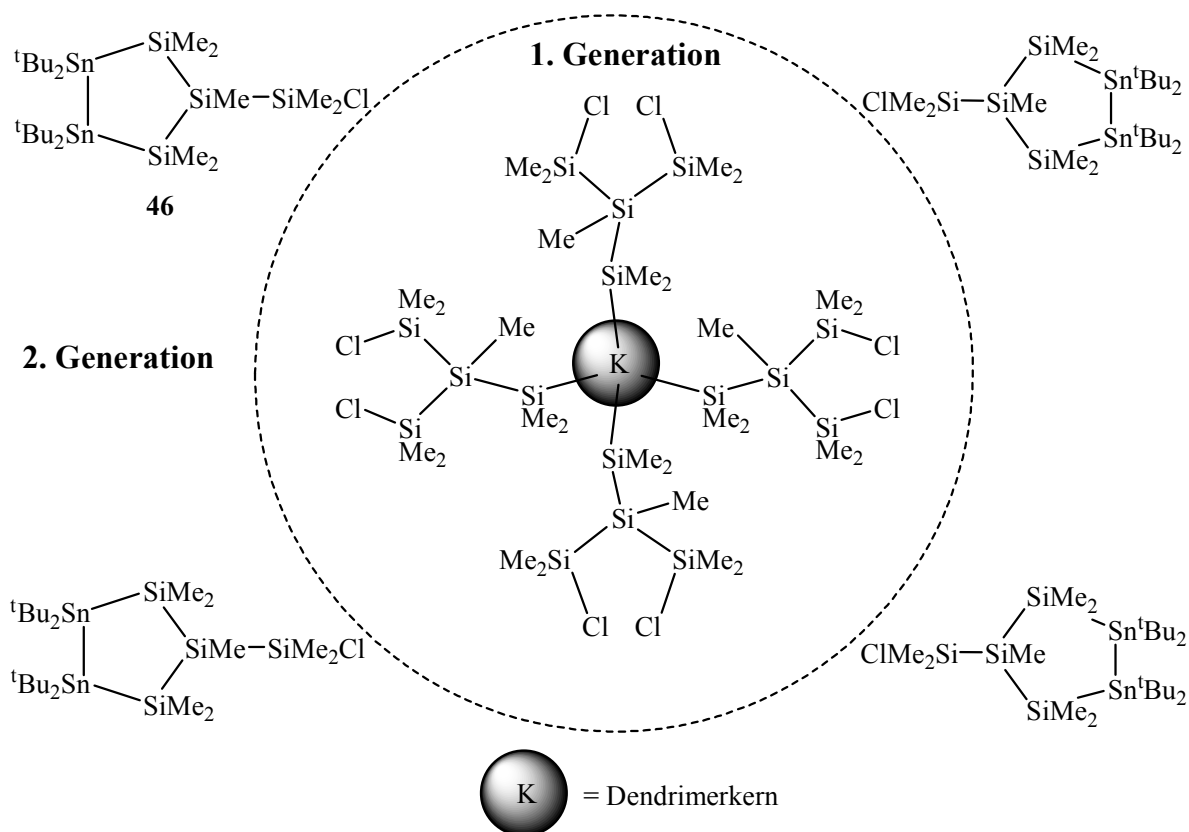
Die Distannaeinheit soll hier als eine Art Schutzgruppe fungieren. Nach der Kopplung soll diese Brücke abgetrennt werden (s. Schema 27).



Schema 27: Abspaltung der Schutzgruppen.

Die so entstehende Chlorsilylfunktion kann anschließend als Baustein für weitere Dendrimergenerationen genutzt werden. Hierbei können entweder wiederum Einheiten von **46** (s. Schema 28), aber auch andere Si-Bausteine eingesetzt werden.

Grundlagen und Ergebnisse



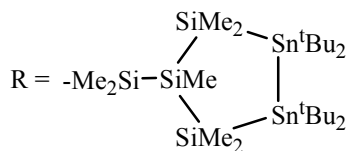
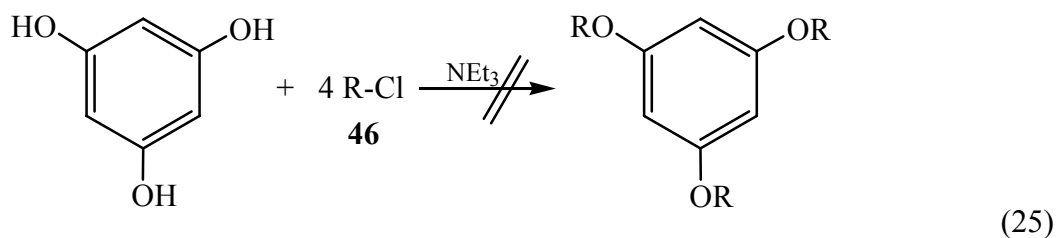
Schema 28: Möglicher Dendrimeraufbau aus 46.

2.7.1 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-tert-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan 46 mit Phloroglucinol

Die erste Hürde besteht in der Suche nach einem geeigneten Dendrimerkern. Die aus der Literatur bekannten Möglichkeiten [67], wie diverse Polyamine, können hier nicht eingesetzt werden, da bekannt ist, dass Amine die Si-Sn-Bindung spalten können bzw. zu unerwünschten Folgereaktionen führen (s. Abschnitt 2.2).

Diese unerwünschten Reaktionen treten bei Hydroxyfunktionen nicht auf, sofern der entstehende Chlorwasserstoff abgefangen wird. Daher sind erste Versuche mit diesen Verbindungen erfolgt. Phloroglucinol ist ein dreiwertiger Alkohol, der zusätzlich noch die wichtige Bedingung erfüllt, dass die Verknüpfungspunkte starr zueinander angeordnet sind (s. Gl. 25).

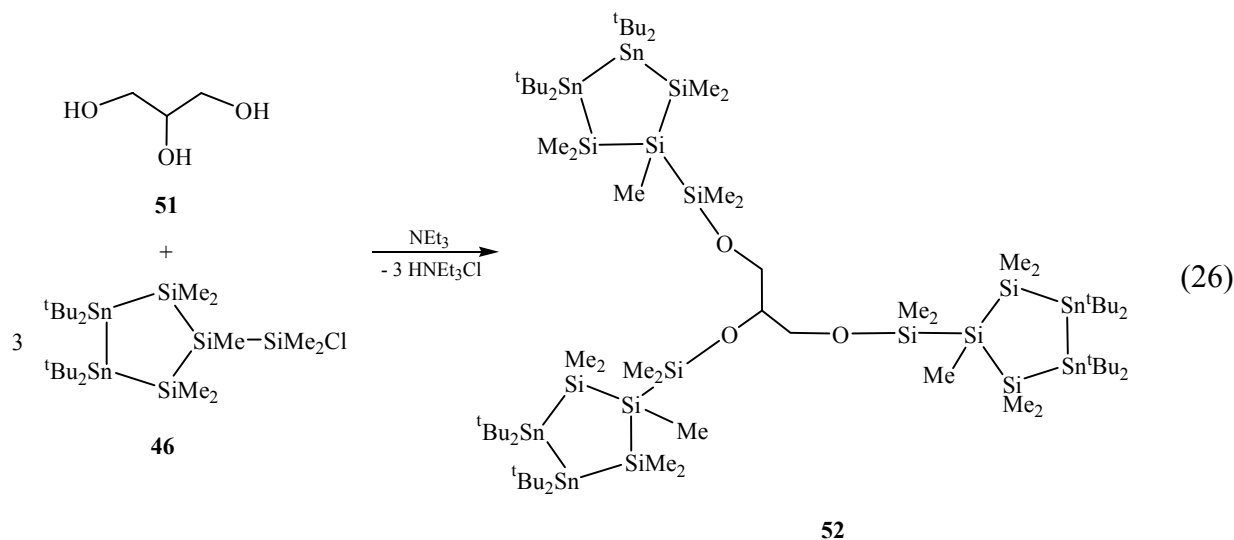
Grundlagen und Ergebnisse



Trotz der Gegenwart von Chlorwasserstofffängern wie Triethylamin wird keine Reaktion beobachtet. Die Ausgangsstoffe liegen unverändert vor. Ursache könnte die geringe „Acidität“ der OH-Funktionen sein. Abhilfe dürfte bspw. die Verwendung von Trinatriumphloroglucinat schaffen. Dies muss aber weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

2.7.2 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan **46** mit Glycerin

Durch den Einsatz von Glycerin konnten beide in Abschnitt 2.8.1 erwähnten Probleme umgangen werden. Die Umsetzung von Glycerin mit **46** verläuft nahezu selektiv (s. Gl. 26).



Die chemische Verschiebung des exocyclischen Siliciumatoms der neuen Verbindung *O,O',O''*-Tris[(3,3,4,4-*tert*-butylpentamethyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopent-1-yl)dimethylsilyl]glycerin **52** liegt bei 23 ppm deutlich hochfeldverschoben im Vergleich zum Edukt **46** mit 30 ppm. Die dimere Oxoverbindung **50** besitzt demgegenüber eine

Grundlagen und Ergebnisse

Verschiebung von 18 ppm. Das Rohprodukt konnte NMR-spektroskopisch untersucht werden. Im ^1H -NMR-Spektrum waren, ebenso wie im IR-Spektrum keine OH-Gruppen zu erkennen. Dies spricht für eine selektive Umsetzung. In Tabelle 14 sind spektroskopische Daten aufgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ / ppm	0,39	0,93	1,11	1,42	1,53 – 1,56 (vier Signale)
$^{29}\text{Si-NMR}$ / ppm [%]	24,0	-28,1 [30]	-28,8 [70]	-76,0 [30]	-77,4 [70]
$^{119}\text{Sn-NMR}$ / ppm [%]	-97,1 [70]	-97,6 [30]	-	-	-
IR / cm^{-1}	2924	2854	1462	1377	-

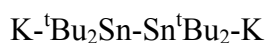
Tab. 14: Spektroskopische Ergebnisse für Verbindung **52**.

Mit der Darstellung von Verbindung **52** ist ein prinzipiell wichtiger Schritt in Hinblick auf die Synthese höhermolekularer Einheiten gelungen. Gleichzeitig hat sich mit der Schutzgruppenthematik eine völlig neue Facette in der Stannylsilanchemie ergeben.

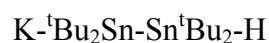
3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Wege untersucht, offenkettige und cyclische Stannylsilane herzustellen. Zudem sind mit ausgewählten Verbindungen Versuche zu Polymerisationen der Produkte erfolgt.

Erste Versuche beschäftigten sich mit verschiedenen Metallierungsreagenzien und dem Ziel, durch Metathesereaktion neue Stannylsilane darzustellen und zu isolieren. Umsetzungen von Zinnhydriden mit Lithiumdiisopropylamid oder Kaliumhydrid bestätigten frühere Erkenntnisse. Im Falle des Kaliumamids als Metallierungsmittel entstehen **12** und **13**, die bei der Umsetzung mit Organochlorsilanen keine Reaktion zeigten. Aus **13** wurde selektiv **14** und anschließend **15** hergestellt.



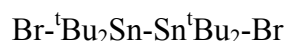
12



13

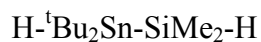


14



15

Mit Lithiumdi-*tert*-butylstannid gelang die Darstellung von **16** und **17**. Verbindung **17** wurde in die halogenierte Form **18** überführt, wobei auch das Umlagerungsprodukt **19** entstand.



16



17



18

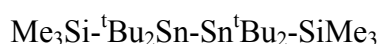


19

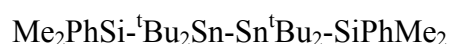
In einem weiteren Teil dieser Arbeit sind umfangreiche Untersuchungen im Bereich der Wurtz-Kupplung mittels Magnesium erfolgt. Aus Di-*tert*-butyldichlorstannan und verschie-

Zusammenfassung

denen Organochlorsilanen in Gegenwart von Magnesium wurden Verbindungen **23**, **24**, **27**, **28** und **30** nachgewiesen.



23



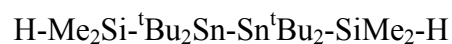
24



27



28

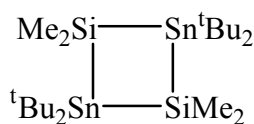


30

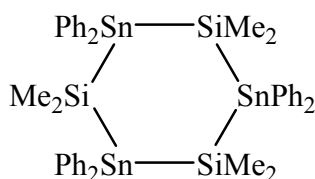
Bei den Versuchen zur Darstellung der Verbindungen **24**, **27** und **30** sind auch die analogen Monostannane mit $n = 1$, im Falle der Verbindung **27** das Distannan ($n = 2$), mit etwa 5% beobachtet worden. Die Verbindungen **23** ($n = 2$) und **28** ($n = 1$) entstanden selektiv ohne Nebenreaktion.

Mit dem Ziel, cyclische Stannylsilane darzustellen, wurden Versuche mit Di-*tert*-butyldichlorstannan und Organodichlorsilanen in Gegenwart von Magnesium durchgeführt.

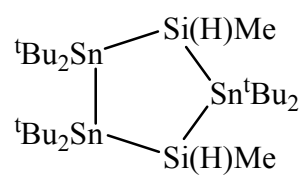
Es konnten hier die drei Verbindungen **31**, **38** und **39** nachgewiesen und isoliert werden, welche in den beiden ersten Fällen eine alternierende Si-Sn-Sequenz aufweisen.



31



38



39



35

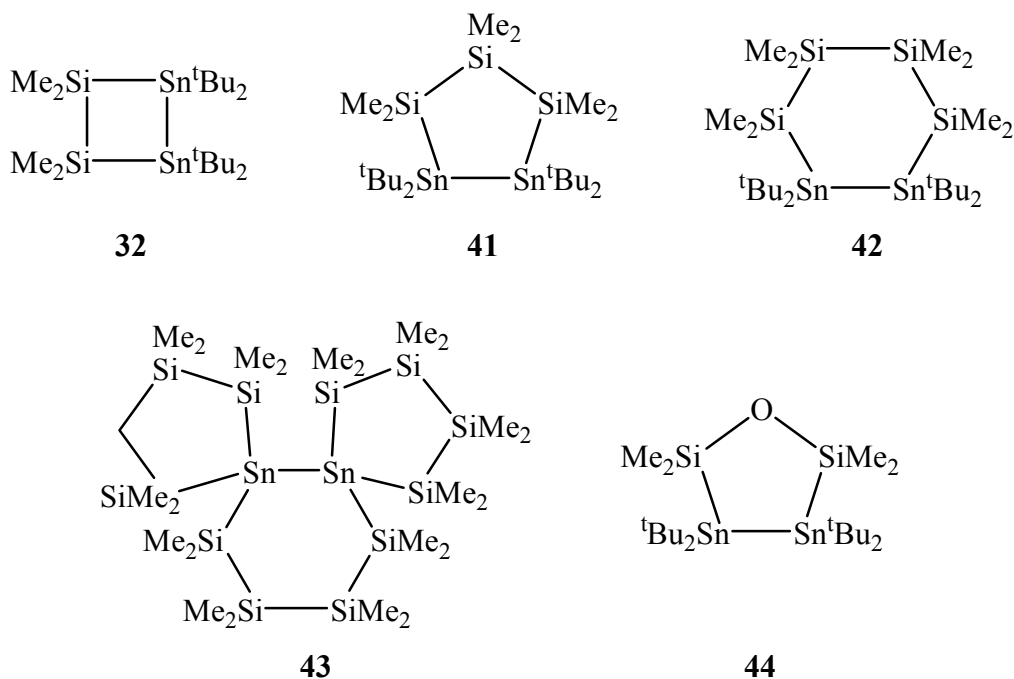


40

In Verbindung **39** ist eine Distannaneinheit gebildet worden, die im Verlauf der Arbeit näher untersucht wurde. Verbindung **35** stellt eine Zwischenstufe auf dem Weg zur Darstellung von **31** dar und konnte vollständig charakterisiert werden. Verbindung **35** reagiert nach Einschub von Magnesium in die Sn-Sn-Bindung und anschließender Kopf-Schwanz-Verknüpfung zu **31**. Nachdem die Reaktionsbedingungen zur Bildung von **39** verändert wurden, konnte ebenfalls die Verbindung **40** isoliert werden.

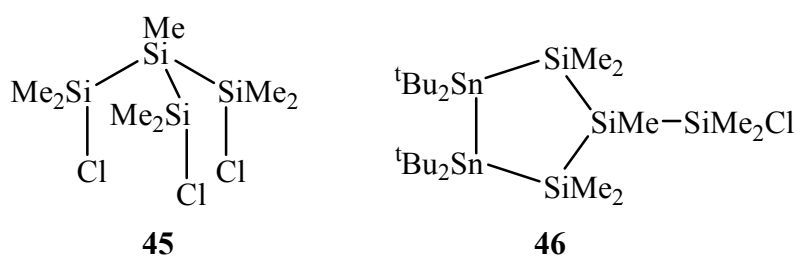
In analogen Versuchen mit α,ω -Dichlorsilanen wurden weitere cyclische Verbindungen dargestellt, u. a. die Spiroverbindung **43**, deren Entstehungsmechanismus aber ungeklärt blieb. Abschließend ist bei Reaktionen mit 1,3-Dichlortetramethyldisiloxan die neue fünfgliedrige Verbindung **44** entstanden.

Zusammenfassung



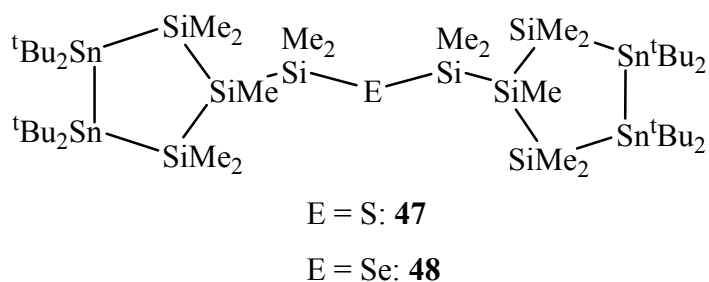
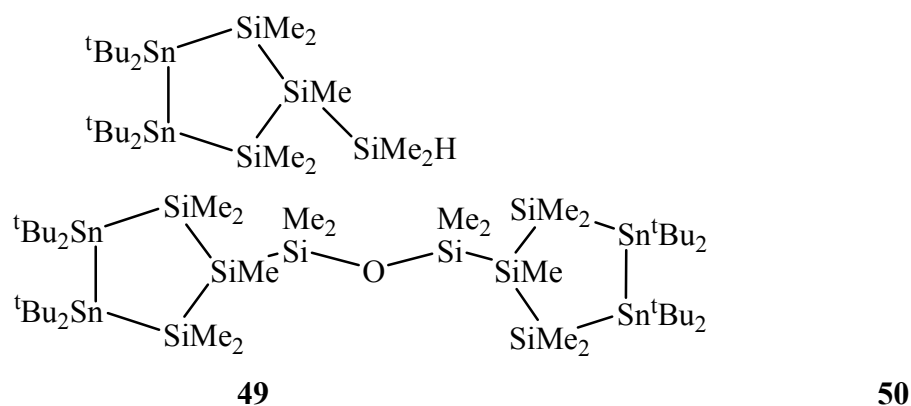
Anschließende Bestrahlungsexperimente mit **31** und **38** brachten keine Reaktion. Bei der Behandlung von **38** mit Quecksilberdichlorid konnte der Ring in seine Edukte gespalten werden.

Im letzten Teil der Arbeit wurde untersucht, wie verzweigte Silane mit Di-*tert*-butyldichlorstannan **20** unter Wurtz-Bedingungen mit Magnesium reagieren. Zu diesem Zweck ist Verbindung **46** mit **20** und Magnesium selektiv zu **46** umgesetzt worden.

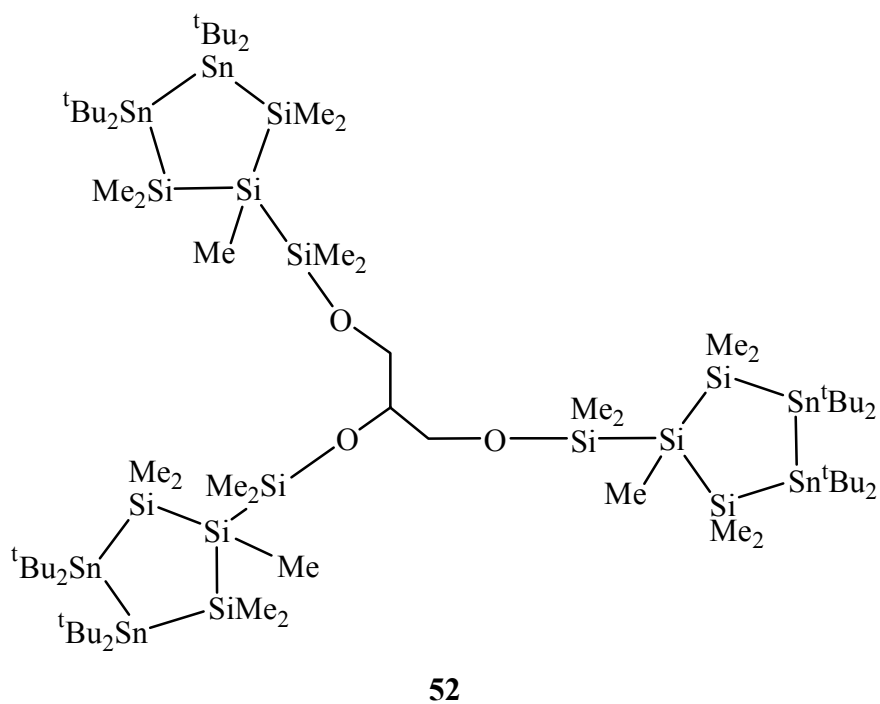


Versuche, **46** zu dimerisieren, scheiterten ebenso, wie Wurtzkupplungen mit Zinn(IV)- und Zinn(II)-Verbindungen. Die Hydrierung zu 1-(Dimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan **49** verlief jedoch selektiv. Auch die Umsetzung mit sauerstofffreiem Wasser gelang erfolgreich zu **50**. Die weiteren Versuche, **46** mit Lithiumsulfid bzw. Lithiumselenid umzusetzen, brachten die gewünschten Produkte **47** und **48** in einer Ausbeute von etwa 50%.

Zusammenfassung



Zum Abschluss der Arbeit sind Untersuchungen erfolgt, inwieweit sich **46** zur Darstellung von Dendrimereinheiten eignet. Erste Versuche mit Phloroglucinol misslangen, eine Kopplung mit Glycerin war jedoch erfolgreich und ergab das *O,O',O''*-Tris[(3,3,4,4-tert-butylpentamethyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopent-1-yl)dimethylsilyl]glycerin **52** selektiv und vor allen Dingen quantitativ.



Zusammenfassung

Mit diesem Abschluss der Arbeit ergeben sich eine Reihe von Fragestellungen für weiterführende Arbeiten, die an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben sollen:

- Variation der organischen Reste sowohl an der Silyl- als auch an der Stannylfunktion.
- Verringerung der Zahl der organischen Reste, um die dargestellten Verbindungen noch interessanter für CVD-Prozesse zu machen.
- Bestrahlungsversuche zur ringöffnenden Polymerisation mit Verbindung **39**.
- Spaltung der Si-Sn-Bindung von **52** mittels Quecksilber(II)-chlorid und weiterer Aufbau der Dendrimereinheit.
- Untersuchungen zu umweltverträglicheren Spaltungs- bzw. Oxidationsmitteln.
- Untersuchungen zu neuartigen Dendrimerkernen, z.B. aus den Gruppen 14 bis 16.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Sämtliche Arbeiten mit hydrolyse- bzw. oxidationsempfindlichen Substanzen wurden unter Verwendung von Stickstoff oder Argon als Schutzgas durchgeführt. Diese sind in einem Trockenturm mittels Molekularsieb 4 Å getrocknet worden. Alle Umsetzungen wurden mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel sind durch in der Literatur beschriebene Standardmethoden getrocknet worden [68, 69].

4.1.2 Analytik

Alle in dieser Arbeit aufgenommenen NMR Spektren wurden mit den Geräten Varian Mercury 200 (^1H , ^{13}C) sowie DPX 300 (^{29}Si , ^{119}Sn), DRX 400 (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn) und DRX 500 (^1H , ^{13}C) der Firma Bruker aufgenommen. Soweit nicht gesondert erwähnt, erfolgten alle Messungen bei Raumtemperatur. In nachstehender Tabelle erfolgt eine Aufstellung der Messfrequenzen und Standards der einzelnen Geräte:

Kern	Varian Mercury 200 Messfreq./MHZ	Bruker DPX 300 Messfreq./MHz	Bruker DRX 400 Messfreq./MHz	Standard
^1H	200,13	300,10	400,15	Me_4Si
^{13}C	50,33	75,47	100,63	Me_4Si
^{29}Si	-	59,63	79,49	Me_4Si
^{119}Sn	-	111,92	149,21	Me_4Sn

Tab. 11: Verwendete NMR-Geräte sowie Messfrequenzen und Standards.

Experimenteller Teil

Zur Bestimmung von Schmelzpunkten wurde ein Polarisations-Heiztischmikroskop des VEB Analytik Dresden verwendet. Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden auf einem Enraf-Nonius Kappa CCD Diffraktometer bestimmt. Die Elementaranalysen wurden mit einem LECO-CHNS-Analyzer durchgeführt, die GC-MS Analyse fand an einem ETD 800 der Firma Finnigan statt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem Bruker IFS 28 Spektrometer im Bereich von 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} .

4.1.3 Darstellung der Edukte

Die im experimentellen Teil dieser Arbeit nicht näher beschriebenen Verbindungen waren kommerziell erhältlich (Firmen Acros, Aldrich, Fluka oder Merck). Die folgenden Verbindungen wurden nach leicht modifizierten bzw. literaturbekannten Methoden dargestellt:

Verbindung	Literatur
Lithiumdiisopropylamid	[32, 70]
Dichlordimethylstannan	[32, 71]
Dibutylstannan	[72]
Di- <i>tert</i> -butyldichlorstannan	[38, 73, 74]
Di- <i>tert</i> -butylstannan	[38, 75]
Hexamethyldistannan	[76]
Tris(dimethylsilyl)methylsilan	[77, 78]
Tris(dimethylchlorsilyl)methylsilan	[77, 78]
Trimethylithiumstannid	[38]
Trimethylstannyldimethylsilan	[38]

Tab. 12: Literaturbekannte Ausgangsverbindungen.

4.2 Umsetzungen mit Trimethylithiumstannid (2) aus Hexamethyldi- stannan (1)

4.2.1 Darstellung von Trimethylstannyldiisopropylsilan (4)

Zu einer Lösung von 1,93 g (12,81 mmol) Diisopropylchlorsilan in 30 ml THF gibt man bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ portionsweise eine frisch hergestellte Lösung von 2,19 g (12,81 mmol) Trimethylithiumstannid in 50 ml THF. Es wird 2 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 4 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend entfernt man das Lösungsmittel bei 20 Torr. Man gibt 100 ml Hexan zu und rührt weitere 3 h, filtriert und trennt das Produkt destillativ. Es werden 1,78 g (7,97 mmol) (Ausbeute: 62%) isoliert.

Sdp.: $73\text{ }^{\circ}\text{C}/8\text{ Torr}$

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6): δ 0,32 ppm [s, 9 H, $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 48/46\text{ Hz}$], 1,06 [s, 1 H, $^3J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) =$ nicht beobachtet], 1,10 [d, 6 H], 4,06 [s, 1 H, $^1J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 93\text{ Hz}$].

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100,63 MHz, C_6D_6): δ $-9,70\text{ ppm}$ [s, 3 C, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 256/244\text{ Hz}$], 12,37 [s, 4 C, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 47\text{ Hz}$], 13,70 [s, 2 C].

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -2,9\text{ ppm}$ [s, 1 Si, **4**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 576/551\text{ Hz}$].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -127,8\text{ ppm}$ [s, 1 Sn, **4**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 577\text{ Hz}$; $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 255\text{ Hz}$].

4.2.2 Darstellung von Trimethylstannyldi-*tert*-butylsilan (5)

Zu einer Lösung von 2,30 g (12,86 mmol) Di-*tert*-butylchlorsilan in 30 ml THF gibt man bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ portionsweise eine Lösung von 2,20 g (12,89 mmol) frisch hergestelltem Trimethylithiumstannid in 50 ml THF. Es wird 2 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 4 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend entfernt man das Lösungsmittel bei 20 Torr. Man gibt 100 ml Hexan zu und rührt weitere 3 h, filtriert und trennt das Produkt destillativ. Es werden 2,33 g (7,58 mmol) (Ausbeute: 59%) isoliert.

Sdp.: $84\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ Torr}$

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6): δ 0,34 ppm [s, 9 H, $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 47/45\text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 128\text{ Hz}$], 1,13 [s, 18 H, $^3J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 125\text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 40\text{ Hz}$], 4,0 [s, 1 H, $^1J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 82\text{ Hz}$].

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100,63 MHz, C_6D_6): δ $-8,44\text{ ppm}$ [s, 6 C, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 254/243\text{ Hz}$], 21,28 [s, 2 C, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 47\text{ Hz}$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 34\text{ Hz}$], 30,50 [s, 6 C, $^2J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 13\text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 32\text{ Hz}$].

Experimenteller Teil

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 9,2$ ppm [s, 1 Si, **5**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 578/552$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 47$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -127,0$ ppm [s, 1 Sn, **5**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 579$ Hz; $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 258$ Hz].

4.2.3 Versuch der Polymerisation von Trimethylstannyldimethylsilan (3)

In Analogie zu den in der Literatur [38] beschriebenen Versuchen werden 3,00 g (13,44 mmol) Trimethylstannyldimethylsilan in 200 ml Hexan gelöst und 24 h mit UV-Licht (Niederdruck-Quecksilberdampfampe) bestrahlt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert.

Ausbeute: 0,52 g eines farblosen amorphen Feststoffes (Smp.: >300 °C); unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

4.2.4 Polymerisation von Trimethylstannyldiisopropylsilan (4) durch Bestrahlung/AIBN

Eine Lösung von 1,78 g (7,97 mmol) Trimethylstannyldiisopropylsilan in 200 ml Hexan versetzt man mit 50 mg AIBN und bestrahlt die entstandene Reaktionslösung 40 h mit einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, die Lösung auf 20 ml eingengt und Lösung sowie Feststoff separat mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Anschließend versetzt man erneut mit 200 ml Hexan und 50 mg AIBN und bestrahlt weitere 100 h. Die Reaktionsmischung wird auf 5 ml eingengt und nochmals durch NMR-Spektroskopie analysiert.

Entstandener Feststoff nach 40 h:

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -2,3$ ppm [s, 1 Si, **4**].

Reaktionsgemisch nach 40 h:

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -2,2$ ppm [s, 1 Si, **4**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 578/550$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -126,4$ ppm [s, 1 Sn, **4**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 576$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 256$ Hz].

Reaktionsgemisch nach 140 h:

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -126,8$ ppm [s, 1 Sn, **4**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 578$ Hz].

Experimenteller Teil

4.2.5 Reaktion von Trimethylstannyldimethylsilan (3) mit Luftsauerstoff

Eine Lösung von 1,50 g (6,72 mmol) Trimethylstannyldimethylsilan in 50 ml Diethylether wird für 48 h der Raumlufte ausgesetzt. Es werden 0,12 g eines farblosen amorphen Feststoffes isoliert. Ein Teil des Feststoffes wird mit Reaktionslösung in Benzol-D₆ gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ 0,33 ppm [d, 6 H], 0,34 [s, 9 H], 1,10 [d, 6 H], 3,61 [s, 1 H].

4.2.6 Reaktion von Trimethylstannyldiisopropylsilan (4) mit Luftsauerstoff

Eine Lösung von 2,00 g (8,96 mmol) Trimethylstannyldiisopropylsilan in 50 ml Diethylether wird 48 h der Raumlufte ausgesetzt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

²⁹Si {¹H} NMR (59,63 MHz, Diethylether/D₂O-Kapillare): δ = -2,3 ppm [s, 2 Si, **4**, ¹J(²⁹Si-^{119/117}Sn) = 579/554 Hz].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111,92 MHz, Diethylether/D₂O-Kapillare): δ = -126,9 ppm [s, 2 Sn, **4**, ¹J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) = 579 Hz].

4.2.7 Versuch der Oxidation von Trimethylstannyldi-*tert*-butylsilan (5) durch Luftsauerstoff

Eine Lösung von 1,00 g (3,25 mmol) Trimethylstannyldi-*tert*-butylsilan in 50 ml Diethylether setzt man 10 h der durch Calciumchlorid getrockneten Raumlufte aus, anschließend wird die Lösung mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Man gibt weitere 50 ml Diethylether zu und lässt ohne Trockenmittel 100 h verdampfen. Der entstandene kristalline Feststoff und die überstehende Lösung werden separat NMR-spektroskopisch untersucht.

Nach 10 h:

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111,92 MHz, Diethylether/D₂O-Kapillare): δ = -126,6 ppm [s, 1 Si, **5**, ¹J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) = 578 Hz].

Lösung nach 110 h:

²⁹Si {¹H} NMR (59,63 MHz, Diethylether/D₂O-Kapillare): δ = 9,4 ppm [s, 1 Si, **5**, ¹J(²⁹Si-^{119/117}Sn) = nicht beobachtet].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111,92 MHz, Diethylether/D₂O-Kapillare): δ = -127,1 ppm [s, 1 Sn, **5**, ¹J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) = 577 Hz, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 256 Hz].

Entstandener Feststoff:

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ 0,34 ppm [s, n. zug.], 0,43 [s, n. zug.].

Experimenteller Teil

4.2.8 Versuch der Oxidation von Trimethylstannyldimethylsilan (3) durch Reaktion mit Trimethylamin-N-oxid

Zu einer Lösung von 0,30 g (1,34 mmol) Trimethylstannyldimethylsilan in 40 ml Hexan gibt man bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ portionsweise 0,10 g (1,28 mmol) Trimethylamin-N-oxid. Die Reaktionsmischung wird 8 h bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Lösungsmittel und Verunreinigungen werden destillativ bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 40 Torr entfernt. Der Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht:

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -37,0\text{ ppm}$ [s, 1 Si, **3**].

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -121,3\text{ ppm}$ [s, 1 Sn, **3**].

4.2.9 Versuch der Oxidation von Trimethylstannyldimethylsilan (3) durch Reaktion mit Bis(trimethylsilyl)peroxid

Zu einer Lösung von 0,50 g (2,24 mmol) Trimethylstannyldimethylsilan in 50 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur portionsweise 0,40 g (2,24 mmol) Bis(trimethylsilyl)peroxid. Die Mischung wird 8 h unter Rückfluss gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und untersucht NMR-spektroskopisch. Sowohl im ^{119}Sn - als auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird eine Vielzahl verschiedener Signale detektiert. Auf eine weitere Aufarbeitung wird daher verzichtet.

4.2.10 Versuch der Oxidation von Trimethylstannyldi-*tert*-butylsilan (5) durch Reaktion mit Bis(trimethylsilyl)peroxid

Zu einer Lösung von 0,25 g (0,81 mmol) Trimethylstannyldi-*tert*-butylsilan in 30 ml Hexan gibt man bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ portionsweise 0,15 g (0,81 mmol) Bis(trimethylsilyl)peroxid. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Mischung 8 h. Die Lösung wird zur Trockne eingengt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Anschließend gibt man 30 ml Toluol zu und erhitzt unter Rückfluss weitere 8 h. Die Reaktionsmischung wird auf 5 ml eingengt und NMR-spektroskopisch analysiert.

Nach 8 h:

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): $\delta = 9,4\text{ ppm}$ [s, 1 Si, **5**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) =$ nicht beobachtet].

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): $\delta = -126,6\text{ ppm}$ [s, 1 Si, **5**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 577\text{ Hz}$].

Lösung nach 16 h:

Experimenteller Teil

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): $\delta = 9,2$ ppm [s, 1 Si, **5**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 578/551$ Hz].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): $\delta = -127,0$ ppm [s, 1 Sn, **5**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 579$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 258$ Hz].

4.3 Umsetzung von Di-*n*-butylstannan mit LDA

4.3.1 Darstellung von Di-*n*-butyllithiumstannid (**6**)

Modifiziert nach [42].

Zu einer Lösung von 5,00 g (21,25 mmol) Di-*n*-butylstannan in 100 ml THF gibt man bei -45 °C innerhalb von 30 min. eine Lösung von 2,28 g (21,25 mmol) frisch hergestelltem Lithiumdiisopropylamid in 100 ml THF. Man rührt 2 h bei -45 °C und anschließend 12 h bei Raumtemperatur. Diese Reaktionslösung wird auf 100 ml reduziert und direkt weiter eingesetzt.

4.3.2 Umsetzung von Di-*n*-butyllithiumstannid (**6**) mit Dimethylchlorsilan

Zu einer Lösung von 5,13 g (21,25 mmol) frisch hergestelltem Di-*n*-butyllithiumstannid in 100 ml THF gibt man innerhalb von 30 min. bei -45 °C 2,01 g (21,25 mmol) Dimethylchlorsilan. Diese Lösung rührt man 2 h bei -45 °C, erwärmt auf Raumtemperatur und rührt weitere 12 h. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und versetzt mit 100 ml Hexan. Es wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und bei 20 Torr auf 20 ml eingeeengt. Die Reaktionslösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 3,1$ ppm [s, n. zug., 10%], $-7,3$ [s, n. zug., 10%], $-7,4$ [s, n. zug., 10%], $-12,4$ [s, n. zug., 25%], $-18,7$ [s, n. zug., 10%], $-20,5$ [s, n. zug., 10%], $-22,5$ [s, n. zug., 25%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -203,2$ ppm [s, *n*-Bu₂SnH₂, 30%], $-204,4$ [s, n. zug., 70%].

Experimenteller Teil

4.3.3 Umsetzung von Di-*n*-butyllithiumstannid (6) mit Di-*tert*-butylchlorsilan

Zu einer Lösung von 2,05 g (8,51 mmol) frisch hergestelltem Di-*n*-butyllithiumstannid in 100 ml THF gibt man innerhalb von 30 min. bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1,82 g (8,52 mmol) Di-*tert*-butylchlorsilan. Diese Lösung rührt man 2 h bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, anschließend wird auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Hexan aufgenommen. Nach Filtration entfernt man das Lösungsmittel bei 20 Torr durch Destillation bis 10 ml Lösung verbleiben. Dieser Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Toluol/ D_2O -Kapillare): $\delta = 39,3$ ppm [s, n. zug., 40%], 12,6 [s, n. zug., 20%], 2,3 [s, n. zug., 40%].

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -202,8$ ppm [s, *n*- Bu_2SnH_2 , 40%], $-204,0$ [s, n. zug., 60%].

4.3.4 Umsetzung von Di-*n*-butyllithiumstannid (6) mit Dimethyldichlorsilan

Zu einer Lösung von 2,05 g (8,51 mmol) frisch hergestelltem Di-*n*-butyllithiumstannid in 100 ml THF gibt man innerhalb von 30 min. bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1,10 g (8,51 mmol) Dimethyldichlorsilan. Diese Lösung rührt man 2 h bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, anschließend wird auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Hexan aufgenommen. Nach Filtration entfernt man das Lösungsmittel bei 20 Torr durch Destillation bis 10 ml Lösung verbleiben. Dieser Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Toluol/ D_2O -Kapillare): $\delta = 32,8$ ppm [s, Me_2SiCl_2 , 40%], 7,4 [s, n. zug., 35%], $-31,4$ [s, n. zug., 25%].

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Toluol/ D_2O -Kapillare): $\delta = -89,2$ ppm [s, n. zug., 10%], $-197,2$ [s, n. zug., 10%], $-202,8$ [s, *n*- Bu_2SnH_2 , 60%], $-208,0$ [s, n. zug., 10%], $-210,6$ [s, n. zug., 10%].

4.4 Umsetzungen von Di-*tert*-butylstannan (10) mit Kaliumbis(trimethylsilyl)-amid

4.4.1 Darstellung von 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid (12)

Zu einer Lösung von 2,00 g (8,50 mmol) Di-*tert*-butylstannan in 80 ml THF gibt man bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ portionsweise 1,70 g (8,50 mmol) Kaliumbis(trimethylsilyl)amid. Man rührt die Lösung 2 h bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und lässt sie anschließend innerhalb 3 h auf Raumtemperatur erwärmen. Die resultierende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Lösung wird bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 16,6\text{ ppm}$ [s, 2 Sn, **12**].

4.4.2 Darstellung von 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid (13)

Zu einer Lösung von 2,00 g (8,50 mmol) Di-*tert*-butylstannan in 80 ml THF gibt man bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ portionsweise 0,85 g (4,25 mmol) Kaliumbis(trimethylsilyl)amid. Man rührt die Lösung 2 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weitere 12 h bei Raumtemperatur. Die resultierende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 134,2\text{ ppm}$ [s, 1 Sn, **13**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{1197117}\text{Sn}) = 7710/7352\text{ Hz}$], $-43,4$ [s, 1 Sn, **13**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{1197117}\text{Sn}) = 7708/7348\text{ Hz}$].

4.4.3 Allgemeine Darstellung von 1,2-Disilyl-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldistannanen

Zu einer Lösung der angegebenen Menge 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid in THF gibt man unter Rühren bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Falle des Distannides zwei Äquivalente, im Falle des einfach metallierten Stannids ein Äquivalent Chlorsilan. Das Reaktionsgemisch wird nach 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, das THF im Vakuum entfernt und 80 ml Hexan zugegeben. Man rührt 3 h, filtriert anschließend und entfernt das Hexan wiederum im Vakuum. Die resultierende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht. In einigen Fällen wurde anschließend versucht Teile des Reaktionsgemisches durch fraktionierte Kristallisation auszufällen.

4.4.4 Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid (12) mit Trimethylchlorsilan

Eingesetzte Edukte: 3,33 mmol 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 0,72 g (6,66 mmol) Trimethylchlorsilan in 30 ml THF.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -8,0\text{ ppm}$ [s, n. zug.].

Experimenteller Teil

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -83,6$ ppm [s, 2 Sn, **14**, 40%], $-127,7$ [s, n. zug., 60%].

4.4.5 Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid (**12**) mit Dimethylphenylchlorsilan

Eingesetzte Edukte: 3,35 mmol 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 1,15 g (6,71 mmol) Dimethylphenylchlorsilan in 30 ml THF.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 8,2$ ppm [s, n. zug., 5%], 2,4 [s, n. zug., 10%], $-1,3$ [s, n. zug., 70%], $-2,6$ [s, n. zug., 5%], $-9,2$ [s, n. zug., 5%], $-11,4$ [s, 2 Si, **24**, 5%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -28,2$ ppm [s, n. zug., 5%], $-83,7$ [s, 2 Sn, **14**, 75%], $-104,0$ [s, 2 Sn, **24**, 10%], $-116,6$ [s, 1 Sn, **10**, 5%], $-132,0$ [s, n. zug., 5%].

4.4.6 Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid (**12**) mit Triphenylchlorsilan

Eingesetzte Edukte: 3,55 mmol 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 2,10 g (7,11 mmol) Triphenylchlorsilan in 30 ml THF.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 10,5$ ppm [s, n. zug., 60%], 2,2 [s, Ph₃SiCl, 40%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -83,7$ ppm [s, 2 Sn, **14**, 70%], $-116,6$ [s, 1 Sn, **10**, 30%].

4.4.7 Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid (**12**) mit 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan

Eingesetzte Edukte: 1,95 mmol 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 0,79 g (3,90 mmol) 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in 30 ml THF.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 16,6$ ppm [s, n. zug., 40%], 6,9 [s, n. zug., 10%], 2,1 [s, n. zug., 10%], $-11,3$ [s, n. zug., 15%], $-19,6$ [s, n. zug., 10%], $-22,5$ [s, n. zug., 15%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -83,6$ ppm [s, 2 Sn, **14**, 10%], $-87,2$ [s, n. zug., 5%], $-116,4$ [s, 1 Sn, **10**, 5%], $-127,1$ [s, n. zug., 10%], $-147,5$ [n. zug., 50%], $-150,8$ [s, n. zug., 15%], $-153,8$ [s, n. zug., 5%].

Experimenteller Teil

4.4.8 Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid (12) mit Dimethyldichlorsilan

Eingesetzte Edukte: 1,93 mmol 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 0,50 g (3,87 mmol) Dimethyldichlorsilan in 30 ml THF.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -17,6$ ppm [s, n. zug., 30%], $-18,7$ [s, n. zug., 10%], $-28,4$ [s, n. zug., 10%], $-34,3$ [s, n. zug., 50%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -83,6$ ppm [s, 2 Sn, **14**, 30%], $-109,8$ [s, n. zug., 70%].

4.4.9 Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid (12) mit 1,4-Dichloroctamethyltetrasilan

Eingesetzte Edukte: 2,05 mmol 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 1,24 g (4,11 mmol) 1,4-Dichloroctamethyltetrasilan in 30 ml THF.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -1,4$ ppm [s, n. zug., 20%], $-31,6$ [s, n. zug., 30%], $-37,3$ [s, n. zug., 30%], $-51,4$ [s, n. zug., 20%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -83,6$ ppm [s, 2 Sn, **14**, 10%], $-122,0$ [s, **10**, 90%].

4.4.10 Reaktion von 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid (12) mit Dimethylchlorsilan

Eingesetzte Edukte: 2,06 mmol 1,2-Dikaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 0,39 g (4,12 mmol) Dimethylchlorsilan in 30 ml THF.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 2,6$ ppm [s, n. zug., 10%], $-11,0$ [s, Me₂SiHCl, 10%], $-17,6$ [s, n. zug., 15%], $-18,7$ [s, n. zug., 15%], $-22,4$ [s, n. zug., 10%], $-36,5$ [s, n. zug., 40%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -116,4$ ppm [s, n. zug., 5%], $-122,8$ [s, **10**, 90%], $-162,3$ [s, n. zug., 5%].

4.4.11 Reaktion von 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid (13) mit Trimethylchlorsilan

Eingesetzte Edukte: 2,10 mmol 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 0,23 g (2,10 mmol) Trimethylchlorsilan in 30 ml THF.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 2,7$ ppm [s, n. zug., 50%], $-13,9$ [s, n. zug., 25%], $-19,4$ [s, n. zug., 25%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 86,5$ ppm [s, n. zug., 15%], $-28,0$ [s, n. zug., 35%], $-80,0$ [s, 2 Sn, **14**, 50%].

Experimenteller Teil

4.4.12 Reaktion von 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid (13) mit Dimethylphenylchlorsilan

Eingesetzte Edukte: 3,55 mmol 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 0,61 g (3,55 mmol) Dimethylphenylchlorsilan in 30 ml THF.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 10,5$ ppm [s, n. zug., 10%], $-18,5$ [s, n. zug., 5%], $-19,9$ [s, n. zug., 85%].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 103,6$ ppm [s, n. zug., 20%], $12,1$ [s, n. zug., 10%], $0,7$ [s, n. zug., 10%], $-28,5$ [s, n. zug., 15%], $-38,7$ [s, n. zug., 10%], $-58,5$ [s, n. zug., 10%], $-80,1$ [s, 2 Sn, **14**, 15%], $-87,1$ [s, n. zug., 10%].

4.4.13 Reaktion von 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid (13) mit Triphenylchlorsilan

Eingesetzte Edukte: 3,50 mmol 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 1,03 g (3,50 mmol) Triphenylchlorsilan in 30 ml THF.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 8,3$ ppm [s, n. zug., 10%], $3,7$ [s, n. zug., 10%], $-2,5$ [s, n. zug., 10%], $-22,2$ [s, n. zug., 70%].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 174,8$ ppm [s, n. zug., 10%], $62,8$ [s, n. zug., 15%], $-28,1$ [s, n. zug., 25%], $-79,8$ [s, 2 Sn, **14**, 50%].

4.4.14 Reaktion von 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid (13) mit 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetra-methyldisiloxan

Eingesetzte Edukte: 1,88 mmol 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 0,38 g (1,88 mmol) 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in 30 ml THF.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 19,8$ ppm [s, n. zug., 10%], $16,5$ [s, n. zug., 15%], $15,3$ [s, n. zug., 10%], $6,9$ [s, n. zug., 10%], $2,4$ [s, n. zug., 20%], $-17,7$ [s, n. zug., 15%], $-20,4$ [s, n. zug., 10%], $-22,3$ [s, n. zug., 10%].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 44,4$ ppm [s, n. zug., 20%], $-83,7$ [s, 2 Sn, **14**, 35%], $-89,9$ [s, n. zug., 10%], $-124,2$ [s, n. zug., 10%], $-147,7$ [s, n. zug., 25%].

4.4.15 Reaktion von 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid (13) mit Dimethyldichlorsilan

Eingesetzte Edukte: 3,28 mmol 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 0,42 g (3,28 mmol) Dimethyldichlorsilan in 30 ml THF.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 4,9$ ppm [s, n. zug., 65%], $1,5$ [s, n. zug., 15%], $-12,6$ [s, n. zug., 20%].

Experimenteller Teil

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 56,5$ ppm [s, n. zug., 10%], 10,9 [s, n. zug., 20%], $-27,9$ [s, n. zug., 10%], $-79,3$ [s, n. zug., 10%], $-83,2$ [s, **14**, 20%], $-89,6$ [s, n. zug., 10%], $-118,9$ [s, n. zug., 10%], $-122,9$ [s, **10**, 10%].

4.4.16 Reaktion von 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid (13) mit 1,4-Dichloroctamethyltetrasilan

Eingesetzte Edukte: 2,03 mmol 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 0,62 g (2,04 mmol) 1,4-Dichloroctamethyltetrasilan in 30 ml THF.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 9,1$ ppm [s, n. zug., 25%], $-36,9$ [s, n. zug., 25%], $-38,2$ [s, n. zug., 25%], $-47,3$ [s, n. zug., 25%].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -83,7$ ppm [s, 2 Sn, **14**, 50%], $-121,9$ [s, **10**, 25%], $-151,0$ [s, n. zug., 25%].

4.4.17 Reaktion von 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid (13) mit Dimethylchlorsilan

Eingesetzte Edukte: 3,10 mmol 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF, 0,29 g (3,10 mmol) Dimethylchlorsilan in 30 ml THF.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 8,4$ ppm [s, n. zug., 5%], 6,3 [s, n. zug., 5%], 4,6 [s, n. zug., 25%], 3,0 [s, n. zug., 15%], 1,6 [s, n. zug., 30%], $-16,3$ [s, n. zug., 10%], $-26,9$ [s, n. zug., 10%].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 66,6$ ppm [s, n. zug., 5%], 26,6 [s, n. zug., 10%], $-28,0$ [s, n. zug., 20%], $-79,4$ [s, n. zug., 20%], $-83,2$ [s, **14**, 10%], $-86,1$ [s, n. zug., 15%], $-96,9$ [s, n. zug., 20%].

4.4.18 Umsetzung von 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid (13) mit etherischer Salzsäure-Lösung

Zu einer Lösung von 14,09 g (27,83 mmol) 1-Kaliumtetra-*tert*-butylstannid in 100 ml THF gibt man bei -15 °C 6,60 ml einer etherischen Salzsäure-Lösung ($c = 4,22$ mol L^{-1}). Man rührt 3 h bei -15 °C, erwärmt auf Raumtemperatur und rührt weitere 12 h. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend kondensiert man 1 h bei 10^{-3} Torr und 120 °C ab und untersucht diese Fraktion ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie.

Reaktionsgemisch:

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/ D_2O -Kapillare): $\delta = -27,8$ ppm [s, n. zug., 15%], $-79,3$ [s, n. zug., 15%], $-83,1$ [s, 2 Sn, **14**, 70%].

Experimenteller Teil

Kondensat:

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 136,3$ ppm [s, n. zug., 30%], $-22,2$ [s, n. zug., 35%], $-43,1$ [s, n. zug., 35%].

4.4.19 Hydrolyse von 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid (13)

Zu einer Lösung von 3,23 g (6,38 mmol) 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid in THF gibt man 30 ml entgastes Wasser. Zur Phasentrennung versetzt man mit zusätzlichen 30 ml Diethylether und trennt die Phasen. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 50 ml Diethylether versetzt, die vereinigte organische Phase wäscht man dreimal mit je 50 ml einer gesättigten wässrigen Tartratlösung. Anschließend trocknet man die organische Phase über Natriumsulfat, filtriert und destilliert das Lösungsmittel bei Normaldruck ab. Das Rohprodukt wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/ D_2O -Kapillare): $\delta = 108,7$ ppm [s, n. zug., 20%], $92,7$ [s, n. zug., 50%], $-9,5$ [s, n. zug., 10%], $-145,5$ [s, n. zug., 10%], $-219,7$ [s, n. zug., 10%].

4.4.20 Darstellung von 1,2-Brom-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldistannan (15)

Zu einer Lösung von 0,75 g (1,60 mmol) 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldistannan in 50 ml THF gibt man bei -10 °C 0,41 g (1,61 mmol) Bromoform. Man rührt 2 h bei dieser Temperatur, erwärmt auf Raumtemperatur und engt die Reaktionslösung auf 10 ml ein. Diese Lösung wird spektroskopisch untersucht. Durch fraktionierte Kristallisation bei -20 °C können 0,08 g (0,13 mmol; Ausbeute: 8%) eines kristallinen Feststoffes isoliert werden.

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/ D_2O -Kapillare): $\delta = 120,0$ ppm [s, n. zug., 10%], $108,6$ [s, n. zug., 10%], $92,7$ [s, 2 Sn, **15**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 1675$ Hz, 40%], $-9,5$ [s, n. zug., 10%], $-29,0$ [s, n. zug., 10%], $-145,5$ [s, n. zug., 10%], $-219,7$ [s, n. zug., 10%].

4.4.21 Reaktion von Di-*tert*-butylstannan (10) mit Di-*tert*-butyldichlorstannan (20)

Zu einer Lösung von 0,50 g (1,64 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan in 30 ml Toluol gibt man 0,39 g (1,64 mmol) Di-*tert*-butylstannan. Es wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Man erwärmt anschließend 6 h auf 70 °C und untersucht NMR-spektroskopisch.

Nach 12 h:

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Toluol/ D_2O -Kapillare): $\delta = 54,7$ ppm [s, 1 Sn, **20**, 40%], $-118,1$ [s, 1 Sn, **10**, 60%].

Experimenteller Teil

Nach 18 h:

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): $\delta = 128,7$ ppm [s, n. zug., 15%], 54,7 [s, 1 Sn, **20**, 30%], -118,1 [s, 1 Sn, **10**, 40%], -283,4 [s, n. zug., 15%].

4.4.22 Reaktion von Di-*tert*-butylstannan (**10**) mit Di-*tert*-butyldichlorstannan (**20**) in Gegenwart von Triethylamin

Zu einer Lösung von 14,47 g (47,60 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan und 0,36 g (3,56 mmol) Triethylamin in 200 ml Toluol gibt man 11,20 g (47,60 mmol) Di-*tert*-butylstannan. Man rührt 48 h bei Raumtemperatur und 3 h bei 70 °C. Das Lösungsmittel wird bei 45 Torr und 44 °C destilliert und die Reaktionslösung wird durch Kugelrohrdestillation getrennt. Man erhält 0,24 g (0,45 mmol, 1%) 1,2-Dichlortetra-*tert*-butyldistannan.

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 110,7$ ppm [s, 2 Sn, **22**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 1493$ Hz, 95%], 53,8 [s, 1 Sn, **20**, 5%].

4.4.23 Reaktion von Di-*tert*-butylstannan (**10**) und Di-*tert*-butyldichlorstannan (**20**) unter Katalyse von Tetrakis(triphenylphosphin)platin

Zu einer Lösung von 0,84 g (2,76 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan in 5 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur 0,65 g (2,76 mmol) Di-*tert*-butylstannan und 50 mg Tris(triphenylphosphin)platin. Man lässt 12 h bei Raumtemperatur stehen und analysiert mittels NMR-Spektroskopie. Anschließend wird 12 h bei 70 °C gerührt und mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

Nach 12 h:

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): $\delta = 54,7$ ppm [s, 1 Sn, **20**, 40%], -117,9 [s, 1 Sn, **10**, 60%].

Nach 24 h:

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): $\delta = 128,7$ ppm [s, n. zug., 20%], 109,0 [s, 2 Sn, **22**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 1457$ Hz, 30%], 54,9 [s, 1 Sn, **20**, 30%], -283,5 [s, n. zug., 20%].

4.4.24 Reaktion von Di-*tert*-butyldichlorstannan (**20**) und Magnesium

Zu einer Lösung von 2,20 g (7,24 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan in 100 ml THF gibt man 0,50 g (20,83 mmol) Magnesium. Nach jeweils 24 h, 48 h und nach 30 d wird abdekantiert, mittels ^{119}Sn -NMR untersucht und die Probe zurückgeführt.

Experimenteller Teil

Nach 24 h:

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 54,7$ ppm [s, 1 Sn, **20**].

Nach 48 h:

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 54,7$ ppm [s, 1 Sn, **20**].

Nach 30 d:

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 54,4$ ppm [s, 1 Sn, **20**, 70%], $-6,0$ [s, n. zug., 30%].

4.4.25 Reaktion von Di-*tert*-butyldichlorstannan (20**) und Magnesium/Iod**

Zu einer Lösung von 5,00 g (16,44 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan in 50 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0,20 g (8,23 mmol) Magnesium und 50 mg Iod. Nach 120 h Rühren dekantiert man ab und untersucht mittels NMR-Spektroskopie.

Nach 120 h:

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 53,8$ ppm [s, 1 Sn, **20**].

4.5 Reaktionen mit Di-*tert*-butyllithiumstannid (11)

4.5.1 Darstellung von Di-*tert*-butyllithiumstannid (11)

Darstellungsvorschrift siehe [38].

Umsatz: selektiv laut ^{119}Sn -NMR.

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -7,6\text{ppm}$ [s, 1 Sn, **11**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 285\text{ Hz}$].

4.5.2 Darstellung von Di-*tert*-butylstannyldimethylsilan (16)

Modifiziert nach [38].

Zu einer Lösung von 7,17 g (29,75 mmol) Di-*tert*-butyllithiumstannid in 100 ml THF gibt man bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 20 min. 4,22 g (44,55 mmol) Dimethylchlorsilan. Man rührt die Lösung 2 h bei dieser Temperatur, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und versetzt mit 100 ml Hexan. Es wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und auf 20 ml Lösung eingengt. Diese Rohproduktlösung wird im Vakuum destilliert (Sdp.: $113\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$). Man erhält 6,61 g (22,61 mmol, 76%) einer farblosen Flüssigkeit.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -36,9\text{ ppm}$ [s, 1 Si, **16**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 499/476\text{ Hz}$, $^1J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 184\text{ Hz}$].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -124,1\text{ ppm}$ [s, 1 Sn, **16**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 498\text{ Hz}$].

4.5.3 Darstellung von Bis(di-*tert*-butylstanyl)dimethylsilan (17)

Zu einer Lösung von 6,86 g (53,11 mmol) Dimethyldichlorsilan in 100 ml THF gibt man bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von frisch hergestelltem Di-*tert*-butyllithiumstannid (42,5 mmol) in 100 ml THF. Man rührt 12 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum bei einer Temperatur unterhalb von $5\text{ }^\circ\text{C}$ und nimmt in 100 ml Hexan auf. Es wird 3 h gerührt, filtriert, auf 20 ml Lösung im Vakuum reduziert und fraktionierend bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert.

Man erhält 6,26 g (11,90 mmol, 28%) eines kristallinen farblosen Feststoffes (Smp.: $4\text{ }^\circ\text{C}$).

^1H NMR δ : 0,71 ppm [s, 6 H, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 30\text{ Hz}$], 1,42 [s, 18 H, $^3J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 63/61\text{ Hz}$], 5,35 [s, 2 H, $^1J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 41\text{ Hz}$].

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (100,63 MHz, C₆D₆): δ 1,76 ppm [s, 2 C], 29,82 [s, 2 C], 33,75 [s, 12 C].

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -34,3\text{ ppm}$ [s, 1 Si, **17**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 348/333\text{ Hz}$].

Experimenteller Teil

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -109,9$ ppm [s, 1 Sn, **17**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 348$ Hz; $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 258$ Hz].

4.5.4 Umsetzung von Di-*tert*-butylstannyldimethylsilan (**16**) mit Chloroform

Zu einer Lösung von 5,61 g (19,13 mmol) Di-*tert*-butylstannyldimethylsilan in 50 ml Hexan wird bei -20 °C innerhalb von 20 min. 4,57 g (38,25 mmol) Chloroform gegeben. Man rührt 3 h bei dieser Temperatur und erwärmt innerhalb von 12 h unter Rühren auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man nimmt den Rückstand in 50 ml Chloroform auf und untersucht mittels NMR-Spektroskopie.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Chloroform/D₂O-Kapillare): $\delta = 27,1$ ppm [s, 1 Si, Cl-Me₂Si-Sn^tBu₂-H, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 504/481$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 51$ Hz].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Chloroform/D₂O-Kapillare): $\delta = 128,2$ ppm [s, n. zug., 10%], 114,2 [s, n. zug., 20%], 53,9 [s, 1 Sn, **10**, 50%], $-103,7$ [s, 1 Sn, Cl-Me₂Si-Sn^tBu₂-H, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 500$ Hz, 20%].

4.5.5 Umsetzung von Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan (**17**) mit Chloroform

Zu einer Lösung von 2,05 g (6,26 mmol) Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan in 50 ml Hexan werden bei -45 °C innerhalb von 10 min. 0,75 g (6,27 mmol) Chloroform gegeben. Man rührt 1 h bei dieser Temperatur, erwärmt auf -30 °C und rührt weitere 48 h. Es wird im Vakuum auf 10 ml reduziert und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Chloroform/D₂O-Kapillare): $\delta = 32,7$ ppm [s, 1 Si, **19**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 361/345$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn})$: 53 Hz, 60%], $-13,7$ [s, 1 Si, **18**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 11/201$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 201/192$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C})$: 23 Hz, 40%].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Chloroform/D₂O-Kapillare): $\delta = 110,8$ ppm [s, 1 Sn, **18**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) =$ nicht beobachtet, 10%], 110,0 [s, 1 Sn, **19**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 618/589$ Hz, 10%], 107,9 [s, 1 Sn, **18**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) =$ nicht beobachtet, 10%], 103,3 [s, 2 Sn, **22**, 20%], 78,4 [s, n. zug., 10%], $-23,9$ [s, n. zug., 10%], $-107,5$ [s, 1 Sn, **19**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 618/589$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 361$ Hz, 30%].

4.5.6 Reaktion von Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan (**17**) mit *N*-Chlorsuccinimid und Chloroform

Zu einer Lösung aus 50 ml Chloroform und 2,50 g (19,00 mmol) NCS werden bei -45 °C 5,15 g (9,79 mmol) Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan gegeben. Man rührt 10 h bei

Experimenteller Teil

–10 °C, erwärmt auf Raumtemperatur und untersucht NMR-spektroskopisch. Das entstandene Gemisch wird nicht weiter aufgearbeitet.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Chloroform/D₂O-Kapillare): $\delta = 34,0$ ppm [s, **19**, 10%], 33,4 [s, n. zug., 10%], 20,2 [s, n. zug., 25%], 16,8 [s, n. zug., 10%], –3,6 [s, n. zug., 10%], –9,3 [s, n. zug., 10%], –10,2 [s, n. zug., 15%], –13,6 [s, n. zug., 10%].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Chloroform/D₂O-Kapillare): $\delta = 114,3$ ppm [s, **19**, 10%], 54,9 [s, 1 Sn, **20**, 65%], 9,2 [s, n. zug., 10%], –21,6 [s, n. zug., 5%], –108,2 [s, **19**, 10%].

4.5.7 Reaktion von Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan (**17**) mit *N*-Chlorsuccinimid und Tetrachlormethan

Zu einer Lösung von 2,04 g (15,5 mmol) NCS in 50 ml Tetrachlormethan werden bei –15 °C innerhalb von 30 min. 4,60 g (8,75 mmol) Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan gegeben. Man rührt 48 h bei –10 °C, filtriert die Lösung und untersucht NMR-spektroskopisch. Das entstandene Gemisch wird nicht weiter aufgearbeitet.

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Tetrachlormethan/D₂O-Kapillare): $\delta = 114,7$ ppm [s, n. zug., 10%], 106,4 [s, 2 Sn, **22**, 10%], 81,3 [s, n. zug., 5%], 54,6 [s, 1 Sn, **20**, 10%], 19,3 [s, n. zug., 5%], –23,0 [s, n. zug., 5%], –107,1 [s, n. zug., 55%].

4.5.8 Reaktion von Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan (**17**) mit *N*-Chlorsuccinimid und Methylenchlorid

Zu einer Lösung von 2,50 g (19,00 mmol) NCS in 20 ml Methylenchlorid wird bei –45 °C 5,15 g (9,79 mmol) Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan gegeben. Man rührt 10 h bei –10 °C, filtriert die Lösung und untersucht NMR-spektroskopisch. Das entstandene Gemisch wird nicht weiter aufgearbeitet.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Methylenchlorid/D₂O-Kapillare): $\delta = 34,2$ ppm [s, 1 Si, **19**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) =$ nicht beobachtet, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn})$: nicht beobachtet, 15%], 33,7 [s, n. zug., 10%], 33,3 [s, n. zug., 10%], 2,1 [s, n. zug., 45%], –9,3 [s, n. zug., 20%].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Methylenchlorid/D₂O-Kapillare): $\delta = 110,0$ ppm [s, **19**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) =$ nicht beobachtet, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn})$: 604/585 Hz, 15%], 103,2 [s, 2 Sn, **22**, 10%], 55,0 [s, 1 Sn, **20**, 30%], –23,8 [s, n. zug., 10%], –107,4 [s, **19**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 360$ Hz], $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 267$ Hz), $^2J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn})$: 610/581 Hz, 25%], –108,6 [s, n. zug., 10%].

4.6 Synthese offenkettiger Stannylsilane mittels Wurtz-Kupplung

4.6.1 Allgemeine Synthesevorschrift

Zu einer Lösung der angegebenen Menge Di-*tert*-butyldichlorstannan in 60 ml THF gibt man die entsprechende Menge des jeweiligen Silans. Man versetzt mit der angegebenen Menge Magnesium und rührt 120 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man gibt 60 ml Hexan zu. Es wird 12 h gerührt, filtriert und das Lösungsmittel wiederum im Vakuum entfernt. Das entstandene Stannylsilan untersucht man mittels NMR-Spektroskopie, und kristallisiert gegebenenfalls bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.6.2 Darstellung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)tetra-*tert*-butyldistannan (23)

Eingesetzte Edukte: 2,20 g (7,24 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan, 0,79 g (7,27 mmol) Trimethylchlorsilan, 0,50 g (20,57 mmol) Magnesium. Umsatz laut ^{119}Sn - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zu 98% selektiv. Es werden 0,20 g (0,33 mmol, 9%) eines farblosen kristallinen Feststoffes isoliert.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -7,16$ ppm [s, 2 Si, **23**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 342/326$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 42$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -110,6$ ppm [s, 2 Sn, **23**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 342$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 229$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 78$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 44\text{Hz}$].

4.6.3 Darstellung von 1,2-Bis(dimethylphenylsilyl)tetra-*tert*-butyldistannan (24)

Eingesetzte Edukte: 2,42 g (7,96 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan, 1,36 g (7,96 mmol) Dimethylphenylchlorsilan, 0,50 g (20,57 mmol) Magnesium. Umsatz laut ^{119}Sn - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zu 90% selektiv. Es werden 0,56 g (0,76 mmol, 19%) eines farblosen kristallinen Feststoffes isoliert (Smp.: $105\text{ }^{\circ}\text{C}$).

^1H NMR δ : 0,73 ppm [s, 12 H, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 20$ Hz], 1,44 [s, 36 H, $^3J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 60/57$ Hz], 7,24 [d, 4 H], 7,27 [m, 2 H], 7,66 [dd, 4 H].

^{13}C { ^1H } NMR (100,63 MHz, C_6D_6): δ 2,37 ppm [s, 4 C], 30,23 [s, 4 C], 34,94 [s, 12 C].

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -11,3$ ppm [s, 2 Si, **24**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 314/299$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 46$ Hz, 90%], $-11,8$ [s, 2 Si, **25**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) =$ nicht beobachtet, 10%].

Experimenteller Teil

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -103,9$ ppm [s, 2 Sn, **24**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 314$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 234$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 78$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 44$ Hz, 90%], -184 [s, 1 Sn, **25**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 385$ Hz, 10%].

EA: C₃₂H₅₈Si₂Sn₂, $M = 736,39$ g mol⁻¹, gef. (ber.) = C 52,7 (52,2), H 8,2 (7,9).

4.6.4 Darstellung von Bis(diphenylmethylsilyl)di-*tert*-butylstannan (26)

Eingesetzte Edukte: 2,89 g (9,51 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan, 2,20 g (9,45 mmol) Diphenylmethylchlorsilan, 0,7 g (28,80 mmol) Magnesium. Umsatz laut ^{119}Sn - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zu 90% selektiv.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -11,1$ ppm [s, 2 Si, **26**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) =$ nicht beobachtet, 5%], $-11,2$ [s, 2 Si, **27**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 376/360$ Hz, 95%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -100,5$ ppm [s, 2 Sn, **26**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) =$ nicht beobachtet, 5 %], $-185,4$ [s, 1 Sn, **27**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 379$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 259$ Hz, 95 %].

4.6.5 Darstellung von Bis(triphenylsilyl)di-*tert*-butylstannan (28)

Eingesetzte Edukte: 1,03 g (3,39 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan, 1,00 g (3,39 mmol) Triphenylchlorsilan, 0,25 g (10,29 mmol) Magnesium. Umsatz laut ^{119}Sn und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie selektiv.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -7,2$ ppm [s, 2 Si, **28**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 357/341$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 60$ Hz].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -169,1$ ppm [s, 1 Sn, **28**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 356$ Hz].

4.6.6 Darstellung von 1,2-Bis(dimethylsilyl)tetra-*tert*-butyldistannan (30)

Eingesetzte Edukte: 2,05 g (6,75 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan, 0,64 g (6,76 mmol) Dimethylchlorsilan, 0,50 g (20,57 mmol) Magnesium. Umsatz laut ^{119}Sn und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zu 95% selektiv.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -4,7$ ppm [s, 2 Si, **29**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) =$ nicht beobachtet, 5%], $-32,3$ [s, 2 Si, **30**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 325/310$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 43$ Hz, 95%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -107,6$ ppm [s, 2 Sn, **30**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 326$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 46$ Hz, 95%], $-159,5$ [s, 1 Sn, **29**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) =$ nicht beobachtet, 5%].

4.7 Synthese cyclischer Stannylsilane und deren Vorstufen

4.7.1 Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (31)

Zu einer Lösung von 2,00 g (6,58 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan und 0,85 g (6,58 mmol) Dimethyldichlorsilan in 60 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0,50 g (20,83 mmol) Magnesium. Man rührt 96 h bei Raumtemperatur, filtriert das Magnesium ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 60 ml Hexan aufgenommen, 2 h gerührt und filtriert. Anschließend reduziert man die Lösung auf 5 ml und untersucht durch NMR-Spektroskopie. Umsatz laut ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie 100%. Kristallisation ergibt 0,84 g (0,49 mmol, 15%) 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (Smp. $>250^\circ\text{C}$).

^1H NMR δ : 0,71 ppm [s, 12 H, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 31$ Hz], 1,47 [s, 36 H, $^3J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 63/60$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 40$ Hz].

^{13}C { ^1H } NMR (100,63 MHz, C_6D_6): δ 1,56 ppm [s, 4 C], 29,63 [s, 4 C], 33,55 [s, 12 C].

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -9,1$ ppm [s, 2 Si, **31**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 239/228$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -40,5$ ppm [s, 2 Sn, **31**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 239$ Hz].

EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Si}_2\text{Sn}_2$, $M = 582,17$ g mol $^{-1}$, gef. (ber.) = C 41,7 (41,3), H 8,0 (8,3).

4.7.2 Darstellung von 1,2-Bis(chlorodimethylsilyl)tetra-*tert*-butyldistannan (35)

Methode A:

Zu einer Lösung von 2,00 g (6,58 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan und 0,85 g (6,58 mmol) Dimethyldichlorsilan in 60 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0,50 g (20,83 mmol) Magnesium. Dieses Gemisch lässt man 48 h rühren, bevor es bis zur Trockne eingengt wird. Man nimmt in 60 ml Hexan auf, rührt 24 h bei Raumtemperatur und filtriert. Das Filtrat wird auf 5 ml reduziert und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Umsatz laut ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie 90%. Kristallisation ergibt 0,10 g (0,16 mmol, 5%) 1,2-Bis(chlorodimethylsilyl)-tetra-*tert*-butyldistannan (Smp.: 203°C (Zers.)).

^1H NMR δ : 0,77 ppm [s, 12 H, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 39$ Hz, $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 13$ Hz], 1,50 [s, 36 H, $^3J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 65/62$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 40$ Hz].

^{13}C { ^1H } NMR δ : 8,69 ppm [s, 4 C, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 37$ Hz], 31,37 [s, 4 C, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 253/241$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 16,3$ Hz], 34,55 [s, 12 C].

Experimenteller Teil

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 31,3$ ppm [s, 2 Si, **35**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 308/296$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 49$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -122,8$ ppm [s, 2 Sn, **35**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 309$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 254$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 73$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 53$ Hz].

EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Si}_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2$, $M = 653,17$ g mol $^{-1}$, gef. (ber.) = C 37,1 (36,8), H 7,5 (7,4).

Methode B:

Zu einer Lösung von 2,00 g (6,58 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan und 0,85 g (6,58 mmol) Dimethyldichlorsilan in 60 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0,50 g (20,83 mmol) Magnesium. Dieses Gemisch lässt man 2 h rühren, anschließend kühlt man auf -40°C ab und filtriert das Magnesium ab. Das entstandene Gemisch aus 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)tetra-*tert*-butyldistannan und 1,1,3,3-tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-sila-2,4-stannacyclobutan wird durch fraktionierte Kristallisation getrennt: 0,08 g (0,43 mmol, 13%) 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)tetra-*tert*-butyldistannan.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 31,2$ ppm [s, 2 Si, **35**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 305/292$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 47$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -122,8$ ppm [s, 2 Sn, **35**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 308$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 253$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 73$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 49$ Hz].

4.7.3 Alternative Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (**31**)

Zu einer Lösung von 2,00 g (3,06 mmol) 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)tetra-*tert*-butyldistannan in 50 ml THF gibt man 0,50 g (20,83 mmol) Magnesium und rührt bei Raumtemperatur 96 h. Das Gemisch wird filtriert und zur Trockne eingeeengt. Man nimmt in 50 ml Hexan auf, rührt 48 h bei Raumtemperatur und filtriert erneut. Die Reaktionslösung wird auf 10 ml reduziert und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -8,7$ ppm [s, 2 Si, **31**].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -40,1$ ppm [s, 2 Sn, **31**].

4.7.4 Darstellung von 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,2,4,4,6,6-hexaphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-tristannacyclohexan (**38**)

Zu einer Lösung von 2,00 g (5,81 mmol) Diphenyldichlorstannan und 0,75 g (5,83 mmol) Dimethyldichlorsilan in 60 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0,50 g (20,83 mmol) Magnesium. Das Gemisch wird 96 h gerührt, anschließend filtriert man das Magnesium ab

Experimenteller Teil

und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man nimmt in 60 ml Hexan auf, rührt 2 h bei Raumtemperatur und filtriert. Das Filtrat wird auf 5 ml reduziert und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Umsatz laut ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie 100%. Kristallisation ergibt 0,26 g (0,26 mmol, 10%) 1,1,3,3,5,5-hexamethyl-2,2,4,4,6,6-hexaphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-tristannacyclohexan (Smp.: $>250^\circ\text{C}$).

^1H NMR δ : 0,73 ppm [s, 18 H, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 33$ Hz], 7,58 [m, 30 H, $J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 47$ Hz, $J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 41$ Hz, $J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 33$ Hz].

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100,63 MHz, C_6D_6): δ -0,68 ppm [s, 6 C, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 16$ Hz], 128,25 [s, 6 C], 128,90 [s, 12 C, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 40$ Hz], 138,65 [s, 12 C, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 35$ Hz], 139,37 [s, 6 C, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 22$ Hz].

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -35,0$ ppm [s, 3 Si, **38**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 364/343$ Hz].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -212,2$ ppm [s, 3 Sn, **38**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 361$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 827$ Hz].

EA: $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Si}_3\text{Sn}_3$, $M = 993,20$ g mol $^{-1}$, gef. (ber.) = C 50,4 (50,8), H 4,9 (4,9).

4.7.5 Darstellung von 1,4-Dimethyl-2,2,3,3,5,5-hexa-tert-butyl-1,4-disila-2,3,5-tristannacyclopentan (39)

Zu einer Lösung von 2,00 g (6,58 mmol) Di-tert-butyldichlorstannan und 0,76 g (6,60 mmol) Methylchlorosilan in 60 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0,50 g (20,83 mmol) Magnesium. Nach 96 h Rühren filtriert man das Magnesium ab und engt das Filtrat bis zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in 60 ml Hexan auf. Nachdem 2 h gerührt wurde, wird filtriert und auf 10 ml eingengt. Das Rohprodukt wird mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und man erhält ein farbloses Öl. Dieses wird Massenspektroskopie untersucht.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -69,9$ ppm [s, 1 Si, **39**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 155/148$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 227/217$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 63$ Hz], -70,2 [s, 1 Si, **39**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 154/148$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 226/216$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 59$ Hz].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -71,2$ ppm [s, 1 Sn, **39**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 145$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 61$ Hz], -73,8 [s, 1 Sn, **39**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 156$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 80$ Hz], -108,1 [s, 2 Sn, **39**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 226$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) =$ nicht beobachtet], -116,8 [s, 2 Sn, **39**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 225$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) =$ nicht beobachtet].

MS (m/z): 773 [$\text{M}^+ - \text{Me}$, 22%], 729 [$\text{M}^+ - ^t\text{Bu}$, 36%], 672 [$\text{M}^+ - 2 ^t\text{Bu}$, 16%].

Experimenteller Teil

4.7.6 Darstellung von 1,2-Bis(chlormethylsilyl)-tetra-*tert*-butyldistannan (40)

Zu einer Lösung von 4,00 g (13,16 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan und 4,55 g (39,52 mmol) Methylchlorosilan in 20 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 1,00 g (41,66 mmol) Magnesium. Das Reaktionsgemisch erstarrt innerhalb weniger Minuten. Nach 12 h nimmt man in 100 ml THF auf und filtriert das Magnesium ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man nimmt in 60 ml Hexan auf. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, im Vakuum auf 10 ml reduziert und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Umsatz laut ^{119}Sn - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zu 95% selektiv.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 8,9$ ppm [s, 2 Si, **40**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 265/254$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 203$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 48$ Hz], 9,0 [s, 2 Si, **40**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 265/254$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 203$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 48$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -124,5$ ppm [s, 2 Sn, **40**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 266$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 72$ Hz], $-124,8$ [s, 2 Sn, **40**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 266$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 73$ Hz].

4.7.7 Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2-disila-3,4-distannacyclobutan (32)

Zu einer Lösung von 1,60 g (5,26 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan und 0,99 g (5,26 mmol) 1,2-Dichlortetramethylsilan in 60 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0,50 g (20,83 mmol) Magnesium. Nach 96 h Rühren filtriert man das Magnesium ab und engt zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in 60 ml Hexan auf, rührt 2 h bei Raumtemperatur und filtriert. Das Rohprodukt wird im Vakuum auf 10 ml eingengt und mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Umsatz laut ^{119}Sn - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie selektiv.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -11,1$ ppm [s, 2 Si, **32**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 227/218$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 261/250$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 34$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -19,2$ ppm [s, 2 Sn, **32**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 229$ Hz].

4.7.8 Darstellung von 1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-4,4,5,5-tetra-*tert*-butyl-1,2,3-trisila-4,5-distannacyclopentan (41)

Zu einer Lösung von 4,40 g (14,48 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan und 3,56 g (14,50 mmol) 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan in 60 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0,50 g (20,83 mmol) Magnesium. Nach 96 h Rühren filtriert man das Magnesium ab und engt zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in 60 ml Hexan auf, rührt 2 h bei Raumtemperatur und filtriert. Das Rohprodukt wird im Vakuum auf 10 ml eingeeengt und mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Umsatz laut ^{119}Sn - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie selektiv.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -33,8$ ppm [s, 2 Si, **41**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 218/209$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^{29}\text{Si}) = 66$ Hz, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 317/308$ Hz], $-37,3$ [s, 1 Si, **41**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{29}\text{Si}) = 66$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -99,3$ ppm [s, 2 Sn, **41**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 214$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 68$ Hz].

4.7.9 Darstellung von 1,1,2,2,3,3,4,4-Octamethyl-5,5,6,6-tetra-*tert*-butyl-1,2,3,4-tetrasila-5,6-Distannacyclohexan (42)

Zu einer Lösung von 3,53 g (11,6 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan und 3,53 g (11,6 mmol) 1,4-Dichloroktamethyltetrasilan in 60 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 1,00 g (41,2 mmol) Magnesium. Nach 96 h Rühren filtriert man das Magnesium ab und engt zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in 60 ml Hexan auf, rührt 2 h bei Raumtemperatur und filtriert. Das Rohprodukt wird im Vakuum auf 10 ml eingeeengt und mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Umsatz laut ^{119}Sn - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie selektiv.

^1H NMR δ : 0,31 ppm [s, 6 H, $^3J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 45$ Hz], 0,55 [s, 6 H, $^4J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 23$ Hz], 1,52 [s, 18 H, $^3J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 60/58$ Hz].

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -33,9$ ppm [s, 2 Si, **42**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 214/205$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 54$ Hz], $-38,0$ [s, 2 Si, **42**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{29}\text{Si}) = 18$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 62/59$ Hz, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 12$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -99,3$ ppm [s, 2 Sn, **42**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 213$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 174$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 60$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 56$ Hz].

Experimenteller Teil

4.7.10 Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-4,4,5,5-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-4,5-distanna-2-oxacyclopentan (44)

Zu einer Lösung von 3,00 g (9,87 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan und 0,92 g (4,94 mmol) 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in 60 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0,50 g (20,83 mmol) Magnesium. Nach 96 h Rühren filtriert man das Magnesium ab und engt zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in 60 ml Hexan auf und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird filtriert, im Vakuum auf 10 ml eingeeengt und durch NMR-Spektroskopie untersucht. Umsatz laut ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie annähernd 100%. Kristallisation ergibt 0,18 g (0,30 mmol, 6%) eines farblosen Feststoffes (Smp. $>250^\circ\text{C}$).

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 20,1$ ppm [s, 2 Si, **45**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 390/373$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 80$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -128,9$ ppm [s, 2 Sn, **45**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 392$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 251$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 81$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 139$ Hz].

4.8 Reaktivität linearer und cyclischer Stannylsilane

4.8.1 Umsetzung von 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)tetra-*tert*-butyldistannan (35) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Magnesium

Zu 0,60 g (0,92 mmol) 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)tetra-*tert*-butyldistannan in 50 ml THF werden 0,15 g (1,84 mmol) 1,3-Dimethylbutadien gegeben. Man setzt 0,20 g (8,23 mmol) Magnesium zu, rührt 48 h bei Raumtemperatur und filtriert. Das Lösungsmittel wird bei 20 Torr entfernt und man analysiert das Reaktionsgemisch mittels NMR-Spektroskopie.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 32,7$ ppm [s, 2 Si, **35**, 15%], 20,4 [s, n. zug., 10%], -21,9 [s, n. zug., 75%].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 110,8$ ppm [s, 2 Sn, **22**, 10%], 54,4 [s, 1 Sn, **20**, 25%], -56,1 [s, n. zug., 10%], -123,0 [s, 2 Sn, **35**, 20%], -126,9 [s, n. zug., 25%].

4.8.2 Versuch der Spaltung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (31) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Magnesium

Zu 0,45 g (0,77 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan in 50 ml THF werden je 0,13 g (1,55 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 0,15 g (6,17 mmol) Magnesium gegeben. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert und das Lösungsmittel bei 20 Torr entfernt. Den Rückstand nimmt man in 50 ml Hexan auf, rührt 3 h bei Raumtemperatur und filtriert wiederum. Das Lösungsmittel wird bei 20 Torr entfernt und man analysiert das Reaktionsgemisch mittels NMR-Spektroskopie.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 18,9$ ppm [s, n. zug., 5%], -9,1 [s, 2 Si, **31**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 239/229$ Hz, 85%], -21,9 [s, n. zug., 10%].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 110,6$ ppm [s, 2 Sn, **22**, 10%], -40,4 [s, 2 Sn, **31**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 239$ Hz, 90%].

4.8.3 Versuch der Spaltung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (31) durch Magnesium

Zu einer Lösung von 2,00 g (6,57 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan und 0,85 g (6,58 mmol) Dimethyldichlorsilan in 60 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0,50 g (20,83 mmol) Magnesium. Nach 1 h, 10 h, 96 h Rühren entnimmt man mit einer Filterspritze je eine ^{119}Sn -NMR-Probe. Die Reaktionslösung wird auf 10 ml eingengt und noch mal 96 h gerührt. Man entnimmt nach 48 h (144 h) und 96 h (196 h) wiederum eine Probe zur NMR-Analyse.

Experimenteller Teil

Nach 1 h:

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -122,7$ ppm [s, 2 Sn, **35**, 95%], $-195,5$ [s, n. zug., 5%].

Nach 10 h:

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -40,6$ ppm [s, 2 Sn, **31**, 65%], $-122,7$ [s, 2 Sn, **35**, 35%].

Nach 96 h:

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -9,1$ ppm [s, 2 Si, **31**, 60%], $-22,0$ [s, n. zug., 25%], $-32,5$ [s, n. zug., 15%].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -40,5$ ppm [s, 2 Sn, **31**, 80%], $-146,9$ [s, n. zug., 20%].

Nach 144 h:

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -40,5$ ppm [s, 2 Sn, **31**, 60%], $-46,9$ [s, n. zug., 40%].

Nach 192 h:

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -40,4$ ppm [s, 2 Sn **31**, 55%], $-146,8$ [s, n. zug., 45%].

4.8.4 Versuch der Polymerisation von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (**31**)

Eine Lösung von 2,22 g (3,81 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan in 200 ml Hexan werden 30 h mit einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe bestrahlt. Man untersucht mittels NMR-Spektroskopie, gibt anschließend 50 mg AIBN zu und bestrahlt weitere 120 h. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und die Reaktionslösung wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die NMR-Probe wird mit 100 mg Baysilone-Schliff fett versetzt und die spektroskopische Untersuchung wiederholt.

Nach 30 h:

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -8,9$ ppm [s, 2 Si, **31**].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -40,3$ ppm [s, 2 Sn, **31**].

Nach 150 h:

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -9,0$ ppm [s, 2 Si, **31**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 240/230$ Hz, 45%], $-22,1$ [s, n. zug., 55%].

Experimenteller Teil

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -40,3$ ppm [s, 2 Sn, **31**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 237$ Hz].

Zumischexperiment:

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -9,0$ ppm [s, 2 Si, **31**, 5%], $-22,2$ [s, [Me₂SiO]_x, 95%].

4.8.5 Versuch der Direktpolymerisation von Di-*tert*-butyldichlorostannan (**20**) und Dimethyldichlorsilan durch Umsetzung mit Magnesium

Zu einer Lösung von 10,50 g (34,51 mmol) Di-*tert*-butyldichlorostannan und 4,46 g (34,53 mmol) Dimethyldichlorsilan in 20 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 2,00 g (83,32 mmol) Magnesium. Nach 5 min. färbt sich die Lösung dunkel, innerhalb 1 h erstarrt sie. Man separiert 100 mg des Feststoffes vom Magnesium, löst diesen in 10 ml Hexan und untersucht die resultierende Lösung NMR-spektroskopisch. Den verbleibenden Rückstand löst man in 50 ml THF und rührt die Suspension 120 h bei Raumtemperatur, filtriert und engt zur Trockne ein. Man versetzt mit 200 ml Hexan und rührt weitere 3 h bei Raumtemperatur. Es wird vom Magnesium abfiltriert, auf 20 ml eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Nach 1 h:

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -9,1$ ppm [s, 2 Si, **31**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 239/228$ Hz].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -40,5$ ppm [s, 2 Sn, **31**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 239$ Hz].

Nach Aufarbeitung:

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -9,1$ ppm [s, 2 Si, **31**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 239/228$ Hz].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -40,5$ ppm [s, 2 Sn, **31**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 239$ Hz].

Experimenteller Teil

4.8.6 Umsetzung von 1,1,3,3-tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan (31) mit Quecksilber(II)-chlorid

Variante A:

Zu einer Lösung von 3,92 g (6,67 mmol) 1,1,3,3-tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan in 50 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur innerhalb 2 h 1,80 g (6,67 mmol) Quecksilber(II)-chlorid in zwei Portionen zu je 0,90 g (3,34 mmol). Es wird 120 h gerührt, abdekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum bei 20 Torr und 40 °C entfernt und NMR-spektroskopisch analysiert. Der aus der abdekantierten Lösung ausgefallene, in organischen Lösungsmitteln nahezu unlösliche Feststoff, wird getrocknet. Smp.: > 300 °C (Zers. ab 200 °C).

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ = 32,4 ppm [s, n. zug., 15%], -9,3 [s, n. zug., 10%], -19,5 [s, n. zug., 10%], -20,0 [s, n. zug., 20%], -22,1 [s, n. zug., 35%], -32,6 [s, n. zug., 10%].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ = 77,3 ppm [s, n. zug., 10%], 55,1 [s, 1 Sn, **20**, 15%], -148,3 [s, n. zug., 45%], -196,6 [s, n. zug., 30%].

Variante B:

Zu einer Lösung von 4,58 g (7,80 mmol) 1,1,3,3-tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan in 50 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur innerhalb 20 min. 1,05 g (3,90 mmol) Quecksilber-II-chlorid. Es wird 120 h gerührt, abdekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum bei 20 Torr und 40 °C entfernt und NMR-spektroskopisch analysiert. Der entstandene in organischen Lösungsmitteln nahezu unlösliche Feststoff wird nicht weiter aufgearbeitet.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ = 31,3 ppm [s, n. zug., 15%], 16,4 [s, n. zug., 10%], -9,2 [s, n. zug., 10%], -19,4 [s, n. zug., 20%], -22,3 [s, n. zug., 45%].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): δ = 80,6 ppm [s, n. zug., 15%], 35,8 [s, 1 Sn, **20**, 45%], -123,8 [s, n. zug., 20%], -148,6 [s, n. zug., 10%], -197,1 [s, n. zug., 10%].

Experimenteller Teil

4.8.7 Versuch der Direktpolymerisation von Diphenyldichlorostannan (37) und Dimethyldichlorsilan durch Umsetzung mit Magnesium

Zu einer Lösung von 10,00 g (29,00 mmol) Diphenyldichlorostannan und 3,74 g (28,96 mmol) Dimethyldichlorsilan in 20 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 2,00 g (83,32 mmol) Magnesium. Nach Zugabe des Magnesiums ist eine Gasentwicklung festzustellen, nach 5 min. färbt sich die Lösung dunkel und innerhalb 1 h erstarrt sie. Man separiert 100 mg des Feststoffes vom Magnesium, löst diesen in 10 ml Hexan und untersucht die resultierende Lösung NMR-spektroskopisch. Den verbleibenden Rückstand löst man in 50 ml THF und rührt die Suspension 120 h bei Raumtemperatur, filtriert und engt zur Trockene ein. Man versetzt mit 200 ml Hexan und rührt weitere 3 h bei Raumtemperatur. Es wird vom Magnesium abfiltriert, auf 20 ml eingeeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Nach 1 h:

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -31,4$ ppm [s, n. zug., 60%], $-22,1$ [s, n. zug., 40%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -50,2$ ppm [s, n. zug., 50%], $-233,2$ [s, n. zug., 50%].

Nach Aufarbeitung:

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -22,1$ ppm [s, n. zug., 85%], $-36,8$ [s, 3 Si, **38**, 15%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -151,3$ ppm [s, n. zug., 10%], $-212,3$ [s, 3 Sn, **38**, 10%], $-218,5$ [s, n. zug., 40%], $-228,5$ [s, n. zug., 40%].

4.8.8 Umsetzung von 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,2,4,4,6,6-hexaphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-tristannacyclohexan (38) mit Quecksilber(II)-chlorid

Zu einer Lösung von 0,58 g (0,58 mmol) 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,2,4,4,6,6-hexaphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-tristannacyclohexan in 30 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur 0,48 g (1,75 mmol) Quecksilber(II)-chlorid. Diese Lösung rührt man 20 h bevor sie auf 5 ml eingeeengt, und NMR-spektroskopisch untersucht wird.

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): $\delta = 126,2$ ppm [s, n. zug., 10%], $-28,8$ [s, 1 Sn, **37**, 80%], $-127,3$ [s, n. zug., 10%].

4.9 Umsetzungen mit 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46)

4.9.1 Darstellung von Tris(chlordimethylsilyl)methylsilan (45)

Darstellungsvorschrift siehe [76, 77]

Umsatz: selektiv laut ^{119}Sn -NMR.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 27,7$ ppm [s, 3 Si, 45], $-80,1$ [s, 1 Si, 45].

4.9.2 Darstellung von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46)

Zu einer Lösung von 2,81 g (9,26 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan und 1,50 g (4,63 mmol) Tris(chlordimethylsilyl)methylsilan in 80 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0,50 g (20,57 mmol) Magnesium. Nach 120 h Rühren filtriert man das Magnesium ab und engt zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in 80 ml Hexan auf, rührt 12 h und filtriert. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum auf 10 ml eingeengt und mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Umsatz: selektiv laut ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR.

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,40$ ppm [s, 3 H], 0,55 [s, 6 H], 0,59 [s, 6 H], 0,67 [s, 6 H], 1,49 [s, 9 H] 1,50 [s, 9 H, $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 62/59$ Hz].

^{13}C { ^1H } NMR (100,63 MHz, C_6D_6): $\delta -10,9$ ppm [s, 1 C], 0,93 [s, 2 C], 0,66 [s, 2 C], 5,26 [s, 2 C], 34,57 [s, 12 C], CR_4 : nicht beobachtet.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 32,3$ ppm [s, 1 Si, 46, $^1J(^{29}\text{Si}-^{29}\text{Si}) = 31$ Hz], $-29,2$ [s, 2 Si, 46, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 209/199$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 74/70$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^{29}\text{Si}) = 50$ Hz], $-71,9$ [s, 1 Si, 46, $^1J(^{29}\text{Si}-^{29}\text{Si}) = 50$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 57/55$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -98,3$ ppm [s, 2 Sn, 46, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 208$ Hz].

4.9.3 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Magnesium

Zu einer Lösung von 2,37 g (3,29 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 80 ml THF gibt man 0,50 g (20,83 mmol) Magnesium und rührt 150 h bei Raumtemperatur. Man lässt absitzen, entnimmt eine NMR-Probe und rührt 100 h (250 h) unter Rückfluss. Überschüssiges Magnesium wird abfiltriert, Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man versetzt mit 80 ml Hexan. Man

Experimenteller Teil

filtriert ab, engt die Lösung auf 10 ml ein und überprüft wiederum mittels NMR-Spektroskopie. Anschließend versetzt man mit 80 ml THF und 0,50 g (20,83 mmol) mit Iod aktiviertes Magnesium und rührt 150 h (400 h). Nach Filtration engt man auf 20 ml Reaktionsvolumen ein und analysiert abermals mittels NMR-Spektroskopie.

Nach 150 h:

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 32,4$ ppm [s, 1 Si, **46**], $-28,9$ [s, 2 Si, **46**], $-71,7$ [s, 1 Si, **46**]

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -98,3$ ppm [s, 2 Sn, **46**].

Nach 250 h:

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 32,3$ ppm [s, 1 Si, **46**], $-29,1$ [s, 2 Si, **46**], $-71,9$ [s, 1 Si, **46**].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -98,2$ ppm [s, 2 Sn, **46**].

Nach 400 h:

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 32,3$ ppm [s, 1 Si, **46**], $-29,8$ [s, 2 Si, **46**], $-71,9$ [s, 1 Si, **46**].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -98,5$ ppm [s, 2 Sn, **46**].

4.9.4 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (**46**) mit Di-*tert*-butyldichlorstannan (**20**) in Gegenwart von Magnesium

Zu 5,62 g (7,81 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 60 ml THF gibt man 1,35 g (4,46 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan und 0,50 g (20,83 mmol) Magnesium. Diese Reaktionslösung rührt man 72 h, engt die Reaktionslösung auf 10 ml ein und analysiert mittels NMR-Spektroskopie. Anschließend wird wiederum mit 60 ml THF versetzt und 48 h unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum auf 10 ml eingengt und mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

Nach 72 h:

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 43,8$ ppm [s, n. zug., 5%], $-11,4$ [s, n. zug., 5%], $-20,8$ [s, n. zug., 30%], $-22,1$ [s, n. zug., 50%], $-66,2$ [s, n. zug., 30%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -76,4$ ppm [s, n. zug., 10%], $-98,8$ [s, n. zug., 10%], $-105,9$ [s, n. zug., 10%], $-106,3$ [s, n. zug., 10%].

Nach 120 h (48 h):

Experimenteller Teil

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -11,5$ ppm [s, n. zug., 10%], $-20,8$ [s, n. zug., 10%], $-21,8$ [s, n. zug., 30%], $-22,1$ [s, n. zug., 20%], $-24,2$ [s, n. zug., 10%], $-33,9$ [s, n. zug., 10%], $-67,0$ [s, n. zug., 10%].

4.9.5 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Lithium

Zu 4,50 g (6,25 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 80 ml THF gibt man 0,05 g (7,19 mmol) fein gehämmertes Lithium. Diese Reaktionslösung rührt man 96 h, filtriert, engt die Reaktionslösung auf 10 ml ein und analysiert mittels NMR-Spektroskopie.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 12,6$ ppm [s, n. zug., 30%], $-25,3$ [s, n. zug., 50%], $-69,8$ [s, n. zug., 20%].

4.9.6 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Lithium/Naphthalin

Zu 3,16 g (4,39 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 80 ml THF gibt man 0,04 g (5,05 mmol) fein gehämmertes Lithium. Man versetzt mit 50 mg Naphthalin und rührt 96 h. Nach Filtration engt man ein und analysiert mittels NMR-Spektroskopie.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -21,9$ ppm [s, n. zug.].

4.9.7 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Natrium

Zu 3,15 g (4,38 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 80 ml THF gibt man 0,11 g (4,82 mmol) Natrium. Diese Reaktionslösung rührt man 96 h, filtriert, engt die Reaktionslösung auf 10 ml ein und analysiert mittels NMR-Spektroskopie.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 30,7$ ppm [s, 1 Si, **46**], $-29,2$ [s, 2 Si, **46**], $-72,1$ [s, 1 Si, **46**].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -98,5$ ppm [s, 2 Sn, **46**].

Experimenteller Teil

4.9.8 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Kaliumgraphit

Die Darstellung des Kaliumgraphits kann [38] entnommen werden.

Zu einer Suspension von 0,59 g (4,40 mmol) frisch hergestelltem Kaliumgraphit in 60 ml THF gibt man tropfenweise innerhalb von 10 min. bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3,16 g (4,40 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 20 ml THF gelöst. Man rührt 5 h bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weitere 12 h bei Raumtemperatur. Es wird filtriert, im Vakuum auf 10 ml eingengt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -1,3$ ppm [s, n. zug., 40%], $-19,3$ [s, n. zug., 25%], $-28,0$ [s, n. zug., 25%], $-69,7$ [s, n. zug., 10%].

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -97,0$ ppm [s, n. zug., 30%], $-98,6$ [s, n. zug., 30%], $-106,0$ [s, n. zug., 40%].

4.9.9 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Zinndichlorid in Gegenwart von Magnesium

Zu einer Lösung von 0,42 g (2,20 mmol) Zinndichlorid in 40 ml THF gibt man bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise 3,16 g (4,40 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan gelöst in 20 ml THF. Man rührt 12 h bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und erwärmt auf Raumtemperatur. Es wird filtriert, auf 10 ml im Vakuum eingengt und mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 32,3$ ppm [s, 1 Si, 46], $-29,2$ [s, 2 Si, 46], $-72,0$ [s, 1 Si, 46].

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -98,8$ ppm [s, 2 Sn, 46].

4.9.10 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Schwefelwasserstoff

In eine Lösung bestehend 1,01 g (1,50 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan und 0,15 g (1,48 mmol) Triethylamin in 50 ml Hexan leitet man 20 min. gasförmigen Schwefelwasserstoff ein. Man rührt 30 min. bei Raumtemperatur und filtriert. Die Lösung wird auf 10 ml eingengt und mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

Experimenteller Teil

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 19,4$ ppm [s, n. zug., 20%], $-22,3$ [s, n. zug., 20%], $-28,6$ [s, n. zug., 40%], $-77,2$ [s, n. zug., 20%].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 126,2$ ppm [s, n. zug., 30%], $120,2$ [s, n. zug., 40%], $-95,4$ [s, n. zug., 30%].

4.9.11 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Dilithiumsulfid

Die Darstellung von Dilithiumsulfid kann [64] entnommen werden.

Zu einer Lösung von 0,12 g (2,7 mmol) Lithiumsulfid in 5 ml THF tropft man bei 0 °C innerhalb 30 min. 3,77 g (5,2 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 30 ml THF. Man rührt 1 h bei 0 °C, anschließend wird das Lösungsmittel bei einer Temperatur unter 5 °C im Vakuum entfernt. Es wird mit 50 ml Hexan versetzt, 12 h bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Die Reaktionslösung wird auf 10 ml eingengt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und man erhält einen farblosen Feststoff, bestehend aus einem Gemisch von **47** und **49**.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 10,7$ ppm [s, 1 Si, **47**, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 29$ Hz, 40%], $-28,1$ [s, 2 Si, **49**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 210/200$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 76$ Hz], $-28,3$ [s, 2 Si, **47**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 207/198$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 76$ Hz], $-33,5$ [s, 1 Si, **49**, $^1J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 176$ Hz, 60%], $-71,2$ [s, 1 Si, **47**, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 52$ Hz], $-75,8$ [s, 1 Si, **49**, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 52$ Hz].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Diethylether/ D_2O -Kapillare): $\delta = -97,8$ ppm [s, 2 Sn, **49**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 208$ Hz, 65%], $-98,2$ [s, 2 Sn, **47**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) =$ nicht beobachtet, 35%].

4.9.12 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) Dinatriumselenid

Die Darstellung von Dinatriumselenid kann [66] entnommen werden.

Zu einer Lösung von 0,34 g (2,70 mmol) Dinatriumselenid in 5 ml THF tropft man bei 0 °C innerhalb 30 min. 3,77 g (5,25 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 30 ml THF. Man rührt 1 h bei 0 °C, anschließend wird das Lösungsmittel bei einer Temperatur unter 5 °C im Vakuum entfernt. Es wird mit 50 ml Hexan versetzt, 12 h bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Die Reaktionslösung wird auf 10 ml eingengt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Experimenteller Teil

Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und man erhält einen farblosen Feststoff.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 30,4$ ppm [s, 1 Si, **46**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{29}\text{Si}) = 31$ Hz], $-29,3$ [s, 2 Si, **46**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 208/199$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 72$ Hz], $-72,2$ [s, 1 Si, **46**, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 55$ Hz].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -98,0$ ppm [s, 2 Sn, **46**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 206$ Hz].

4.9.13 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (**46**) mit Dilithiumselenid

Die Darstellung von Dilithiumselenid kann [64] entnommen werden

Zu einer Lösung von 0,24 g (2,63 mmol) Dilithiumselenid in 5 ml THF tropft man bei 0 °C innerhalb 30 min. 3,77 g (5,20 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 30 ml THF. Man rührt 1 h bei 0 °C, weitere 144 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man versetzt mit 50 ml Hexan. Es wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Die Reaktionslösung wird auf 10 ml eingengt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und man erhält einen farblosen Feststoff, bestehend aus einem Gemisch von **48** und **49**.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 7,0$ ppm [s, 1 Si, **48**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{77}\text{Se}) = 142$ Hz, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 30$ Hz, 50%], $-27,8$ [s, 2 Si, **48**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 206/197$, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 76/73$ Hz], $-27,9$ [s, 2 Si, **49**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 209/200$, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 77/75$ Hz], $-33,2$ [s, 1 Si, **49**, 50%], $-70,7$ [s, 1 Si, **48**, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 52$ Hz], $-75,8$ [s, 1 Si, **49**, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 51$ Hz].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -97,0$ ppm [s, 2 Sn, **49**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) =$ nicht beobachtet, 50%], $-98,0$ [s, 2 Sn, **48**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) =$ nicht beobachtet, 50%].

4.9.14 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (**46**) mit Lithiumaluminiumhydrid

Zu einer Suspension von 0,11 g (2,89 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Diethylether werden bei 0 °C innerhalb von 20 min. tropfenweise 3,77 g (5,25 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distanna-cyclopentan gelöst in 20 ml Diethylether gegeben. Man rührt 1 h bei 0 °C und anschließend 12 h bei

Experimenteller Teil

Raumtemperatur. Es wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt und man erhält ein farbloses Öl.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Diethylether/ D_2O -Kapillare): $\delta = -28,1$ ppm [s, 2 Si, **49**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 209/200$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 76$ Hz], $-33,4$ [s, 1 Si, **49**, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 23$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 179$ Hz], $-76,0$ [s, 1 Si, **49**, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 52$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Diethylether/ D_2O -Kapillare): $\delta = -97,1$ ppm [s, 2 Sn, **49**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 211$ Hz].

4.9.15 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (**46**) mit Lithiumtriethylborat

Zu einer Lösung von 2,84 g (3,95 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 30 ml THF gibt man bei 0 °C innerhalb 10 min. eine Lösung aus 2,00 ml ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$) Lösung aus Lithiumtriethylborat in 20 ml THF. Man rührt 30 min. bei 0 °C und weitere 30 min. bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und mit 50 ml Hexan versetzt. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur, filtriert, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und analysiert den Rückstand mittels NMR-Spektroskopie.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -28,1$ ppm [s, 2 Si, **49**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 210/200$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 76$ Hz,], $-33,3$ [s, 1 Si, **49**, $^1J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 181$ Hz], $-75,8$ [s, 1 Si, **49**, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 52$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Diethylether/ D_2O -Kapillare): $\delta = -97,8$ ppm [s, 2 Sn, **49**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 208$ Hz].

4.9.16 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (**46**) mit Luftsauerstoff

3,23 g (4,49 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 20 ml Hexan werden 144 h der Raumluft ausgesetzt. Anschließend wird der Rückstand in 10 ml THF aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 32,0$ ppm [s, 1 Si, **46**], $-29,0$ [s, 2 Si, **46**], $-72,3$ [s, 1 Si, **46**].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -98,1$ ppm [s, 1 Sn, **46**].

Experimenteller Teil

4.9.17 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Wasser in Gegenwart von Triethylamin

Zu einer Lösung von 1,34 g (1,86 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 50 ml THF gibt man 1 ml einer frisch hergestellten Wasser/Triethylamin-Lösung ($c(\text{H}_2\text{O}) = 0,18 \text{ mol L}^{-1}$ / $c(\text{NEt}_3) = 0,37 \text{ mol L}^{-1}$). Es wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, mittels NMR-Spektroskopie analysiert und 1 ml entgastes Wasser hinzugegeben. Man rührt 24 h bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel bei 20 Torr und versetzt mit 50 ml Hexan. Die Lösung wird 12 h über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, im Vakuum auf 10 ml eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht. Vollständiges Entfernen des Lösungsmittels ergibt 1,16 g (0,84 mmol, 90%) als farbloses Öl.

Nach 24 h:

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 31,8 \text{ ppm}$ [s, 1 Si, **46**], $-29,6$ [s, 2 Si, **46**], $-72,9$ [s, 1 Si, **46**].

Nach 48 h:

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = 18,2 \text{ ppm}$ [s, 1 Si, **50**, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 29 \text{ Hz}$], $-28,3$ [s, 2 Si, **50**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 210/202 \text{ Hz}$, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 78 \text{ Hz}$], $-77,0$ [s, 1 Si, **50**].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/D₂O-Kapillare): $\delta = -95,1 \text{ ppm}$ [s, 2 Sn, **50**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 211 \text{ Hz}$].

4.9.18 Reaktion von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (46) mit Quecksilber(II)-chlorid

Zu einer Lösung von 2,14 g (2,97 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 80 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur im Verlauf von 4 Tagen in zwei Portionen insgesamt 0,64 g (2,38 mmol) Quecksilber(II)-chlorid. Man lässt absitzen, analysiert mittels NMR-Spektroskopie und versetzt erneut mit 0,32 g (1,19 mmol) Quecksilber(II)-chlorid. Es wird 3 h unter Rückfluss gerührt, filtriert und die Reaktionslösung auf 20 ml reduziert. Die Lösung wird wiederum mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Nach 4 Tagen:

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): $\delta = 31,6 \text{ ppm}$ [s, 1 Si, **46**], $-29,6$ [s, 1 Si, **46**], $-72,2$ [s, 1 Si, **46**].

Experimenteller Teil

Nach 5 Tagen:

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Toluol/D₂O-Kapillare): $\delta = 31,5$ ppm [s, 1 Si, **46**], $-29,5$ [s, 1 Si, **46**], $-72,2$ [s, 1 Si, **46**].

4.9.19 Umsetzung von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (**46**) mit 1,3,5-Triolbenzol (Phloroglucinol) in Gegenwart von Triethylamin

Zu einer Lösung von 1,90 g (2,64 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan und 0,27 g (2,64 mmol) Triethylamin in 40 ml THF gibt man bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min. portionsweise 0,11 g (0,88 mmol) Phloroglucinol. Es wird 24 h gerührt, anschließend analysiert man mittels NMR-Spektroskopie worauf man nochmals 0,27 g (2,64 mmol) Triethylamin und 0,11 g (0,88 mmol) Phloroglucinol zugibt. Die Reaktionslösung wird 4 h unter Rückfluss und weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird auf 10 ml im Vakuum eingeeengt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Nach 24 h:

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 30,1$ ppm [s, 1 Si, **46**], $-29,5$ [s, 2 Si, **46**], $-72,4$ [s, 1 Si, **46**].

Nach 40 h:

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 30,5$ ppm [s, 1 Si, **46**, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 31$ Hz, 80%], $-16,7$ [s, n. zug., 20%], $-29,2$ [s, 2 Si, **46**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 209/200$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 73$ Hz], $-72,1$ [s, 1 Si, **46**, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 56$ Hz].

4.9.20 Umsetzung von 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan (**46**) mit Glycerin (**52**) in Gegenwart von Triethylamin

Zu einer Lösung aus 0,13 g (1,46 mmol) Glycerin und 0,61 g (6,00 mmol) Triethylamin in 50 ml THF gibt man bei Raumtemperatur tropfenweise innerhalb von 15 min. 3,16 g (4,40 mmol) 1-(Chlordimethylsilyl)-1,2,2,5,5-pentamethyl-3,3,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,2,5-trisila-3,4-distannacyclopentan in 50 ml THF. Während der Zugabe wird kurzzeitig (2 sek.) dreimal der Druck auf 50 Torr verringert um evtl. auftretenden Chlorwasserstoff sicher zu Entfernen. Man rührt 96 h bei Raumtemperatur und trennt das THF destillativ ab. Es wird mit 100 ml Hexan versetzt, 12 h gerührt und anschließend filtriert. Man reduziert die Lösung auf 10 ml und

Experimenteller Teil

analysiert mittels NMR- und IR-Spektroskopie. Vollständiges Entfernen des Lösungsmittels ergibt 2,40 g (1,14 mmol, 78%) **52** als farbloses Öl.

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,39$ ppm [s, n. zug.], $0,93$ [s, n. zug.], $1,11$ [s, n. zug.], $1,42$ [s, n. zug.], $1,53$ [s, n. zug.], $1,54$ [s, n. zug.], $1,55$ [s, n. zug.], $1,56$ [s, n. zug.].

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59,63 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = 24,0$ ppm [s, 1 Si, **52**, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 28$ Hz, 60%], $-28,1$ [s, n. zug., 40%], $-28,8$ [s, 2 Si, **52**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 210/200$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) =$ nicht beobachtet], $-77,4$ [s, 1 Si, **52**, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 50$ Hz].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111,92 MHz, Hexan/ D_2O -Kapillare): $\delta = -97,1$ ppm [s, 1 Sn, **52**, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 210$ Hz, 70%], $-97,6$ [s, n. zug., 30%].

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2924$ cm^{-1} (Si- CH_3), $\tilde{\nu} = 2854$ cm^{-1} (-CHO), $\tilde{\nu} = 1462$ cm^{-1} (Alkane), $\tilde{\nu} = 1377$ cm^{-1} (-C(CH_3) $_3$).

4.10 Sonstige Umsetzungen

4.10.1 Reaktion von Zinntetrachlorid mit 1,4-Dichloroctamethyltetrasilan in Gegenwart von Magnesium

Zu einer Lösung von 1,07 g (3,52 mmol) 1,4-Dichloroctamethyltetrasilan in 100 ml THF gibt man bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min. 0,95 g Zinntetrachlorid-THF-Addukt (2,35 mmol). Nach 72 h lässt man absitzen und dekantiert die überstehende Lösung. Das Reaktionsgemisch wird auf 20 ml reduziert und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 27,0$ ppm [s, 2 Si, Cl-Me₂Si-(SiMe₂)₂-SiMe₂-Cl, 45%], 14,5 [s, n. zug., 5%], -42,7 [s, 2 Si, Cl-Me₂Si-(SiMe₂)₂-SiMe₂-Cl, 45%], -50,5 [s, n. zug., 5%].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): kein Signal detektierbar.

4.10.2 Reaktion von 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid (13) - dargestellt durch Reaktion von Di-*tert*-butylstannan und Kaliumhydrid - mit Dimethyldichlorsilan

Zu einer Lösung von 1,51 g (11,68 mmol) Dimethyldichlorsilan in 50 ml THF gibt man bei -50 °C unter Rühren innerhalb von 2 h 5,38 g (10,63 mmol) frisch hergestelltes 1-Kaliumtetra-*tert*-butyldistannid in 50 ml THF. Man rührt 2 h bei dieser Temperatur erwärmt auf Raumtemperatur und rührt 12 h. Die Reaktionslösung wird anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si { ^1H } NMR (59,63 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = 32,7$ ppm [s, 1 Si, H-^tBu₂Sn-Sn^tBu₂-SiMe₂-Cl, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 323/309$ Hz), $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 51$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111,92 MHz, THF/D₂O-Kapillare): $\delta = -89,7$ ppm [s, 1 Sn, H-^tBu₂Sn-Sn^tBu₂-SiMe₂-Cl, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 507$ Hz], -118,9 [s, 1 Sn, H-^tBu₂Sn-Sn^tBu₂-SiMe₂-Cl, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 323$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 510$ Hz].

5 Literatur

- [1] I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712, zit. Lit.
- [2] J. E. Mark, H.R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers* **1992**, Prentice Hall.
- [3] H. R. Kricheldorf, „*Silicon in Polymer Synthesis*“, Springer Verlag Berlin Heidelberg **1996**.
- [4] J. S. Thayer, *Adv. Organomet. Chem.* **1975**, *13*, 1.
- [5] B. Arkles, *Chem. Tech.* **1983**, 543.
- [6] „*Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*“, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft Weinheim **1997**, Bd. 21, Siliciumverbindungen.
- [7] N. Auner, J. Weis, „*Organosilicon Chemistry – From Molecules To Materials*“ Verlag Chemie Weinheim **1994**, zit. Lit.
- [8] P. J. Kocienski, „*Protecting groups*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1994**.
- [9] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed. John Wiley & Sons **1992**.
- [10] C. A. Pearce, *J. Chem. Soc.* **1972**, 20.
- [11] R. D. Miller, S. A. Mac Donald, *J. Imag. Sci.* **1987**, *31*, 43.
- [12] R. D. Miller, J. F. Rabolt, R. Sooriyakumaran, W. Fleming, G. N. Fickes, B. L. Farmer, H. Kuzmany, *Inorg. And Organomet. Polymers ACS Sympos. Ser.* **1984**, 4.
- [13] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359.
- [14] F. Kajzar, J. Messier, C. Rosilio, *J. Appl. Phys.* **1986**, *60*, 3040.
- [15] J. Rabolt, J. C. Baumert, G. C. Bjorklund, D. H. Jundt, M. C. Jurich, H. Looser, R. D. Miller, R. Sooriyakumaran, J. D. Swalen, R. J. Twieg, *J. Appl. Phys. Lett.* **1989**, 53.
- [16] *Römpp Chemie Lexikon*, Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart –New York **1995**, CD-ROM-Version.
- [17] G. J. M. van der Kerk, J.G.A. Luijten, *J. Appl. Chem.* **1956**, *6*, 54.
- [18] T. Hof, J.G.A. Luijten, *J. Soc. Dyers Colourists* **1958**, *74*, 476.
- [19] S. C. Britlen, *Tin and its Uses* **1956**, *36*, 10.
- [20] *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft Weinheim **1983**, Bd. 24, 641-679.
- [21] *Verkehrsnachrichten* (Bundesminister für Verkehr) **1999**, *12*, 4.
- [22] B. F. Müller, *Zinn-Taschenbuch*, Metall Verlag, Berlin **1975**.

5 Literatur

- [23] *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Organotin Compounds Part 11-17*, Springer Verlag **1984-1989**.
- [24] H. Schumann, I. Schumann, *Gmelin Handbook of Inorganic and Organomet. Chem.*, 8th ed., Sn-Organotin Compounds, Part 20, Springer Verlag **1993**, 16 und zit. Lit.
- [25] A. G. Davis, *Organotin Chemistry*, VCH-Verlag Weinheim **1997**.
- [26] C. A. Kraus, H. Eathough, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 5008.
- [27] H. Appler, W. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, 247.
- [28] R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4051.
- [29] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3525.
- [30] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 125.
- [31] Dissertation I. Prass, Universität Dortmund **1999**.
- [32] Dissertation U. Hermann, Universität Dortmund **2000**.
- [33] E. Hengge, U. Brychcy, *Monatsh. Chem.* **1966**, 97,1309.
- [34] C. Kayser, R. Klassen, M. Schürmann, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 556, 165.
- [35] F. Uhlig, Habilitationsschrift, Universität Dortmund **1999**.
- [36] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. Wagner, H. Nözh, T. Seifert, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 877.
- [37] S. P. Mallela, Y. Saar, S. Hill, R.A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2957.
- [38] T. Schollmeier, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund **2001**.
- [39] P. Bleckmann, U. Englich, U. Hermann, I. Prass, K. Ruhlandt-Senge, M. Schürmann, C. Schwittek, F. Uhlig, *Z. Naturforsch.(B)* **1999**, 54, 1188.
- [40] F. Uhlig, C. Kayer, R. Klassen, U. Hermann, I. Brecker, M. Schürmann, K. Ruhlandt-Senge, U. Englich, *Z. Natutforsch. (B)* **1998**, 54, 278.
- [41] W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1481.
- [42] B. Jousseume, M.-F. Connil, M. Pereyre, *Organometallics*, **1996** 15, 469.
- [43] G. Wittig, F. J. Meier, G. Lange, *Liebigs Ann. Chem.* **1951**, 571, 167.
- [44] Y. Matsuhashi, N. Tokitih, R. Okazaki, M. Goto, S. Nagase, *Organometallics* **1993**, 12, 1351.
- [45] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 197, C19.
- [46] D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1539.
- [47] S. Sharma, A. C. Oelschläger, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5064.
- [48] J. P. Quintard, M. Pereyre, *Reviews on Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds* **1980**, 4 (3), 151.
- [49] pers. Mitteilung F. Uhlig.

5 Literatur

- [50] L. J. Farrugia, *ORTEP-3 für Win32 Version 1.062*, University of Glasgow **2000**.
Basierend auf: C. K. Johnson, M. N. Burnett, *ORTEP-III Version 1.03*.
- [51] H. Bayer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Aufl. **1991**, S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
- [52] F. Carre, R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 470, 43.
- [53] F. Uhlig, G. Reeske, U. Hermann, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 453.
- [54] G. M. Sheldrick, *SHELXTL, Release 5.1 Software Reference Manual 1997*, Bruker AXS Inc., Madison, WI.
- [55] U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 613, 139.
- [56] M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 14.
- [57] M. Schürmann, F. Uhlig, *Organometallics* **2002**, 21, 986.
- [58] K. B. J. Wiberg, *Comp. Chem.* **1984**, 5, 197.
- [59] M.R. Ibrahim, P. von Ragué Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1985**, 6, 157.
- [60] K. B. J. Wiberg, *Org. Chem.* **1985**, 50, 5285.
- [61] U. Hermann, M. Schürmann, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 211.
- [62] M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 532, 81.
- [63] B. Wrackmeyer, *Application of ¹¹⁹Sn Parameters*, in *Academic Press Limited*.
- [64] U. Herzog, U. Böhme, G. Roewer, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 602, 193.
- [65] U. Herzog, U. Böhme, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 144.
- [66] Dissertation R. Hummeltenberg, Universität Dortmund **1997**.
- [67] H.R. Kricheldorf, *Silicon in Polymer Synthesis 1996*, 1. Aufl. Springer Verlag Berlin Heidelberg .
- [68] Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften **1996**, Berlin.
- [69] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press **1998**.
- [70] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1991**, 40.
- [71] H. G. Kuivila, J. D. Kennedy, R.Y. Tien, I. J. Tyminski, F. L. Pelczar, O. R. Khan, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2083.
- [72] G. J. M. van der Kerk, J.G.A. Luijten, *J. Appl. Chem.* **1957**, 7, 366.

5 Literatur

- [73] S. A. Kandil, A. L. Allred, *J. Chem. Soc.* **1970**, *A*, 2987.
- [74] pers. Mitteilung K. Jurkschat.
- [75] H. G. Kuivila, A. K. Sawyer, A. G. Armour, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1426.
- [76] R. K. Ingham, S. D. Rosenberg, H. Gilman, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 459.
- [77] H. Suzuki, Y. Kimata, S. Satoh, A. Kuriyama, *Chem. Lett.* **1995**, 293.
- [78] I. Prass, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund **1996**.

6 Anhang

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

In den Tabellen 14 und 15 sind die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung der folgenden Verbindungen aufgelistet:

- 1,2-Bis(di-*tert*-butylstannyl)dimethylsilan **17**
- 1,2-Bis(dimethylphenylsilyl)di-*tert*-butyldistannan **24**
- 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetra-*tert*-butyl-1,3-disila-2,4-distannacyclobutan **31**
- 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)-tetra-*tert*-butyldistannan **35**
- 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,2,4,4,6,6-hexaphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-tristannacyclohexan **38**
- 1,1,2,2,3,3,4,4,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14-Tetra-cosamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14dodecasila-5,6-distanna-dispiro[4.0.4.4]tetradecane **43**

Die Strukturdaten der Verbindungen wurden auf einem Nonius KappaCCD Diffraktometer bestimmt. Das Diffraktometer verwendet Graphit-monochromierte MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$).

Alle Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELLXS97¹) und sukzessive Differenzfourieranalyse gelöst. Für die Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELLXL97²) angewendet. Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch berechneten Positionen unter Benutzung eines Reiter-Modells platziert und mit allgemeinen isotropischen Temperaturfaktoren verfeinert, werden jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Abbildungen nicht dargestellt. Gleiches gilt für die hydrischen Wasserstoffe in Verbindung **17**. Die Streufaktoren der Atome und reale und imaginäre Dispersionsterme wurden aus *International Tables for X-ray Crystallography*³ übernommen.

¹G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467-473.

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

³*International Tables for X-ray Crystallography* **1992**, *Vol. C*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

6 Anhang

	17	24	31
Summenformel	$C_{18}H_{44}SiSn_2$	$C_{32}H_{58}Si_2Sn_2$	$C_{20}H_{48}Si_2Sn_2$
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	526.00	736.34	582.14
Kristallgröße [mm]	0.15 x 0.13 x 0.13	0.25 x 0.24 x 0.24	0.10 x 0.08 x 0.08
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	Cc	P-1	P-1
a [Å]	8.6103(5)	9.2223(2)	8.8048(7)
b [Å]	24.8483(18)	9.5596(2)	8.9379(6)
c [Å]	12.3998(9)	11.1916(3)	9.7092(9)
α [°]	90	110.6323(8)	78.414(5)
β [°]	106.061(4)	102.0516(8)	82.359(4)
γ [°]	90	96.1171(8)	65.623(4)
Volumen d. EZ [Å ³]	2549.4(3)	885.37(4)	680.71(9)
Z	4	1	1
ber. Dichte [Mg m ⁻³]	1.370	1.381	1.420
Absorptionskoeff. [mm ⁻¹]	2.003	1.496	1.924
F(000)	1064	378	296
θ -Meßbereich [°]	3.42 - 25.36	2.93 - 27.46	3.42 - 25.31
h, k, l - Werte	-10 ≤ h ≤ 10 -29 ≤ k ≤ 29 -14 ≤ l ≤ 14	0 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -14 ≤ l ≤ 13	-10 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -11 ≤ l ≤ 11
Messtemperatur [K]	173(1)	293(2)	173(1) K
Gemessene Reflexe	7165	19904	5010
unabh. Reflexe / R _{int}	2300 / 0.095	3976 / 6,3	2401 / 0.046
GooF (F ²)	0.890	1.252	0.694
R1 (I > 2σ(I))	0.0504	5.54	0.0328
ωR_2 (alle Daten)	0.1077	16,79	0.0561
max./min. Diff. Peak [e / Å ³]	1.428; -1.079	3,336; -1,427	0.493; -0.532

Tab. 13: Kristall- und Strukturbestimmungsdaten für Verbindungen **17**, **24** und **31**.

6 Anhang

	35	38	43
Summenformel	$C_{20}H_{48}Cl_2Si_2Sn_2$	$C_{42}H_{48}Si_3Sn_3$	$C_{12}H_{36}Si_6Sn$
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	653.04	993.14	467.64
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.15 x 0.15	0.08 x 0.08 x 0.06	
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch,
Raumgruppe	P2(1)/n	P-1	Iba2
a [Å]	10.8697(1)	10.8740(3)	19.7515(12)
b [Å]	16.7084(3)	11.9251(3)	39.623(3)
c [Å]	16.8867(4)	18.4995(6)	13.2595(8)
α [°]	90	73.5830(12)	90
β [°]	103.2599(8)	81.5325(12)	90
γ [°]	90	72.7784(13)	90
Volumen d. EZ [Å ³]	2985.12(9)	2192.63(11)	10377.1(12)
Z	4	2	16
ber. Dichte [Mg m ⁻³]	1.453	1.504	1.197
Absorptionskoeff. [mm ⁻¹]	1.937	1.804	1.254
F(000)	1320	984	3872
θ-Meßbereich [°]	3.11 - 27.46	3.04 - 25.36	2.91 - 25.35
h, k, l - Werte	-14 ≤ h ≤ 14 -21 ≤ k ≤ 21 -21 ≤ l ≤ 21	-13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 14 -21 ≤ l ≤ 22	0 ≤ h ≤ 23 0 ≤ k ≤ 47 0 ≤ l ≤ 15
Messtemperatur [K]	173(1)	173(1)	173(1)
Gemessene Reflexe	27497	19746	21062
unabh. Reflexe / R _{int}	6799 / 0.038	8014 / 0.062	4934 / 11.600
GooF (F ²)	0.903	0.776	0.537
R1 (I > 2σ(I))	0.0365	0.0372	0.0339
ωR ₂ (alle Daten)	0.0666	0.0662	0.0580
max./min. Diff. Peak [e / Å ³]	1.019; -0.892	0.921; -0.757	0.524; -0.386

Tab. 14: Kristall- und Strukturbestimmungsdaten für Verbindungen **35**, **38** und **43**.

6 Anhang

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

Nr.	Verbindung
1	$\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$
2	Me_3SnLi
3	$\text{Me}_3\text{Sn-SiMe}_2\text{-H}$
4	$\text{Me}_3\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{-H}$
5	$\text{Me}_3\text{Sn-Si}^t\text{Bu}_2\text{-H}$
6	$n\text{-Bu}_2\text{Sn(H)Li}$
7	$n\text{-Bu}_2\text{(H)Sn-SiMe}_2\text{-H}$
8	$n\text{-Bu}_2\text{(H)Sn-SiMe}_2\text{-Cl}$
9	$n\text{-Bu}_2\text{(H)Sn-Si}^t\text{Bu}_2\text{-H}$
10	${}^t\text{Bu}_2\text{SnH}_2$
11	${}^t\text{Bu}_2\text{Sn(H)Li}$
12	$\text{K-}{}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-K}$
13	$\text{K-}{}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-H}$
14	$\text{H-}{}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-H}$
15	$\text{Br-}{}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-Br}$
16	$\text{H-}{}^t\text{Bu}_2\text{Sn-SiMe}_2\text{-H}$
17	$\text{H-}{}^t\text{Bu}_2\text{Sn-SiMe}_2\text{-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-H}$
18	$\text{Cl-}{}^t\text{Bu}_2\text{Sn-SiMe}_2\text{-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-Cl}$
19	$\text{Cl-Me}_2\text{Si-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-Cl}$
20	${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$
21	$\text{Cl-SiMe}_2\text{-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-Cl}$
22	$\text{Cl-}{}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-Cl}$
23	$\text{Me}_3\text{Si-}{}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-SiMe}_3$
24	$\text{Me}_2\text{PhSi-}{}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-SiPhMe}_2$
25	$\text{Me}_2\text{PhSi-}{}^t\text{Bu}_2\text{Sn-SiPhMe}_2$
26	$\text{MePh}_2\text{Si-}{}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-SiPh}_2\text{Me}$
27	$\text{MePh}_2\text{Si-}{}^t\text{Bu}_2\text{Sn-SiPh}_2\text{Me}$
28	$\text{Ph}_3\text{Si-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-SiPh}_3$
29	$\text{H-Me}_2\text{Si-Sn}{}^t\text{Bu}_2\text{-SiMe}_2\text{-H}$

Tab. 15: Verzeichnis der nummerierten Verbindungen.

6 Anhang

Nr.	Verbindung
30	$\text{H-Me}_2\text{Si-}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}^t\text{Bu}_2\text{-SiMe}_2\text{-H}$
31	$\begin{array}{ccc} \text{Me}_2\text{Si} & \text{---} & \text{Sn}^t\text{Bu}_2 \\ & & \\ ^t\text{Bu}_2\text{Sn} & \text{---} & \text{SiMe}_2 \end{array}$
32	$\begin{array}{ccc} \text{Me}_2\text{Si} & \text{---} & \text{Sn}^t\text{Bu}_2 \\ & & \\ \text{Me}_2\text{Si} & \text{---} & \text{Sn}^t\text{Bu}_2 \end{array}$
33	$\begin{array}{ccccc} & & \text{Sn}^t\text{Bu}_2 & & \\ & / & & \backslash & \\ \text{Me}_2\text{Si} & & & & \text{SiMe}_2 \\ & & & & \\ \text{Me}_2\text{Si} & & & & \text{SiMe}_2 \\ & \backslash & & / & \\ & & \text{SiMe}_2 & & \end{array}$
34	$\begin{array}{ccccc} & & \text{Sn}^t\text{Bu}_2 & & \\ & / & & \backslash & \\ \text{Me}_2\text{Si} & & & & \text{SiMe}_2 \\ & & & & \\ \text{Me}_2\text{Si} & & & & \text{SiMe}_2 \\ & \backslash & & / & \\ & & \text{SiMe}_2 & & \end{array}$
35	$\text{Cl-Me}_2\text{Si-}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}^t\text{Bu}_2\text{-SiMe}_2\text{-Cl}$
36	$\text{Cl-Me}_2\text{Si-}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Mg-Sn}^t\text{Bu}_2\text{-SiMe}_2\text{-Cl}$
37	Ph_2SnCl_2
38	$\begin{array}{ccccc} & & \text{Ph}_2\text{Sn} & \text{---} & \text{SiMe}_2 \\ & / & & \backslash & \\ \text{Me}_2\text{Si} & & & & \text{SnPh}_2 \\ & & & & \\ \text{Ph}_2\text{Sn} & \text{---} & & & \text{SiMe}_2 \end{array}$
39	$\begin{array}{ccccc} & & \text{Si(H)Me} & & \\ & / & & \backslash & \\ ^t\text{Bu}_2\text{Sn} & & & & \text{Sn}^t\text{Bu}_2 \\ & & & & \\ ^t\text{Bu}_2\text{Sn} & & & & \text{Si(H)Me} \\ & \backslash & & / & \\ & & \text{Si(H)Me} & & \end{array}$
40	$\text{Cl-Me(H)Si-}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}^t\text{Bu}_2\text{-Si(H)Me-Cl}$
41	$\begin{array}{ccccc} & & \text{Me}_2 & & \\ & & \text{Si} & & \\ & / & & \backslash & \\ \text{Me}_2\text{Si} & & & & \text{SiMe}_2 \\ & & & & \\ ^t\text{Bu}_2\text{Sn} & \text{---} & & & \text{Sn}^t\text{Bu}_2 \end{array}$

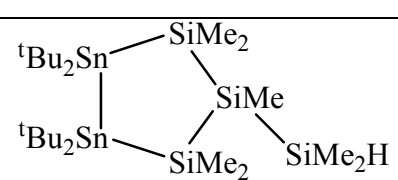
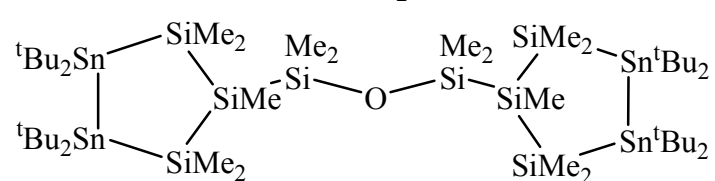
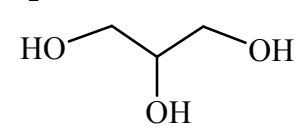
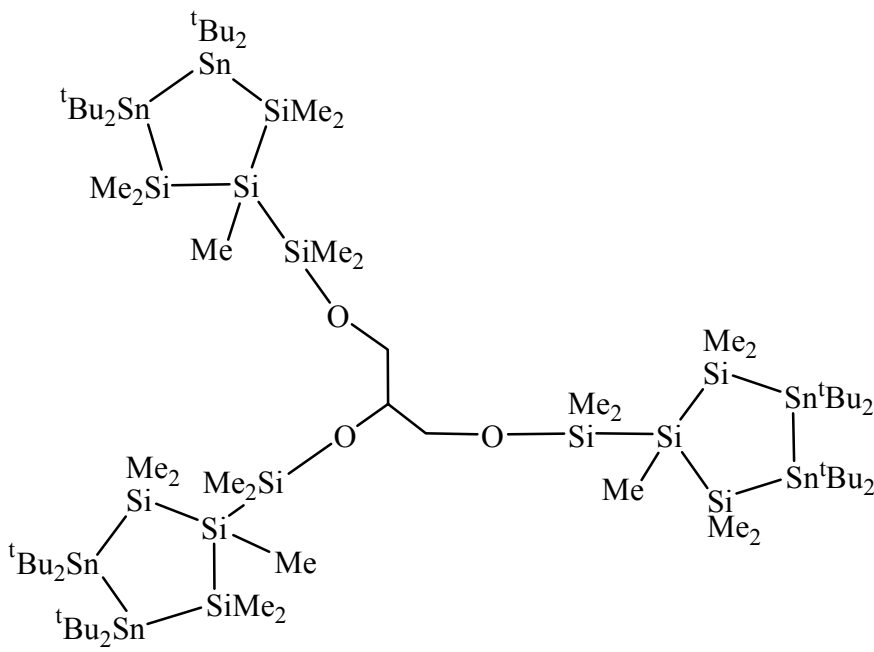
Tab. 15: Verzeichnis der nummerierten Verbindungen – Fortsetzung.

6 Anhang

Nr.	Verbindung
42	
43	
44	
45	
46	
47	
48	

Tab. 15: Verzeichnis der nummerierten Verbindungen – Fortsetzung.

6 Anhang

Nr.	Verbindung
49	
50	
51	
52	

Tab. 15: Verzeichnis der nummerierten Verbindungen – Fortsetzung.

Tabellarischer Lebenslauf

Zur Person

Name	Thorsten Schollmeier
Anschrift	Sebrathweg 15 44149 Dortmund 0231/1770697
Geburtsdatum	21.08.1973
Geburtsort	Unna
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

1980 – 1984	Grundschule in Unna
1984 – 1986	Geschwister-Scholl-Gymnasium
1986 – 1993	Hermann-Ehlers-Gesamtschule, Abschluss Abitur
1993 – 1994	Grundwehrdienst
1994 – 2001	Chemiestudium an der Universität Dortmund mit den Schwerpunkten Anorganische- und Technische Chemie Abschluss: Diplomchemiker Diplomarbeitsthema: „Untersuchung zur Darstellung von Alkalimetallstanniden“
2001 – 2004	Anfertigung der vorliegenden Promotion am Lehrstuhl für Anorganischen Chemie II der Universität Dortmund unter der Anleitung von Prof. Dr. F. Uhlig
2001 – 2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Dortmund, Fachbereich Chemie

6 Anhang

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Die Dissertation wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Dortmund, im Mai 2004