

Beiträge zur Chemie molekularer Stannasiloxane

Dissertation

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

von

Diplom-Chemikerin Stephanie Rabe
aus
Dortmund

Referent:

Prof. Dr. K. Jurkschat

Korreferent:

Prof. Dr. B. Lippert

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

unter der Leitung von

Herrn **Prof. Dr. K. Jurkschat** durchgeführt, dem ich hiermit herzlichst für die interessante Aufgabenstellung, für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie seine ständige Diskussionsbereitschaft danken möchte.

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

Außerdem gilt mein Dank:

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

Herrn Dr. D. Müller (Universität Berlin) für die Aufnahme der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren.

Herrn Dipl.-Chem. J. Beckmann für die Aufnahme zahlreicher NMR- und CP-MAS-NMR-Spektren, für die fachliche Diskussion und seine Geduld.

Herrn Dipl.-Chem. A. Duthie (Deakin Universität, Geelong, Australien) für die Aufnahme der Elektrospray-Massenspektren.

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

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

Meinen Eltern für die große Hilfe während des gesamten Studiums.

Frau A. D. Hillebrand für ihre moralische Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	V
1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Trimethylsiloxy- und Hydroxy-verbrückte Tetraorgano- distannoxane mit Leiterstruktur	10
2.1.	Einleitung	10
2.2	Synthese der 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraorganodistannoxane [R ₂ (Me ₃ SiO)Sn] ₂ O (1 , R = Me; 2 , R = Et) und der Bis(trimethyl- siloxy)diorganostannane R ₂ Sn(OSiMe ₃) ₂ (3 , R = <i>i</i> -Pr; 4 , R = <i>t</i> -Bu; 5 , R = CH ₂ SiMe ₃)	11
2.3	Struktur von 1 und 2 im Festkörper und in Lösung	14
2.3.1	Einkristallröntgenstrukturanalyse der 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetra- organodistannoxane [R ₂ (Me ₃ SiO)Sn] ₂ O (1 , R = Me; 2 , R = Et)	14
2.3.2	Multinukleare NMR-spektroskopische Charakterisierung der 1,3- Bis(trimethylsiloxy)tetraorganodistannoxane [R ₂ (Me ₃ SiO)Sn] ₂ O (1 , R = Me; 2 , R = Et) in Lösung und im Festkörper	22
2.4	Temperaturabhängige ¹¹⁹ Sn-NMR-spektroskopische Studien zur Untersuchung von Monomer-Dimer-Gleichgewichten	25
2.5	Redistributionsreaktionen trimethylsiloxy-substituierter Diorgano- zinnverbindungen	27
2.5.1	Umsetzung der Bis(trimethylsiloxy)diorganostannane R ₂ Sn(OSiMe ₃) ₂ (3 , R = <i>i</i> -Pr; 4 , R = <i>t</i> -Bu, 5 , R = CH ₂ SiMe ₃) mit (<i>t</i> -Bu ₂ SnO) ₃	27
2.5.2	Umsetzung der Bis(trimethylsiloxy)diorganostannane R ₂ Sn(OSiMe ₃) ₂ (4 , R = <i>t</i> -Bu) mit (<i>t</i> -Bu ₂ SnO) ₃ und (5 , R = CH ₂ SiMe ₃) mit [(Me ₃ SiCH ₂) ₂ SnO] ₃	28
2.5.3	Umsetzung des Bis(trimethylsiloxy)diorganostannans <i>i</i> -Pr ₂ Sn(OSiMe ₃) ₂ 3 mit (<i>t</i> -Bu ₂ SnO) ₃	29
2.5.4	Umsetzung des Bis(trimethylsiloxy)diorganostannans (Me ₃ SiCH ₂) ₂ Sn(OSiMe ₃) ₂ 5 mit (<i>t</i> -Bu ₂ SnO) ₃	30
2.5.5	Umsetzung von (<i>t</i> -Bu ₂ SnO) ₃ mit [(Me ₃ SiCH ₂) ₂ SnO] ₃	31

2.5.6	^{119}Sn -NMR-Untersuchungen der Umsetzung des Bis(trimethylsiloxy)diorganostannans $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_3)_2$ 5 mit $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ bei tiefen Temperaturen	32
2.6.1	Umsetzung des Bis(trimethylsiloxy)diorganostannans $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_3)_2$ 5 mit $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ in Anwesenheit von H_2O	33
2.6.2	Umsetzung des 1,3-Dihydroxytetraorganodistannoxans $[\text{t-Bu}_2(\text{HO})\text{SnOSn}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$ 13 mit Chloroform	36
2.6.3	Einkristallröntgenstrukturanalysen der dimeren Tetraorganodistannoxane 13 ($X = Y = \text{OH}$), 14 ($X = \text{OH}$, $Y = \text{Cl}$) und 15 ($X = Y = \text{Cl}$)	36
3	Modellsubstanzen für Polydiphenylsiloxane	44
3.1	Einleitung	44
3.2.1	Synthese von 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyltetrasiloxan-1,7-diol $\text{H}(\text{OSiPh}_2)_4\text{OH}$ 16	45
3.2.2	Synthese von 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-1,7-tri- <i>cyclo</i> -hexylstannyl-1,3,5,7-tetrasiloxan (<i>cyclo</i> -Hex ₃ SnOSiPh ₂ OSiPh ₂) ₂ O 17 und 1,1-Di- <i>tert.</i> -butyl-3,5,7,9-octaphenyl-2,4,6,8,10-pentaoxa-3,5,7,9-tetrasiloxan-1-stannacyclododecan <i>cyclo</i> - <i>t</i> -Bu ₂ Sn(OSiPh ₂) ₄ O 18	45
3.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse von 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyltetrasiloxan-1,7-diol $\text{H}(\text{OSiPh}_2)_4\text{OH}$ 16 und 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-1,7-tri- <i>cyclo</i> -hexylstannyl-1,3,5,7-tetrasiloxan (<i>cyclo</i> -Hex ₃ SnOSiPh ₂ OSiPh ₂) ₂ O 17	47
4	Organozinnkatalysierte Kondensation von Diphenylsilandiol - Ein Fallbeispiel	51
4.1	Einleitung	51
4.2.1	Versuche zur Darstellung von 1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-4,6-dioxa-5-sila-1,3-distannacyclohexan $[\text{CH}_2(\text{SnPh}_2\text{O})_2(\text{SiPh}_2)]$ 19	52
4.2.2	Darstellung der <i>cyclo</i> -Metallastannoxane 20 bis 24	53
4.3	Katalysierte Kondensation von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	59

4.4	Einkristallröntgenstrukturanalyse von 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-4,6,8-trioxa-5,7-disilacyclo-1,3-distannaoctan $[\text{CH}_2(\text{SnPh}_2\text{O})_2(\text{SiPh}_2)_2\text{O}]$ 20 und 1,1,3,3-Tetra-phenyl-5,5-di- <i>tert.</i> -butyl-4,6-dioxa-5-sila-cyclo-1,3-distannahexan $[\text{CH}_2(\text{SnPh}_2\text{O})_2\text{Si}(t\text{-Bu})_2]$ 23	59
5	Synthese und Charakterisierung von $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$, einem neuen molekularen Diorganozinnoxid	65
5.1	Einleitung	65
5.2	Synthese von Hexakis(2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl)cyclotristannoxan $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ 25	65
5.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse von Hexakis(2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propyl-phenyl)cyclotristannoxan $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ 25	68
5.4.1	Umsetzung von $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ 25 mit $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$	70
5.4.2	Umsetzung von $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ 25 mit $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$	70
6	Zusammenfassung	72
7	Experimenteller Teil	76
7.1	Allgemeines	76
7.2	Präparative Vorschriften	77
7.2.1	Allgemeine Vorschrift zur Kohydrolyse von Diorganozinn-dichloriden und Trimethylchlorsilan	77
7.2.1.1	1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetramethyldistannoxan 1	77
7.2.1.2	1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraethyldistannoxan 2	78
7.2.1.3	Bis(trimethylsiloxy)di- <i>iso</i> -propylstannan 3	79
7.2.2	1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetra- <i>iso</i> -propyldistannoxan 3a	79
7.2.1.4	Bis(trimethylsiloxy)di- <i>tert.</i> -butylstannan 4	79
7.2.1.5	Bis(trimethylsiloxy)bis(trimethylsilylmethyl)stannan 5	80
7.2.3	1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetrakis(<i>tert.</i> -butyl)distannoxan 6	80
7.2.4	1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetrakis(trimethylsilylmethyl)di-stannoxan 7	80
7.2.5	1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,1-di- <i>tert.</i> -butyl-3,3-bis(trimethyl-silylmethyl)distannoxan 8	80

7.2.6	<i>cyclo</i> -1,1,3,3-Tetra- <i>tert.</i> -butyl-5,5-bis(trimethylsilylmethyl)-tristannoxan 9a , <i>cyclo</i> -1,1,3,3-Tetra(trimethylsilylmethyl)-5,5-di- <i>tert.</i> -butyl-tristannoxan 9b	81
7.2.7	1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetramethyldistannoxan 10	81
7.2.8	1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraethyldistannoxan 11	81
7.2.9	1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,1-di- <i>tert.</i> -butyl-3,3-bis(trimethylsilylmethyl)distannoxan 12	81
7.2.10	1,3-Dihydroxy-1,1-bis(trimethylsilyl)-3,3-di(<i>tert.</i> -butyl)-distannoxan 13	82
7.2.11	1-Hydroxy-3-chloro-1,1-bis(trimethylsilyl)-3,3-di(<i>tert.</i> -butyl)-distannoxan 14	82
7.2.12	1,3-Dichloro-1,1-bis(trimethylsilyl)-3,3-di(<i>tert.</i> -butyl)-distannoxan 15	83
7.2.13	1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-1,3,5,7-tetrasiloxan-1,7-diol 16	83
7.2.14	1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-1,7-tri- <i>cyclo</i> -hexylstannyl-1,3,5,7-tetrasiloxan 17	84
7.2.15	1,1-Di- <i>tert.</i> -butyl-3,5,7,9-octaphenyl-2,4,6,8,10-pentaoxa-3,5,7,9-tetrasiloxan-1-stannacyclododecane 18	85
7.2.16	Versuche zur Darstellung von 1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-4,6-dioxa-1,3-distanna-5-silacyclohexan 19	86
7.2.17	1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-4,6,8-trioxa-1,3-distanna-5,7-disilacyclooctan 20	86
7.2.18	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-Decaphenyl-4,6,8,10-tetraoxa-1,3-distanna-5,7,9-trisilacyclodecan 21	87
7.2.19	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-Dodecaphenyl-4,6,8,10,12-pentaoxa-1,3-distanna-5,7,9,11-tetrasilacyclododecan 22	88
7.2.20	1,1,3,3-Tetraphenyl-5,5-di- <i>tert.</i> -butyl-4,6-dioxa-1,3-distanna-5-silacyclohexan 23	88
7.2.21	1,1,3,3-Tetraphenyl-5,5-di- <i>tert.</i> -butyl-4,6-dioxa-1,3-distanna-5-germacyclohexan 24	89
7.2.22	Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl) <i>cyclo</i> tristannoxan 25	90
8	Literaturverzeichnis	92

9	Anhang	100
9A	Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung	100
9B	Verzeichnis der Verbindungen	105

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Allgemeines

Abb.	Abbildung	min	Minute(n)
ar	aromatisch	M-Effekt	mesomerer Effekt
ber.	berechnet	η^4 -Me ₈ taa	Octamethyldibenzo-
BO	Bindungsordnung		tetraaza[14]annulen
d	Tag(e)	Oct	Octyl
Et	Ethyl	<i>o</i> -Tol	<i>ortho</i> -Tolyl
Fa.	Firma	Ph	Phenyl
gef.	gefunden	RT	Raumtemperatur
Gl.	Gleichung	Schmp.	Schmelzpunkt
h	Stunde(n)	Sdp.	Siedepunkt
Hex	Hexyl	<i>t</i> -Bu	<i>tert.</i> -Butyl
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl	Tab.	Tabelle
I-Effekt	induktiver Effekt	THF	Tetrahydrofuran
M	Molmasse	Tip	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl
Me	Methyl		

NMR- und IR-Spektroskopie

NMR	Kernresonanzspektroskopie	s	Singulett
δ	chemische Verschiebung	d	Dublett
ppm	parts per million	dd	Dublett von Dubletts
nJ	Kopplungskonstante über n Bindungen	m	Multiplett
		IR	Infrarotspektroskopie
Hz	Hertz	ν	Wellenlänge
$W_{1/2}$	Halbwertsbreite	w	weak
CP	Cross Polarisation	m	medium
MAS	Magic Angle Spinning	(v)s	(very) strong

Einkristallröntgenstrukturanalyse

a, b, c	Gitterkonstanten	σ	Standardabweichung
α, β, γ	Winkel	Å	Ångstrøm
°	Grad	wR	gewichteter Restwert
R	Restwert	Z	Zahl der Formeleinheiten
V	Volumen der Elementarzelle		pro Elementarzelle
$\rho_{\text{ber.}}$	berechnete Dichte	F(000)	Zahl der Elektronen pro Elementarzelle
$\rho_{\text{gem.}}$	gemessenen Dichte	F	Strukturfaktor

1 Einleitung und Problemstellung

Zur Zeit sind molekulare Metallasiloxane mit Si-O-M-Bindungseinheiten (M = Hauptgruppen- oder Übergangsmetall bzw. -metalloid) von großem Interesse¹. So dienen sie als molekulare Modellsubstanzen für heterogene Katalysatoren und als Bausteine für neuartige Materialien (Polymere, Bausteine für die ringöffnende Polymerisation) oder Keramiken¹.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthese und strukturelle Charakterisierung einiger ausgewählter Stannasiloxane (M = Sn) und verwandter Verbindungen.

Die kontrollierte Hydrolyse von Diorganozinndichloriden führt im allgemeinen zur Bildung dimerer Tetraorganodistannoxane der Form $[R_2(X)SnOSn(Y)R_2]_2$ (X, Y = Halogen, OH, OR, OOCR, SCN; R = Alkyl, Aryl)²⁻⁴.

Im Festkörper liegen Tetraorganodistannoxane mit einem planaren $Sn_4O_2X_2Y_2$ -Strukturmotiv vor (Abb. 1), das formal durch Dimerisierung zweier $R^1R^2(X)SnOSn(Y)R^3R^4$ -Einheiten entsteht. Die Zinnatome liegen in diesen Verbindungen in der Regel pentakoordiniert vor. Die Verbrückung zwischen den *endo*- und *exo*-zyklischen Zinnatomen erfolgt durch die X-Gruppe, während die nicht verbrückende Y-Gruppen normalerweise einfach an die *exo*-Zinnatome gebunden sind (Abb. 1a). Es gibt weiterhin Beispiele, in denen auch die Y-Gruppe verbrückend wirkt^{4m} (Abb. 1b). *Okawara* hat für ein solches Strukturmotiv den Begriff *Leiter* geprägt^{2a}.

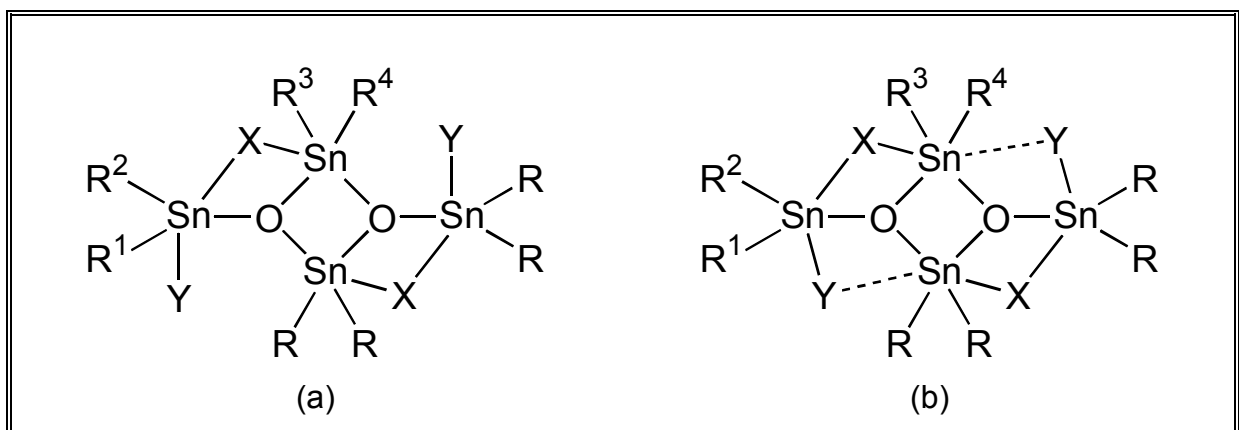
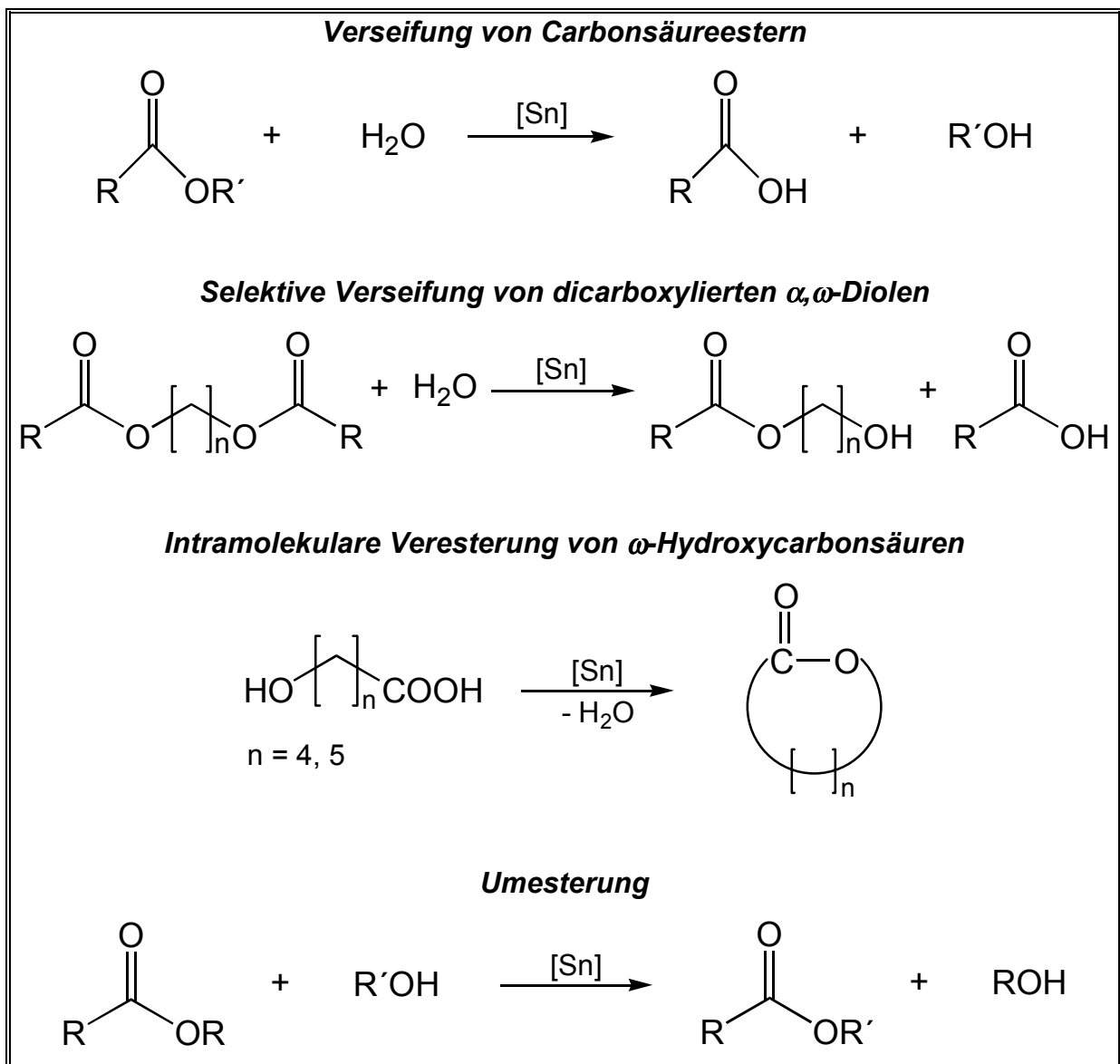


Abb. 1: Schematische Darstellung der *Leiter*struktur von Tetraorganodistannoxanen

Bisher gelang die Stabilisierung eines monomeren Tetraorganodistannoxans $[(Me_3Si)_2CH]_2(OH)SnOSn(OH)[CH(SiMe_3)_2]_2$ nur mit einem extrem sperrigen Rest⁵.

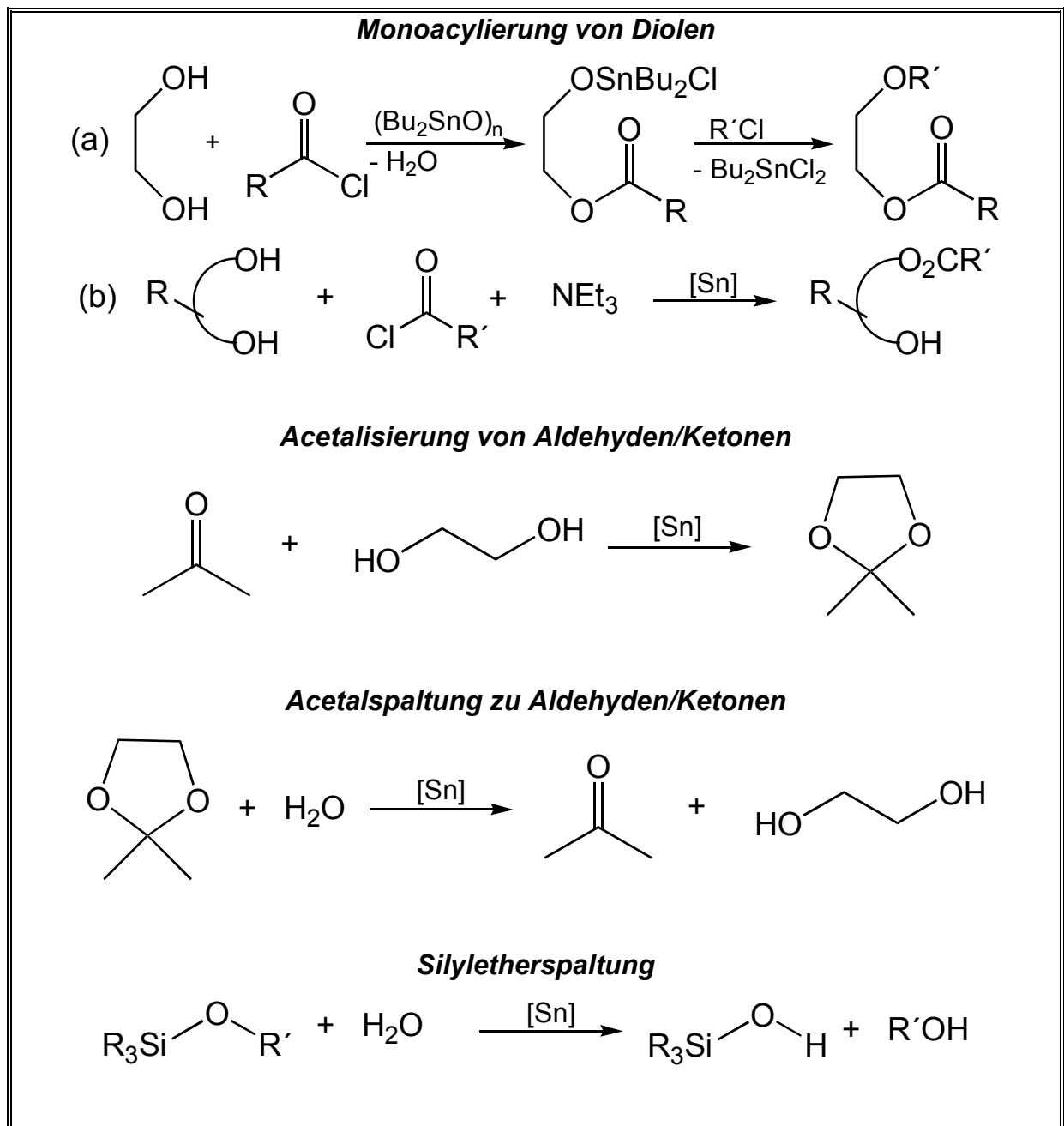
In Lösung bleibt der dimere Charakter von Tetraorganodistannoxanen erhalten. Allerdings erhält man aus Austauschexperimenten und Molekulargewichtsbestimmungen Hinweise auf das Vorliegen von Gleichgewichten zwischen dimeren und monomeren Tetraorganodistannoxanen³ⁱ.

Es ist seit langem bekannt, daß Tetraorganodistannoxane effektive Katalysatoren für eine Vielzahl organischer Reaktionen darstellen. So werden die Verseifung von Carbonsäureestern⁶, die selektive Verseifung von dicarboxylierten α,ω -Diolen⁷, die intramolekulare Veresterung von ω -Hydroxycarbonsäuren⁸ sowie die Umesterung von Carbonsäureestern⁹ katalysiert (Schema 1).



Schema 1: Tetraorganodistannoxan-katalysierte Reaktionen 1

Stöchiometrische Mengen eines Tetraorganodistannoxans werden bei der selektiven Monoacylierung von Diolen¹⁰ als Zwischenstufe durchlaufen. Außerdem katalysieren Tetraorganodistannoxane die Acetalisierung von Aldehyden/Ketonen¹¹, deren Umkehrreaktion¹² sowie Silyletherspaltungen¹² (Schema 2).

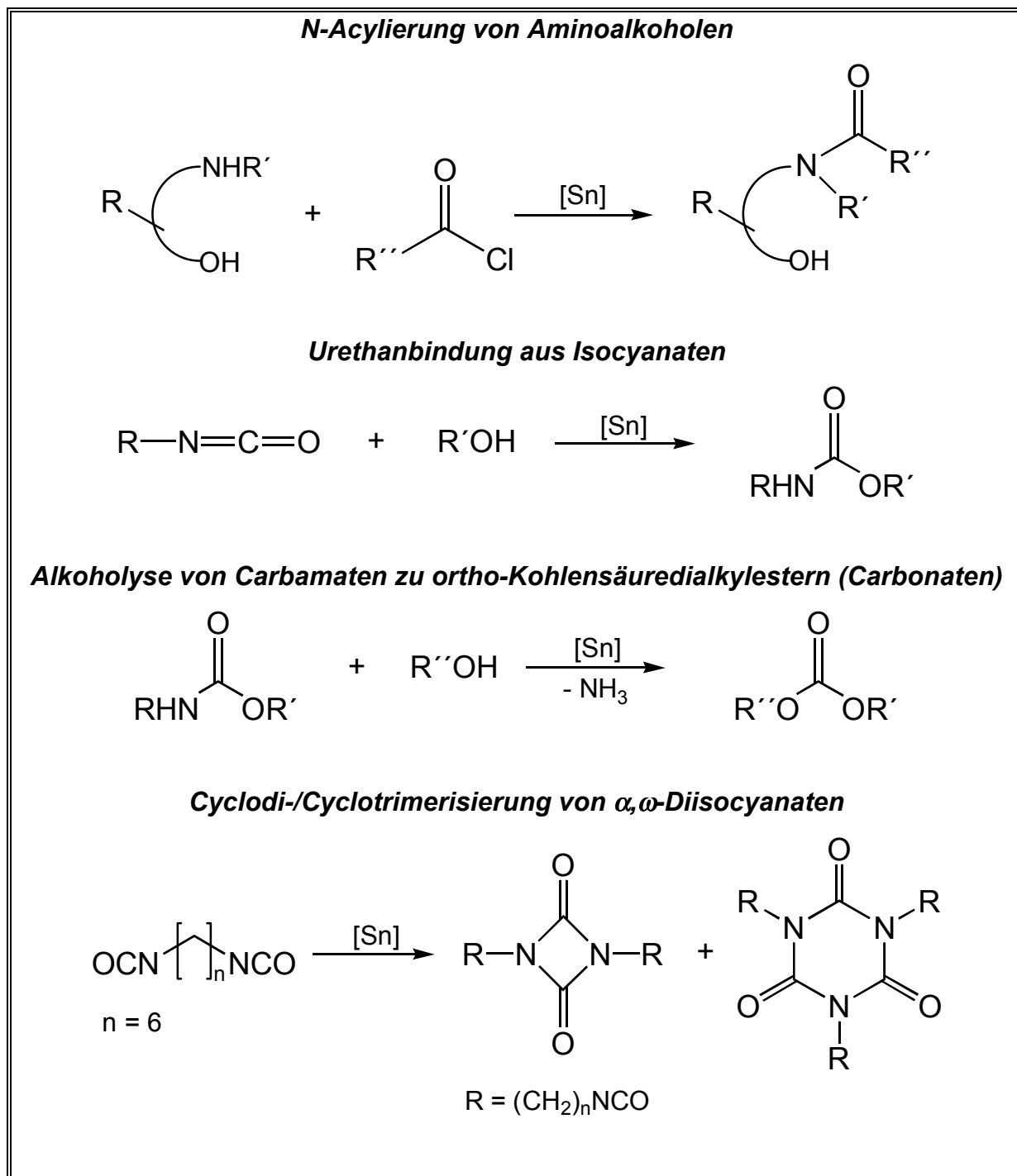


Schema 2: Tetraorganodistannoxan-katalysierte Reaktionen 2

Des weiteren werden auch Reaktionen von stickstoffhaltigen Verbindungen katalysiert, wie die N-Acylierung von Aminoalkoholen¹³, die Urethanbildung aus

Isocyanaten¹⁴, die Alkohololyse von Carbamaten zu *ortho*-Kohlensäuredialkylestern¹⁵ und die Cyclodi-/Cyclotrimerisierung von α,ω -Diisocyanaten¹⁶ (Schema 3).

Das Gleichgewicht zwischen monomeren und dimeren Tetraorganodistannoxanen spielen für die katalytische Aktivität der Verbindungen eine wichtige Rolle^{14a}.



Schema 3: Tetraorganodistannoxan-katalysierte Reaktionen 3

In den neunziger Jahren wurden erstmals Tetraorganodistannoxane mit sogenannter Doppel- bzw. Dreifachleiterstruktur dargestellt¹⁷. Diese bestehen aus nahezu parallelen $\text{Sn}_4\text{O}_2\text{X}_2\text{Y}_2$ -Schichten, die durch Tri- bzw. Tetramethylen-Einheiten miteinander verbunden sind. Gegenüber einfachen Tetraorganodistannoxanen weisen Verbindungen mit Doppel- bzw. Dreifachleiterstruktur generell eine deutlich verminderte katalytische Aktivität auf. Dieses wird auf die eingeschränkte kinetische Labilität zurückgeführt^{17c}.

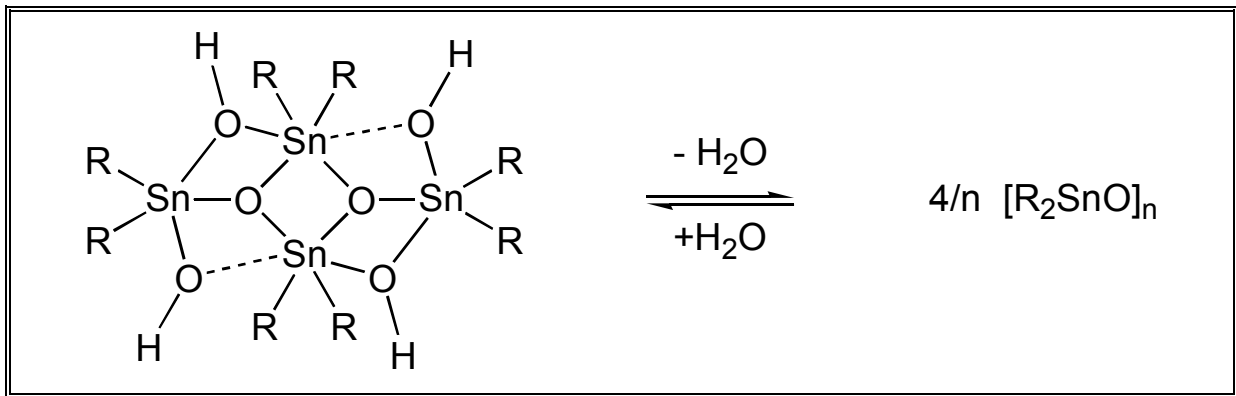
Vor kurzer Zeit wurden 1,3-Dichlorotetraorganodistannoxane $\text{R}_2\text{ClSnOSnClR}'_2$ mit unterschiedlichen organischen Resten $\text{R} \neq \text{R}'$ synthetisiert, bei denen sich Gleichgewichte zwischen tetra- und pentakoordinierten Spezies in Lösung erstmalig auch durch ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie nachweisen ließen^{4m}.

Schon in den sechziger Jahren wurden 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraorganodistannoxane $\text{R}_2(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SnOSn}(\text{OSiMe}_3)\text{R}_2$ (mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Oct}$) dargestellt, jedoch nach heutigen Maßstäben nicht vollständig charakterisiert¹⁸.

In Kapitel 2.2 wird die Synthese einiger dieser durch Kohydrolyse der entsprechenden Diorganozindichloride mit Trimethylchlorsilan mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ nachvollzogen und auf sterisch anspruchsvollere Reste $\text{R} = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ erweitert. Im Vergleich zu Hydroxy- bzw. Alkoxygruppen ist bei Verbrückung durch Trimethylsiloxy-Gruppen eine verminderte Basizität des Sauerstoffs zu erwarten¹⁹, was prinzipiell Gleichgewichte zu tetrakoordinierten monomeren Tetraorganodistannoxanen begünstigen sollte.

Im Unterschied zu den *Leiterverbindungen* mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ entstehen bei $\text{R} = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ tetrakoordinierte Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_3)_2$, was auf den sterischen Anspruch der Reste zurückzuführen ist.

Kapitel 2.6 beschäftigt sich mit einem Vergleich der verbrückenden X-Gruppen. Sind in einer Verbindung X und Y verschieden, so zeigt sich, daß die OH-Gruppe im relativen Vergleich stärker als andere Gruppen verbrückt. Dennoch ist $[t\text{-Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)(\text{HO})\text{Sn}]_2\text{O}$ das bisher einzige Beispiel eines vollständig charakterisierten 1,3-Dihydroxytetraorganodistannoxans^{3b}. Es gibt keine Leiterverbindung mit z. B. $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ und $\text{X} = \text{Y} = \text{OH}$. Offenbar sind polymere Diorganozinnoxide gegenüber 1,3-Dihydroxytetraorganodistannoxanen energetisch bevorzugt²⁰ (Schema 4).



Schema 4: Gleichgewicht zwischen 1,3-Dihydroxytetraorganodistannoxan und Diorganozinnoxid

Sollte es sich bei den Hydroxy-Gruppen um den stärksten Verbrücker handeln, so ist fraglich, weshalb nicht eine Vielzahl von Verbindungen mit $X = Y = \text{OH}$ bekannt sind.

In Kapitel 2.4 wird die Reaktion der unterschiedlichen Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_3)_2$ mit $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ in Anwesenheit und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit vorgestellt. Dabei kam es zur Bildung der ersten Leiterverbindung mit $X = Y = \text{OH}$ mit unterschiedlichen Resten an den *endo*- und *exo*-Zinnatomen mit $\text{R}^1 = \text{R}^2 \neq \text{R}^3 = \text{R}^4$, die qualitativ mit den entsprechenden Verbindungen mit $X = \text{OH}$, $Y = \text{Cl}$ bzw. $X = Y = \text{Cl}$ verglichen wird.

Die Hydrolyse von Organochlorsilanen liefert in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und dem sterischen Anspruch der organischen Substituenten entweder Organosiloxane oder Organosil(ox)anole.

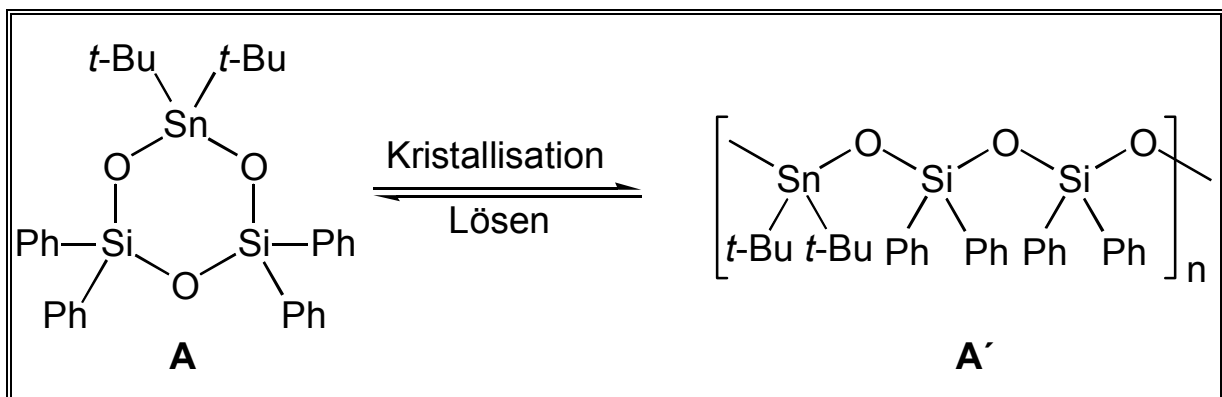
Beispielsweise führt die Hydrolyse von Ph_2SiCl_2 zur Bildung von zyklischen oligomeren Diphenylsiloxanen des Typs $(\text{Ph}_2\text{SiO})_n$ ($n = 3, 4$)²¹ oder zu offenkettigen Diphenylsil(ox)anolen vom Typ $\text{H}(\text{OSiPh}_2)_n\text{OH}$ ($n = 1, 2, 3$)^{22a-d}. $\text{H}(\text{OSiPh}_2)_4\text{OH}$ wurde bereits früher beschrieben, aber nicht vollständig charakterisiert^{22e}.

Polymere Diphenylsiloxane (PDPhS) werden entweder durch Ringöffnungspolymerisation (ROP) von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$ ²³ unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen oder durch Kondensation von Diphenylsiloxanolen mit Diphenyldichlorsilanen^{21j} dargestellt. Poly(dimethyl)-, Poly-(methyl/trifluoropropyl)- und Poly(methyl/phenyl)-siloxane finden aufgrund der Flexibilität ihrer Si-O-Si-Bindungen und ihrer hervorragenden thermischen und chemischen Stabilität eine Vielzahl von Anwendungen²⁴. Poly(diphenyl)siloxanketten hingegen sind aufgrund des sterischen Anspruchs der Phenylgruppen weniger flexibel und haben demzufolge bessere

Kristallisationseigenschaften. Oberhalb ihres Schmelzpunktes bei 260°C tritt eine Umwandlung in eine mesomorphe flüssigkristalline Phase ein²⁵.

Um die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Polysiloxanen beeinflussen zu können, wurden Silicium-Atome durch Heteroatome ersetzt¹.

Vor kurzem ist es mit $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ gelungen, ein formales Analogon von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$ darzustellen, bei dem eine Diphenylsilyl-Gruppe durch eine Di-*tert.*-Butylstannyl-Gruppe ausgetauscht ist. Dieses Stannasiloxan liegt in Lösung als sechsgliedriger Ring vor und kristallisiert als definiertes Polymer $[\text{t-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O}]_n$ aus (Schema 5)²⁶.



Schema 5: Festkörper-Lösungsgleichgewicht zwischen **A** und **A'**

Die Ringspannung des sechsgliedrigen Rings stellt die thermodynamische Triebkraft für die Ringöffnungspolymerisation dar. In Lösung wird diese Ringspannung durch eine Entropieerhöhung durch das Vorliegen einer Vielzahl monomerer Spezies kompensiert. Die Labilität der Sn-O-Bindung läßt vermuten, daß die kinetische Barriere zwischen monomerer und polymerer Spezies gering ist.

Das formale Analogon $\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ ²⁷ sollte wegen des kleineren Radius des Bors im Vergleich zum Zinn eine höhere Ringspannung aufweisen. Diese Verbindung liegt jedoch sowohl in Lösung als auch im Festkörper als Sechsring vor und zeigt keine Tendenz zur Polymerisation.

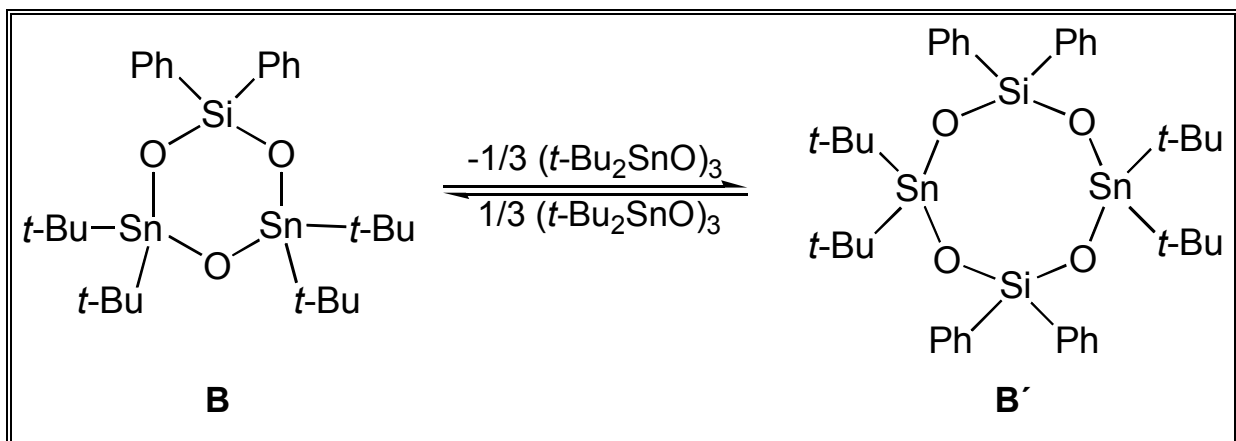
Molloy hat mit $(\text{Ph}_3\text{SnOSiPh}_2)_2\text{O}$ ²⁸ eine Modellspezies für ein Stannasiloxanpolymer vorgeschlagen, bei der der Si-O-Si-Winkel jedoch wesentlich kleiner als der des Polymers $[\text{t-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O}]_n$ ²⁶ ist.

In Kapitel 3.2 wird eine Modellspezies für ein polymeres Stannasiloxan vorgestellt, bei dem die Kettenlänge soweit erhöht ist, daß im Festkörper eine polymerähnliche

Struktur realisiert wird. Es wird eine rationelle Synthese für $\text{H}(\text{OSiPh}_2)_4\text{OH}$ vorgestellt.

In $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}(t\text{-Bu})_2)_2\text{O}$ wurde formal eine weitere Ph_2SiO - gegen eine $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ - Einheit ausgetauscht²⁹. $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSn}(t\text{-Bu})_2)_2\text{O}$ wandelt sich beim Entfernen des Lösungsmittels unter Abgabe von $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ reversibel in den achtgliedrigen Ring $(t\text{-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{O})_2$ um (Schema 6). Offensichtlich ist die Polymerisation bei einer höheren Anzahl kinetisch labiler Sn-O-Bindungen nicht bevorzugt.

Wird $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$ unter Gleichgewichtsbedingungen bei höheren Temperaturen behandelt, so entsteht der thermodynamisch stabile Achtring $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ ²³.



Schema 6: Reversible Umwandlung des Sechsrings **B** in den Achtring **B'**

In Kapitel 4.2 werden Versuche zur Darstellung des sechsgliedrigen Rings $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSnPh}_2)_2\text{CH}_2$ vorgestellt, bei dem die kinetisch labile Sn-O-Sn-Einheit formal durch eine kinetisch stabile Sn-CH₂-Sn-Einheit ersetzt ist. Überraschenderweise lagert sich dieser sechsgliedrige Ring irreversibel unter Knüpfung einer Si-O-Si-Bindung zu dem achtgliedrigen Ring $\text{O}(\text{Ph}_2\text{SiOSnPh}_2)_2\text{CH}_2$ um.

Organostannoxane werden als industrielle Katalysatoren zur Polykondensation von Silanolen verwendet³⁰. Bei diesem Prozeß werden Stannasiloxane als Intermediate vermutet^{30d}, wobei es noch keine systematische Studie zu diesem Thema gibt. Die neueren Arbeiten auf diesem Gebiet beschäftigen sich mit der Darstellung latenter Katalysatoren, die erst unmittelbar vor der Polykondensation thermisch aktiviert werden³¹.

In Kapitel 4.2.2 wird in einer Fallstudie ein möglicher Reaktionsmechanismus der Kondensation des oben genannten Sechsrings $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSnPh}_2)_2\text{CH}_2$ zum Achtring

$\text{O}(\text{Ph}_2\text{SiOSnPh}_2)_2\text{CH}_2$ vorgestellt, bei dem ein Stannasiloxan-Intermediat mit pentakoordinierten Zinnatomen durchlaufen wird.

Bei der erschöpfenden Hydrolyse von Diorganozinndichloriden mit kleineren Resten ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Ph}$) entstehen unlösliche polymere Diorganozinnoxide $(\text{R}_2\text{SnO})_n$ ²⁰ mit pentakoordinierten Zinn-Atomen, während bei sterisch anspruchsvollen Resten ($\text{R} = t\text{-Bu}, t\text{-Am}, \text{Mes}, 2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2, 2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3$) zyklische Trimere mit einem Sn_3O_3 -Sechsring entstehen³². Bisher sind drei Beispiele bekannt, bei denen entweder der sterische Anspruch oder die intramolekulare Koordination dem Molekül eine dimere Struktur aufzwingt ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2, \eta^4\text{-Me}_8\text{taa}, (\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$)^{5,33}.

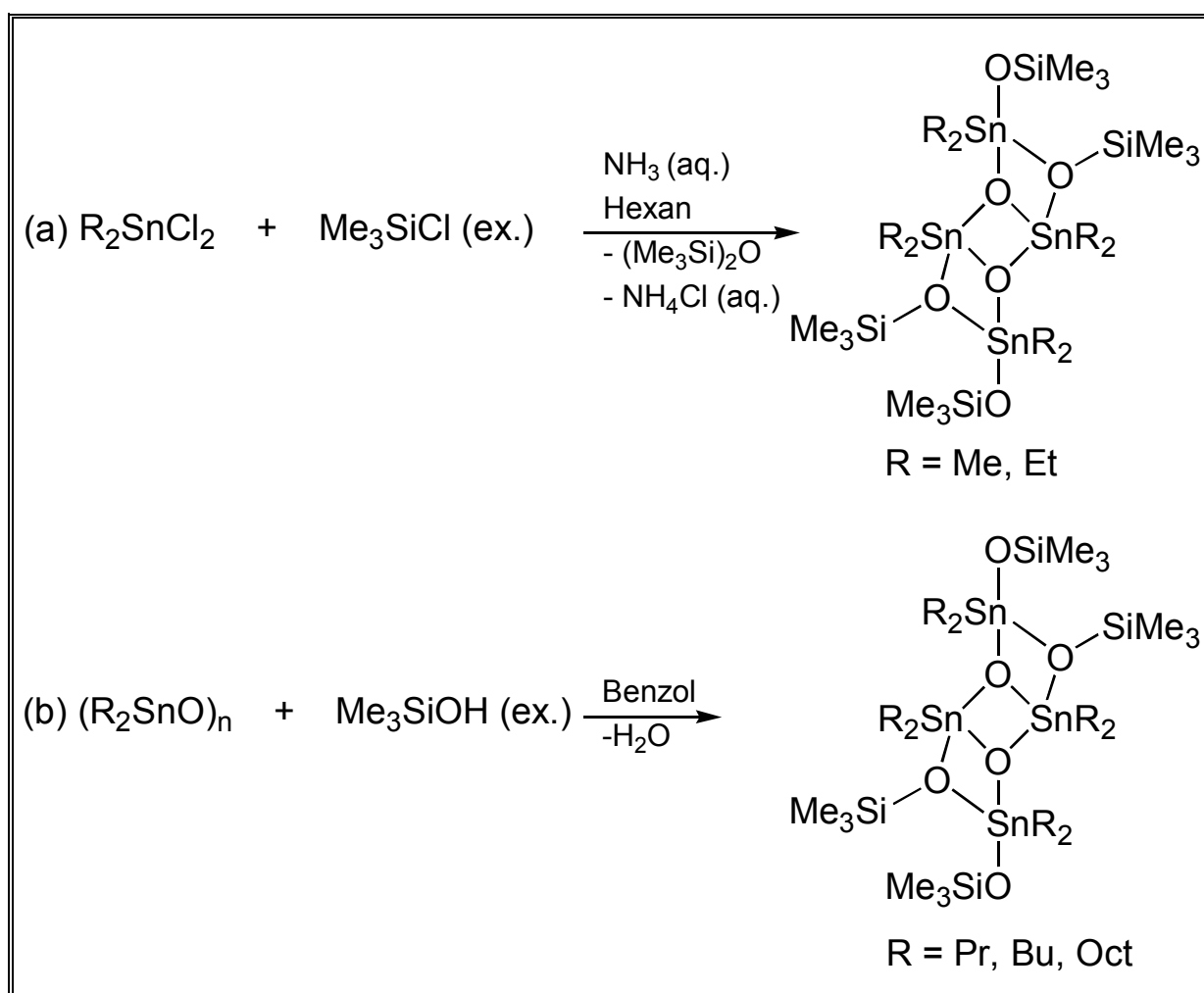
Durch Reaktion von $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ mit Organohalosilanen sind durch systematische Umsetzungen eine Vielzahl offenkettiger und zyklischer Stannasiloxane synthetisiert worden²⁹.

Kapitel 5 beschreibt die Darstellung eines strukturell bislang nicht charakterisierten Diorganostannoxans mit dem sterisch anspruchsvollen 2,4,6-Tri-*iso*-propyl-phenyl-Rest. Diese Verbindung liegt als Trimeres vor und wird ebenfalls systematischen Studien mit Organohalosilanen unterzogen.

2 Trimethylsiloxy- und Hydroxy-verbrückte Tetraorganodistannoxane mit Leiterstruktur

2.1. Einleitung

Okawara et. al. haben 1963 die Synthese von 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraorganodistannoxanen $\{[R_2(Me_3SiO)Sn]_2O\}_2$ **1** (R = Me) **2** (R = Et) durch Kohydrolyse von Diorganozinndichloriden mit einem Überschuß an Trimethylchlorsilan in einem Zweiphasengemisch aus Hexan und Ammoniakwasser beschrieben^{18a, b} (Schema 7a). Ein alternativer Darstellungsweg aus Trimethylsilanol und den entsprechenden Diorganozinnoxiden $(R_2SnO)_n$ (R = Bu, Oct)^{18f} ist ebenfalls bekannt (Schema 7b).



Schema 7: Zwei verschiedene Synthesewege zur Darstellung dimerer Tetraorganodistannoxane

Okawara bestätigte das prinzipielle Vorliegen einer Verbindung mit *Leiterstruktur* durch die Aufnahme einer Einkristallröntgenstrukturanalyse von **1**, wobei allerdings

keine Angaben über Bindungsabstände und -winkel gemacht wurden^{18c}.

Es ist seit langem bekannt, daß die Basizität von Trialkylsiloxy-Gruppen gegenüber Hydroxy- oder Alkoxygruppen stark abgeschwächt ist¹⁹. Deshalb ist zu erwarten, daß trimethylsiloxy-verbrückte Leiterverbindungen eine höhere Tendenz zur Ausbildung von Monomer-Dimer-Gleichgewichten zeigen als die entsprechenden hydroxy- bzw. alkoxy-verbrückten Verbindungen.

Considine et al. haben aufgrund von temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren gefolgert, daß **1** auch in Lösung als Dimer vorliegt, welches bei höheren Temperaturen monomerisiert^{18d}. Die beobachtete Koaleszenz basiert auf der Annahme, daß die Monomer-Dimer-Gleichgewichte schnell auf der NMR-Zeitskala ablaufen. Aufgrund der geringen Feldstärke erscheint es fragwürdig, ob die beiden SnMe₂-Signale bei höheren Temperaturen wirklich koaleszieren oder ob es zu einer temperaturabhängigen Signalverbreiterung bzw. Überlagerung kommt.

2.2 Synthese der 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraorganodistannoxane [R₂(Me₃SiO)Sn]₂O (**1**, R Me; **2**, R = Et) und der Bis(trimethylsiloxy)diorganostannane R₂Sn(OSiMe₃)₂ (**3**; R = *i*-Pr; **4**; R = *t*-Bu; **5**, R = CH₂SiMe₃)

Allgemein erfolgt die Synthese der im Folgenden beschriebenen Stannasiloxane nach einer modifizierten Methode von *Okawara*^{18b} durch Umsetzung von Diorganozinnchloriden R₂SnCl₂ (R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, CH₂SiMe₃) mit Trimethylchlorsilan Me₃SiCl (Schema 8).

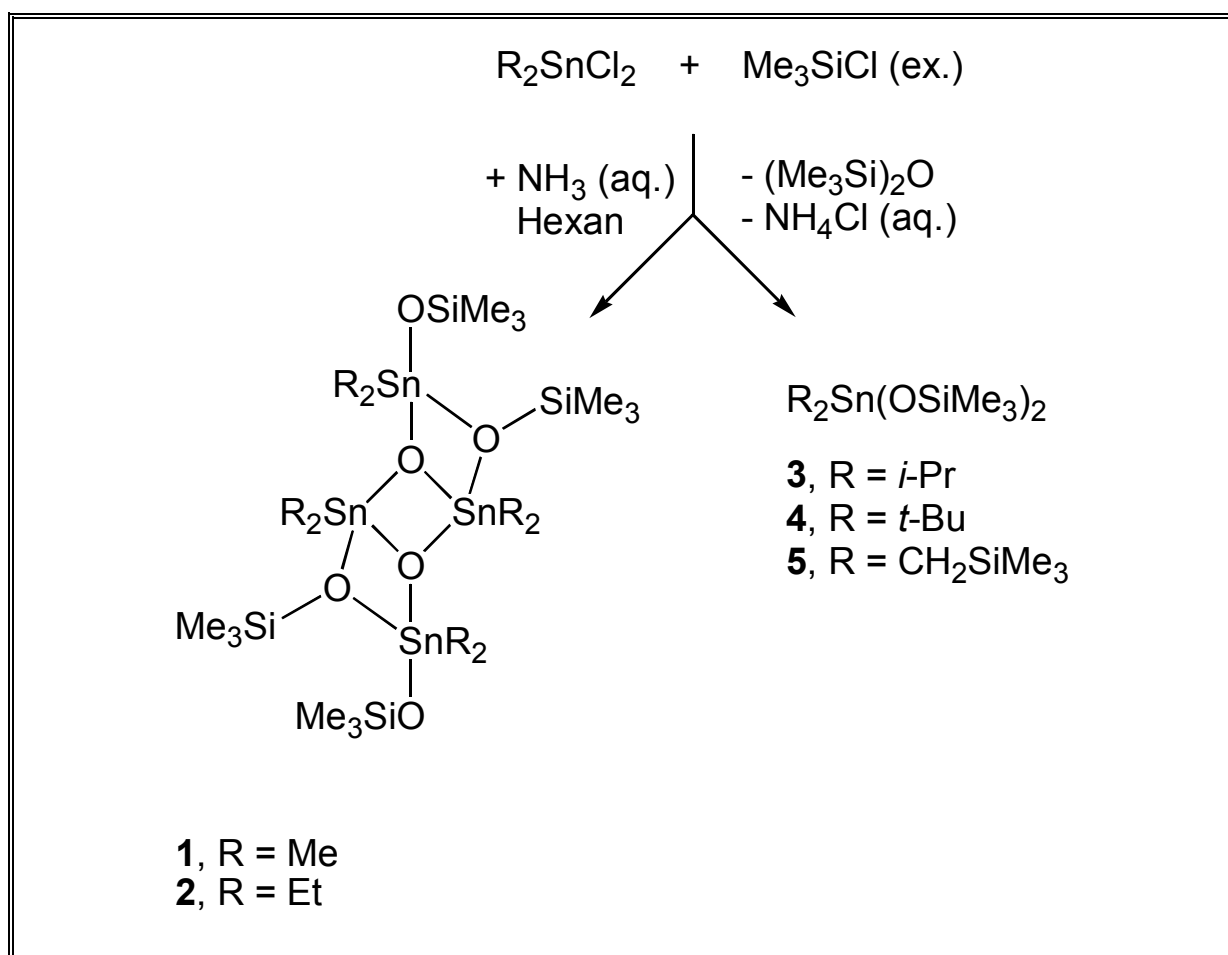
Während bei sterisch anspruchslosen Resten (R = Me, Et) kristalline 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraorganodistannoxane der allgemeinen Zusammensetzung [R₂(Me₃SiO)SnOSn(OSiMe₃)R₂]₂ **1** und **2** entstehen, erhält man für die sterisch anspruchsvolleren Reste (R = *i*-Pr, *t*-Bu, CH₂SiMe₃) Bis(trimethylsiloxy)diorganostannane der Zusammensetzung R₂Sn(OSiMe₃)₂ (**3** - **5**) als farblose Öle.

Die Verbindungen **1**, **3**, **4** und **5** sind an der Luft über lange Zeit stabil. Lediglich **2** zersetzt sich langsam zu unlöslichem (Et₂SnO)_n und (Me₃Si)₂O. Diese Beobachtung steht in deutlichem Kontrast zur extremen Hydrolyseempfindlichkeit von Alkoxyzinnverbindungen³⁴.

Eine unter Argon abgeschmolzene frische Probe von **2** in (CDCl₂)₂ zeigt im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zwei Signale bei -160.8 und -182.8 ppm im integralen Verhältnis 1:1. Nach etwa 6 Monaten erhält man zwei neue Hauptsignale bei -143.3 und -169.1 ppm

mit einer $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplung von 200 Hz. Diese werden der unsymmetrisch substituierten *Leiterverbindung* $[\text{Et}_2(\text{Cl})\text{SnOSn}(\text{OSiMe}_3)_2\text{Et}_2]_2$ **2a** zugeordnet. Außerdem erscheinen noch Signale bei -118.2, -146.4, -172.2 und -180.1 ppm mit einem Anteil von 21.6% am Gesamtintegral, die bisher nicht eindeutig zugeordnet wurden.

Das unsymmetrisch substituierte 1,3-Dihydroxytetraorganodistannoxan $[\text{t-Bu}_2(\text{HO})\text{SnOSn}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$ **13** (Kapitel 2.6.1) zeigt das gleiche Verhalten gegenüber halogenierten Lösungsmitteln. Die Austauschreaktion von **13** in CDCl_3 verläuft jedoch wesentlich schneller und wird deshalb an entsprechender Stelle besprochen.



Schema 8: Verschiedene Produkte der Kohydrolyse von Diorganozinndichloriden mit Trimethylchlorosilan

Die Verbindungen **1** und **2** zeigten in reinem Acetonitril keine Peaks im Elektrospray-Massenspektrum. Nach Zugabe von CH_2Cl_2 bzw. CH_2Br_2 wurden überraschenderweise ausschließlich Signale detektiert, die auf einen Austausch der Trimethylsiloxy-

Gruppen gegen Halogene schließen lassen. Abb. 2 zeigt einige gefundene Peaks mit Strukturvorschlägen. Dabei sind besonders die beiden Peaks mit den größten Molmassen interessant, die eventuell Rückschlüsse auf die Struktur von polymeren Diorganozinnoxiden zulassen. In Abb. 3 ist exemplarisch ein Ausschnitt aus dem Elektrospray-MS von Verbindung **1** sowie des simulierten Spektrums angegeben.

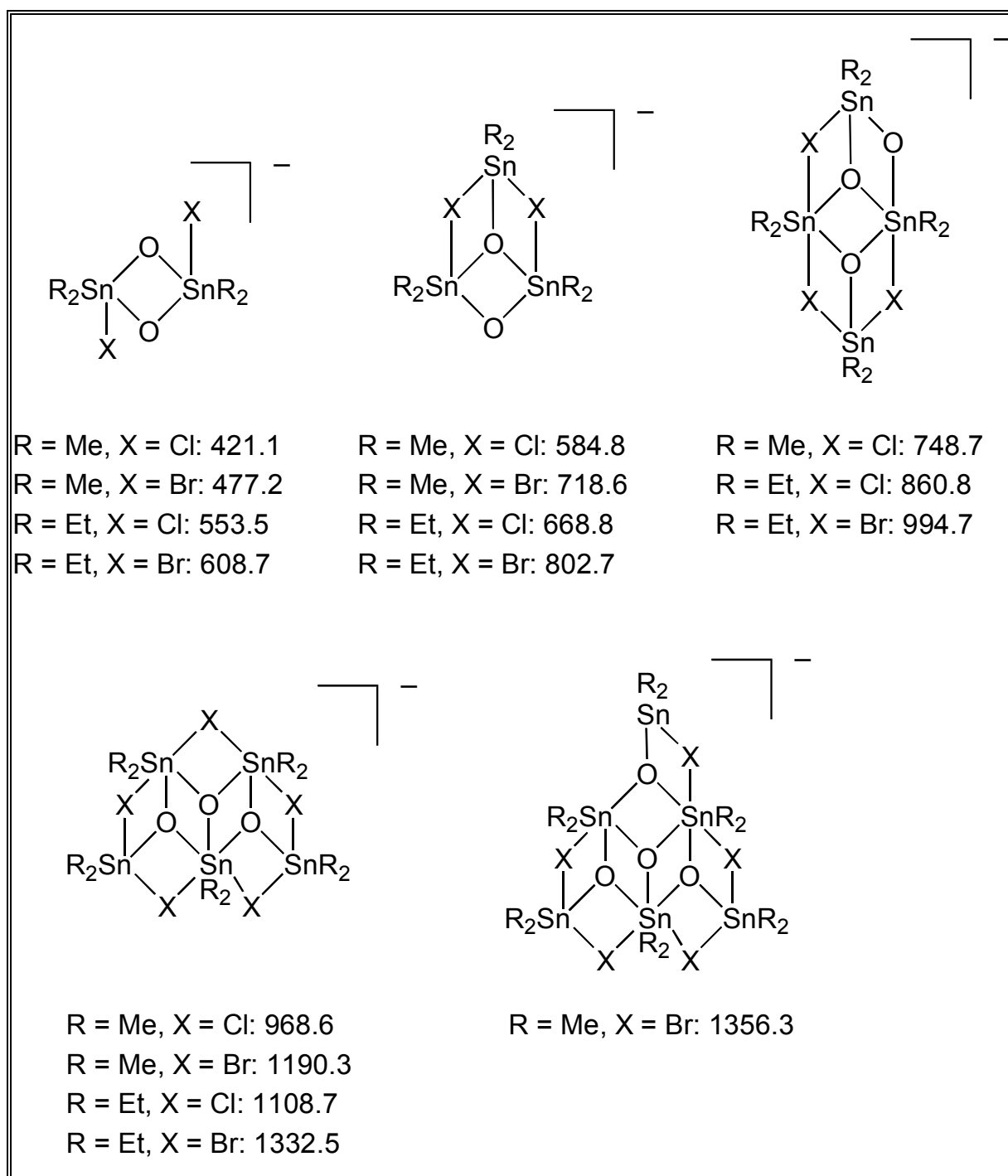


Abb. 2: Ausgewählte Fragmente der ESMS-Spektren von **1** und **2** in CH_2Cl_2 bzw. CH_2Br_2

Das Anion der Zusammensetzung $(\text{MeSn})_5\text{O}_3\text{Cl}_5$ wurde in einer zufälligen Reaktion von *Alcock* als Ammoniumsalz isoliert und durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert³⁵.

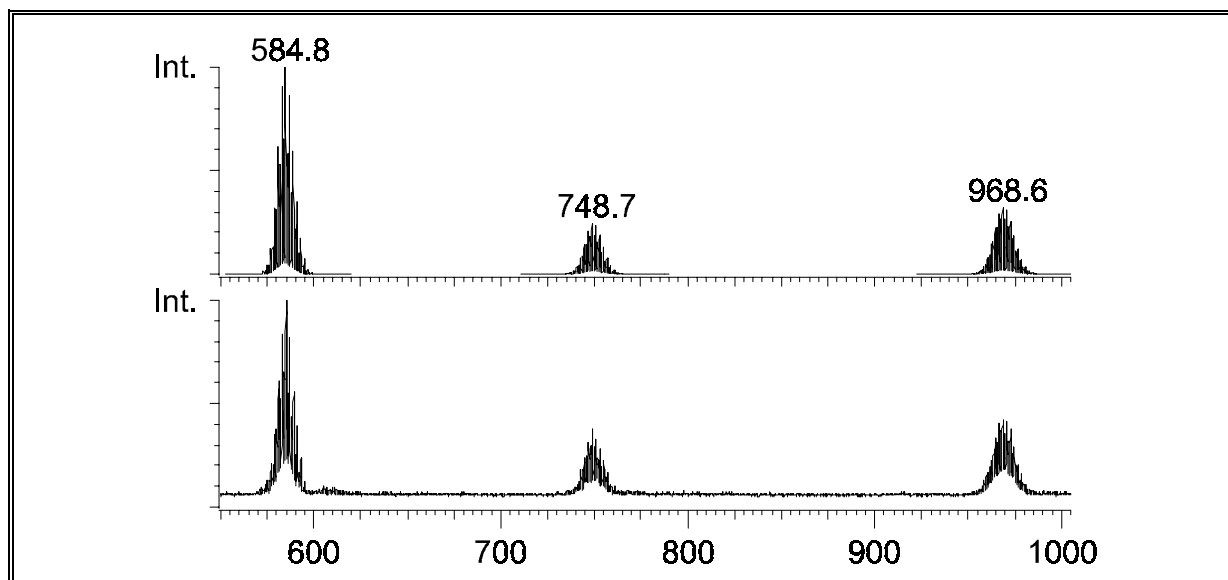


Abb.2: Ausschnitt aus dem gemessenen (oben) und simulierten (unten) Elektrospray-MS-Spektrum von **1**

2.3 Struktur von **1** und **2** im Festkörper und in Lösung

2.3.1 Einkristallröntgenstrukturuntersuchung der 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraorganodistannoxane]] $[\text{R}_2(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Sn}]_2\text{O}$ (**1**, $\text{R} = \text{Me}$; **2**, $\text{R} = \text{Et}$)

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-tetramethyldistannoxan **1** und 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraethyldistannoxan **2** wurden durch Kristallisation aus Hexan bei -4°C gewonnen. Die Verbindungen kristallisieren monoklin in den Raumgruppen $\text{P}2_1/c$ bzw. $\text{P}2_1/n$ mit je zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **1** und **2** sind in Abb. 4 und Abb. 5 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die von *Okawara* ermittelte prinzipielle *Leiterstruktur* von **1** konnte bestätigt werden^{18e}. Die Strukturen von **1** und **2** unterscheiden sich nur minimal. Wie für *Leiterverbindungen* charakteristisch, ist das $\text{Sn}_4\text{O}_2\text{X}_2\text{Y}_2$ -Motiv nahezu planar. Die maximale Auslenkung aus der Ebene beträgt 0.0179 \AA ($\text{Sn}(2)$) für **1** und 0.0185 \AA ($\text{O}(2)$) für **2**. Sowohl in Verbindung **1** als auch in Verbindung **2** sind alle Sn-Atome pentakoordiniert.

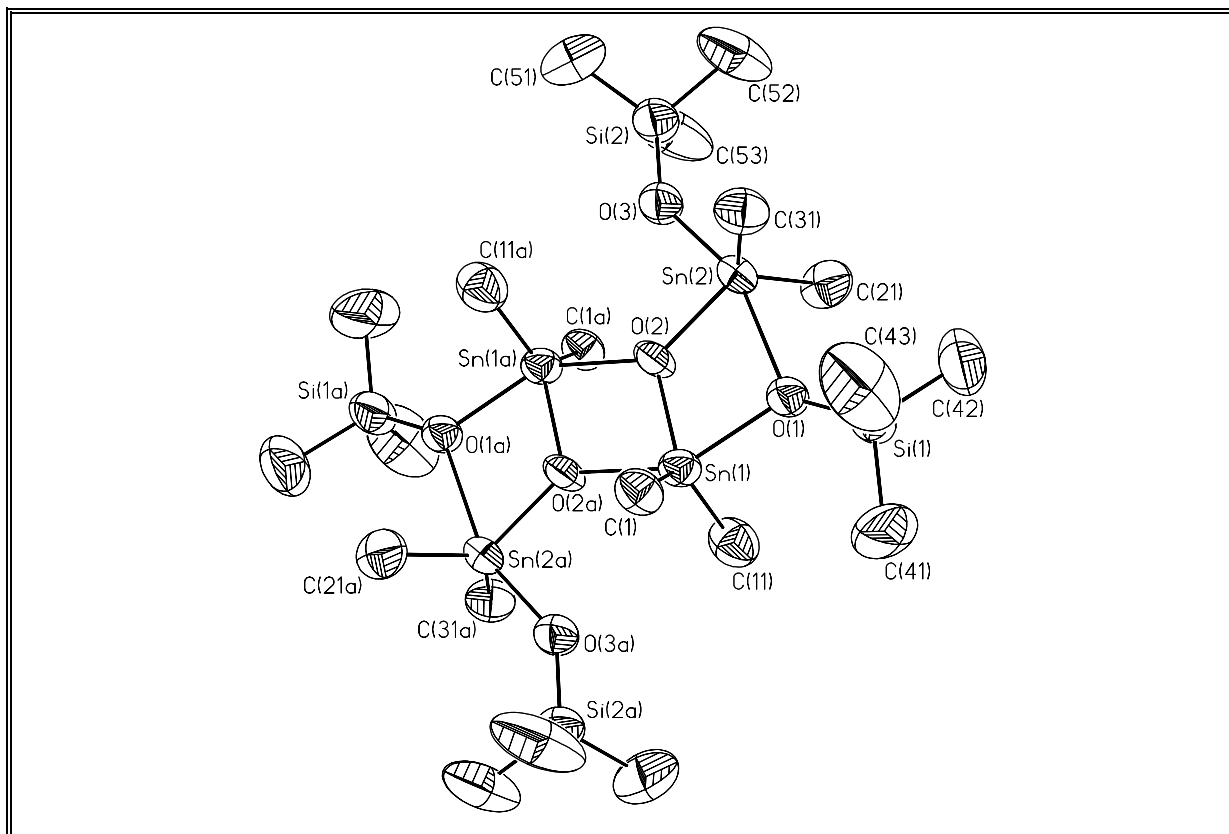


Abb. 4: Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **1**; Die thermischem Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

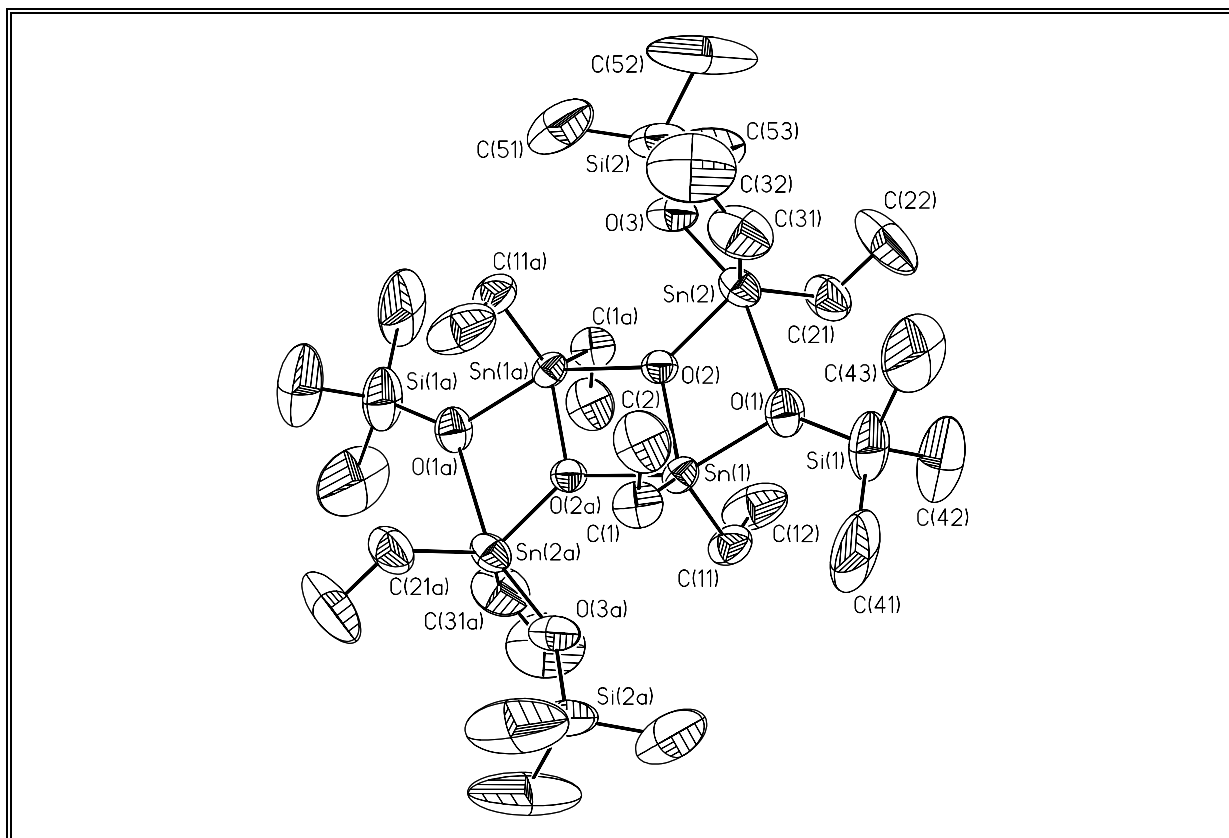


Abb. 5: Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **2**; Die thermischem Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Sn(1)-Atome liegen *endozyklisch* im zentralen Sn₂O₂-Ring, während die Sn(2)-Atome *exozyklisch* lokalisiert sind.

Die axiale Sn(1)-O(2a)-Bindung in **1** ist mit 2.143(5) Å kürzer als die axiale Sn(1)-O(1)-Bindung mit 2.171(5) Å. Dieses Längenverhältnis ist für **2** mit 2.184(3) Å für die Sn(1)-O(2a)-Bindung und 2.146(4) Å für die Sn(1)-O(1)-Bindung genau umgekehrt.

Der Sn(1)-O(1)-Abstand (*exozyklisches* Sauerstoffatom) von 2.171(5) Å für **1** und von 2.146(4) Å für **2** ist gegenüber dem Sn(1)-O(2)-Abstand (*endozyklisches* Sauerstoffatom) von 2.006(5) Å für **1** und von 2.013(3) Å für **2** aufgeweitet, da sich die Sn(1)-O(2)-Bindung in äquatorialer Position befindet.

Die äquatorialen Sn(1)-C-Bindungen liegen zwischen 2.090(5) und 2.107(8) Å (Durchschnitt 2.097 Å).

Die *endozyklischen* Zinnatome Sn(1) in **1** und **2** erfahren mit 3.462(6) bzw. 3.528(4) Å eine zusätzliche schwache Koordination durch die Sauerstoffatome O(3a) der *exozyklischen* Trimethylsiloxy-Gruppen (5+1-Koordination).

Am pentakoordinierten Sn(2)-Atom befinden sich die Sn(2)-O(3)- und die Sn(2)-O(1)-Bindungen in axialer Position. Die Sn(2)-O(3)-Bindungslänge beträgt 2.029(6) Å für **1** und 2.008(4) Å für **2**.

Wesentlich länger ist in beiden Fällen die Sn(2)-O(1)-Bindung mit 2.419(5) bzw. 2.480(4) Å. Daraus, daß die Holme der Leiter kürzer als die Sprossen sind, läßt sich schließen, daß die Leiterverbindung im Falle einer formalen Dissoziation in zwei Monomere aufspalten würde, wobei die Sn(2)-O(1)-, die Sn(1)-O(2)-, die Sn(1a)-O(2a) und die Sn(2a)-O(1a)-Bindungen gelöst würden (Abb. 6). Ein anderes Dissoziationsverhalten kann für [(*t*-Bu₂(F)Sn)₂O]₂ angenommen werden^{4p}, dessen Holme länger als die Sprossen sind. Diese Verbindung würde formal in einen zentralen (*t*-Bu₂SnO)₂-Vierring und zwei Moleküle *t*-Bu₂SnF₂ zerfallen (Abb. 6).

Die Länge der äquatorialen Sn(2)-O(2)-Bindung von 1.990(5) Å für **1** und 1.977(3) Å für **2** ist vergleichbar mit den äquatorialen Sn(1)-O(2)-Bindungen (s.o.). Die äquatorialen Sn(2)-C-Bindungen liegen zwischen 2.095(8) und 2.141(6) Å (Durchschnitt 2.113 Å).

Im Vergleich mit den Strukturen der analogen Verbindungen mit Cl- statt Me₃SiO-Verbrückung [Me₂(Cl)SnOSn(Cl)Me₂]₂ (**A**) und [Et₂(Cl)SnOSn(Cl)Et₂]^{3a} bestehen viele Ähnlichkeiten.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **1** und **2**

Bindungslängen [Å]	1 , R = Me	2 , R = Et
Sn(1)-O(1)	2.171(5)	2.146(4)
Sn(1)-O(2)	2.006(5)	2.013(3)
Sn(1)-O(2a)	2.143(5)	2.184(3)
Sn(1)-C(1)	2.107(8)	2.098(5)
Sn(1)-C(11)	2.093(10)	2.090(5)
Sn(2)-O(1)	2.419(5)	2.480(4)
Sn(2)-O(2)	1.990(5)	1.977(3)
Sn(2)-O(3)	2.029(6)	2.008(4)
Sn(2)-O(3a)	3.462(6)	3.528(4)
Sn(2)-C(21)	2.113(8)	2.141(6)
Sn(2)-C(31)	2.103(9)	2.095(8)
Si(1)-O(1)	1.621(6)	1.630(4)
Si(2)-O(3)	1.579(6)	1.593(5)
Bindungswinkel [°]	1 , R = Me	2 , R = Et
O(1)-Sn(1)-O(2)	76.48(19)	76.72(14)
O(1)-Sn(1)-O(2a)	148.97(19)	149.91(13)
O(2)-Sn(1)-O(2a)	72.5(2)	73.20(13)
O(1)-Sn(1)-C(1)	97.0(3)	98.3(2)
O(1)-Sn(1)-C(11)	97.0(3)	97.5(2)
O(2)-Sn(1)-C(1)	115.3(3)	115.49(19)
O(2a)-Sn(1)-C(1)	95.6(3)	95.1(2)
O(2)-Sn(1)-C(11)	114.3(4)	115.37(19)
O(2a)-Sn(1)-C(11)	96.2(4)	94.8(2)
C(1)-Sn(1)-C(11)	130.3(4)	128.9(2)
O(1)-Sn(2)-O(2)	71.13(19)	69.81(12)
O(1)-Sn(2)-O(3)	158.2(2)	159.18(15)
O(2)-Sn(2)-O(3)	87.1(2)	89.37(15)
O(1)-Sn(2)-C(21)	89.5(3)	88.5(2)
O(1)-Sn(2)-C(31)	89.3(3)	89.7(39)
O(2)-Sn(2)-C(21)	114.1(3)	113.8(2)
O(2)-Sn(2)-C(31)	114.8(3)	112.5(39)
O(3)-Sn(2)-C(21)	101.2(3)	100.2(2)
O(3)-Sn(2)-C(31)	98.7(3)	98.9(3)
C(21)-Sn(2)-C(31)	127.7(5)	129.7(4)
Sn(1)-O(1)-Sn(2)	95.58(19)	95.24(13)
Sn(1)-O(1)-Si(1)	131.1(3)	129.3(3)
Sn(2)-O(1)-Si(1)	133.1(3)	135.2(2)
Sn(1)-O(2)-Sn(1a)	107.5(2)	106.80(13)
Sn(1)-O(2)-Sn(2)	116.8(2)	118.21(15)
Sn(1a)-O(2)-Sn(2)	135.7(3)	134.96(16)
Sn(2)-O(3)-Si(2)	141.3(4)	152.8(3)

Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome -x+1, -y+1, -z+1 (**1**), -x, -y, -z (**2**)

Die Chlorsubstituenten verursachen eine ihrem Atomradius entsprechende Bindungsaufweitung, so daß ein direkter Vergleich der Sn-Cl- bzw. Sn-O-Bindungen nicht möglich ist.

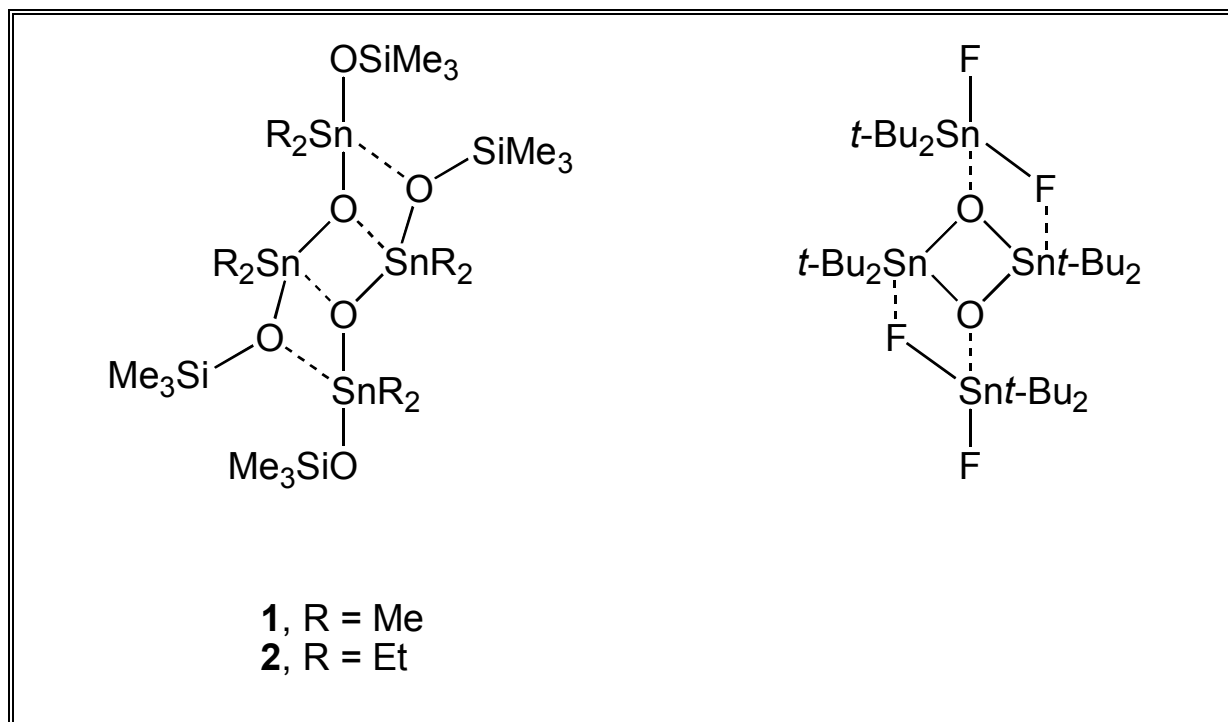


Abb. 6: Formale Schnittstellen (---) verschiedener Leiterverbindungen

Allerdings können unterschiedliche Bindungen über die Bestimmung der Bindungsordnung miteinander verglichen werden.

Bei Betrachtung der Bindungswinkel um das Sn(1)- und Sn(2)-Atom fallen deutliche Abweichungen von der idealen trigonal-bipyramidalen Geometrie auf.

Die Abweichung von der idealen tetraedrischen oder trigonal-bipyramidalen Geometrie kann nach einer von *Dräger* vorgeschlagenen Methode abgeschätzt werden³⁶. Hierbei werden die inneren sechs Bindungswinkel eines tetraedrischen Grundgerüsts betrachtet. Drei dieser Winkel werden beim Übergang zur trigonalen Bipyramide zu äquatorialen Winkeln, wobei die Summe der Winkel $\Sigma\vartheta_{eq}$ von 328.5° auf 360° steigt.

Die anderen drei Winkel werden zu axialen Winkeln, deren Summe $\Sigma\vartheta_{ax}$ von 328.5° auf 270° fällt. Für ein ideales Tetraeder ist die Differenz der Summen $\Delta(\Sigma\vartheta) = \Sigma\vartheta_{eq} - \Sigma\vartheta_{ax}$ 0° und für die trigonale Bipyramide 90° .

In Tabelle 2 sind die für Verbindung **1** und **2** ermittelten Werte aufgeführt. Zum Vergleich sind dort auch die entsprechenden Werte für $[\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SnOSn}(\text{Cl})\text{Me}_2]_2$ ^{3a} (**A**) angegeben. Die Struktur von $[\text{Et}_2(\text{Cl})\text{SnOSn}(\text{Cl})\text{Et}_2]_2$ ist ebenfalls veröffentlicht, aber von nicht ausreichender Qualität, um eine Gütebestimmung durchzuführen.

Da nur Bindungslängen zwischen gleichen Atomen direkt miteinander verglichen werden können, ist es sinnvoll, Bindungsordnungen zu bestimmen, die dann vergleichbar sind.

In Tabelle 3 sind die nach einer Definition von *Pauling*³⁷ bestimmten Bindungsordnungen (BO) für die Sn-O-Bindungen angegeben. Hierbei ergibt die Differenz zwischen dem detektierten Abstand d und dem Wert einer Standard-Einfachbindung $d(\text{std})$ zusammen mit einer Konstanten den Wert der Bindungsordnung. Die Sn-O- und Sn-Cl-Standard-Einfachbindungen sind der Mittelwert aus literaturbekannten Werten tetrakoordinierter Zinnspezies³⁸. Für die Sn-O-Bindung wird ein Standardwert von 1.97 Å, für die Sn-Cl-Bindung 2.33 Å angenommen.

$$\text{BO} = 10 \exp [-1.41 (\Delta d)]$$

Für eine Standard-Einfachbindung ist $\text{BO} = 1$; das untere Limit einer intramolekularen Koordination ist auf $\text{BO} = 0.04$ festgelegt³⁷.

Bei der Bestimmung der Summe der Bindungsordnungen $\Sigma(\text{BO})$ müssen neben den in Tabelle 2 angegebenen Werten auch noch die Sn-C-Bindungen berücksichtigt werden. In den beobachteten Fällen sind diese allgemein sehr ähnlich und liegen im Bereich von Sn-C-Einfachbindungen. Deshalb wird für jede Sn-C-Bindung eine Bindungsordnung von 1 angenommen. Da sich Zinn in der vierten Hauptgruppe befindet, gelten Atome mit $\Sigma(\text{BO}) = 4$ als abgesättigt. Sowohl die strukturellen Güten $\Sigma\vartheta$ als auch die Bindungsordnungen BO der trigonal-bipyramidalen Zinnatome von **1**, **2** und **A** sind in Abb. 7 verdeutlicht.

Bei Betrachtung der in Tabelle 2 angeführten Werte erkennt man einen Trend für alle Verbindungen. Die Sn(1)-Atome der Verbindungen **1** und **2** sowie das entsprechende Sn_{endo}-Atom von Verbindung **A** erfüllen die Kriterien für eine trigonale Bipyramide besser als die entsprechenden Sn(2)- bzw. Sn_{exo}-Atome.

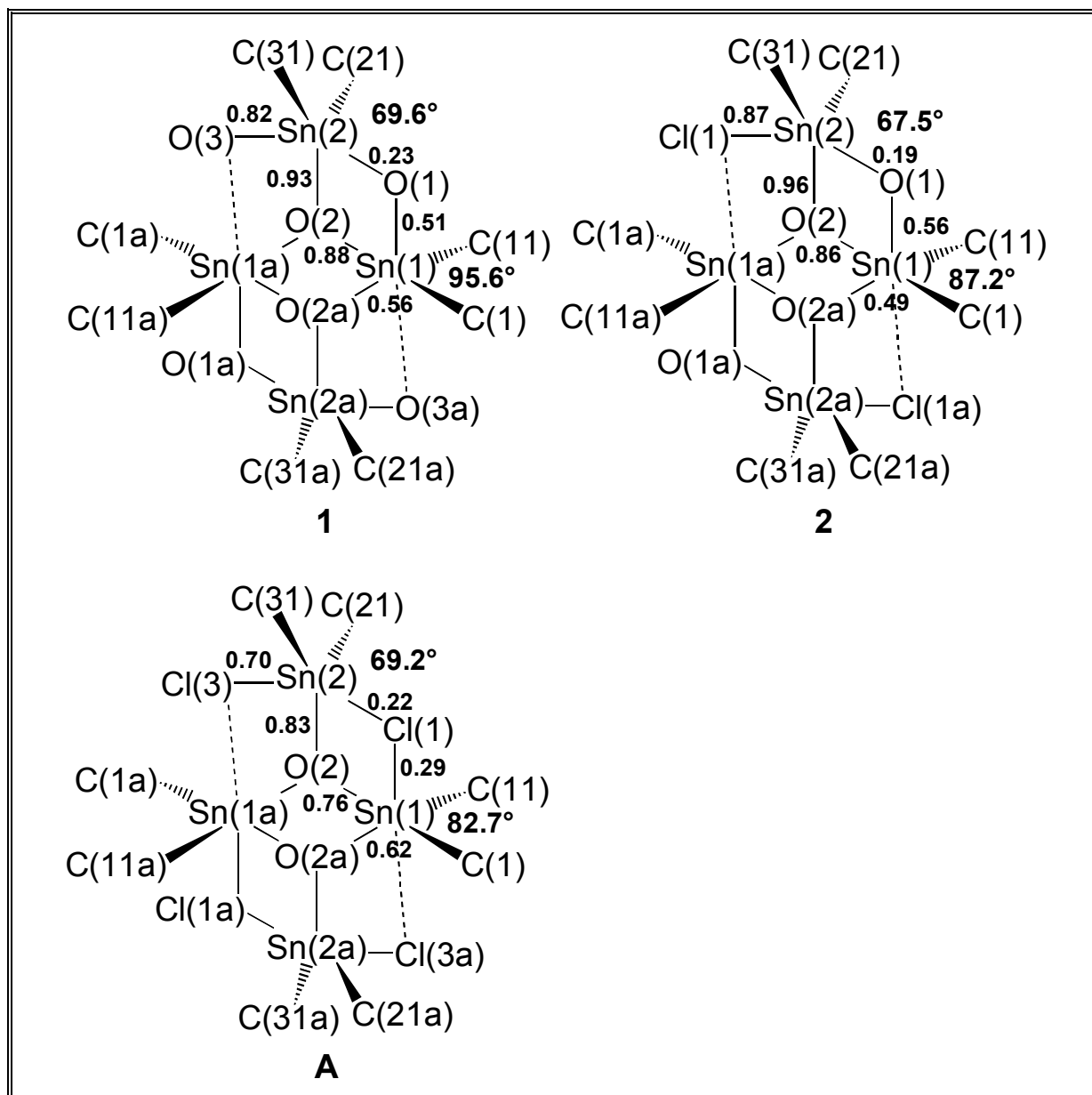


Abb. 7: Strukturelle Güten $\Sigma\vartheta$ und Bindungsordnungen BO der Zinnatomen der Verbindungen **1**, **2** und **A**

Die Differenz $\Delta(\Sigma\vartheta) = \Sigma\vartheta_{\text{eq}} - \Sigma\vartheta_{\text{ax}}$ ist deutlich näher an 90° . Da es sich aber um eine 5+1-Koordination handelt, kann man die Methode von *Dräger* nur als beschränkt gültig ansehen. Ein deutlicher Hinweis hierauf ist das Überschreiten der 90° bei der Bestimmung des Wertes $\Delta(\Sigma\vartheta)$ für das Sn(1)-Atom in Verbindung **1**.

Die exozyklischen Zinnatome hingegen besitzen eine Geometrie, die zwischen Tetraeder und trigonaler Bipyramide anzusiedeln ist und somit als 4+1-Koordination bezeichnet werden kann.

Tabelle 2: Strukturparameter $\Sigma\vartheta_{eq}$, $\Sigma\vartheta_{ax}$ und $\Delta(\Sigma\vartheta)$ [°] **1**, **2** und **A**

Verbindung	$\Sigma\vartheta_{eq}$	$\Sigma\vartheta_{ax}$	$\Delta(\Sigma\vartheta) = \Sigma\vartheta_{eq} - \Sigma\vartheta_{ax}$
1 (Sn(1))	359.9	264.3	95.6
1 (Sn(2))	356.6	287.0	69.6
2 (Sn(1))	359.8	272.5	87.2
2 (Sn(2))	356.0	288.5	67.5
A (Sn _{endo}) ^{3a}	358.7	276.0	82.7
A (Sn _{exo}) ^{3a}	355.8	286.6	69.2

Bei Betrachtung der nach *Pauling* ermittelten Bindungsordnungen (Tabelle 3) muß zwischen den Sn-O-Bindungen in axialer und äquatorialer Position unterschieden werden. Für die axialen Sn(1)-Atome im zentralen Ring der Verbindungen **1** und **2** liegt die errechnete Bindungsordnung zwischen 0.49 und 0.56, während die Bindungsordnung für die äquatoriale Sn(1)-O-Bindung mit 0.88 für **1** und 0.86 für **2** deutlich größer ist.

Tabelle 3: Bindungsordnung nach Pauling von **1**, **2** und **A**

Verbindung	BO (O→Sn), (Cl→Sn)	$\Sigma(\text{BO})$
1 (Sn(1))	ax.: Sn(1)-O(1): 0.51 Sn(1)-O(2a): 0.56 äq.: Sn(1)-O(2): 0.88	3.95
1 (Sn(2))	ax.: Sn(2)-O(1): 0.23 Sn(2)-O(3): 0.82 äq.: Sn(2)-O(2): 0.93	3.98
2 (Sn(1))	ax.: Sn(1)-O(1): 0.56 Sn(1)-O(2a): 0.49 äq.: Sn(1)-O(2): 0.86	3.91
2 (Sn(2))	ax.: Sn(2)-O(1): 0.19 Sn(2)-O(3): 0.87 äq.: Sn(2)-O(2): 0.96	4.02
A (Sn _{endo}) ^{3a}	ax.: Sn(2)-O(1a): 0.62 Sn(2)-Cl(2): 0.29 äq.: Sn(2)-O(1): 0.76	3.67
A (Sn _{exo}) ^{3a}	ax.: Sn(1)-Cl(2): 0.22 Sn(1)-Cl(1): 0.70 äq.: Sn(1)-O(1): 0.83	3.75

Die axialen Sn(2)-O(3)-Bindungen von **1** und **2** haben eine Bindungsordnung von 0.82 bzw. 0.87 und sind damit nahe an einer Standard-Einfachbindung. Die ebenfalls axiale Sn(2)-O(1)-Bindung (verbrückender Sauerstoff) weist hingegen eine

Bindungsordnung von 0.23 bzw. 0.19 auf. Die Bindungsordnung für die äquatoriale Sn-O-Bindung ist mit 0.93 für **1** und 0.96 für **2** in sehr guter Übereinstimmung mit einer Standard-Einfachbindung.

Verbindung **A** zeigt allgemein die gleichen Tendenzen wie **1** und **2**, allerdings ist die Übereinstimmung mit den Winkeln einer trigonalen Bipyramide etwas schlechter. Auch bei Betrachtung der Summe der Bindungsordnungen $\Sigma(\text{BO})$ erhält man Ergebnisse, die weiter von dem Idealwert 4 entfernt sind.

2.3.2 Multinukleare NMR-spektroskopische Charakterisierung der 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraorganodistannoxane $[\text{R}_2(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Sn}]_2\text{O}$ (**1**, $\text{R} = \text{Me}$; **2**, $\text{R} = \text{Et}$) in Lösung und im Festkörper

Zur Untersuchung der Strukturen im Festkörper wurden von **1** und **2** ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektren aufgenommen. Die ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen jeweils zwei Signale bei -137.9 ppm und -156.3 ppm bzw. bei -162.3 ppm und -185.5 ppm. Die ^{119}Sn -NMR-chemischen Verschiebungen von **1** und **2** in Lösung betragen -136.3 ppm und -155.8 ppm bzw. -166.8 ppm und -183.8 ppm. Aufgrund der Überlegungen in Kapitel 2.3.1 zur Geometrie der Zinnatome in **1** und **2** werden die Signale bei höherem Feld den *endozyklischen* Zinnatomen und die Signale bei tieferem Feld den *exozyklischen* Zinnatomen zugeordnet. Die Signale liegen jeweils im pentakoordinierten Bereich, wodurch der dimere Charakter sowohl im Festkörper als auch in Lösung bestätigt wird.

Diese Zuordnung wird zusätzlich gestützt durch eine Tensorkomponentenanalyse der Rotationsseitenbanden der ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektren von **1** und **2**. Dieses Verfahren basiert auf der Anisotropie der NMR-chemischen Verschiebungen im Festkörper. Die ermittelten Parameter Anisotropie $\Delta\sigma$ und Asymmetrie η erlauben den qualitativen Vergleich von Koordinationsgeometrien und Symmetrien am Zinn³⁹. Allgemein gilt, daß die Anisotropie mit zunehmender Koordinationszahl ansteigt. Die Anisotropie der *exozyklischen* Zinnatome in **1** und **2** beträgt 670.5 ppm bzw. 623.0 ppm, während die *endozyklischen* Zinnatome eine größere Anisotropie $\Delta\sigma$ von 754.8 ppm bzw. 702.6 ppm besitzen (Tabelle 4). Im Vergleich dazu sind die Anisotropiewerte $\Delta\sigma$ von $(\text{Me}_2\text{SnO})_n$ und $(\text{Et}_2\text{SnO})_n$ mit 623.1 ppm bzw. 592.6 ppm geringer.

Tabelle 4: Ausgewählte ^{119}Sn -MAS-NMR-Parameter von **1**, **2**, $(\text{Me}_2\text{SnO})_n$ und $(\text{Et}_2\text{SnO})_n$

	δ_{11}	δ_{22}	δ_{33}	δ_{iso}	$\Delta\sigma$	η
1	266.1	-94.9	-584.9	-137.9	-670.5	0.81
	286.7	-96.1	-659.5	-156.9	-754.8	0.76
2	178.9	-88.2	-577.6	-162.3	-623.0	0.64
	209.7	-112.3	-653.9	-185.5	-702.6	0.69
$(\text{Me}_2\text{SnO})_n$	251.3	-139.3	-567.1	-151.8	-623.1	0.94
$(\text{Et}_2\text{SnO})_n$	207.0	-145.2	-561.7	-166.6	-592.6	0.89

Abbildung 8 zeigt exemplarisch das ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektrum von **1**.

In den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren erkennt man je zwei Signale bei -0.64 ppm und 3.35 ppm für **1** bzw. bei -1.08 ppm und 2.02 ppm für **2**, die den kristallographisch inäquivalenten Siliciumatomen zuzuordnen sind.

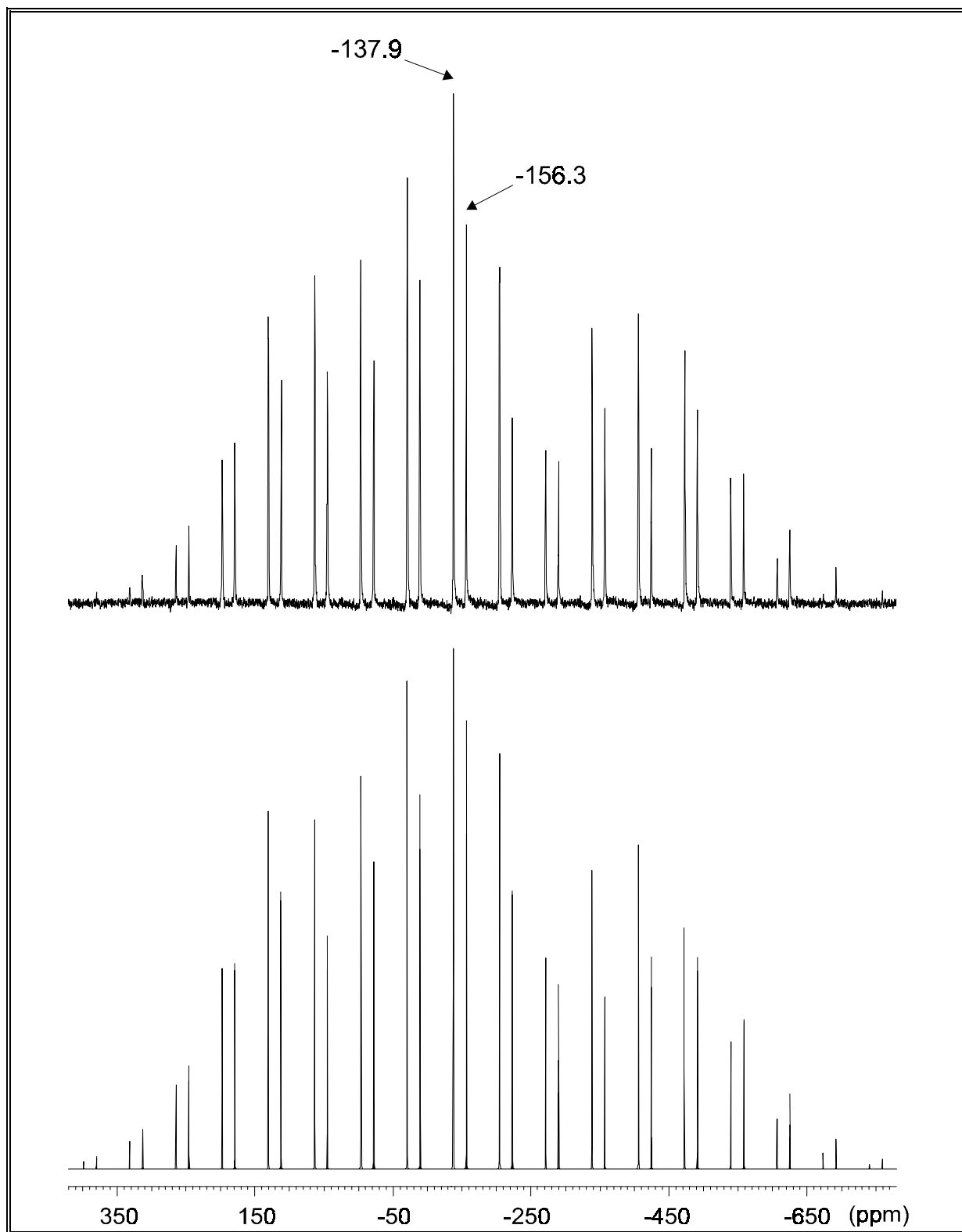
In den ^{13}C -MAS-NMR-Spektren beobachtet man im Bereich der Trimethylsilylmethyl-Gruppen je zwei Signale bei 5.41 ppm und 5.64 ppm für **1** und bei 5.75 ppm und 6.14 ppm für **2**.

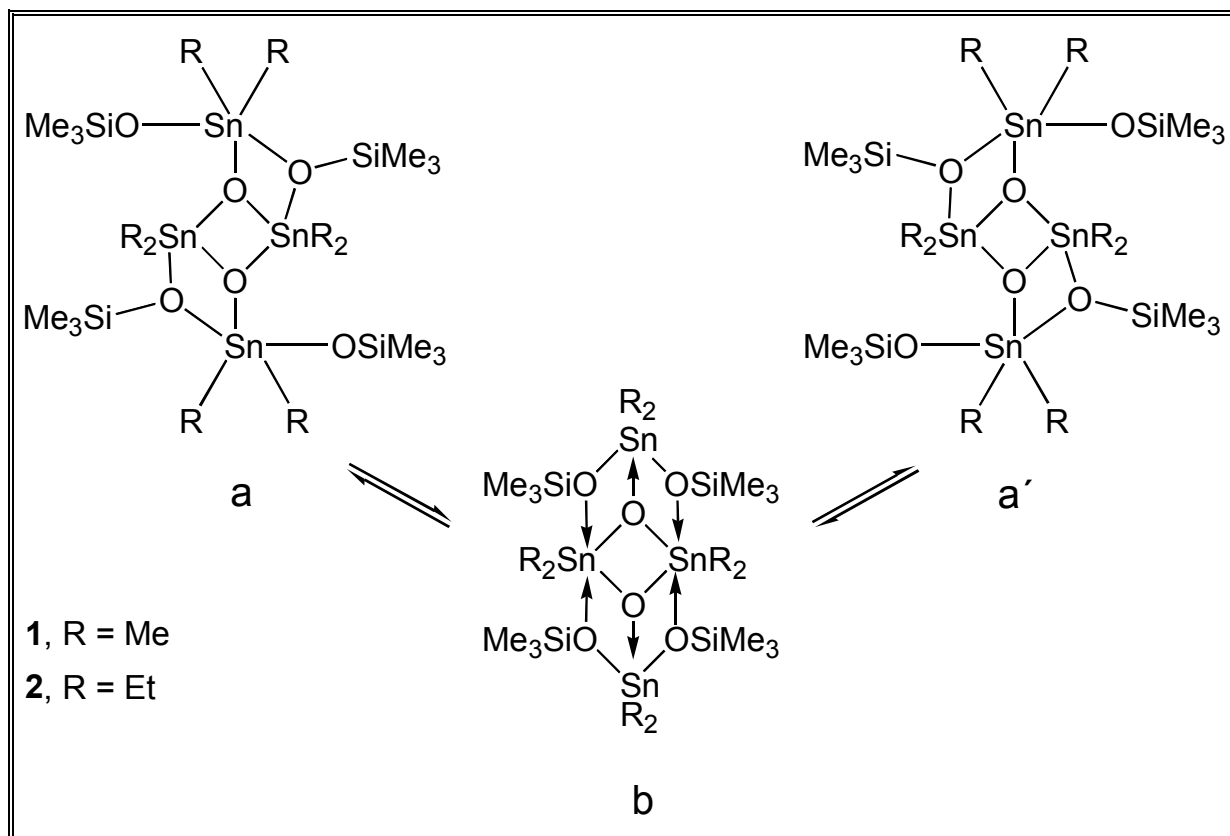
In Lösung erhält man im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **1** ein Signal bei 1.84 ppm, wobei die Halbwertsbreite von 55 Hz auf einen dynamischen Prozeß hindeutet. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **2** kann bei Raumtemperatur kein Signal detektiert werden.

In Lösung beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum für die Trimethylsiloxygruppen sowohl für **1** als auch für **2** jeweils nur ein Signal bei 3.82 ppm bzw. 3.52 ppm.

Auch im ^1H -NMR-Spektrum erhält man für die Trimethylsiloxygruppen in **1** und **2** je ein Signal bei 0.11 ppm bzw. 0.19 ppm.

Die magnetische Äquivalenz der Protonen-, Kohlenstoff- und Silicium-Resonanzen der Trimethylsiloxygruppen in Lösung läßt sich durch eine Schaukelbewegung, die schnell auf der NMR-Zeitskala abläuft, erklären (Schema 9). Die Umklapp-Bewegung von a nach a' durchläuft den Übergangszustand b. Schaukelbewegungen dieser Art wurden bereits für die Leiterverbindungen $[\text{Bu}_2(\text{AcO})\text{SnOSn}(\text{OAc})\text{Bu}_2]_2$ und $[(t\text{-Bu})_2(\text{F})\text{SnOSn}(\text{F})(t\text{-Bu})_2]_2$ vorgeschlagen^{40,p}.

Abb 8: Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektrum von **1**



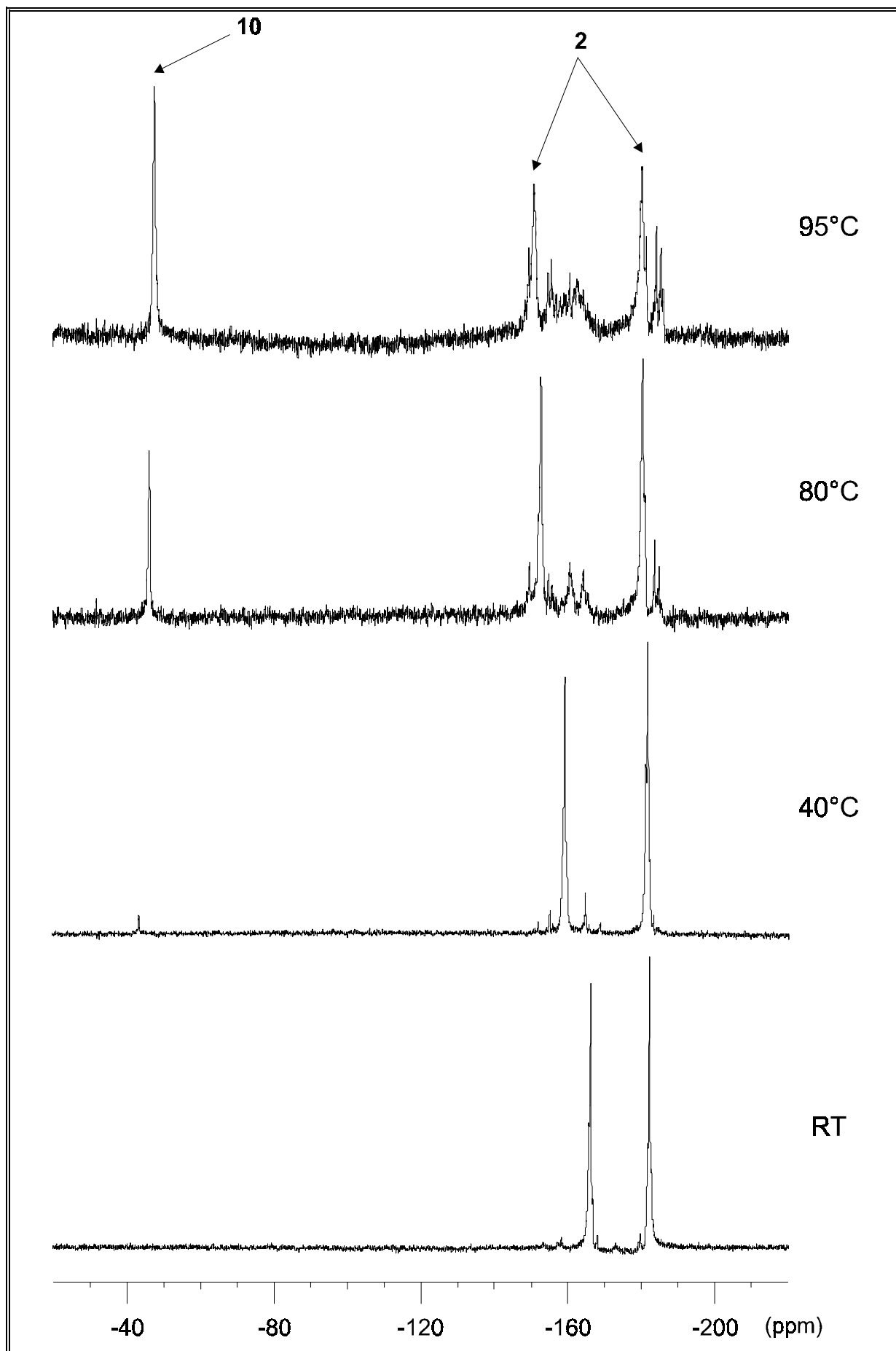
Schema 9: Fluktuierende Struktur von **1** in Lösung. Die exozyklischen Zinnatome vollziehen eine Schaukelbewegung

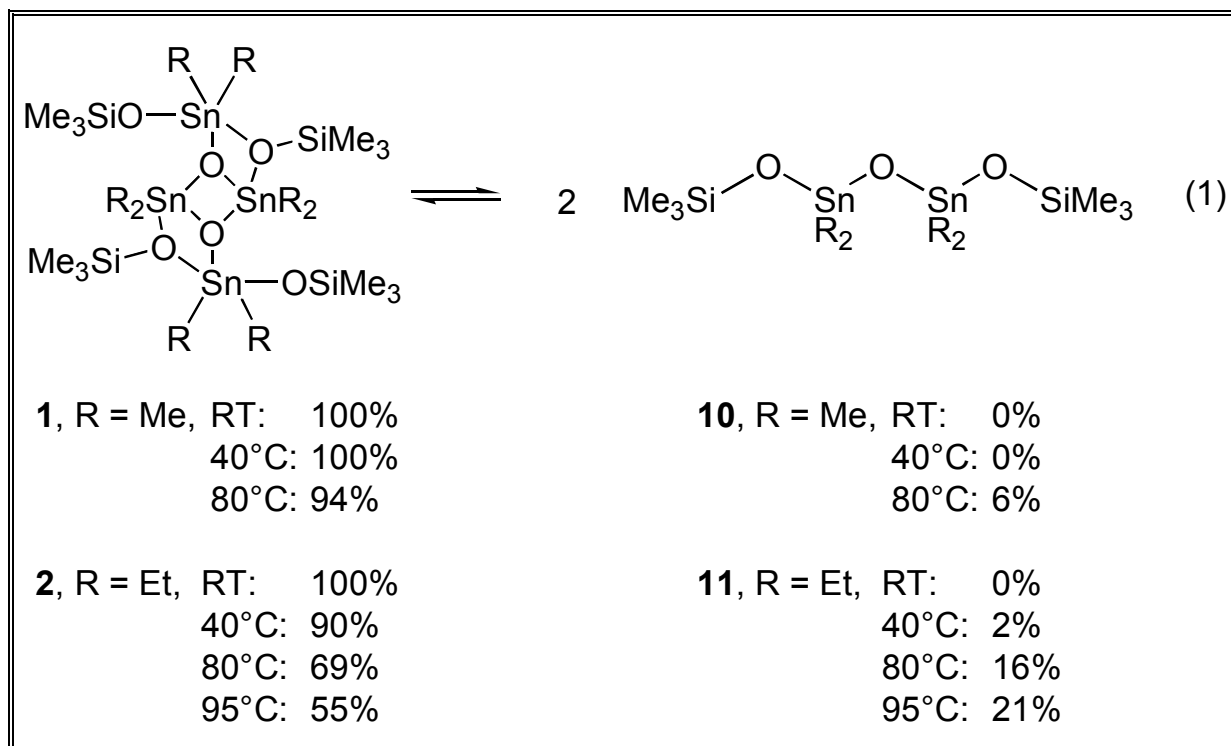
2.4 Temperaturabhängige ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Studien zur Untersuchung von Monomer-Dimer-Gleichgewichten

Um die von *Considine et. al.* postulierte temperaturabhängige Monomerisierung (Gl. 1) von Verbindungen mit Leiterstruktur zu überprüfen^{18d}, wurden von **1** und **2** ^{119}Sn -NMR-Spektren bei Hoch- und von **2** sowohl Hoch- als auch Tieftemperatur ^{119}Sn -NMR-Spektren in Toluol- d_8 aufgenommen.

Die ^{119}Sn -NMR-Spektren von **1** zeigen Signale bei -136.2 ppm und -155.7 ppm. Bei +80°C tritt ein weiteres Signal im tetrakoordinierten Bereich bei -7.41 ppm mit einem Anteil von 6.1 % am Gesamtintegral auf. Dieses Signal wird dem monomeren Tetraorganodistannoxan $\text{Me}_2(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SnOSn}(\text{OSiMe}_3)\text{Me}_2$ **10** zugeordnet.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **2** bei RT zeigt zwei Signale bei -166.8 ppm und -183.8 ppm, die allerdings so verbreitert sind, daß die Kopplungskonstante nicht bestimmt werden kann. Bei -40°C ist die Halbwertsbreite gering genug, um eine Kopplungskonstante von $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{O}-^{119}\text{Sn}) = 104$ Hz zu bestimmen.

Abb. 9: ^{119}Sn -NMR-Spektren von **2** bei RT, +40, +80 und +95°C



Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **2** beobachtet man bereits bei +40°C ein Signal im tetrakoordinierten Bereich bei -50.0 ppm, das bei +95°C auf 21% der Intensität zunimmt. Dieses Signal wird dem monomeren Tetraorganodistannoxan $\text{Et}_2(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SnOSn}(\text{OSiMe}_3)\text{Et}_2$ **11** zugeschrieben (Gl. 1, Abb. 9).

Daraus läßt sich auf eine reversible, temperaturabhängige -allerdings nicht vollständige- Monomerisierung für **1** und **2** schließen. Dabei ist zu bemerken, daß die Gleichgewichte langsam auf der NMR-Zeitskala ablaufen. Es wird keine Koaleszenz der Signale beobachtet. Die Addition der Prozentzahlen für Monomer und Dimer ergeben nicht immer 100%, da noch weitere Signale im pentakoordinierten Bereich beobachtet werden.

2.5 Redistributionsreaktionen trimethylsiloxy-substituierter Diorganozinnverbindungen

2.5.1 Umsetzung der Bis(trimethylsiloxy)diorganostannane $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_3)_2$ (**3**, R = *i*-Pr; **4**, R = *t*-Bu; **5**, R = CH_2SiMe_3) mit $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$

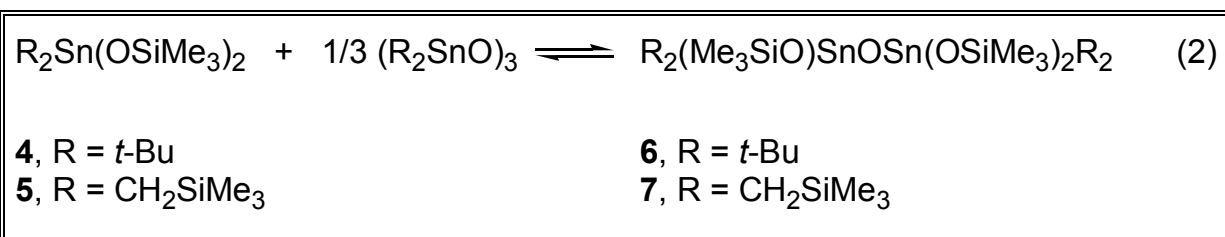
Dimere Tetraorganodistannoxane werden nicht nur durch die kontrollierte Hydrolyse von Diorganozinndihalogeniden, sondern auch durch die Reaktion von Diorganozinndihalogeniden mit Diorganozinnoxiden gewonnen^{4m}. Die so erhaltenen Produkte weisen unterschiedliche organische Reste an den *endo*- und *exozyklischen*

Zinnatomen auf. Da mit den Verbindungen $R_2Sn(OSiMe_3)_2$ (**3**, $R = i\text{-Pr}$; **4**, $R = t\text{-Bu}$; **5**, $R = CH_2SiMe_3$) synthetische Äquivalente zu Diorganozinndihalogeniden vorliegen, wurden diese mit einer stöchiometrischen Menge $(t\text{-Bu}_2SnO)_3$ umgesetzt, um zu prüfen, ob auch in diesem Fall Verbindungen mit Leiterstruktur entstehen.

Die Umsetzungen von **3**, **4** und **5** mit $(t\text{-Bu}_2SnO)_3$ erfolgen zunächst im NMR-Maßstab unter striktem Feuchtigkeitsausschluß in Toluol.

2.5.2 Umsetzung der Bis(trimethylsiloxy)diorganostannane $R_2Sn(OSiMe_3)_2$ (**4**, $R = t\text{-Bu}$) mit $(t\text{-Bu}_2SnO)_3$ und (**5**, $R = CH_2SiMe_3$) mit $[(Me_3SiCH_2)_2SnO]_3$

Die Umsetzung von **4** mit $(t\text{-Bu}_2SnO)_3$ bzw. **5** mit $[(Me_3SiCH_2)_2SnO]_3$ führt zur *in situ* Bildung der monomeren Tetraorganodistannoxane $[R_2(Me_3SiO)Sn]_2O$ (**6**, $R = t\text{-Bu}$; **7**, $R = CH_2SiMe_3$) (Gl. 2).



Dabei stehen die monomeren Tetraorganodistannoxane **6** und **7** im Gleichgewicht mit ihren Edukten.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Umsetzung von **4** mit $(t\text{-Bu}_2SnO)_3$ zeigt drei Signale bei -84.3 ppm ($(t\text{-Bu}_2SnO)_3$, Integral 32%), -127.3 ppm (**6**, Integral 36%) und -148.7 ppm (**4**, Integral 32%).

Bei der analogen Umsetzung von **5** mit $[(Me_3SiCH_2)_2SnO]_3$ werden im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ebenfalls drei Signale detektiert, und zwar bei 44.5 ppm ($[(Me_3SiCH_2)_2SnO]_3$, Integral 35%), 8.94 ppm (**7**, Integral 30%) und -16.5 ppm (**5**, Integral 35%).

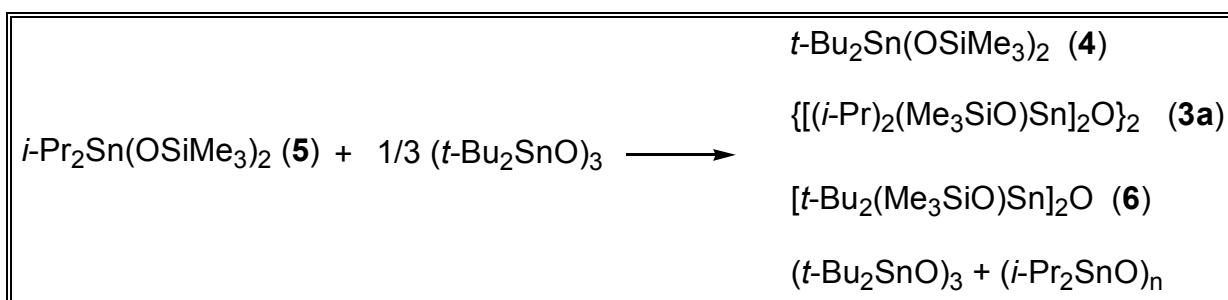
Die Bildung von **6** und **7** wird durch die Beobachtung jeweils einer $^2J(^{119}\text{Sn}-O-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 870 Hz bzw. 501 Hz unterstützt, die auf das Vorliegen nahezu linearer Sn-O-Sn-Gruppierungen hinweist. Es ist bekannt, daß die Größe der $^2J(^{119}\text{Sn}-O-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung vom Sn-O-Sn-Winkel abhängt⁴⁰. Die Kopplungsgröße steigt mit zunehmendem Winkel. Für Verbindungen mit einem Sn-O-Sn-Winkel von 180°

werden Kopplungskonstanten zwischen 564 Hz [(*o*-Tol₃Sn)₂O] und 910 Hz [(*t*-Bu₃Sn)₂O] beobachtet.

2.5.3 Umsetzung des Bis(trimethylsiloxy)diorganostannans *i*-Pr₂Sn(OSiMe₃)₂ **3** mit (*t*-Bu₂SnO)₃

Die Umsetzung von **3** mit (*t*-Bu₂SnO)₃ im NMR-Maßstab verläuft grundsätzlich anders als in den zuvor beschriebenen Reaktionen (Schema 10). Es kommt zur Bildung eines in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlags, von dem vermutet wird, daß es sich um (*i*-Pr₂SnO)_n handelt.

Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zeigt Signale bei -84.4 ppm [(*t*-Bu₂SnO)₃, Integral 10%), -127.3 ppm (²J(¹¹⁹Sn-O-²⁹Si) = 52.7 Hz, ²J(¹¹⁹Sn-O-¹¹⁷Sn) = 870 Hz, **6**, Integral 25%), -148.8 ppm (²J(¹¹⁹Sn-O-²⁹Si) = 56.3 Hz, **4**, Integral 33%), -220.9 ppm (²J(¹¹⁹Sn-O-¹¹⁷Sn) = 65.4 Hz, **3a**, Integral 8%) und bei -240.2 ppm (²J(¹¹⁹Sn-O-¹¹⁷Sn) = 67.2 Hz, **3a**, Integral 8%).



Schema 10: Umsetzung des Bis(trimethylsiloxy)diorganostannans *i*-Pr₂Sn(OSiMe₃)₂ **3** mit (*t*-Bu₂SnO)₃

Aufgrund des Verschiebungsbereichs, des Integrals und der Kopplungsgröße läßt sich für **3a** auf das Vorliegen einer Leiterverbindung schließen. Das 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraorganodistannoxan **3a** entsteht in geringem Maße bei der Darstellung von *i*-Pr₂Sn(OSiMe₃)₂ **3**. Verbindung **3a** befindet sich im Rückstand des durch Kugelrohrdestillation gereinigten **3**, so daß auf eine trimethylsiloxy-verbrückte *Leiter*-verbindung mit *i*-Pr-Resten am Zinn, analog zu **1** und **2**, geschlossen werden kann. Diese *Leiter*verbindung kann als Intermediat bei der Umwandlung von **3** in (*i*-Pr₂SnO)_n angesehen werden.

Di-*tert*-Butylzinnoxid dient bei dieser Reaktion als O²⁻-Quelle. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung von (*i*-Pr₂SnO)_n mit pentakoordiniertem Zinn. Di-*tert*-Butyl-

zinnoxid wurde bereits in den Reaktionen mit Organochlorsilanen oder alkyliden-verbrückten Organozinnchloriden als protonenfreie O^{2-} -Quelle eingesetzt^{17a,b, 29}.

Außerdem erscheinen noch Signale bei -76.7 ppm, -102.8 ppm, -104.7 ppm, -119.1 ppm, -127.1 ppm, -214.3 ppm, -216.1 ppm, -216.7 ppm, -217.0 ppm, -241.6 ppm, -243.3 ppm, -243.8 ppm, -244.1 ppm und -245.1 ppm mit einer Gesamtintensität von 16%, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

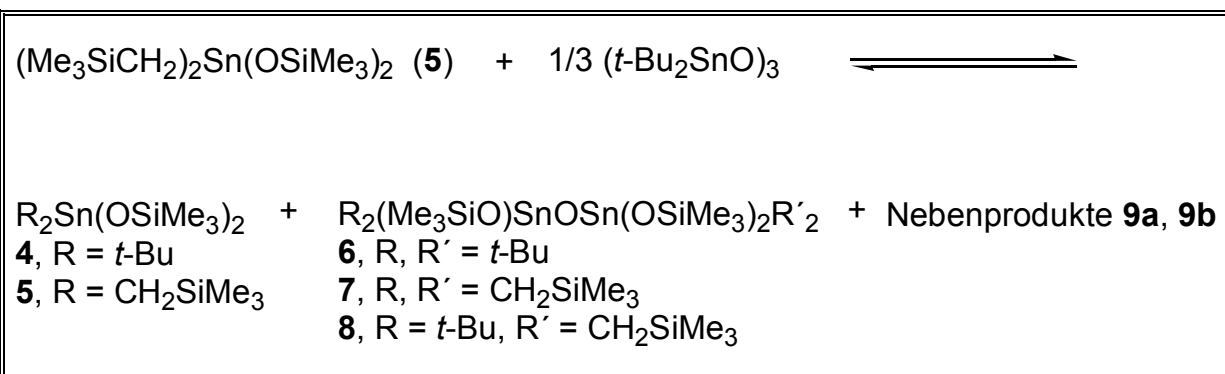
Alle Versuche zur Isolierung von Di-*iso*-Propylzinnoxid bzw. **3a** im präparativen Maßstab blieben erfolglos.

2.5.4 Umsetzung des Bis(trimethylsiloxy)diorganostannans $(Me_3SiCH_2)_2Sn(OSiMe_3)_2$ **5** mit $(t-Bu)_2SnO_3$

Bei der Umsetzung von **5** mit $(t-Bu)_2SnO_3$ entsteht laut Aussage des ^{119}Sn -NMR-Spektrums ein komplexes Reaktionsgemisch (Schema 11). Es treten sechs Hauptsignale bei -148.8 ppm (**4**, Integral 35%), -127.4 ppm (**6**, Integral 10%), -16.3 ppm (**5**, Integral 13%), 43.4 ppm $[(Me_3SiCH_2)_2SnO]_3$, Integral 8.6%), 5.6 ppm mit einer $^2J(^{119}Sn-O-^{117}Sn)$ -Kopplung von 652 Hz (**8**, Integral 8%) und bei -116.1 ppm mit einer $J(^{119}Sn-O-^{117}Sn)$ -Kopplung von ebenfalls 652 Hz (**8**, Integral 8%) auf.

Die Signale bei 5.6 ppm und -116.1 ppm mit ihrem integralen Verhältnis von 1:1 und ihren $^2J(^{119}Sn-O-^{117}Sn)$ -Kopplungen von 652 Hz werden dem monomeren Tetraorganodistannoxan $[(Me_3SiCH_2)_2(Me_3SiO)SnOSn(OSiMe_3)_2(t-Bu)_2]$ (**8**) zugeordnet. Die Zusammengehörigkeit der Signale wird durch den beobachteten Dacheffekt der $^2J(^{119}Sn-O-^{119}Sn)$ -Kopplungen belegt.

Das Signal bei tiefem Feld wird von dem Trimethylsilylmethyl-substituierten Zinnatom hervorgerufen, während das Signal bei hohem Feld von dem Zinnatom mit den *tert.*-Butylgruppen herrührt.



Schema 11: Produkte der Umsetzung von **5** mit $1/3 (t-Bu)_2SnO_3$

Außerdem treten noch fünf Signale mit geringerer Intensität bei 8.97 ppm (**7**, Integral 2.5%), 43.4 ppm (**9b**, Integral 6.5%), 41.2 ppm (**9a**, Integral 2.08%), -72.2 ppm (**9b**, Integral 2.2%) und -77.1 ppm (**9a**, Integral 4.0%) auf, die den gemischt substituierten Diorganozinnoxiden **9a** und **9b** zugeordnet werden können (siehe 2.5.5).

2.5.5 Umsetzung von $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ mit $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$

Die Umsetzung von $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ mit $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$ bestätigt die zuvor getroffene Zuordnung. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Abb. 10) zeigt das Vorliegen von vier verschiedenen Verbindungen. Die beiden gemischten Diorganozinnoxide **9a** und **9b** liegen im Gleichgewicht mit ihren Edukten vor (Schema 12).

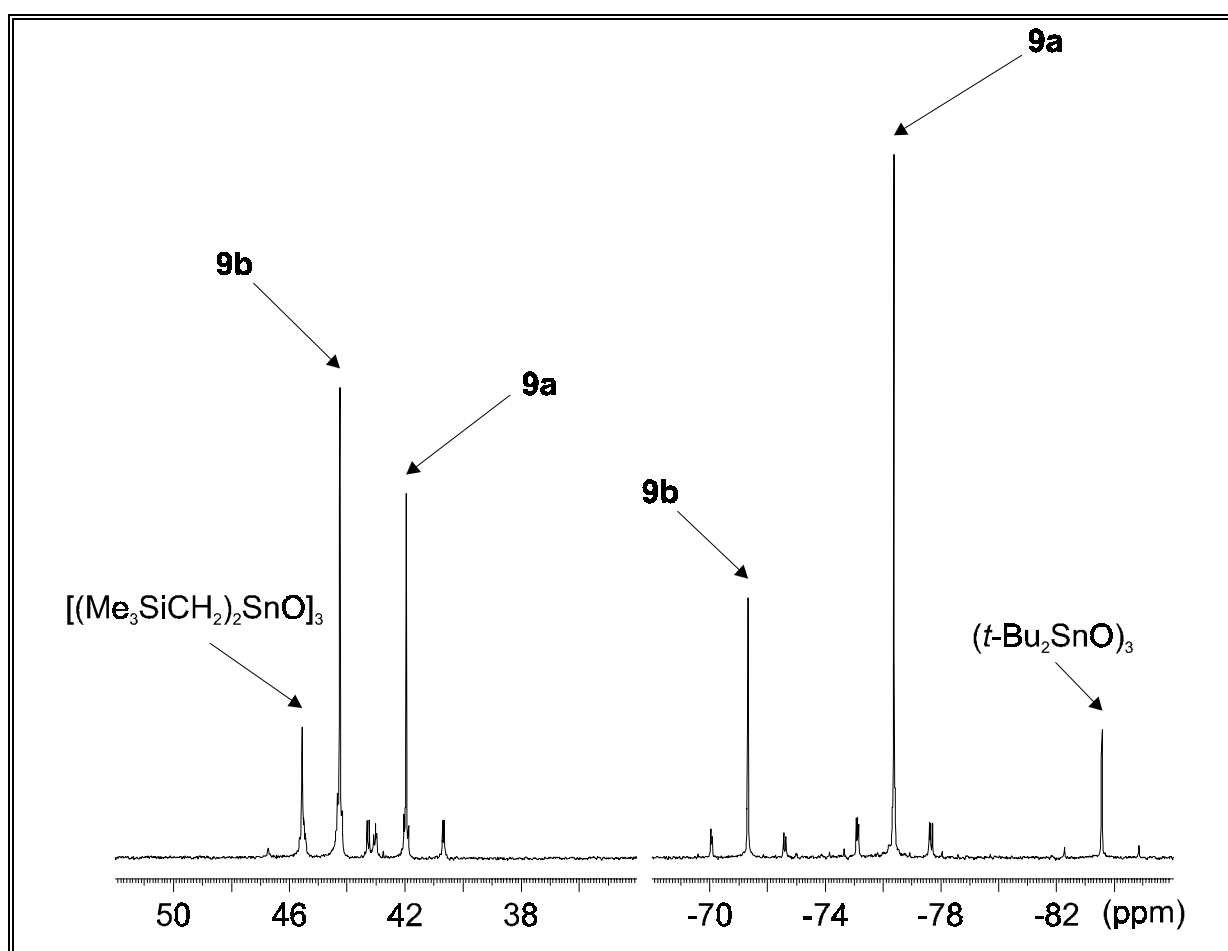
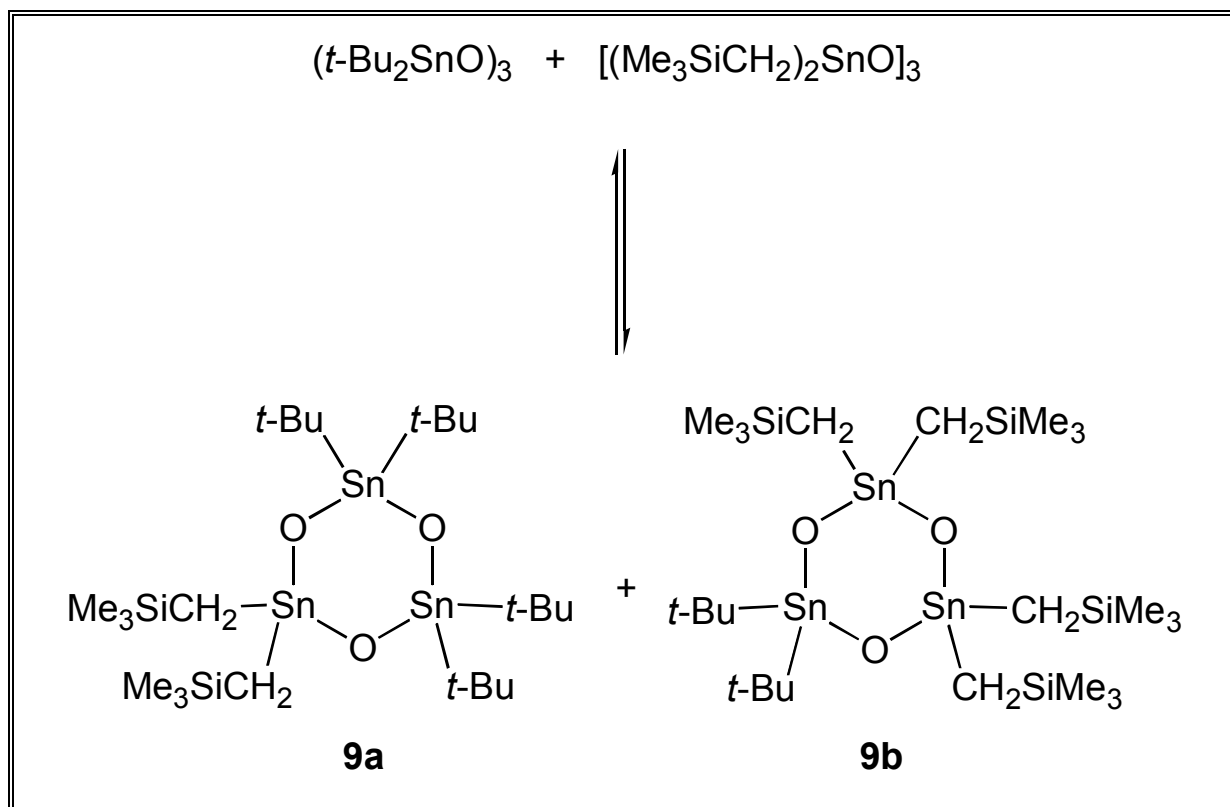


Abb. 10: ^{119}Sn -NMR-Spektrum (CDCl_3) der Umsetzung von $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ mit $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$

Die Signale der trimethylsilylmethyl-substituierten Zinnatome treten im Bereich von 41.9 ppm bis 44.2 ppm auf, während die Signale der *tert.*-Butyl-substituierten Zinnatome im Bereich von -71.8 ppm bis -76.4 ppm liegen. Die Produktverteilung erfolgt gemäß der statistischen Wahrscheinlichkeit.

Redistributionsreaktionen von Diorganoelementchalkogeniden (R_2ME , $M = Sn, Pb$; $E = S, Se, Te$) von Elementen der vierten Hauptgruppe wurden häufig untersucht⁴¹. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist Gegenstand kontroverser Diskussionen. Redistributionsreaktionen unterschiedlich substituierter Diorganozinnoxide wurden bisher nicht beschrieben.

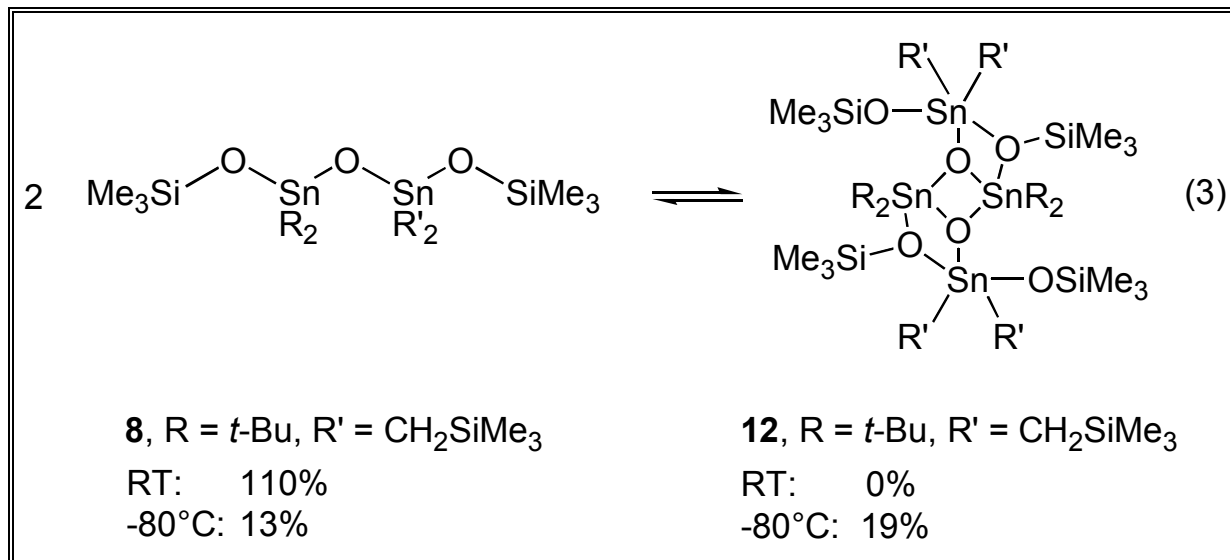


Schema 12: Gleichgewichtsreaktion zwischen $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ und $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$

2.5.6 ^{119}Sn -NMR-Untersuchungen der Umsetzung des Bis(trimethylsiloxy)diorgano-distannans $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_3)_2$ **5** mit $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ bei tiefen Temperaturen

Die ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von **5** mit $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ bei tiefen Temperaturen liefert bei -80°C ein ähnliches Spektrum wie bei RT, allerdings sind alle Signale trotz Eichung durch den Tetramethylzinn-Standard um etwa 10 ppm tieffeldverschoben. Die Signale liegen bei 49.21 ppm $\{[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$, Integral 2.7%), 47.52 ppm (**9b**, Integral 1.9%), 35.80 ppm (**9a**, Integral 0.6%), 15.83 ppm (**8**, Integral 6.7%), -7.01 ppm (**5**, Integral 9.1%), -65.00 ppm (**9b**, Integral 0.4%), -70.42 ppm (**9a**, Integral 3.8%), -79.23 ppm $[(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$, Integral 0.9%), -103.1 ppm (**8**, Integral 6.7%), -114.8 ppm (**6**, Integral 12%), -137.3 ppm (**4**, Integral 36%), -153.6 ppm (**12**, Integral 9.5%) und -173.3 ppm (**12**, Integral

9.5%). Die letzten beiden Signale werden dem dimeren Tetraorganodistannoxan $[t\text{-Bu}_2(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SnOSn}(\text{OSiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$ **12** zugeordnet, das durch Dimerisierung von Verbindung **8** entsteht (Gl. 3).



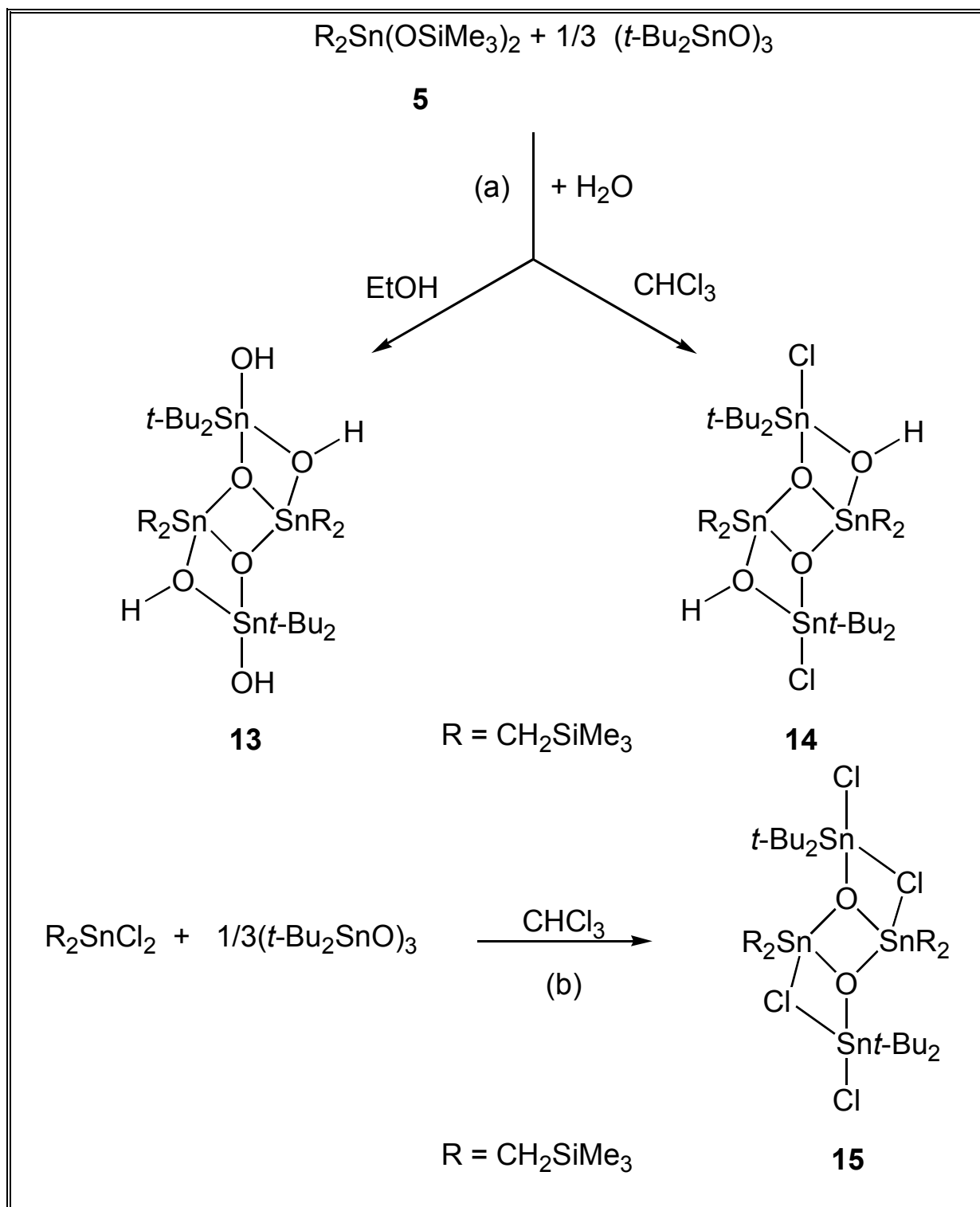
Der beobachtete Effekt ist analog zu der in Kapitel 2.4 beschriebenen Monomerisierung von **1** und **2** bei hohen Temperaturen.

¹¹⁹Sn-NMR-Spektren der Umsetzung von **4** mit $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ (Kapitel 2.5.2) und **5** mit $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$ (Kapitel 2.5.2) bei tiefen Temperaturen erbrachten keine Veränderung der Signale im Vergleich zu den Spektren bei RT. Hieraus kann man folgern, daß die Bildung von *Leiterverbindungen* mit gemischten Resten gegenüber symmetrisch substituierten tendenziell bevorzugt ist.

2.6.1 Umsetzung des Bis(trimethylsiloxy)diorganostannans $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_3)_2$ **5** mit $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ in Anwesenheit von H₂O

Bei der Umsetzung $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_3)_2$ **5** mit $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ in Ethanol in Anwesenheit von H₂O entsteht das dimere Tetraorganodistannoxan $[t\text{-Bu}_2(\text{HO})\text{SnOSn}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$ **13** (Schema 13). Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von **13** in C₆D₆ zeigt außer dem leitertypischen Signalset im pentakoordinierten Bereich bei -234.84 ppm (**13**, Integral 6.12%) und -180.24 ppm (**13**, Integral 6.14%) Signale bei -83.19 ppm [$(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$, Integral 13.3%], -75.84 ppm (**9a**, Integral 32.3%), 70.86 ppm (**9b**, Integral 4.94%), 42.50 ppm (**9a**, Integral 15.9%) und 44.82 ppm (**9b**, Integral 10.5%), die in Lösung mit **13** im Gleichgewicht stehen. Die zusätzlichen

Signale bei -142.6 ppm, -168.6 ppm, -177.9 ppm, -185.1 ppm, 232.7 ppm und -236.1 ppm mit einem Gesamtintegral von 10.8% konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Es ist jedoch bemerkenswert, daß alle diese Signale im pentakoordinierten Bereich liegen.



Schema 13: Darstellung der Tetraorganodistannoxane **13**, **14** und **15**

Es könnte sich bei den Nebenprodukten um Verbindungen mit *leiter*ähnlichen Strukturen handeln, die aus mehr oder weniger als vier Zinnatomen aufgebaut sind, z.B. Verbindungen mit sogenannter Dreiviertel-*Leiter*struktur (Abb. 11)⁴².

Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von kristallinem **13** in CDCl₃ bei RT erhält man bei Aufnahme direkt nach Ansetzen der Lösung ein analoges Spektrum wie in C₆D₆ (siehe oben). Wird die Lösung erwärmt, so beobachtet man jedoch nur noch zwei scharfe Signale bei -218.2 ppm (**14**, Integral 50%) und -180.7 ppm (**14**, Integral 50%), die dem dimeren Tetraorganodistannoxan [t-Bu₂(Cl)SnOSn(OH)(CH₂SiMe₃)₂]₂ **14** zugeordnet werden.

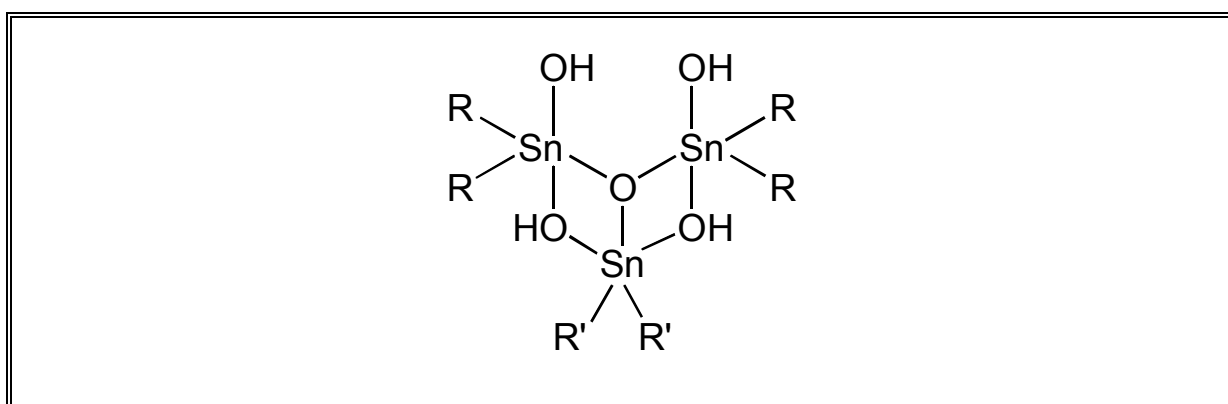


Abb. 11: Strukturmotiv einer „Dreiviertel-*Leiter*“

Verbindung **14** entsteht durch den einfachen Austausch einer Hydroxy-Gruppe gegen ein Chloratom aus dem Lösungsmittel (Schema 13). Die gezielte Synthese von Verbindung **14** erfolgt durch Umsetzung von **5** mit (t-Bu₂SnO)₃ und H₂O in CHCl₃. Die Umsetzung von **13** mit CDCl₃ wird in Kapitel 2.6.2 genauer beschrieben.

Zum Vergleich wurde das dimere Tetraorganodistannoxan [t-Bu₂(Cl)SnOSn(Cl)(CH₂SiMe₃)₂]₂ **15** durch gezielte Umsetzung von (Me₃SiCH₂)₂SnCl₂ mit (t-Bu₂SnO)₃ dargestellt (Schema 13). Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von Verbindung **15** in CDCl₃ zeigt Signale bei 55.38 ppm (t-Bu₂SnCl₂, Integral 2.3%), -74.09 ppm (Integral 2.1%), -140.4 ppm (Integral 9.7%), -148.9 ppm (Integral 16%), -160.5 ppm (Integral 9.5%), -169.8 ppm (Integral 1.4%), -180.7 ppm (Integral 7.8%), -186.1 ppm (Integral 17%), -196.8 ppm (Integral 9.5%), -213.9 ppm (Integral 1.6%), -217.7 ppm (Integral 8.6%), -218.2 ppm (Integral 10%) und -255.2 ppm (Integral 0.3%) und deutet auf ähnliche Gleichgewichte hin, wie sie für die

unsymmetrisch substituierten Tetraorganodistannoxane $[R_2(Cl)SnOSn(Cl)t-Bu_2]_2^{4m}$ beobachtet wurden.

2.6.2 Umsetzung des 1,3-Dihydroxytetraorganodistannoxans $[t-Bu_2(HO)SnOSn(OH)(CH_2SiMe_3)_2]_2$ **13** mit $CDCl_3$

Wie in Kapitel 2.6.1 beschrieben wurde, wandelt sich Verbindung **13** beim Umkristallisieren aus $CHCl_3$ in Verbindung **14** um. Für dieses NMR-Experiment wurde das Tetraorganodistannoxan **13** in HCl-freiem $CDCl_3$ (getrocknet über Na_2CO_3) gelöst. Nach 1/2 h zeigen sich im ^{119}Sn -NMR-Spektrum neben den für **13** detektierten Signalen bei -180.2 und -234.8 ppm die zu **14** gehörenden Signale bei -176.7 ppm und -216.7 ppm mit einem Gesamtintegral von 1.7%. Außerdem erscheinen drei neue Signale bei -142.2 ppm (Integral 7.6%), -162, 8 ppm (Integral 12%) und -175.1 ppm (Integral 0.7%), die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Allerdings liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um Zwischenstufen handelt, wie etwa Verbindungen mit Dreiviertelstruktur, die bei der Umwandlung von **13** in **14** durchlaufen werden.

Verbindung **14** kann alternativ durch die äquimolare Reaktion von **13** mit **15** dargestellt werden.

2.6.3 Einkristallröntgenstrukturanalysen der dimeren Tetraorganodistannoxane $[t-Bu_2XSnOSnY(CH_2SiMe_3)_2]_2$ (**13**, $X = Y = OH$; **14**, $X = Cl$, $Y = OH$; **15**, $X = Y = Cl$)

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **13** wurden aus Toulol bei 4°C, von **14** aus CH_2Cl_2 /Hexan bei 4°C und von **15** aus $CHCl_3$ bei RT erhalten. Die Verbindungen **13**, **14** und **15** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe C2/c mit je 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **13**, **14** und **15** sind in den Abb. 12, 13 und 14 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Die Strukturen der dimeren Tetraorganodistannoxane **13**, **14** und **15** sind durch ihr analoges $Sn_4O_4X_2Y_2$ -Strukturmotiv und ihre gleichen organischen Reste sehr gut miteinander vergleichbar. Wie auch im Fall der Tetraorganodistannoxane **1** und **2** sind sie nahezu planar, mit einer maximalen Auslenkung aus der Ebene von 0.0588 Å für **13**, 0.0297 Å für **14** und 0.0127 Å für **15**.

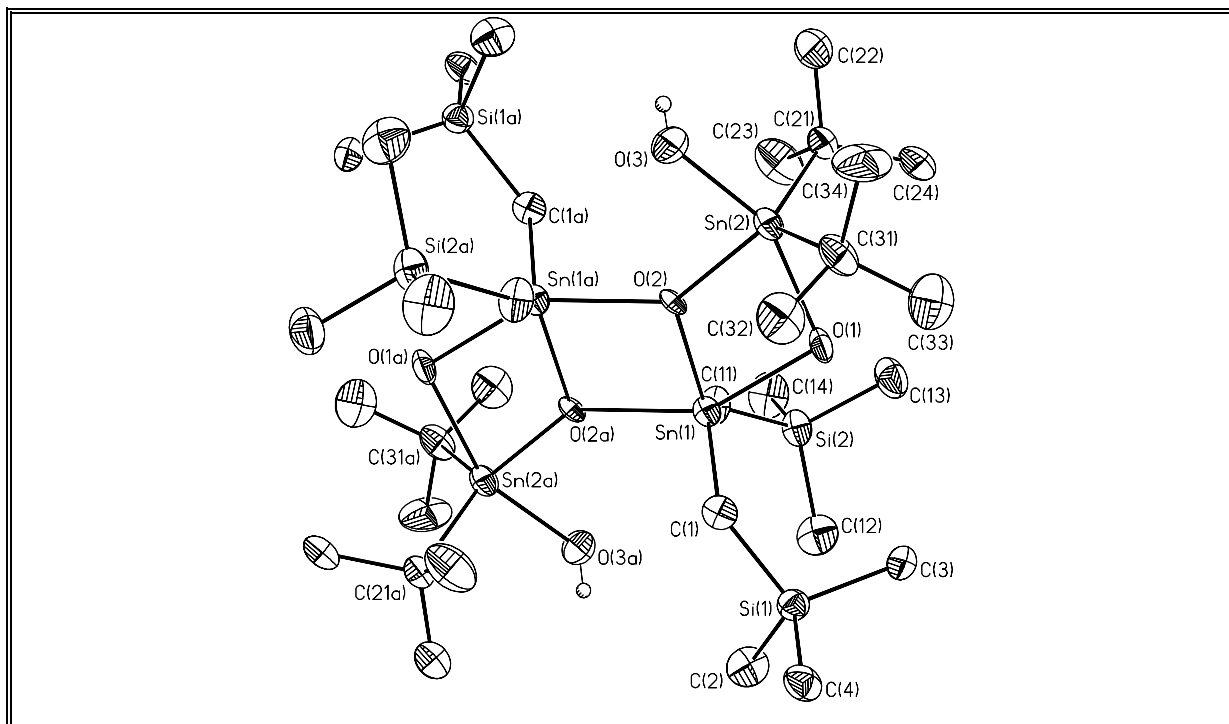


Abb. 12: Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **13**; Die thermischem Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

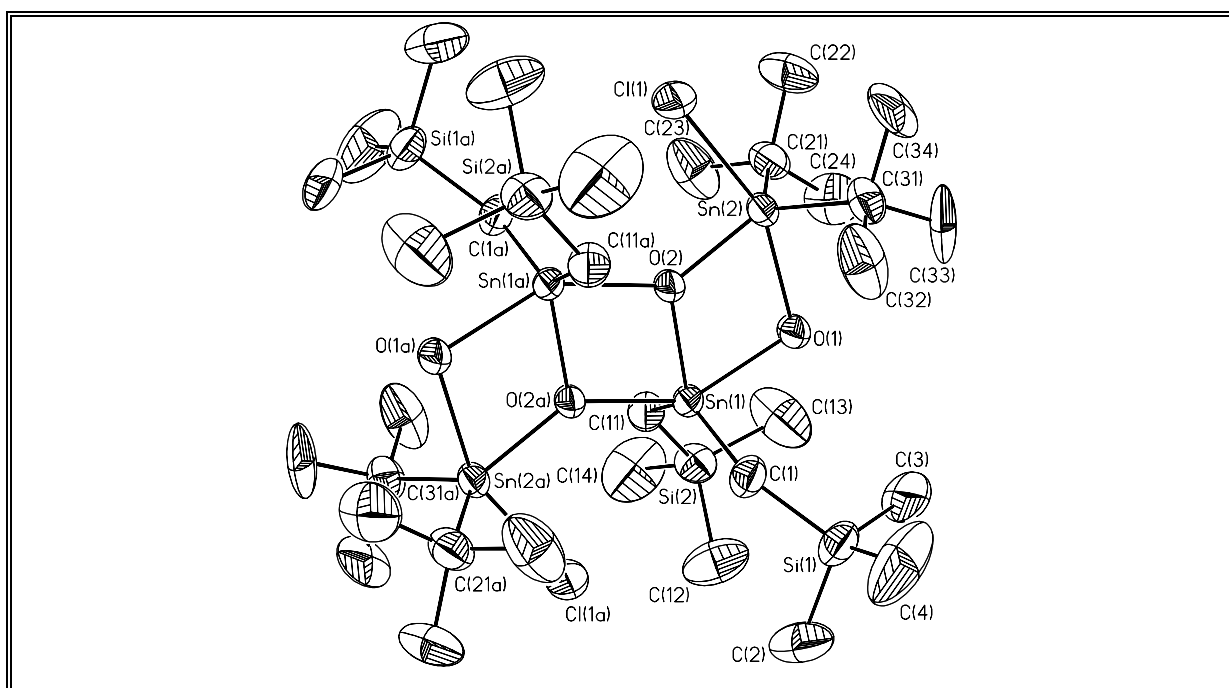


Abb. 13: Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **14**; Die thermischem Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

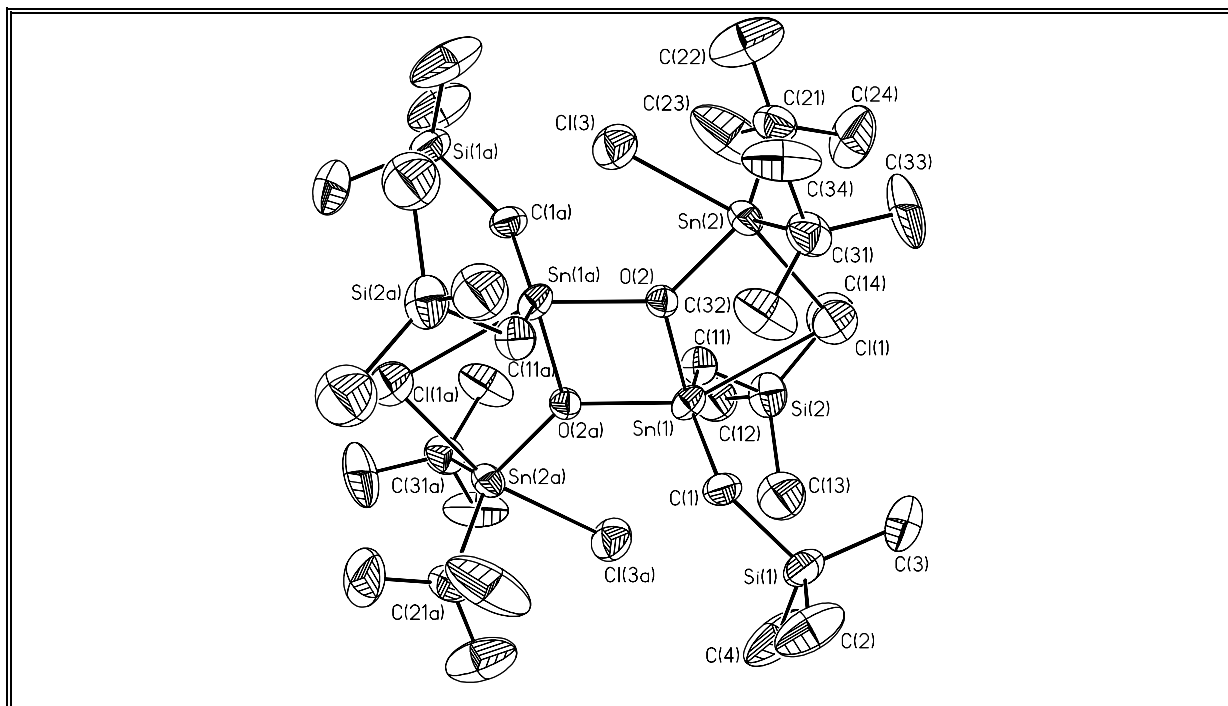


Abb. 14: Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **15**; Die thermischem Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Geometrie um die Sn(1)-Atome im zentralen Sn₂O₂-Ring ist in **13** bis **15** sehr ähnlich, Bindungslängen und -winkel liegen im Bereich des Erwarteten²⁻⁴.

Interessant ist jedoch der Vergleich der exozyklischen Sn(2)-Atome von **13** und **14** (Abb. 15) bzw. der endozyklischen von **14** und **15**.

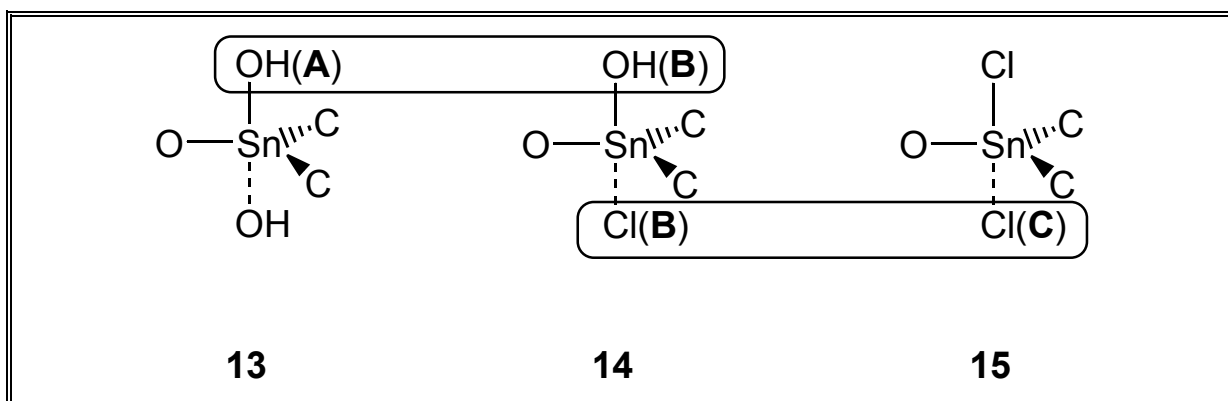


Abb. 15: Vergleichbare Bindungsabstände der exozyklischen Zinnatome der Verbindungen **13**, **14** und

15

Die Sn(2)-OH(A)-Bindung zum verbrückenden Sauerstoffatom von Verbindung **13** ist mit 2.304(10) Å länger als die Sn(2)-OH(B)-Bindung von **14** mit 2.239(2) Å. Die Sn(2)-O(2)-Bindung ist mit 2.004(7) Å bzw. 2.024(3) Å ähnlich, wie auch die Sn(2)-

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **13**, **14** und **15**

Bindungslängen [Å]	13 , X = Y = OH	14 , X = OH, Y = Cl	15 , X = Y = Cl
Sn(1)-X(1)	2.149(8)	2.184(2)	2.857(2)
Sn(1)-O(2)	2.018(8)	2.044(2)	2.066(3)
Sn(1)-O(2a)	2.165(8)	2.141(2)	2.103(3)
Sn(1)-Y(3a)	3.429(11)	3.5937(12)	3.1146(19)
Sn(1)-C(1)	2.116(13)	2.124(4)	2.098(5)
Sn(1)-C(11)	2.111(12)	2.128(4)	2.087(5)
Sn(2)-X(1)	2.304(10)	2.239(2)	2.5836(19)
Sn(2)-O(2)	2.004(7)	2.024(2)	2.030(3)
Sn(2)-Y(3)	2.048(9)	2.4851(12)	2.5452(17)
Sn(2)-C(21)	2.177(14)	2.168(5)	2.177(6)
Sn(2)-C(31)	2.190(15)	2.174(5)	2.174(6)
Bindungswinkel [°]	10 , X = Y = OH	11 , X = OH, Y = Cl	12 , X = Y = Cl
X(1)-Sn(1)-O(2)	72.4(3)	72.68(8)	72.16(9)
X(1)-Sn(1)-O(2a)	145.9(3)	146.26(9)	146.67(9)
O(2)-Sn(1)-O(2a)	73.5(3)	73.58(10)	74.52(13)
X(1)-Sn(1)-C(1)	96.5(4)	95.02(13)	87.89(16)
X(1)-Sn(1)-C(11)	99.6(5)	97.31(13)	87.50(17)
O(2)-Sn(1)-C(1)	109.3(4)	110.84(14)	104.03(17)
O(2a)-Sn(1)-C(1)	95.2(4)	96.31(12)	100.17(18)
O(2)-Sn(1)-C(11)	116.3(5)	111.17(13)	105.80(18)
O(2a)-Sn(1)-C(11)	94.8(4)	95.24(13)	101.65(18)
C(1)-Sn(1)-C(11)	134.3(6)	138.00(17)	146.7(2)
X(1)-Sn(2)-O(2)	69.4(3)	71.87(8)	79.13(9)
X(1)-Sn(2)-Y(3)	154.2(4)	156.71(7)	160.49(6)
O(2)-Sn(2)-Y(3)	84.9(4)	84.92(6)	81.37(9)
X(1)-Sn(2)-C(21)	92.4(4)	92.89(15)	93.1(2)
X(1)-Sn(2)-C(31)	91.9(5)	95.16(15)	94.1(2)
O(2)-Sn(2)-C(21)	116.7(5)	119.72(14)	118.3(2)
O(2)-Sn(2)-C(31)	117.8(5)	117.23(15)	118.2(2)
Y(3)-Sn(2)-C(21)	101.8(5)	97.08(14)	95.8(2)
Y(3)-Sn(2)-C(31)	98.1(6)	97.23(14)	95.5(2)
C(21)-Sn(2)-C(31)	123.0(6)	122.12(19)	123.4(3)
Sn(1)-X(1)-Sn(2)	100.9(3)	101.17(9)	83.65(6)
Sn(1)-O(2)-Sn(1a)	106.5(3)	106.42(10)	105.48(13)
Sn(2)-O(2)-Sn(1)	117.3(4)	114.28(10)	125.06(15)
Sn(2)-O(2)-Sn(1a)	136.2(4)	139.29(11)	129.45(15)

Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$ (**13**), $-x, -y+1, -z$ (**14**), $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ (**15**)

C-Bindungen zwischen 2.168(5) und 2.190(15) Å. Der Abstand zur nicht verbrückenden Hydroxy-Gruppe in **13** ist aufgrund der unterschiedlichen Atomradien um 0.4371 Å kleiner als der zum nicht verbrückenden Chloratom in **14**.

Vergleicht man den Abstand zum nicht verbrückenden Chloratom in **14** aber mit dem gleichen in **15**, so fällt auf, daß die Bindung im ausschließlich Chlor-substituierten um 0.0601 Å länger ist als im Fall von **14**. Die Sn(2)-O(2)-Bindungen sind mit 2.024(2) Å bzw. 2.030(3) Å sehr ähnlich; die Sn(2)-C-Bindungen liegen zwischen 2.168(5) und 2.177(6) Å. Der Abstand zur verbrückenden OH- bzw. Cl-Gruppe läßt sich nicht direkt vergleichen, da die Bindungslänge nicht gleicher Bindungsarten, wie z. B. Sn-O- und Sn-Cl-Bindungen, kein Maß für die Bindungsstärke darstellt. Deshalb werden die Bindungsordnungen im weiteren Verlauf diskutiert (Tabelle 6). Außerdem sind in den Tabellen 6 und 7 zum besseren Vergleich die jeweiligen Werte für $\{[t\text{-Bu}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)(\text{OH})\text{Sn}]_2\text{O}\}_2$ **B**^{3b}, dem bisher einzigen strukturell charakterisierten Tetraorganodistannoxan mit verbrückenden und exozyklischen Hydroxygruppen, aufgeführt. In Abbildung 16 sind die strukturellen Güten $\Sigma\vartheta$ und die Bindungsordnungen BO der Verbindungen **13**, **14**, **15** und **B** schematisch dargestellt.

Bei Betrachtung der für die Bindungsordnung ermittelten Werte muß zwischen den Sn(1)- und Sn(2)-Atomen und den jeweiligen äquatorialen und axialen Positionen unterschieden werden. Die errechneten Bindungsordnungen in den Verbindungen **13**, **14** und **B** für die Bindungen zwischen den Sn(1)-Atomen und den endozyklischen und den verbrückenden Sauerstoffatomen liegt zwischen 0.49 und 0.57. Verbindung **15** fällt aus diesem Rahmen, da die im Sn₂O₂-Ring befindliche axiale Sn(1)-O(2a)-Bindung eine Bindungsordnung von 0.64 aufweist, während die Bindungsordnung der ebenfalls axialen Sn(1)-Cl(1)-Bindung bei 0.18 liegt. Grund hierfür könnte die größere Bindungsstärke der Sn-O- im Vergleich zur Sn-Cl-Bindung sein. Das Chlor-Atom hat aufgrund seines größeren Atomradius einen größeren Raumanspruch.

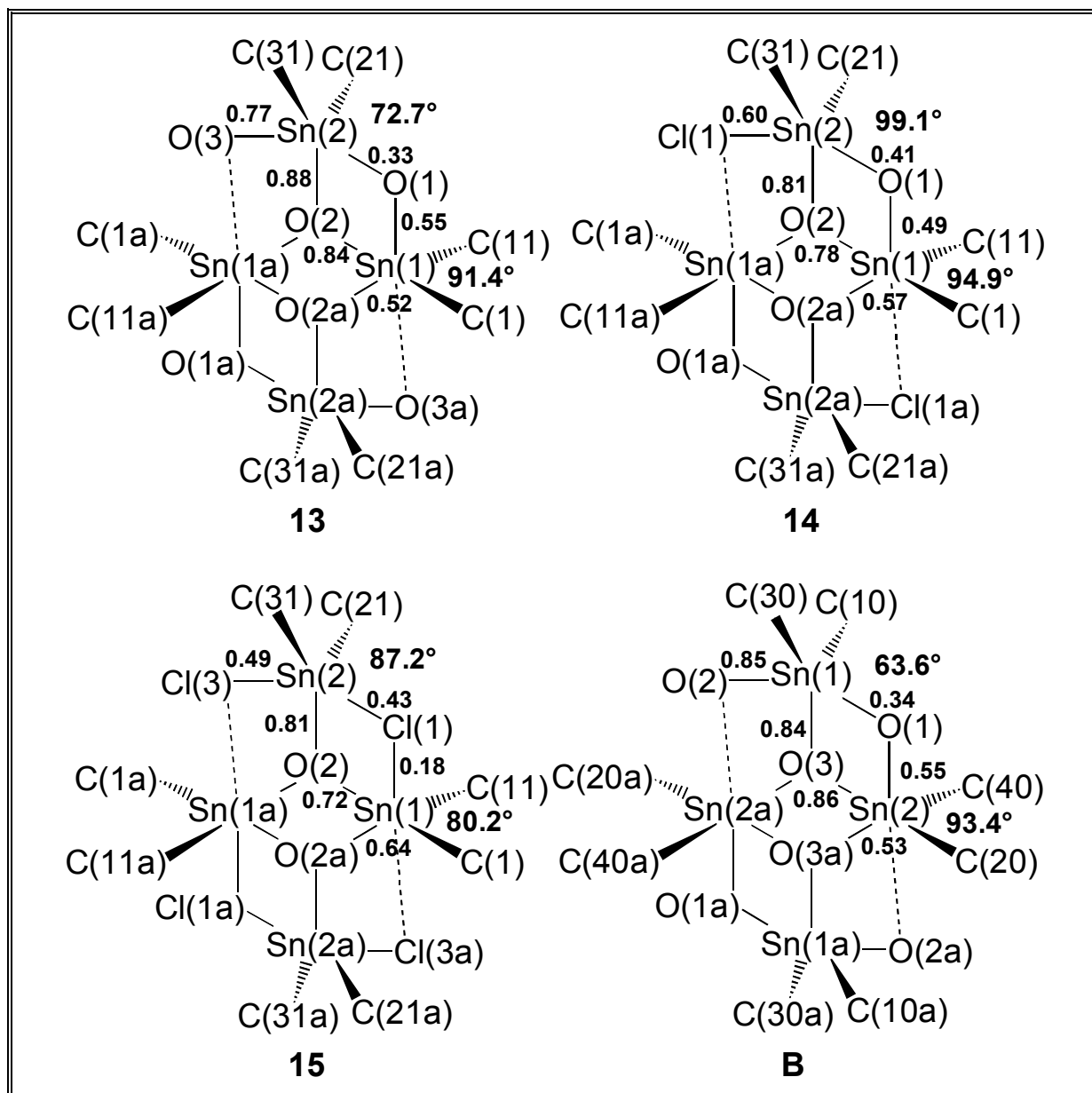


Abb. 16: Strukturelle Güten $\Sigma\delta$ und Bindungsordnungen BO der Zinnatomen der Verbindungen **13**, **14** und **15** und **B**

Die Bindungsordnungen der äquatorialen Sn-O-Bindungen in den Verbindungen **13**, **14**, **15** und **B** sind sehr ähnlich und liegen zwischen 0.72 und 0.86.

Im etwa gleichen Bereich zwischen 0.81 und 0.88 befinden sich auch die Werte der äquatorialen Sn(2)-O-Bindungen dieser Verbindungen.

Die Bindungsordnungen der axialen Sn(2)-O- bzw. Sn(2)-Cl-Bindungen zu den exozyklischen OH- bzw. Cl-Gruppen für **13**, **14**, **15** und **B** liegen bei 0.77, 0.60, 0.49 und 0.85.

Tabelle 6: Bindungsordnung nach Pauling für **13**, **14** und **15**

Verbindung	BO (O→Sn), (Cl→Sn)	Σ(BO)
13 (Sn(1))	ax.: Sn(1)-O(1): 0.55 Sn(1)-O(2a): 0.52 äq.: Sn(1)-O(2): 0.84	3.91
13 (Sn(2))	ax.: Sn(2)-O(1): 0.33 Sn(2)-O(3): 0.77 äq.: Sn(2)-O(2): 0.88	3.98
14 (Sn(1))	ax.: Sn(1)-O(1): 0.49 Sn(1)-O(2a): 0.57 äq.: Sn(1)-O(2): 0.78	3.84
14 (Sn(2))	ax.: Sn(2)-O(1): 0.41 Sn(2)-Cl(1): 0.60 äq.: Sn(2)-O(2): 0.81	3.82
15 (Sn(1))	ax.: Sn(1)-O(2a): 0.64 Sn(1)-Cl(1): 0.18 äq.: Sn(1)-O(2): 0.72	3.54
15 (Sn(2))	ax.: Sn(2)-Cl(1): 0.43 Sn(2)-Cl(3): 0.49 äq.: Sn(2)-O(2): 0.81	3.73
B (Sn _{endo})	ax.: Sn(2)-O(1): 0.55 Sn(2)-O(3a): 0.53 äq.: Sn(2)-O(3): 0.86	3.94
B (Sn _{exo})	ax.: Sn(1)-O(1): 0.34 Sn(1)-O(2): 0.85 äq.: Sn(1)-O(3): 0.84	4.03

Vergleicht man nun die verbrückenden Gruppen, so betragen die Bindungsordnungen 0.33 für Sn(2)-O(1) in **13** und 0.41 in **14** und 0.43 für Sn(2)-Cl(1) in **15**. Daraus läßt sich ableiten, daß die OH-Verbrückung in **13** geringer ist als in **14**. Die OH- bzw. Cl-Verbrückung von **14** und **15** weist kaum Unterschiede in der Verbrückung auf.

Diese Daten unterstützen das Ergebnis der Auswertung der Bindungsabstände.

Die analog zu Kapitel 2.3.1 nach Dräger³⁶ bestimmten Strukturparameter $\Sigma\vartheta_{eq}$, $\Sigma\vartheta_{ax}$ und $\Delta(\Sigma\vartheta)$ zeigen einen ähnlichen Trend wie bereits die Verbindungen **1** und **2** (Tab. 7). Die Sn(1)- bzw. Sn_{endo}-Atome zeigen allgemein eine bessere Übereinstimmung mit den für $\Delta(\Sigma\vartheta)$ als ideal angesehenen 90°. Allerdings liegt auch hier durch die Sn(1)-O(3a)-, Sn(1)-Cl(1a) bzw. Sn(1)-Cl(3a)-Wechselwirkungen von 3.429(11) Å, 3.5937(12) Å bzw. 3.1146(19) Å eine 5+1-Koordination vor, so daß man

strenggenommen nicht von einer trigonal-bipyramidalen Geometrie sprechen kann. Daher liegt auch hier der Wert für $\Delta(\Sigma\vartheta)$ teilweise über 90° .

Die exozyklischen Sn(2)- bzw. Sn_{exo}-Atome entsprechen einer Geometrie zwischen einem Tetraeder und einer trigonalen Bipyramide, wobei die Werte näher an der Letztgenannten liegen.

Tabelle 7: Strukturparameter $\Sigma\vartheta_{eq}$, $\Sigma\vartheta_{ax}$ und $\Delta(\Sigma\vartheta)$ [°] für **13**, **14** und **15**

Verbindung	$\Sigma\vartheta_{eq}$	$\Sigma\vartheta_{ax}$	$\Delta(\Sigma\vartheta) = \Sigma\vartheta_{eq} - \Sigma\vartheta_{ax}$
13 (Sn(1))	359.9	268.5	91.4
13 (Sn(2))	357.5	284.8	72.7
14 (Sn(1))	360.0	265.1	94.9
14 (Sn(2))	359.1	260.0	99.1
15 (Sn(1))	356.5	276.3	80.2
15 (Sn(2))	359.9	272.7	87.2
B (Sn _{endo})	360.1	266.7	93.4
B (Sn _{exo})	355.1	291.5	63.6

3 Modellsubstanzen für Polydiphenylsiloxane

3.1 Einleitung

In der Gruppe der polymeren Siloxane stellen Polydiphenylsiloxane (PDPhS) eine vergleichsweise wenig charakterisierte Untergruppe dar. Dies ist eine Folge der geringen Löslichkeit von PDPhS in den gängigen organischen Lösungsmitteln²³. Da die Konformation von PDPhS seit langer Zeit Gegenstand kontroverser Diskussionen ist, sind Modellsubstanzen für PDPhS bzw. heterometallmodifizierte Metallasiloxane von großem Interesse²⁴. Bei den α,ω -Siloxandiolen $(\text{Ph}_2(\text{OH})\text{Si})_2\text{O}$ und $(\text{Ph}_2(\text{OH})\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$ (Abb. 17) sind die Moleküle im Festkörper durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft²². Da hierdurch die Si-O-Si-Winkel beeinflusst werden, können diese Strukturen nicht als Modellsubstanzen für PDPhS betrachtet werden. Auch das 1994 von *Molloy* vorgestellte Stannasiloxan $(\text{Ph}_3\text{SnOSiPh}_2)_2\text{O}$ ²⁸ besitzt keine polymertypischen Merkmale, da der beobachtete Si-O-Si-Winkel mit $165.4(10)^\circ$ wesentlich kleiner als der 180° -Winkel in $[\text{t-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O}]_n$ ²⁶ ist (Abb. 17).

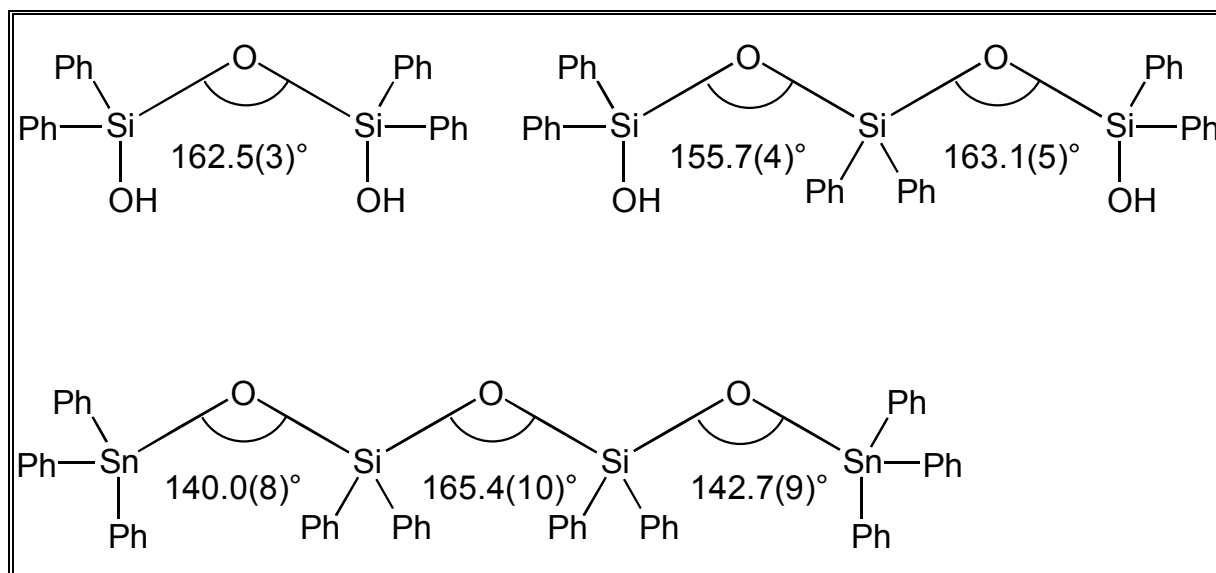
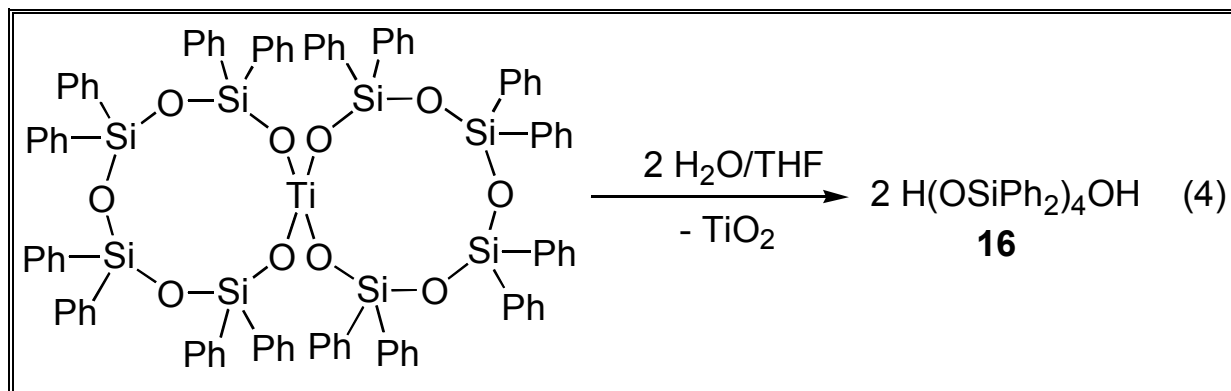


Abb. 17: Si-O-Si-Winkel in Diphenylsil(ox)anolen

In Kapitel 3.2 werden die Darstellung und Charakterisierung der ersten repräsentativen Modellsubstanzen für PDPhS beschrieben.

3.2.1 Synthese von 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyltetrasiloxyl-1,7-diol $H(OSiPh_2)_4OH$ **16**

Die Darstellung des Siloxanols $H(OSiPh_2)_4OH$ **16** erfolgt durch Hydrolyse des bekannten *spiro*-Titanasiloxans *spiro*- $Ti[(OSiPh_2)_4O]_2$ in einem THF/ H_2O -Gemisch in guten Ausbeuten als (Gl. 4).

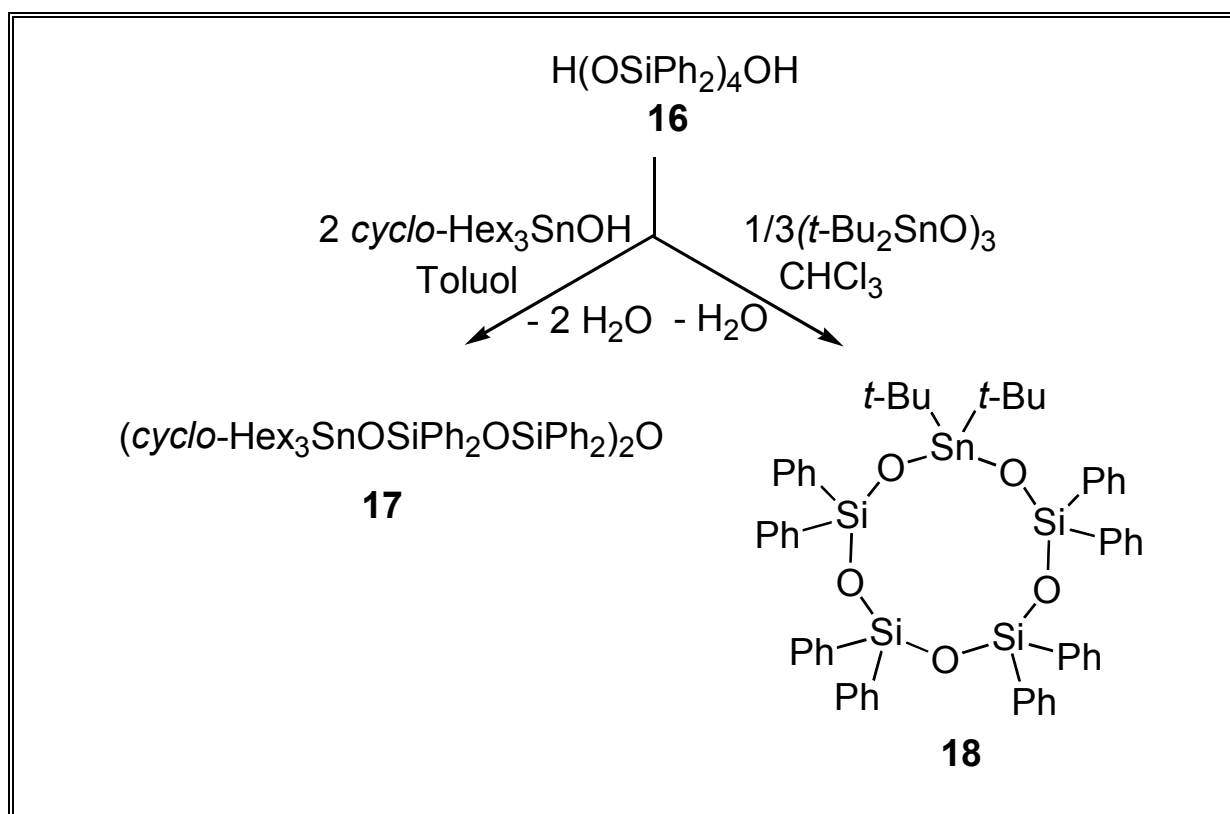


Das Siloxanol **16** wurde bereits Anfang dieses Jahrhunderts von *Kipping* in sehr schlechten Ausbeuten dargestellt^{21b-d}. Man erhält **16** nahezu quantitativ durch Hydrolyse von *spiro*- $Ti[(OSiPh_2)_4O]_2$, das aus der Umsetzung von $Ti(Oi-Pr)_4$ mit einem Überschuß $Ph_2Si(OH)_2$ durch einen Selbstorganisationseffekt resultiert⁴³. Früher von anderen Autoren durchgeführte Hydrolyseversuche an dieser Verbindung dienten ausschließlich kinetischen Untersuchungen⁴⁴.

Das ²⁹Si-NMR-Spektrum von **16** zeigt zwei Signale bei -36.9 ppm und -45.3 ppm im Verhältnis 1:1. Diese Werte sind vergleichbar mit denen von $Ph_2Si(OH)_2$ (-32.4 ppm), $H(OSiPh_2)_2OH$ (-36.0 ppm) und $H(OSiPh_2)_3OH$ (-36.5 ppm, -44.0 ppm; 2:1)⁴⁵. Die ²⁹Si-MAS-NMR-chemischen Verschiebungen von -39.7 ppm und -47.8 ppm sind den Werten in Lösung sehr ähnlich. Das ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum von PDPHS im thermischen Gleichgewicht enthält Signale bei -43.6 ppm, -46.0 ppm, -46.6 ppm und -47.7 ppm, während $(Ph_2SiO)_3$ und $(Ph_2SiO)_4$ Signale bei -33.8 ppm und -42.7 ppm zeigen²⁵.

3.2.2 Synthese von 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-1,7-tricyclohexylstannyl-1,3,5,7-tetrasiloxan (*cyclo*- $Hex_3SnOSiPh_2OSiPh_2)_2O$ **17** und 1,1-Di-*tert.*-butyl-3,5,7,9-octaphenyl-2,4,6,8,10-pentaoxa-3,5,7,9-tetrasiloxan-1-stannacyclododecancyclo-*t*- $Bu_2Sn(OSiPh_2)_4O$ **18**

1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-1,7-tricyclohexylstannyl-1,3,5,7-tetrasiloxan (*cyclo-Hex*₃SnOSiPh₂OSiPh₂)₂O **17** wird durch Kondensation von **16** mit zwei Äquivalenten Tri-*cyclo*-hexylzinnhydroxid in Toluol gewonnen (Schema 14). 1,1-Di-*tert*-butyl-3,5,7,9-octaphenyl-2,4,6,8,10-pentaoxa-3,5,7,9-tetrasil-1-stannacyclodo-decan *cyclo-t*-Bu₂Sn(OSiPh₂)₄O **18** wird durch Umsetzung von **16** mit einem Äquivalent Di-*tert*-Butylzinnoxid in CHCl₃ dargestellt (Schema 14). Die Stannasiloxane **17** und **18** sind farblose kristalline Feststoffe, die gut in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Die terminalen Siliciumatome von **17** und **18** erfahren im Vergleich zu **16** eine Hochfeldverschiebung von -36.9 ppm auf -45.8 ppm bzw. auf -44.9 ppm, während die inneren Siliciumatome nahezu unbeeinflusst bleiben.



Schema 14: Darstellung der Stannasiloxane **17** und **18**

Das ²⁹Si-NMR-Spektrum von **17** zeigt zwei Signale bei -45.8 ppm mit einer (²J(²⁹Si-O-^{117/119}Sn) = 70 Hz) und -47.7 ppm. Im entsprechenden Spektrum von **18** treten zwei Signale bei -44.9 ppm (²J(²⁹Si-O-^{117/119}Sn) = 69 Hz) und -47.4 ppm auf. Die NMR-chemischen Verschiebungen des zehngliedrigen Stannasiloxanrings **18** sind denen des verwandten Achtrings *cyclo-t*-Bu₂Sn(OSiPh₂O)₂SiPh₂ (-43.2 ppm, -45.8 ppm)²⁶ sehr ähnlich. Das ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum von **17** ist mit den NMR-

chemischen Verschiebungen von -46.2 ppm und -46.8 ppm mit denen in Lösung vergleichbar. Das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von **18** hingegen zeigt vier Signale bei -44.7 ppm, -47.4 ppm, -49.1 ppm und -50.2 ppm. Dies ist ein Hinweis auf vier kristallographisch inäquivalente Silicium-Atome im Festkörper.

3.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyltetrasiloxyl-1,7-diol $\text{H}(\text{OSiPh}_2)_4\text{OH}$ **16** und 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-1,7-tricyclohexylstannyl-1,3,5,7-tetrasiloxan (cyclo-Hex $_3\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2$) $_2\text{O}$ **17**

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **16** wurden bei 4°C aus Toluol erhalten, während **17** ebenfalls bei 4°C aus einem CH_2Cl_2 /Hexan-Gemisch kristallisierte. Verbindung **16** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit 2 Molekülen in der Elementarzelle. Das Stannasiloxan **17** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}-1$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **16** und **17** sind in Abb. 18 und Abb. 19 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Die Molekülstruktur von **16** weist zwei Besonderheiten auf. Erstens gibt es keine $\text{Si}-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen, was im Gegensatz zu allen anderen bisher charakterisierten Organosilanolen und Organosiloxanolen steht²². Der kleinste $\text{Si}-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstand ist länger als 4 Å und damit außerhalb des Bereichs für Wasserstoffbrückenbindungen. Außerdem sind die Moleküle versetzt angeordnet, so daß ein Sauerstoff-Atom eines Moleküls nicht in Richtung eines Wasserstoff-Atoms eines anderen Moleküls weist. Das bedeutet einen qualitativen Wechsel im Vergleich zur Struktur von $\text{HO}(\text{SiPh}_2\text{O})_3\text{H}$ ^{22d}. Die Moleküle sind in Schichten als Zickzack-Ketten angeordnet. Abb. 20 zeigt die Seitenansicht einer Elementarzelle.

Zweitens haben sowohl **16** als auch **17** einen $\text{Si}(1)-\text{O}-\text{Si}(1\text{a})$ -Winkel von exakt 180°. Die Verbindungen **16** und **17** weisen die gleichen strukturellen Charakteristika wie PDPHS und $[\text{Ot}-\text{Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O}]_n$ auf und können somit als erste Untereinheiten aufgefaßt werden.

Beim Vergleich zwischen $[\text{Ot}-\text{Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O}]_n$ ²⁶ und **16** fallen einige Ähnlichkeiten auf. Der zentrale $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Winkel beträgt bei beiden 180°, während die $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ -Winkel mit 109.1° für **16** und 110.1° für $[\text{Ot}-\text{Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O}]_n$ mit den allgemein für $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ -Winkel beobachteten Werten übereinstimmen.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel von **16** und **17**

Bindungslängen [Å]	16 , X = H	17 , X = <i>cyclo</i> -Hex ₃ Sn
Si(1)-O(3)	1.6064(6)	1.602(1)
Si(1)-O(2)	1.609(2)	1.598(3)
Si(1)-C(1)	1.853(2)	1.845(4)
Si(1)-C(11)	1.853(2)	1.835(4)
Si(2)-O(2)	1.609(2)	1.603(3)
Si(2)-O(1)	1.627(2)	1.591(3)
Si(2)-C(21)	1.854(2)	1.851(5)
Si(2)-C(31)	1.856(2)	1.861(5)
O(1)-X(1)	0.70(4)	1.970(3)
Sn(1)-C(41)		2.129(6)
Sn(1)-C(51)		2.116(6)
Sn(1)-C(61)		2.130(7)
Bindungs- und Torsionswinkel [°]	16 , X = H	17 , X = <i>cyclo</i> -Hex ₃ Sn
O(3)-Si(1)-O(2)	109.07(7)	108.8(1)
O(3)-Si(1)-C(1)	108.80(7)	109.9(2)
O(2)-Si(1)-C(1)	109.96(9)	107.7(2)
O(3)-Si(1)-C(11)	108.41(7)	109.0(2)
O(2)-Si(1)-C(11)	109.37(9)	111.3(2)
C(1)-Si(1)-C(11)	111.18(9)	110.9(2)
O(2)-Si(2)-O(1)	111.0(1)	112.0(2)
O(2)-Si(2)-C(21)	108.34(9)	108.7(2)
O(1)-Si(2)-C(21)	110.5(1)	108.1(2)
O(2)-Si(2)-C(31)	108.71(9)	105.1(2)
O(1)-Si(2)-C(31)	106.0(1)	111.7(2)
C(21)-Si(2)-C(31)	112.35(9)	111.3(2)
Si(1)-O(2)-Si(2)	167.6(1)	166.1(2)
Si(1a)-O(3)-Si(1)	180.00(3)	180.00(7)
Si(2)-O(1)-X(1)	117(3)	145.6(2)
O(1)-Sn(1)-C(51)		103.4(2)
O(1)-Sn(1)-C(41)		101.6(2)
C(51)-Sn(1)-C(41)		117.0(4)
O(1)-Sn(1)-C(61)		106.2(2)
C(51)-Sn(1)-C(61)		113.9(3)
C(41)-Sn(1)-C(61)		112.8(4)
O(1)-Si(2)-O(2)-Si(1)	-7.9(5)	69.7(10)
O(3)-Si(1)-O(2)-Si(2)	-174.9(5)	107.6(10)
O(2)-Si(1)-O(3)-Si(1a)	63(13)	-86(17)
O(2)-Si(2)-O(1)-Sn(1)		74.5(4)

Symmetrieeoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome -x+1, -y+1, -z (**16**), -x, -y, -z (**17**)

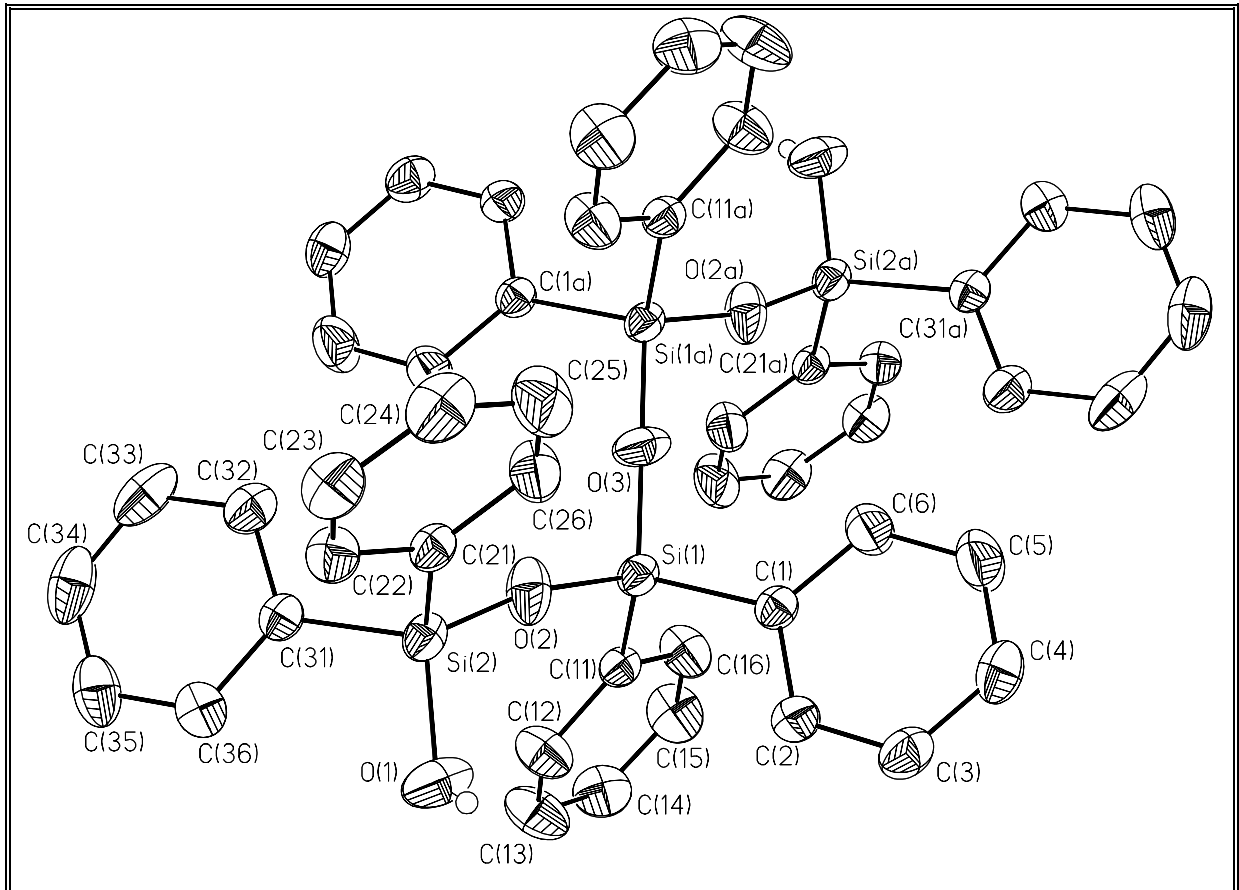


Abb. 18: Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **16**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

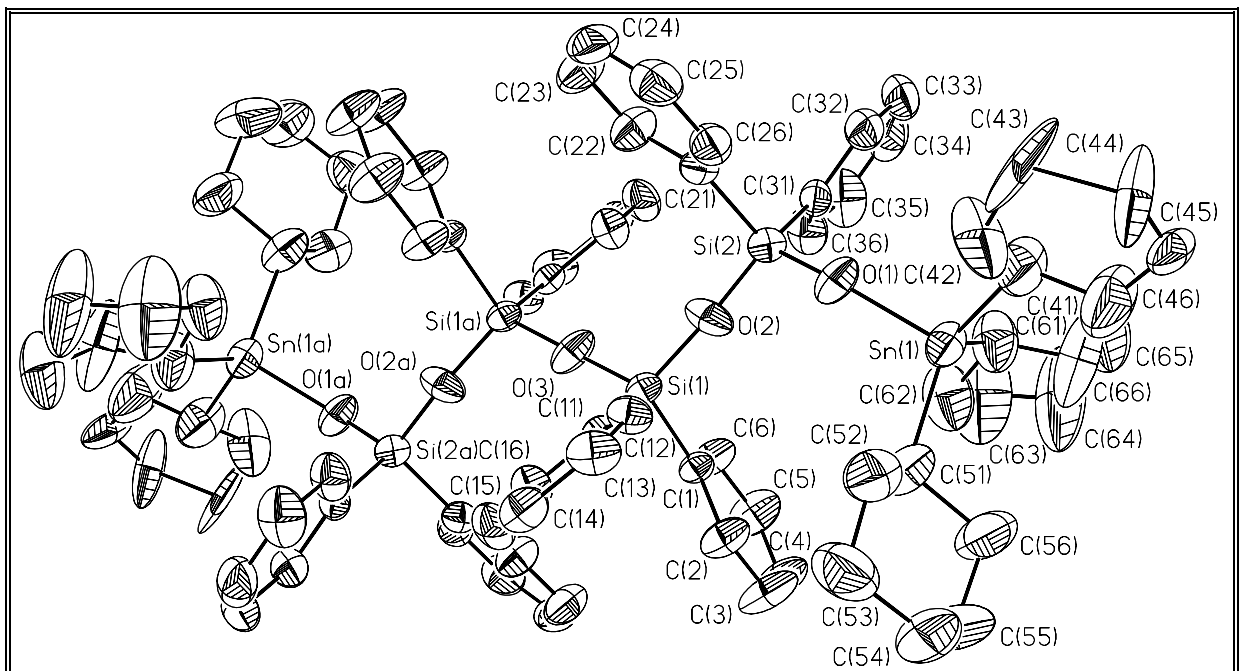


Abb. 19: Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **17**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Der Si(1)-O(2)-Si(2) ist mit 167.6° für **16** größer als der des Polystannasiloxans mit 156.2° , was auf den sterischen Anspruch der *t*-Butylgruppen und den Austausch von Zinn gegen Silicium zurückzuführen ist.

16 und **17** sollten sich als Bausteine für neue Polymere eignen.

Sowohl Verbindung **16** als auch Verbindung **17** weisen in Analogie zu $(\text{Ph}_3\text{SnO})\text{Ph}_2\text{SiOSiPh}_2(\text{OSnPh}_3)^{28}$ eine gestaffelte Konformation entlang der Si(1)-Si(1a)-Achse auf, wie die korrespondierenden Diederwinkel durch diese Achse zeigen. Zum Beispiel betragen die Torsionswinkel C(1)-Si(1)-Si(1a)-C(1a), C(11)-Si(1)-Si(1a)-C(11a) und O(2)-Si(1)-Si(1a)-O(2a) für die Verbindungen **16** und **17** jeweils exakt 180° .

Die Molekülstruktur von **16** zeigt, daß das an O(1) gebundene Wasserstoffatom H(1) in die Richtung des C(21)-Atoms eines Nachbarmoleküls zeigt ($\text{H}(1) \cdots \text{C}(21)$ 2.85(5) Å), was für eine schwache Wasserstoff-Wechselwirkung mit dem entsprechenden Phenylring hinweist. Diese steht im Einklang mit der Interpretation des 1968 publizierten IR-Spektrums von **16**^{22e}.

Damit unterstützen die Molekülstrukturen von **16** und **17** wie auch die von $[\text{O}t\text{-Bu}_2\text{SnOSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{O}]_n^{26}$ die vor kurzem aufgestellte Vermutung, daß PDPHS im Festkörper nicht in einer helikalen Struktur, sondern als Zickzack-Kette angeordnet sind²⁴.

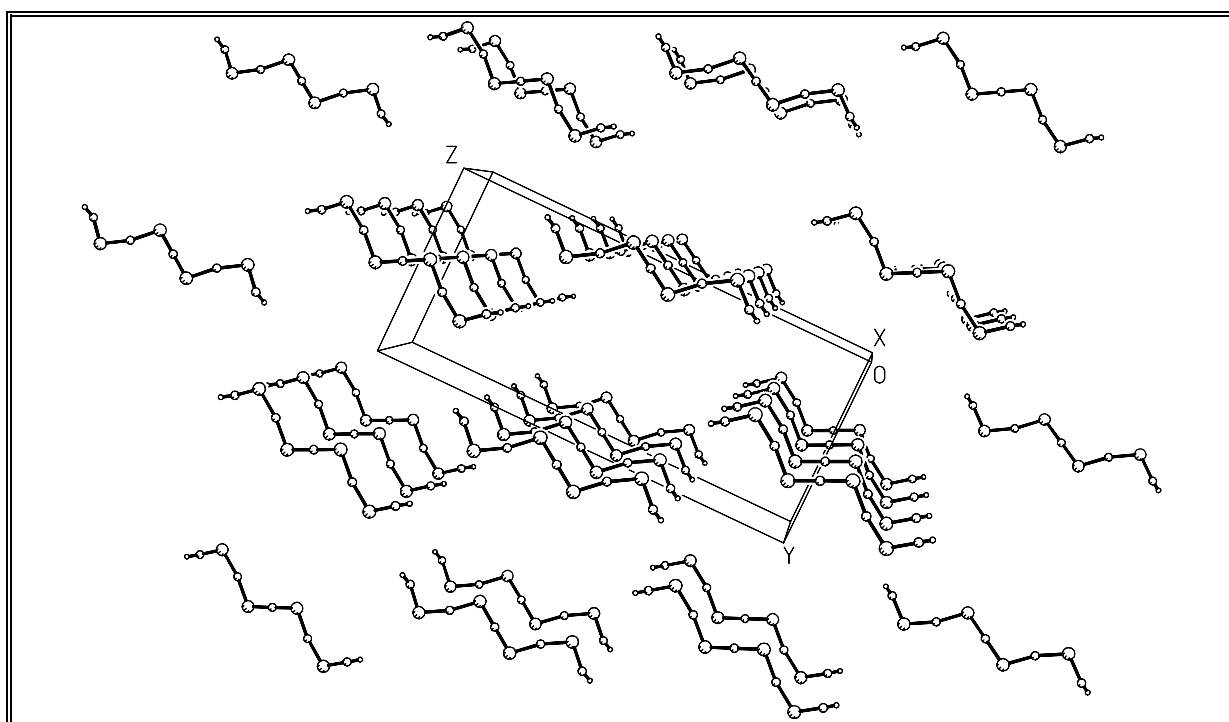


Abb. 20: Seitenansicht (SHELXTL-PLUS) einer Elementarzelle von **16**

4 Organozinnkatalysierte Kondensation von Diphenylsilandiol - Ein Fallbeispiel

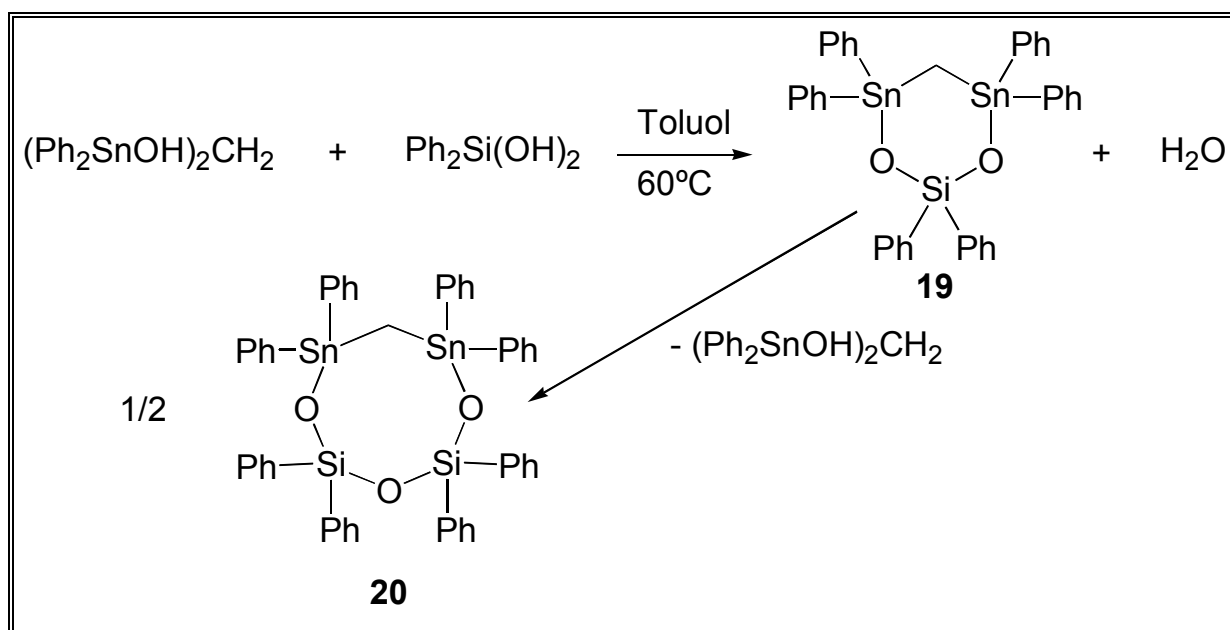
4.1 Einleitung

Organostannoxane finden seit langem Verwendung als Katalysatoren für die Aushärtung von kommerziell erhältlichen Siliconen, die unter anderem für Abdichtmassen verwendet werden³⁰. Die katalytische Wirkung beruht auf der Kondensation von Organosiloxanolen zu -siloxanen. In der Praxis werden hauptsächlich Dialkylzinn-dicarboxylate eingesetzt, von denen man annimmt, daß sie in Gegenwart von Wasser zunächst zu Diorganozinnhydroxocarboxylaten hydrolysieren^{30g}. Von Letzteren nimmt man an, daß sie mit den Siloxanolen reagieren. Obwohl einige Arbeiten zur Kinetik dieser Reaktionen bekannt sind, gibt es bisher keine Kenntnisse zum Mechanismus der Kondensationsreaktion^{30c}. Neuere Arbeiten auf diesem Gebiet beschäftigen sich mit der Synthese latenter Katalysatoren, die erst unmittelbar vor Benutzung durch Erhitzen aktiviert werden³¹. Eine Aufklärung des Mechanismus ist wünschenswert, um die eingesetzten Katalysatoren zu optimieren.

In diesem Kapitel wird der Versuch beschrieben, den Sechsring 1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-4,6-dioxa-5-sila-cyclo-1,3-distannahehexan $[\text{CH}_2(\text{SnPh}_2\text{O})_2(\text{SiPh}_2)]$ **19** aus Bis(diphenylhydroxystannyl)methan und Diphenylsilandiol darzustellen. Überraschenderweise lagert sich **19** irreversibel zum Achtring 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-4,6,8-trioxa-5,7-disila-cyclo-distannahehexan $[\text{CH}_2(\text{SnPh}_2\text{O})_2(\text{SiPh}_2)_2\text{O}]$ **20** um. Auf der Grundlage von ^{119}Sn - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie sowie Elektrospray-Massenspektrometrie wird ein möglicher Mechanismus für die Kondensationsreaktion vorgeschlagen. Im Gegensatz zum sechsgliedrigen Ring **19** sind der achtgliedrige Ring **20** sowie vergleichbare größere Ringe stabil. Katalytische Mengen Bis(diphenylhydroxystannyl)methan wurden zur Kondensation von Diphenylsilandiol verwendet. Die in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionen können als ein Fallbeispiel für die organostannoxan-katalysierte Kondensation von Organosiloxanolen angesehen werden.

4.2.1 Versuche zur Darstellung von 1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-4,6-dioxa-5-sila-1,3-distanna-cyclo-hexan [CH₂(SnPh₂O)₂(SiPh₂)] **19**

[CH₂(SnPh₂O)₂(SiPh₂)] **19** wird durch Kondensation von Bis(diphenylhydroxystannyl)methan (Ph₂SnOH)₂CH₂ mit Diphenylsilandiol Ph₂Si(OH)₂ dargestellt. Da (Ph₂SnOH)₂CH₂ bei RT in Toluol nahezu unlöslich ist, kann das Ende der Reaktion am vollständigen Aufklaren der Lösung erkannt werden. Man beobachtet zunächst für **19** eine ¹¹⁹Sn-NMR-chemische Verschiebung von -34.6 ppm und eine Verschiebung von -33.1 ppm im ²⁹Si-NMR-Spektrum. Innerhalb weniger Stunden oder beim Versuch, **19** zu isolieren, entsteht ein weiteres Produkt **20** mit einem ¹¹⁹Sn-NMR-Signal von -29.8 ppm und einer ²⁹Si-NMR-Verschiebung von -41.0 ppm (Schema 15). Im zeitlichen Verlauf nimmt das Signal von **20** stetig an Intensität zu, bis ein integrales Verhältnis von 45% zu 55% erreicht ist. Danach scheint sich das Produktverhältnis nicht zu verändern. Diese Endstufe wird in allen durchgeführten Versuchen mit genau dem gleichen integralen Verhältnis erreicht.



Schema 15: Bildung der Stannasiloxanringe **19** und **20**

Diese Reaktion ist bei RT nach etwa 2 Tagen und bei 40°C nach etwa 5 h abgeschlossen. Bei **20** handelt es sich um einen Achtring, der gegenüber dem Sechtring **19** noch eine weitere Ph₂SiO-Einheit enthält. Wie erwartet zeigt **20** im ¹¹⁹Sn-Spektrum ein Signal bei -29.8 ppm und eine ²⁹Si-NMR-Verschiebung von -41.0 ppm, so daß bewiesen ist, daß sich **19** zeitabhängig in **20** umwandelt. Der

anfallende Niederschlag wird elementaranalytisch charakterisiert. Ein IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe von $(\text{Ph}_2\text{SnOH})_2\text{CH}_2$ ⁴⁶.

Um dieses Verhalten eingehender zu studieren, wurde die Synthese auf weitere Ringe dieser Art ausgeweitet.

4.2.2 Darstellung der cyclo-Metallastannoxane **20** bis **24**

Analog zu **19** wurden der achtgliedrige Ring $[\text{CH}_2(\text{SnPh}_2\text{O})_2(\text{SiPh}_2)_2\text{O}]$ **20**, der zehngliedrige Ring $[\text{CH}_2(\text{SnPh}_2\text{O})_2(\text{SiPh}_2\text{O})_2\text{SiPh}_2]$ **21**, der zwölfgliedrige Ring $[\text{CH}_2(\text{SnPh}_2\text{O})_2(\text{SiPh}_2\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]$ **22** (Schema 16), der sechsgliedrige Ring $[\text{CH}_2(\text{SnPh}_2\text{O})_2\text{Si}(t\text{-Bu})_2]$ **23** und der sechsgliedrige Ring $[\text{CH}_2(\text{SnPh}_2\text{O})_2\text{Ge}(t\text{-Bu})_2]$ **24** (Gl. 5) durch Kondensation von $(\text{Ph}_2(\text{OH})\text{Sn})_2\text{CH}_2$ mit den entsprechenden Silanolen bzw. Siloxanolen dargestellt.

Die ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-chemischen Verschiebungen der Verbindungen **19** bis **24** sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Die beobachteten ²⁹Si-NMR-chemischen Verschiebungen der Verbindungen **20** bis **22** liegen im Bereich von -41.0 ppm bis -46.8 ppm und sind vergleichbar mit denen der ähnlichen Ringsysteme $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2]$ (-45.3 ppm), $(\text{Ph}_2\text{SiO}t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2$ (-45.3 ppm), $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_3(t\text{-Bu}_2\text{SnO})]$ (-43.2 ppm, -45.8 ppm) und $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ (-42.7 ppm)^{26, 29, 45}.

Der sechsgliedrige Ring **19** fällt mit einer ²⁹Si-NMR-chemischen Verschiebung von -34.0 ppm im Vergleich zu $[t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]$ (-35.9 ppm) und $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$ (-33.8 ppm) aus der Reihe, was an einem kleineren O-Si-O-Winkel liegen könnte.

Die ²⁹Si-NMR-chemische Verschiebung von **23** liegt mit -13.5 ppm im Vergleich zu $[(t\text{-Bu}_2\text{SiO})(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2]$ (-17.9 ppm) und $(t\text{-Bu}_2\text{SiO})_3$ (-16.2 ppm) unerwartet weit im tiefen Feld^{26, 47}.

Die ¹¹⁹Sn-NMR-chemischen Verschiebungen der Verbindungen **20** bis **22** sind einander sehr ähnlich und liegen zwischen -26.1 ppm bis -29.6 ppm. Das ¹¹⁹Sn-NMR-Signal von Verbindung **19** ist mit -34.7 ppm im Vergleich deutlich hochfeldverschoben. Dieser Trend ist unerwartet, da eine Faustregel besagt, daß bei gleichem Substitutionsmuster mit steigender Ringgröße die NMR-chemischen Verschiebungen ins hohe Feld verschoben werden⁴⁰.

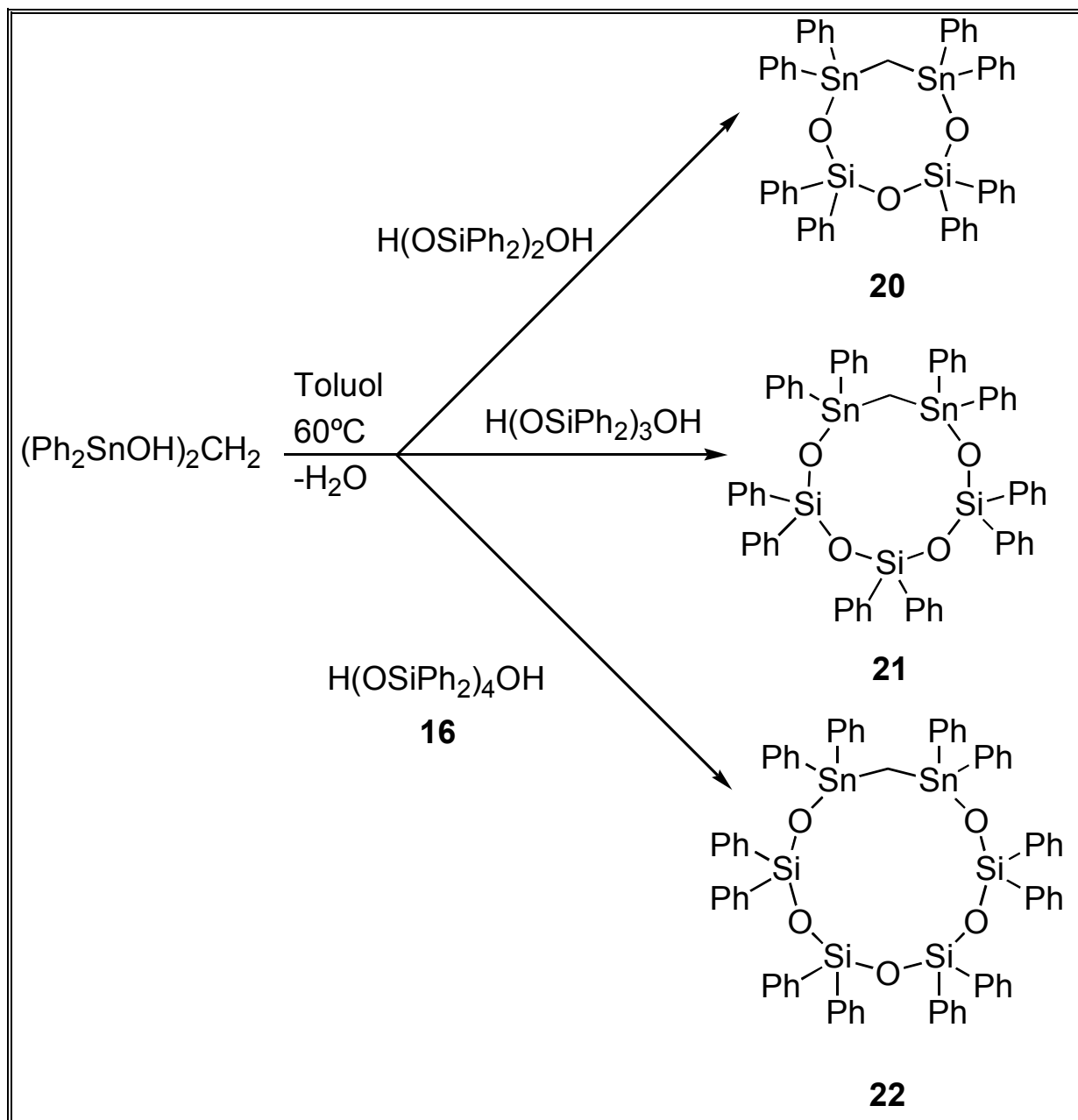
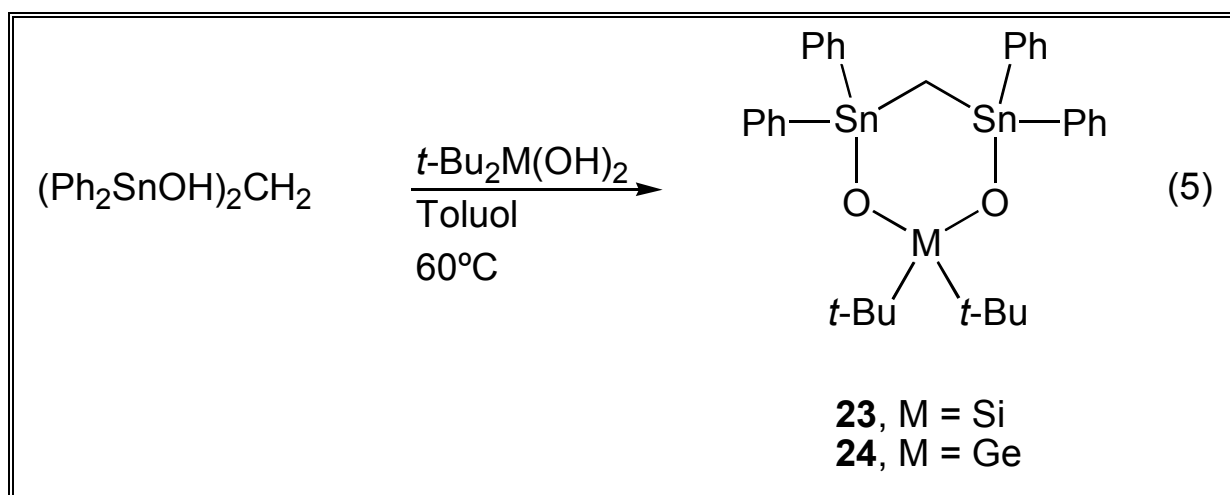
Schema 16: Darstellung der Stannasiloxanringe **20**, **21** und **22**

Tabelle 9: ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR chemische Verschiebungen der Verbindungen **19** bis **24**

Verbindung	$\delta(^{119}\text{Sn})$ [ppm]	$^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ [Hz]	$\delta(^{119}\text{Sn-MAS})$ [ppm]	$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm]	$^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn})$ [ppm]
19	-34.7	512		-34.0	35.9
20	-29.8	535	-18.8 -25.5 -30.7 -31.8	-41.0	36.3
21	-26.1	474	-21.6	-42.2 -46.8	33.4
22	-26.9			-42.1 -45.4	33.0
23	-42.8	551	-34.2 -35.2	-13.5	39.3
24	-38.3	508			

Eine Interpretationsmöglichkeit ist die mit abnehmender Ringgröße steigende Tendenz, ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht auszubilden. Dadurch wird die Koordinationssphäre am Zinn von tetra- auf pentakoordiniert aufgeweitet. Da nur ein gemittelt Signal detektiert wird, ist ein Hochfeldshift zu beobachten. Eine nähere Erläuterung erfolgt an Ende dieses Kapitels.

Der Effekt ist bei den Sechsringen **23** und **24** mit ^{119}Sn -NMR-chemischen Verschiebungen von -42.8 ppm bzw. -38.3 ppm noch viel ausgeprägter.

Die ^{119}Sn -MAS-NMR-chemischen Verschiebungen der Verbindungen **20** bis **22** stimmen weitestgehend mit denen in Lösung überein. Für **20** werden 4 Signale detektiert, die für inäquivalente Zinnatome im Festkörper sprechen. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Kapitel 4.4) zeigt in der Tat zwei unterschiedliche Konformere mit je zwei inäquivalenten Zinnatomen. Verbindung **23** zeigt 2 Signale; auch hier zeigt die Einkristallröntgenstrukturanalyse zwei inäquivalente Zinnatome im Festkörper (Kapitel 4.4).

Von den Verbindungen **19** bis **21** und von Verbindung **23** wurden Elektrospray-MS-Spektren aufgenommen. Durch Elektrospray-MS-Spektrometrie können Spezies, die in Lösung einer Autoionisation unterliegen, identifiziert werden. Die Verbindungen

20, **21** und **23** wurden in einem Acetonitril/Dichlormethan-Gemisch gelöst und vermessen, während Verbindung **19** *in situ* im gleichen Lösungsmittelgemisch dargestellt und vermessen wurde.

Abb. 21 zeigt ausgewählte Fragmente der ESMS-Spektren von **19**, **20**, **21** und **23**. Die Chloratome in den einzelnen Fragmenten stammen aus dem Lösungsmittel (CH_2Cl_2).

Bei allen Verbindungen wird das entsprechende Massensignal plus Cl^- detektiert (**19**, $M = 809.0$; **20**, $M = 1007.0$; **21**, $M = 1205.4$; **23**, $M = 769.1$). Für die Sechsringe **19** und **23** findet man auch Fragmente mit der Masse der entsprechenden Dimere (**19**, $M = 1583.0$; **23**, $M = 1503.1$). Beim Vermessen einer aus **19** und **23** bestehenden Lösung wird zusätzlich das gemischte Dimer (**19** + **23**, $M = 1543.1$) beobachtet.

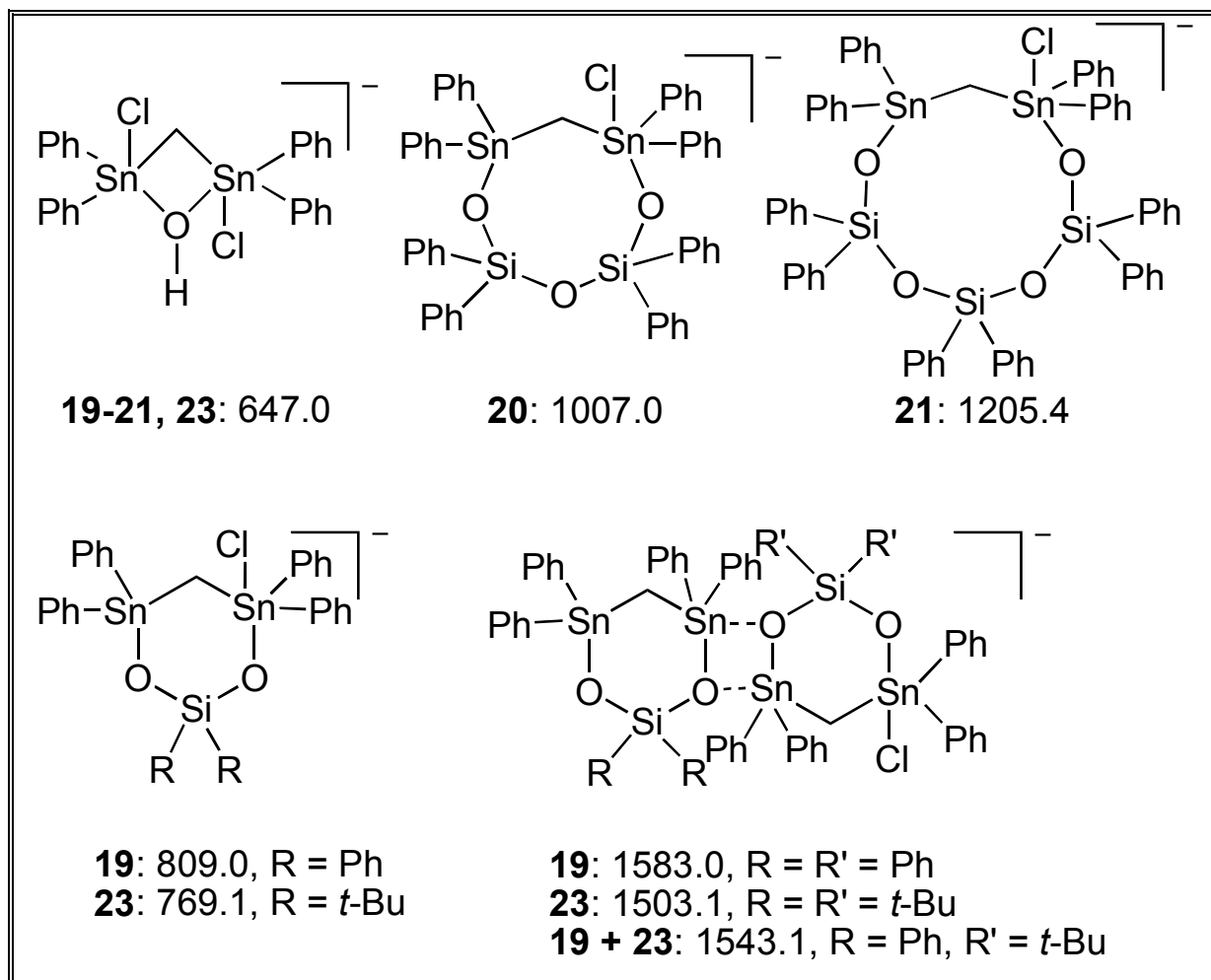
Die größeren Ringe **20** und **21** zeigen keine den Dimeren entsprechenden Massensignale.

In allen Fällen findet man ein Fragment mit $M = 647.0$, das wahrscheinlich der als Vierring vorliegenden Spezies $[\text{Ph}_2(\text{HO})\text{SnCH}_2\text{SnClPh}_2\text{-Cl}]^-$ entspricht.

Durch die in den ESMS-Spektren gefundenen Dimere wird die These eines Monomer-Dimer-Gleichgewichts gestützt.

Auf Grundlage der NMR- und ESMS-Daten kann ein möglicher Mechanismus postuliert werden (Schema 17).

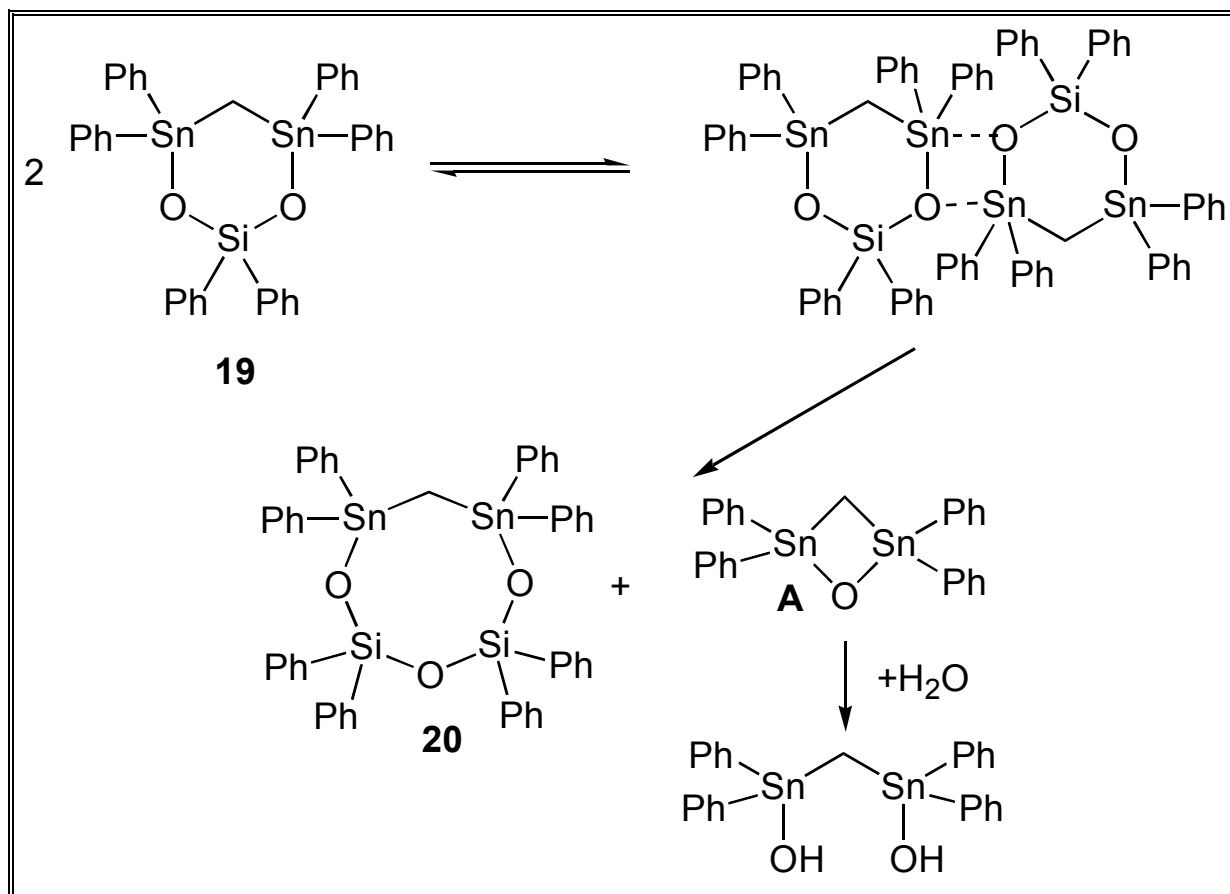
Hierbei wird angenommen, daß sich zunächst ein Vorgleichgewicht einstellt, das schnell auf der NMR-Zeitskala ist. Zwei Monomere von **19** bilden im Gleichgewicht zu einem geringen Anteil ein Dimer, bei dem durch Sauerstoff-Zinn-Koordination die Koordinationssphäre an den Zinn-Atomen von tetrakoordiniert auf pentakoordiniert aufgeweitet ist.

Abb. 21: ESMS-Fragmente von **19** bis **21** und **23**

Bei den Verbindungen **23** und **24** liegen ebenfalls Dimere vor; aufgrund des sterischen Anspruchs der *t*-Butylgruppen erfolgt hierbei aber keine Kondensation.

Eine Dimerisierung von Sechseringen mit anschließender Umlagerungsreaktion ist bereits für Redistributionsreaktionen von unterschiedlich substituierten Diarylbleisulfiden postuliert worden⁴¹.

Es findet eine irreversible Umlagerung in den Achtring **20** und den Vierring **A** statt. Letzterer hydrolysiert dann durch das in der Reaktionsmischung vorhandene Wasser zu einem Molekül Bis(diphenylhydroxystanny)methan ($(\text{Ph}_2\text{SnOH})_2\text{CH}_2$).

Schema 17: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Kondensation von **19** zu **20**

Das Auftreten des Vierrings **A** als Intermediat wird durch das im Elektrospray-MS gefundene Vierring-Fragment sowie die literaturbekannten Verbindungen **B** bis **D** unterstützt (Abb. 22)^{4q, 48, 49}.

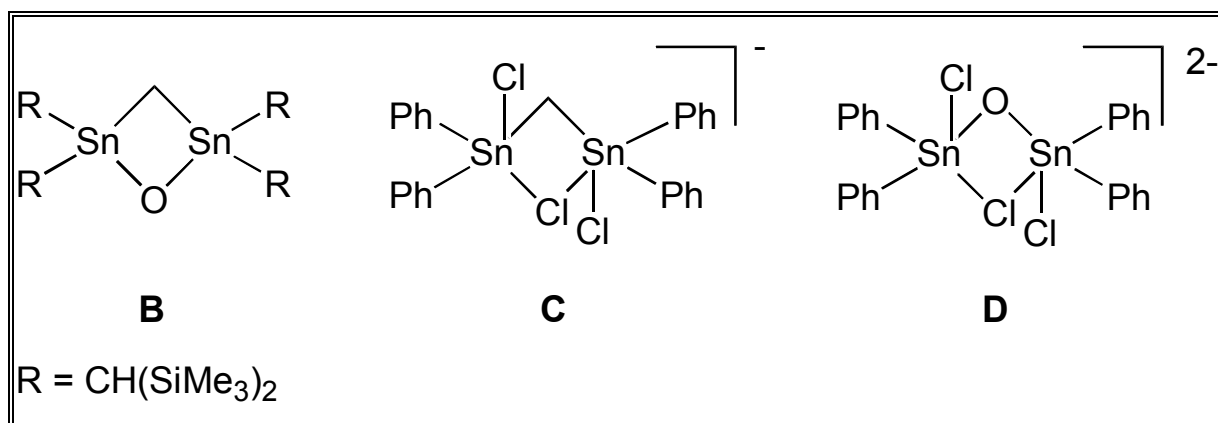
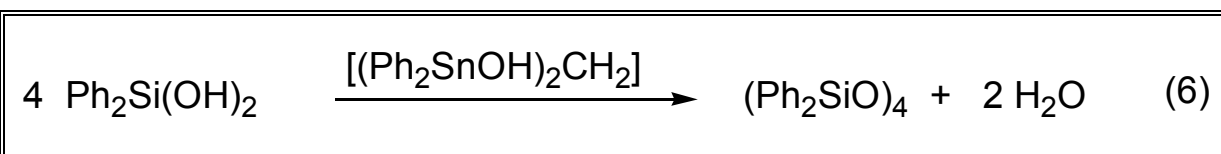


Abb 22: Literaturbekannte viergliedrige Tetraorganocyclodistannoxane

4.3 Katalysierte Kondensation von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$

Während eine Lösung von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ in Aceton auch bei höheren Temperaturen für eine unbegrenzte Zeit stabil ist, bewirkt die Zugabe einer katalytischen Menge $(\text{Ph}_2\text{SnOH})_2\text{CH}_2$ eine selektive Kondensation zu dem thermodynamisch stabilen Achtring $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ (Gl. 6).



Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ zeigt ein Signal bei 42.7 ppm. Die Identität von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ wurde durch Zugabe einer authentischen Probe sichergestellt.

Die Selektivität dieser Kondensationsreaktion ist bemerkenswert. Die basische Hydrolyse von Ph_2SiCl_2 führt zu einer Mischung aus $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$, $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ und höheren Oligomeren.

4.4 Einkristallröntgenstrukturanalyse von 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-4,6,8-trioxa-5,7-disila-cyclo-1,3-distannaocetan $[\text{CH}_2(\text{SnPh}_2\text{O})_2(\text{SiPh}_2)_2\text{O}]$ **20** und 1,1,3,3-Tetraphenyl-5,5-di-tert-butyl-4,6-dioxa-5-sila-cyclo-1,3-distannahexan $[\text{CH}_2(\text{SnPh}_2\text{O})_2\text{Si}(t\text{-Bu})_2]$ **23**

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **20** und **23** wurden aus Hexan/ CH_2Cl_2 bzw. Hexan/ CHCl_3 bei 4°C erhalten. Die Verbindungen **20** und **23** kristallisieren triklin in der Raumgruppe P-1 mit 4 bzw. 2 Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **20** und **23** sind in Abb. 23 und Abb. 24 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 gegenübergestellt.

Der Achtring **20** liegt im Kristall in zwei unterschiedlichen Konformeren vor (Abb. 25), die sich nur geringfügig voneinander unterscheiden. In den Tabellen 10 und 11 sind Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Den deutlichsten Unterschied zeigt der Sn(2)-O(1)-Si(1)-Winkel von 171.5(2)° in einem Konformer im Vergleich zu 163.1(2)° im anderen Konformer.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und von **20** und **23**

Bindungslängen [Å]	20a	20b	23
Sn(1)-O(2)			1.983(6)
Sn(1)-O(3)	1.978(3)	1.983(3)	
Sn(1)-C(1)	2.126(4)	2.124(4)	2.135(8)
Sn(1)-C(11)	2.107(5)	2.105(6)	2.140(7)
Sn(1)-C(21)	2.108(5)	2.103(5)	2.146(7)
Sn(2)-O(1)	1.942(3)	1.952(3)	1.975(6)
Sn(2)-C(1)	2.130(4)	2.115(5)	2.136(9)
Sn(2)-C(31)	2.101(6)	2.090(7)	2.145(8)
Sn(2)-C(41)	2.107(6)	2.115(5)	2.138(8)
Si(1)-O(1)	1.585(3)	1.600(3)	1.627(6)
Si(1)-O(2)	1.631(3)	1.631(3)	1.605(6)
Si(1)-C(51)	1.842(7)	1.850(5)	1.910(9)
Si(1)-C(61)	1.844(6)	1.860(5)	1.909(8)
Si(2)-O(2)	1.612(3)	1.619(3)	
Si(2)-O(3)	1.596(3)	1.608(3)	
Si(2)-C(71)	1.853(5)	1.859(5)	
Si(2)-C(81)		1.850(5)	

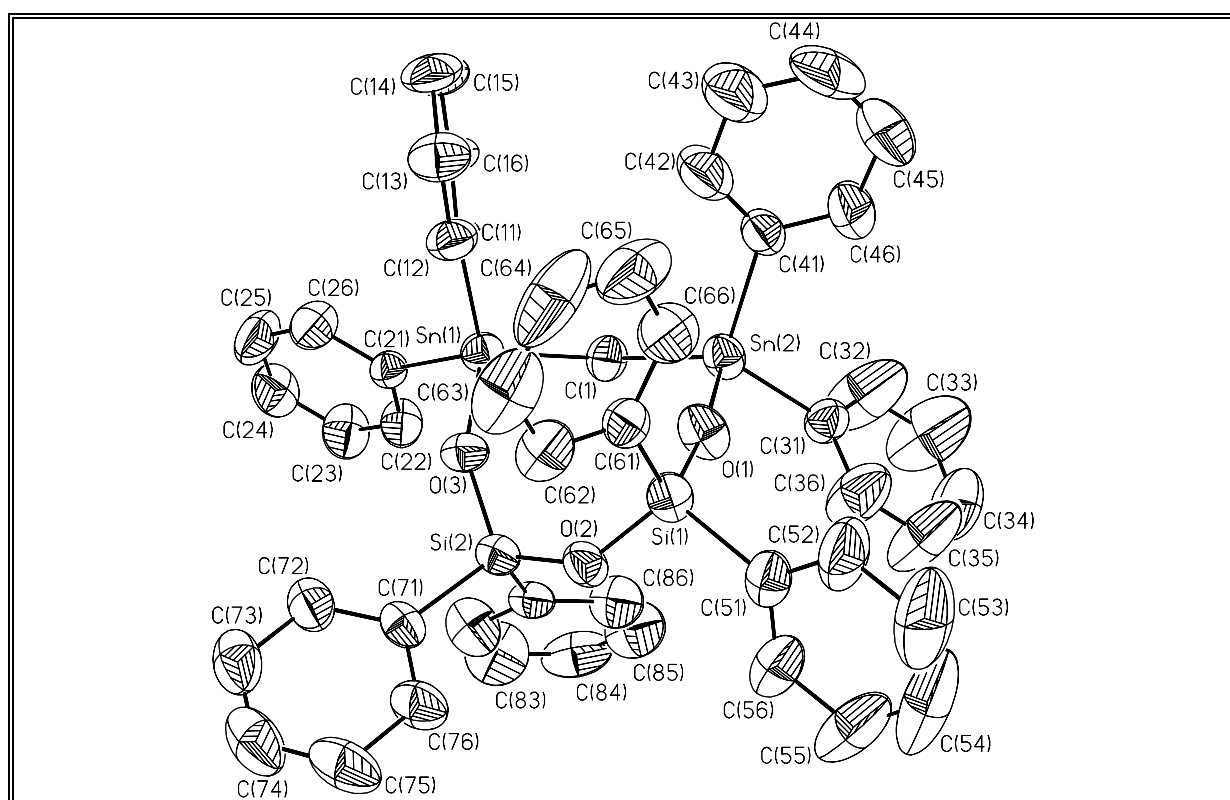
Abb. 23: Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **20a**; Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel von **20** und **23**

Bindungs- und Torsionswinkel [°]	20a	20b	23
O(2)-Sn(1)-C(1)			105.7(3)
O(2)-Sn(1)-C(11)			109.0(3)
O(2)-Sn(1)-C(21)			101.4(3)
O(3)-Sn(1)-C(1)	110.21(16)	109.62(15)	
O(3)-Sn(1)-C(11)	102.28(18)	104.16(17)	
O(3)-Sn(1)-C(21)	105.48(16)	101.12(19)	
C(1)-Sn(1)-C(11)	114.81(19)	109.2(2)	112.8(3)
C(1)-Sn(1)-C(21)	110.6(2)	114.04(19)	113.7(3)
C(11)-Sn(1)-C(21)	112.7(2)	117.6(3)	113.2(3)
O(1)-Sn(2)-C(1)	106.04(16)	103.29(14)	106.3(3)
O(1)-Sn(2)-C(31)	102.3(2)	103.0(2)	106.1(3)
O(1)-Sn(2)-C(41)	102.54(18)	106.91(17)	104.5(3)
C(1)-Sn(2)-C(31)	114.6(2)	115.2(3)	111.0(4)
C(1)-Sn(2)-C(41)	116.5(3)	112.35(18)	113.5(3)
C(31)-Sn(2)-C(41)	112.7(3)	114.6(3)	114.6(3)
O(1)-Si(1)-O(2)	110.77(18)	111.58(17)	113.2(3)
O(1)-Si(1)-C(51)	109.2(2)	108.8(2)	107.7(4)
O(1)-Si(1)-C(61)	109.9(3)	110.1(2)	105.7(3)
O(2)-Si(1)-C(51)	105.9(3)	107.8(2)	106.4(4)
O(2)-Si(1)-C(61)	108.8(3)	106.8(2)	107.8(4)
C(51)-Si(1)-C(61)	112.3(3)	111.8(2)	116.3(4)
O(3)-Si(2)-O(2)	112.52(19)	113.44(17)	
O(2)-Si(2)-C(71)	106.2(2)	107.5(2)	
O(2)-Si(2)-C(81)	107.6(3)	107.8(2)	
O(3)-Si(2)-C(71)	108.9(3)	107.6(2)	
O(3)-Si(2)-C(81)	110.5(2)	109.5(2)	
C(71)-Si(2)-C(81)	111.2(3)	111.1(2)	
Sn(2)-O(1)-Si(1)	171.5(2)	163.1(2)	134.6(4)
Sn(1)-O(2)-Si(1)			136.4(3)
Si(1)-O(2)-Si(2)	138.3(2)	140.4(2)	
Sn(1)-O(3)-Si(2)	140.71(19)	138.82(17)	
Sn(1)-C(1)-Sn(2)	120.4(2)	118.0(2)	113.9(4)
O(1)-Sn(2)-C(1)-Sn(1)	39.6(3)	41.0(3)	-32.1(5)
C(1)-Sn(2)-O(1)-Si(1)	-10.5(17)	77.4(7)	14.8(6)
O(2)-Si(1)-O(1)-Sn(2)	35.8(18)	-64.6(7)	9.9(6)
O(1)-Si(1)-O(2)-Si(2)	-40.3(4)	-20.5(4)	
O(1)-Si(1)-O(2)-Sn(1)			-18.0(6)
O(3)-Si(2)-O(2)-Si(1)	-21.0(4)	-26.8(4)	
O(2)-Si(2)-O(3)-Sn(1)	94.0(3)	90.9(3)	
C(1)-Sn(1)-O(3)-Si(2)	-28.7(4)	-23.5(3)	
O(3)-Sn(1)-C(1)-Sn(2)	-57.1(3)	-65.1(3)	
Si(1)-O(2)-Sn(1)-C(1)			-1.8(6)
O(2)-Sn(1)-C(1)-Sn(2)			27.5(5)

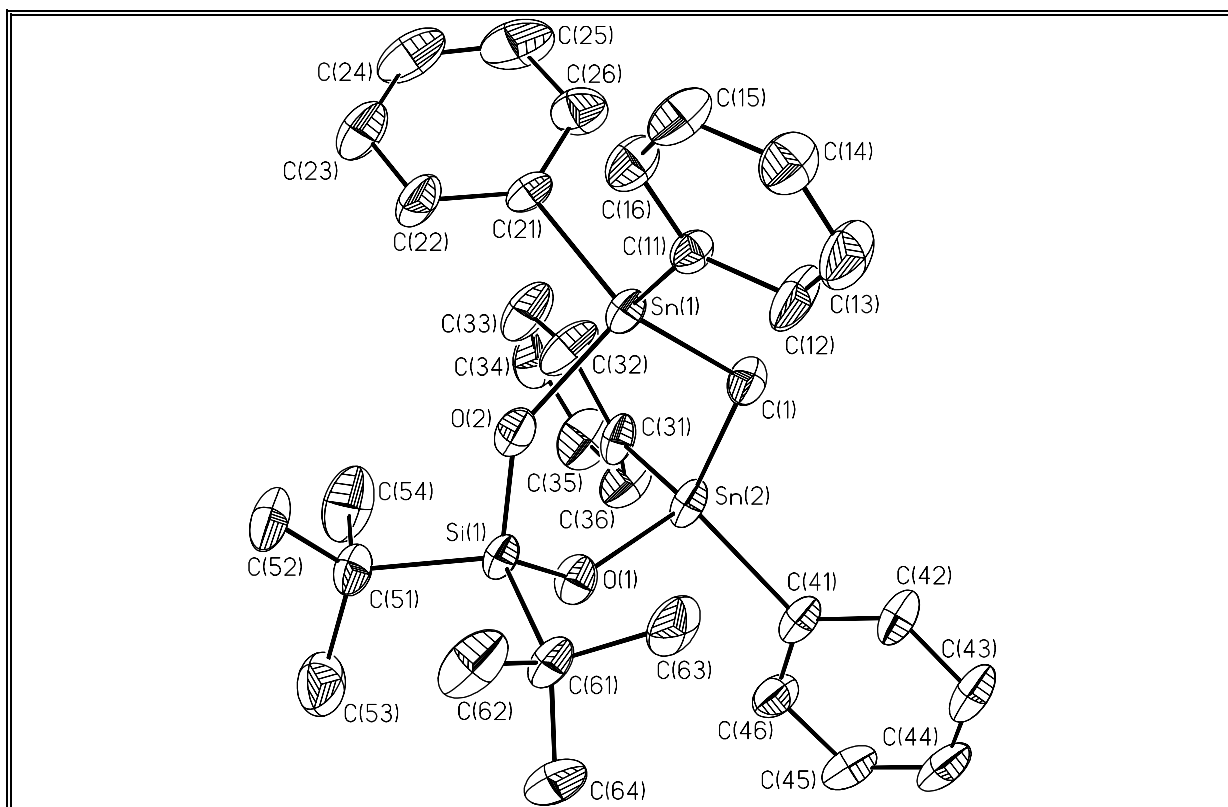


Abb. 24: Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **23**; Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Sn-C-Bindungen in **20** und **23** liegen zwischen 2.090(7) und 2.146(7) Å (Durchschnitt 2.121 Å) und die Sn-O-Bindungen zwischen 1.942(3) und 1.983(9) Å (Durchschnitt 1.969 Å). Die Si-C-Bindungen betragen zwischen 1.8428(7) und 1.910(9) Å (Durchschnitt 1.870 Å), während die Si-O-Bindungen im Bereich von 1.585(3) bis 1.631(3) Å (Durchschnitt 1.611 Å) liegen.

Formal kann **20** als Derivat des Achtrings $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ ^{21h} betrachtet werden, bei dem zwei Ph_2SiO -Gruppen durch eine $(\text{Ph}_2\text{Sn})\text{CH}_2$ -Einheit ersetzt sind. Der zentrale Achtring von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ liegt im Festkörper nahezu planar vor.

Der Achtring $[(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2(\text{Ph}_2\text{SiO})_2]$ ²⁹ kann ebenfalls als Derivat von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ aufgefaßt werden, bei dem zwei Ph_2SiO -Gruppen durch zwei $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ -Gruppen ersetzt sind.

Die oben erwähnten Abstände liegen im Rahmen des Erwarteten und sind vergleichbar mit denen in $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ ^{21h} und $[(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2(\text{Ph}_2\text{SiO})_2]$ ²⁹.

Die $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-Sn-C}_{\text{Ph}}$ -Winkel von **20** liegen zwischen 111.2(1)° und 112.3(3)°.

Die Si-O-Si-Winkel von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ ^{21h} liegen zwischen 152.8(4) und 167.8(5)° (Durchschnitt: 160.4°), während der Si-O-Si-Winkel von **20** 138.2(3)° bzw. 140.4(2)°

beträgt. Er ist damit wesentlich kleiner als in $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$, was durch den Austausch zweier Silicium- durch Zinnatome bedingt ist, denn der Si-O-Si-Winkel in $[(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2(\text{Ph}_2\text{SiO})_2]$ ist mit $140.3(2)^\circ$ mit dem von **20** sehr gut vergleichbar.

Die Si(2)-O(3)-Sn(1)-Winkel von **20** sind mit $140.71(19)^\circ$ bzw. $138.82(17)^\circ$ deutlich kleiner als die Si(1)-O(1)-Sn(2)-Winkel mit $171.5(2)^\circ$ bzw. $163.1(2)^\circ$. Die entsprechenden Winkel in $[(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2(\text{Ph}_2\text{SiO})_2]$ ²⁹ liegen mit $144.3(2)$ und $156.4(2)^\circ$ etwa in der Mitte, während der Sechsring **23** zwei einander sehr ähnliche Si-O-Sn-Winkel von $134.6(4)^\circ$ und $136.4(3)^\circ$ aufweist, die kleiner als die der beiden ersten Verbindungen sind.

Im Gegensatz zum nahezu planaren Achtring $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ ^{21h} sind in den Achtringen sowohl in **20** als auch in $[(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2(\text{Ph}_2\text{SiO})_2]$ ²⁹ je zwei Atome an den gegenüberliegenden Enden deutlich aus der Ebene ausgelenkt. Der Grund könnten die unterschiedliche Größe der Silicium- und Zinnatome und die damit verbundenen Packungseffekte sein⁵⁰.

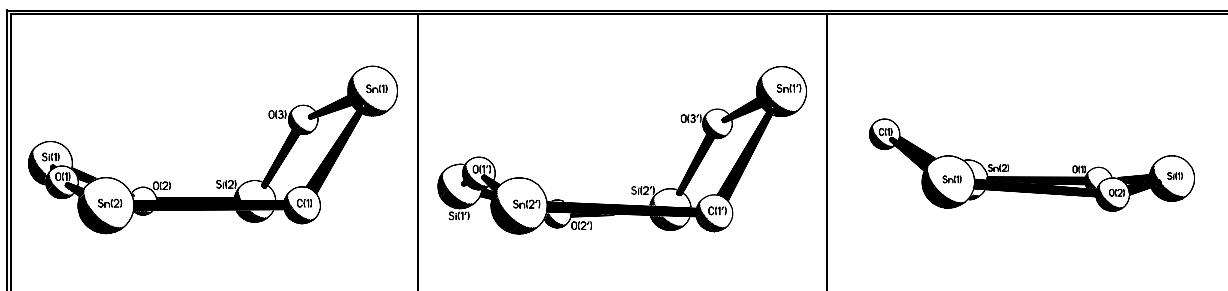


Abb. 25: Konformationen (SHELXTL-PLUS) von **20** und **23** im Festkörper

Der $\text{C}_{t\text{-Bu}}\text{-Si-C}_{t\text{-Bu}}$ -Winkel des Sechsrings **23** von $116.3(4)^\circ$ ist am ehesten vergleichbar mit $(t\text{-Bu}_2\text{SiO})_3$ ⁵¹, dessen $\text{C}_{t\text{-Bu}}\text{-Si-C}_{t\text{-Bu}}$ -Winkel $111.1(1)^\circ$ beträgt. Der sechsgliedrige Ring $[(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_2(t\text{-Bu}_2\text{SiO})]$ ²⁶ zeigt bezüglich der Silicium- und Zinnatome eine statistische Fehlordnung und kann deshalb nicht zu Vergleichszwecke herangezogen werden.

Der Sechsring von $(t\text{-Bu}_2\text{SiO})_3$ ⁵¹ ist wie bei vielen symmetrisch substituierten Cyclotrisiloxanen relativ planar, während das C(1)-Atom in **23** leicht über der Ebene liegt (Abb. 25).

Bedingt durch die unterschiedlichen Substituenten am Silicium und die verschiedenen Ringgrößen ist der Sn(1)-C(1)-Sn(2)-Winkel in **20** mit $120.4(2)^\circ$ bzw. $118.0(2)^\circ$ etwas größer als im Sechsring **23** mit $113.9(4)^\circ$.

Die $C_{Ph}-Si-C_{Ph}$ -Winkel von **20** liegen zwischen $111.1(2)^\circ$ und $112.3(3)^\circ$ (Durchschnitt 111.6°) und somit in der Größe der von $(Ph_2SiO)_4$ ($109.9(3)^\circ$ bis $114.6(3)^\circ$) und $[(t-Bu_2SnO)_2(t-Bu_2SiO)]$ ($109.5(2)^\circ$ und $110.0(2)^\circ$).

Die O-Si-O-Winkel von **20** betragen zwischen $110.77(18)^\circ$ und $113.44(17)^\circ$ und stimmen damit sehr gut mit denen von $[(t-Bu_2SnO)_2(t-Bu_2SiO)]^{26}$ ($111.6(2)^\circ$ bis $113.2(2)^\circ$) überein, während $(Ph_2SiO)_4^{21h}$ etwas kleinere Winkel ($108.4(3)^\circ$ bis $109.6(3)^\circ$) aufweist.

Der O-Si-O-Winkel von **23** ist mit $113.2(3)^\circ$ sowohl mit dem von **20** und $[(t-Bu_2SnO)_2(t-Bu_2SiO)]^{26}$ als auch mit $(t-Bu_2SiO)_3^{51}$ ($105.1(1)^\circ$) vergleichbar.

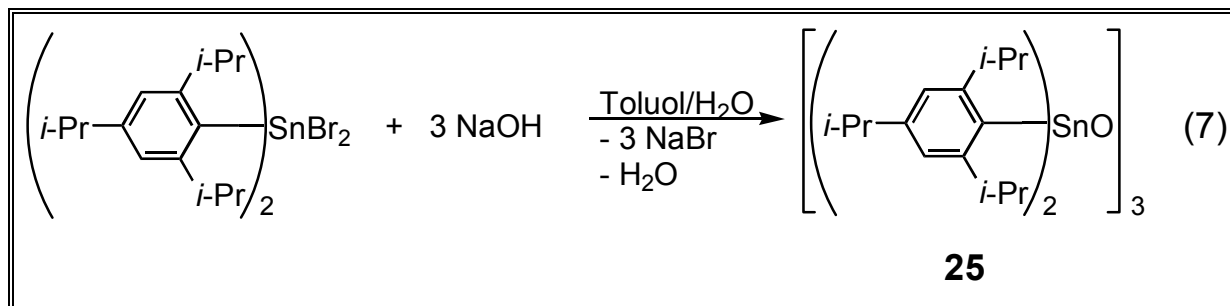
5 Synthese und Charakterisierung von $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$, einem neuen molekularen Diorganozinnoxid

5.1 Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten konnten *Jurkschat* und Mitarbeiter zeigen, daß die Reaktion von $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ mit Organochlor- bzw. Organofluorsilanen zu einer Reihe zyklischer und linearer Stannasiloxane führt²⁹. Bei diesen Untersuchungen wurden eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Silane eingesetzt, während der *tert.*-Butylrest am Zinn nicht variiert wurde. Unter anderem wurde bei diesen Untersuchungen der Sechsring $[\text{t-Bu}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}]$ dargestellt und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert²⁹. Aufgrund der gleichen Reste am Zinn und Silicium lagen die Metalle bezüglich ihrer Positionen fehlgeordnet vor. Durch die Reaktion von $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ mit $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$ sollte ein zu $[\text{t-Bu}_2\text{Si}(\text{OSnt-Bu}_2)_2\text{O}]$ analoger Stannasiloxan-Sechsring entstehen. Durch die Wahl unterschiedlicher Reste am Zinn und am Silicium sollten Verbindungen ohne Fehlordnung resultieren. Der 2,4,6-Tri-*iso*-Propylphenyl-Rest am Zinn ist sterisch wesentlich anspruchsvoller als die *tert.*-Butylgruppen. Die Zinn-Sauerstoff- bzw. Zinn-Schwefel-Bindungen in $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$, $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$ und *tert.*-Butyl-Zinn-haltigen Stannasiloxanen sind als kinetisch labil einzustufen⁵². 1989 stellte *Molloy* die Synthese des viergliedrigen Thiastannoxan-Rings $[\text{O}(\text{Tip}_2\text{Sn})_2\text{S}]$ vor⁵³. Denkbare Redistributionsreaktionen dieser Verbindung zu reinen sauerstoff- bzw. schwefelhaltigen Ringen werden wegen der kinetisch stabilisierenden Wirkung der Reste nicht beobachtet. Im Gegensatz dazu liefert ein Mischexperiment von $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ mit $(t\text{-Bu}_2\text{SnS})_2$ alle denkbaren gemischten sechsgliedrigen Ringe in statistischer Verteilung⁵². Obwohl $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ bereits literaturbekannt ist⁵⁴, gibt es bisher keine konkreten Angaben zur Struktur im Festkörper. In einer kurzen Mitteilung von 1985 wird auf eine strukturelle Charakterisierung von $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ in der Dissertation von *L. R. Sita* verwiesen^{54a}. In diesem Kapitel wird die Synthese und die Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ vorgestellt. Außerdem wird die Reaktion mit $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$ beschrieben.

5.2 Synthese von Hexakis(2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl)cyclotristannoxan $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ **25**

$(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ **25** wird durch basische Hydrolyse von $\text{Tip}_2\text{SnBr}_2$ mit wässriger NaOH dargestellt (Gl. 7).

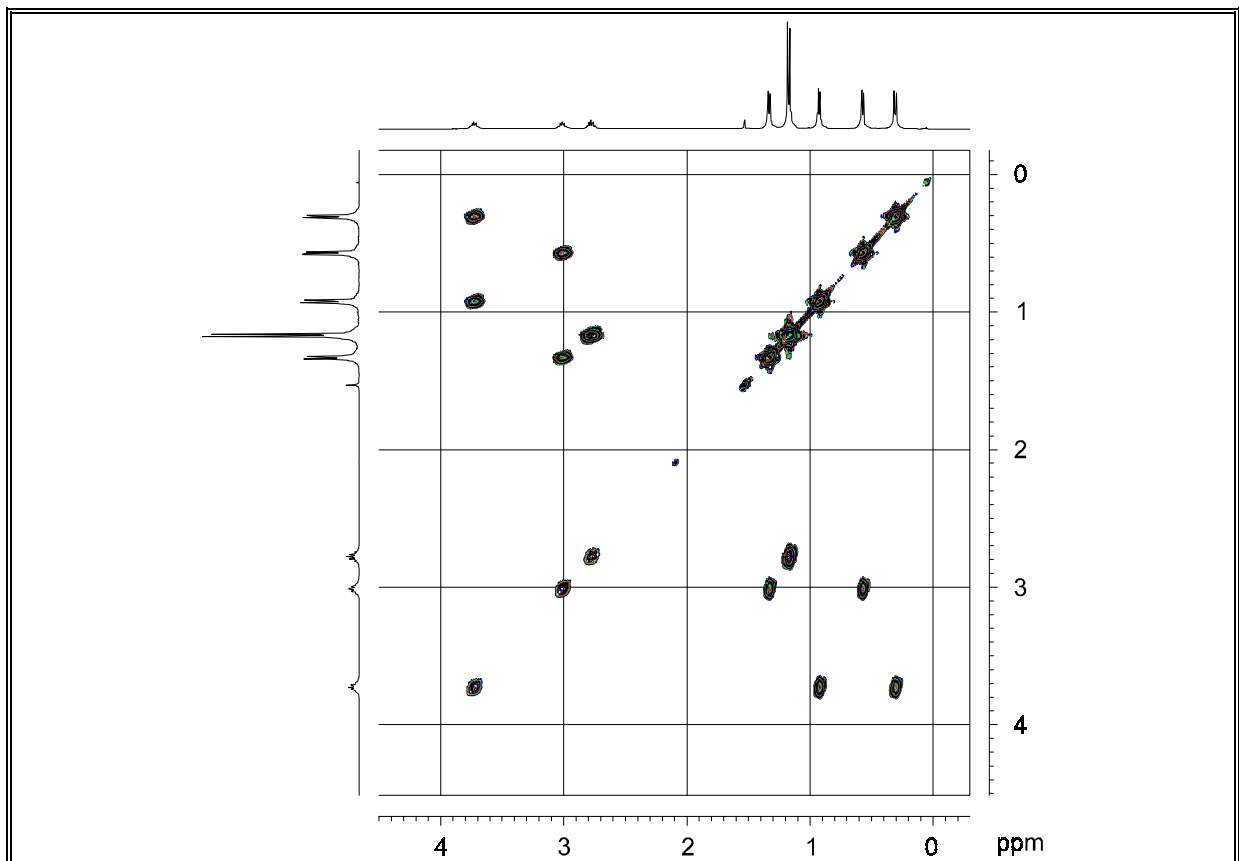
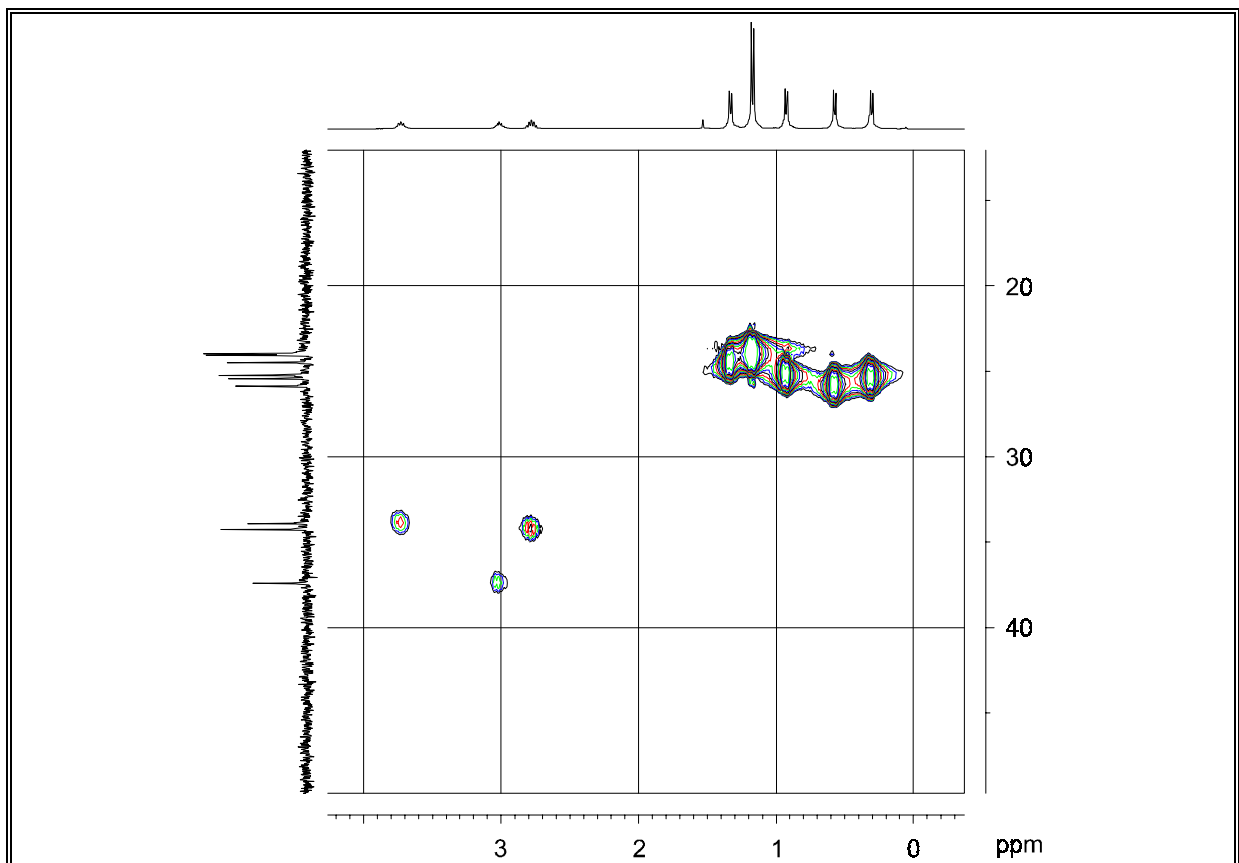


Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Verbindung **25** zeigt sowohl in Lösung als auch im Festkörper ein Signal bei -128.4 ppm mit einer $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 501 Hz. Im Vergleich zu $(\text{Mes}_2\text{SnO})_3^{32c}$ mit einer ^{119}Sn -NMR-chemischen Verschiebung von -104.0 ppm einer $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von 320 Hz ist das Signal von **25** deutlich hochfeldverschoben.

Man beobachtet dagegen eine recht genaue Übereinstimmung mit der ^{119}Sn -NMR-chemischen Verschiebung von $[(2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}]_3^{32e}$ bei -125.0 ppm.

Die $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung von **25** ist ungewöhnlich groß. Normalerweise nimmt man an, daß die Kopplung mit abnehmendem Sn-O-Sn-Winkel ebenfalls abnimmt⁴⁰. **25** müßte nach dieser Aussage einen größeren Sn-O-Sn-Winkel als andere bekannte Diorganozinnoxide haben. Bei Betrachtung dieser Winkel liegt **25** mit 136° im Vergleich zu $[(2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}]_3^{32e}$ (136°), $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3^{32f}$ (133°) und $(t\text{-Am}_2\text{SnO})_3^{32f}$ im Durchschnitt. Alle anderen bisher bekannten trimeren Diorganozinnoxide weisen $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungen von 320 Hz ($(\text{Mes}_2\text{SnO})_3^{32c}$), 395 Hz ($(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3^{32f}$) und 412 Hz ($(t\text{-Am}_2\text{SnO})_3^{32f}$) auf. Am ehesten zu vergleichen sein sollte sie mit der von $[(2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}]_3^{32e}$, dessen Kopplung aber in der Literatur nicht angegeben ist. Die unerwartet große Kopplung von **25** mit 501 Hz könnte möglicherweise durch den +I- und +M-Effekt der 2,4,6-Tri-*iso*-Propylphenylgruppen erklärt werden.

Die Konnektivitäten der ^1H -NMR-Signale untereinander sowie der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale werden durch ein ^1H - ^1H -COSY-NMR- bzw. ein ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum wiedergegeben (Abb. 26 und Abb. 27).

Abb. 26: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von **25**Abb. 27 ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von **25**

Das spezifische Aufspaltungsmuster im ^1H -NMR-Spektrum resultiert daraus, daß die *iso*-Propylgruppen in den *ortho*-Positionen des Phenylrings aufgrund des sterischen Anspruchs nicht um die Kohlenstoff-Kohlenstoffachse rotieren können. Der Phenylbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums zeigt für jedes der sechs Kohlenstoffatome in Phenylring je ein Signal, was auch eine Rotation um die Zinn-Kohlenstoff-Achse ausschließt.

5.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Hexakis(2,4,6-Tri-isopropylphenyl)-cyclotristannoxan $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ **25**

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **25** wurden bei RT aus Toluol erhalten. Verbindung **25** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbcn mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **25** ist in Abb. 28 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **25**

Bindungslängen [Å] 25	Bindungswinkel [°] 25
Sn(1)-O(1a) 1.956(2)	O(1a)-Sn(1)-O(1) 105.1(1)
Sn(1)-O(1) 1.956(2)	O(1a)-Sn(1)-C(1) 117.3(2)
Sn(1)-C(1) 2.150(4)	O(1)-Sn(1)-C(1) 104.1(1)
Sn(1)-C(1a) 2.150(4)	O(1a)-Sn(1)-C(1a) 104.1(1)
Sn(2)-O(2) 1.969(1)	O(1)-Sn(1)-C(1a) 117.3(2)
Sn(2)-O(1) 1.970(2)	C(1)-Sn(1)-C(1a) 109.5(2)
Sn(2)-C(21) 2.160(4)	O(2)-Sn(2)-O(1) 103.6(1)
Sn(2)-C(11) 2.162(4)	O(2)-Sn(2)-C(21) 115.9(1)
O(2)-Sn(2a) 1.969(1)	O(1)-Sn(2)-C(21) 101.4(1)
	O(2)-Sn(2)-C(11) 105.0(1)
	O(1)-Sn(2)-C(11) 115.2(2)
	C(21)-Sn(2)-C(11) 115.5(2)
	Sn(1)-O(1)-Sn(2) 135.5(1)
	Sn(2)-O(2)-Sn(2a) 136.6(2)

Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome $-x+1, y, -z+1/2$

Die Sn-O-Abstände in **25** liegen zwischen 1.956(2) und 1.970(2) Å und damit im Rahmen des durchschnittlichen Werts einer Sn-O-Einfachbindung von 1.97 Å³². Auch die Sn-C-Bindungslängen zwischen 2.159 (4) Å und 2.162(4) Å liegen im Rahmen des Durchschnitts der literaturbekannten Sn-C_{ar}-Bindungen von 2.172 Å.

Im Vergleich zu $[(2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}]_3$ ^{32e} zeigt **25** sowohl in Bindungslängen als auch in Bindungswinkeln nur minimale Unterschiede. Allerdings zeigt **25** je zwei äquivalente Zinn- und Sauerstoffatome, während bei $[(2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}]_3$ ^{32e} und $(\text{Mes}_2\text{SnO})_3$ ^{32c} alle Zinn- und Sauerstoffatome des zentralen Rings inäquivalent sind. Bei $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ ^{32f} hingegen sind alle Zinn- und Sauerstoffatome äquivalent, während es bei $(t\text{-Am}_2\text{SnO})_3$ ^{32f} wie auch bei **25** zwei unterschiedliche Arten von Zinn- und Sauerstoffatomen gibt.

Die O-Sn-O-Bindungswinkel von Verbindung **25** liegen bei $105.1(1)^\circ$ und $103.6(1)^\circ$ und damit zwischen den Werten anderer trimerer Diorganozinnoxide ($100.2 - 106.9^\circ$)³².

Die Sn-O-Sn-Winkel von **25** betragen $135.5(1)^\circ$ und $136.6(2)^\circ$ und sind denen von $[(2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}]_3$ ($135.6(3)^\circ$, $135.9(3)^\circ$ und $137.1(3)^\circ$) sehr ähnlich. Außerdem liegen sie im charakteristischen Bereich für M-O-M-Bindungswinkel⁵⁵ (M = Si, Ge, Sn).

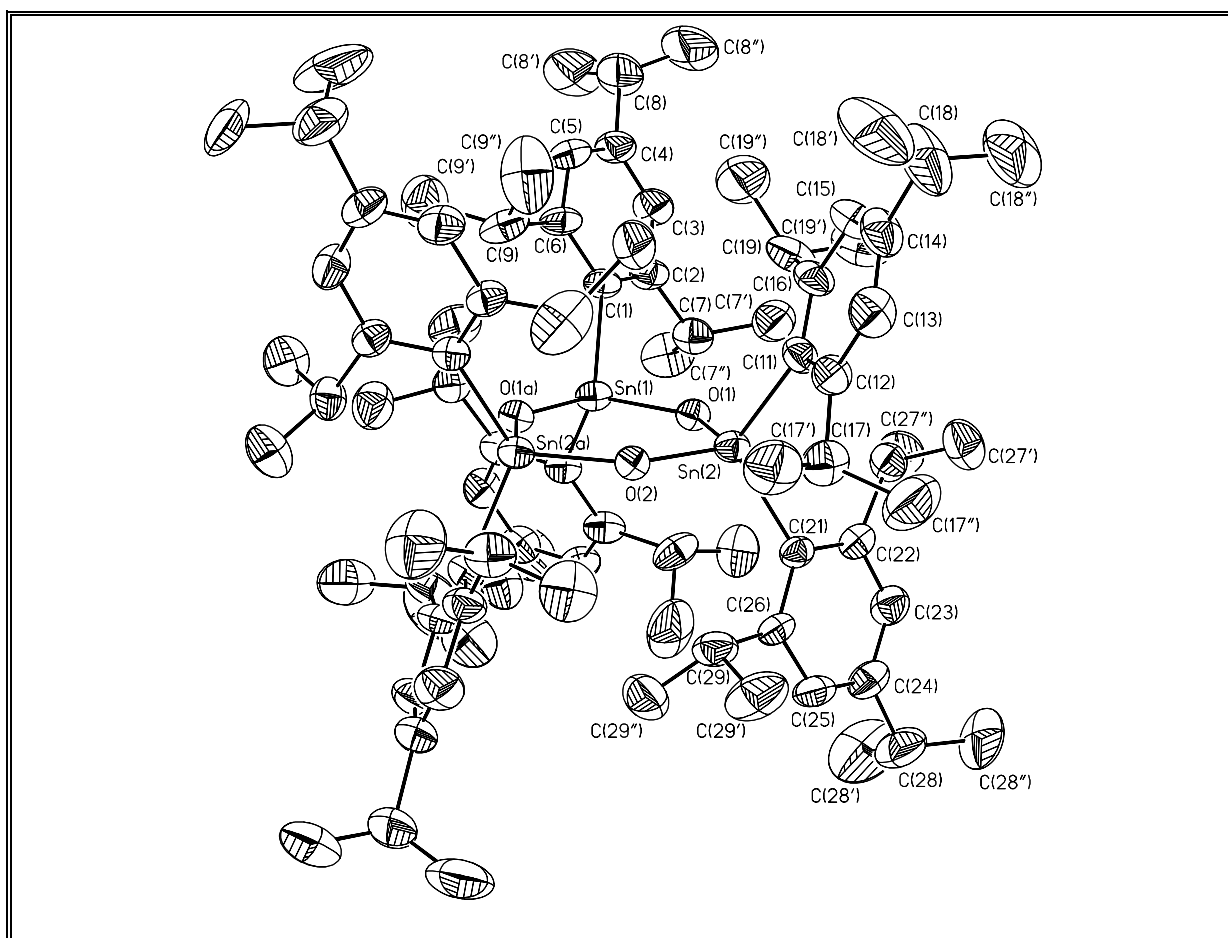


Abb. 28: Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **25**; die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die O-Sn-C-Winkel liegen oberhalb der Ringebene zwischen $115.2(2)^\circ$ und $117.3(2)^\circ$, die unterhalb zwischen $101.4(1)^\circ$ und $105.1(1)^\circ$, während die C-Sn-C-Winkel $109.5(2)^\circ$ und $115.5(2)^\circ$ betragen und sich somit im Rahmen des Erwarteten befinden.

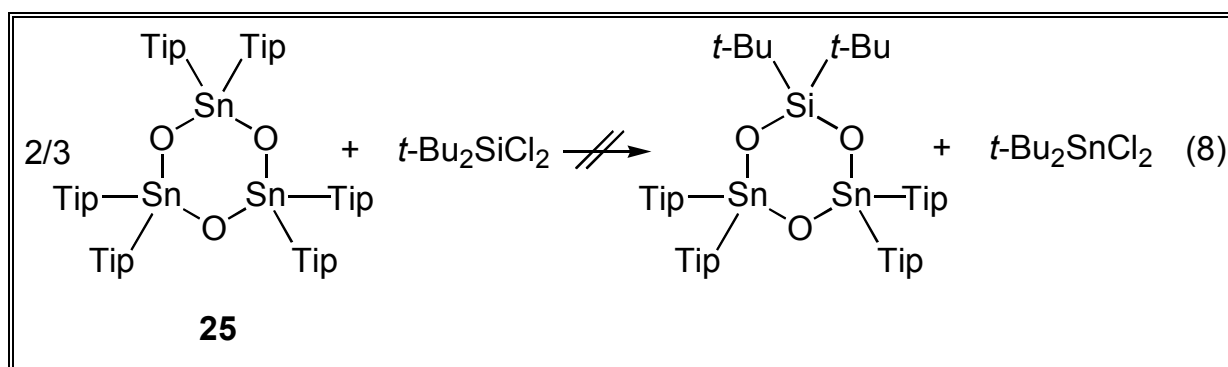
5.4.1 Umsetzung von $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ **25** mit $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen **25** und $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ in Toluol erfolgt auch nach Erhitzen über mehrere Tage keine Reaktion. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt keine gemischten Diorganozinnoxide, sondern ausschließlich die beiden Edukte. Interessant ist jedoch der Vergleich der beiden Signale zu ihren Satelliten. Die Satelliten des Signals von $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ weisen eine Intensität von je 8% auf, wie es für einen Sechsring aufgrund der natürlichen Häufigkeit des Isotops ^{119}Sn zu erwarten ist. Für **25** ist genau das gleiche Verhalten zu erwarten, allerdings haben die Satelliten hier jeweils 6% Anteil am Gesamtintegral, was theoretisch zwischen einem Sechsring (8%) und einem Vierring (4%) liegt. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte bisher nicht gefunden werden.

Die ^{119}Sn -NMR-Signale in Lösung und im Festkörper stimmen mit 128.4 ppm bzw. 128.6 ppm sehr gut überein. Eine Molekulargewichtsbestimmung in CHCl_3 liefert eine Molmasse von 1674 g mol^{-1} . Aufgrund dieser Tatsachen kann auch in Lösung von einer trimeren Struktur ausgegangen werden.

5.4.2 Umsetzung von $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ **25** mit $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$

In Analogie zu den vielfältigen Umsetzungen von $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ mit Organohalogen-silanen²⁹ sollte **25** zunächst mit $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$ zur Reaktion gebracht werden (Gl. 7).



Wie schon bei der Umsetzung von **25** mit $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ ist auch in diesen Fall in Toluol keine Reaktion zu beobachten. Um die Reaktionstemperatur erhöhen zu können, werden in einem weiteren Versuch die beiden Komponenten in einem NMR-Röhrchen zusammengeschmolzen und nach einer Reaktionszeit von 1 h mit Toluol aufgefüllt und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch vermessen. Auch unter diesen drastischen Bedingungen tritt keine Reaktion ein. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der extreme sterische Anspruch der 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl-Reste, der eine Annäherung der Reaktionspartner verhindert.

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit waren die Synthese und Charakterisierung ausgewählter Stannasiloxane.

In Kapitel 2 standen Tetraorganodistannoxane mit Leiterstruktur im Mittelpunkt. In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der organischen Reste wurden Diorganozinndichloride mit Trimethylchlorsilan kohydrolysiert. Im Fall sterisch anspruchsloser Reste entstanden die dimeren Tetraorganodistannoxane $\{[R_2(Me_3SiO)Sn]_2O\}_2$ (**1**, R = Me; **2**, R = Et), während sich bei sterisch anspruchsvollen Resten die monomeren Bis(trimethylsiloxy)diorganostannane $R_2Sn(OSiMe_3)_2$ (**3**, R = *i*-Pr; **4**, R = *t*-Bu; **5**, R = CH_2SiMe_3) bildeten (Abb. 29).

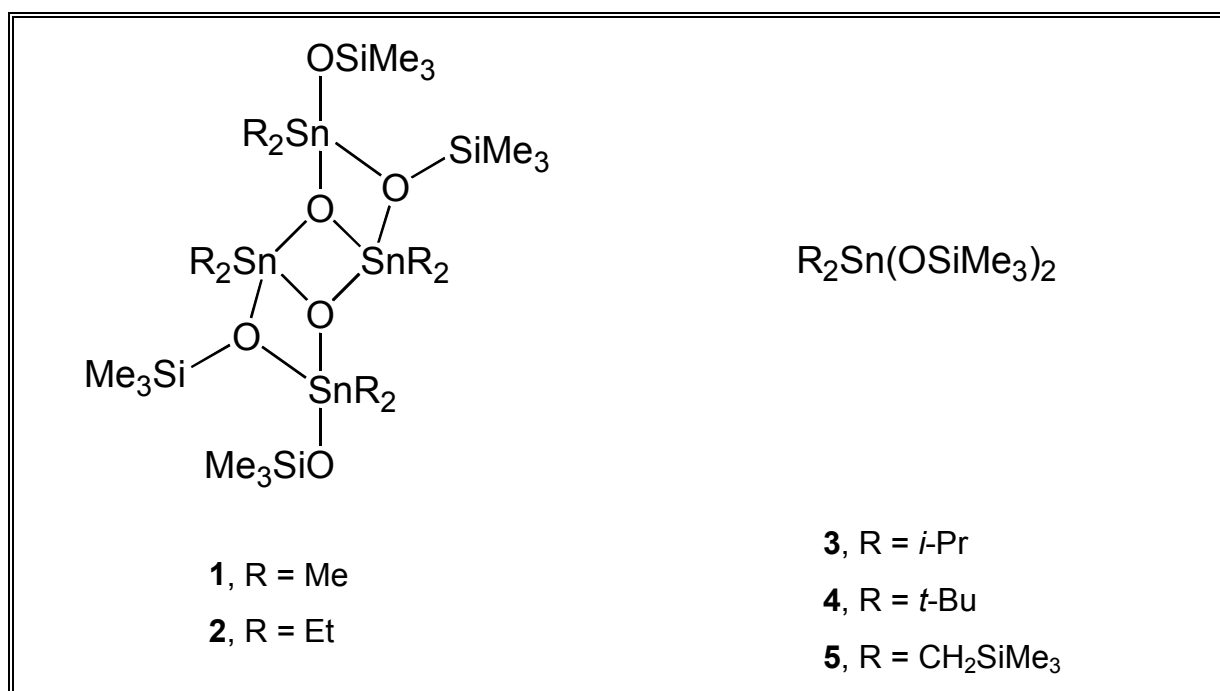


Abb. 29: Verschiedenen Produkte der Kohydrolyse von Diorganozinndichloriden mit Trimethylchlorsilan

Bei hohen Temperaturen dissoziieren **1** und **2** reversibel in die entsprechenden monomeren Tetraorganostannoxane. Monomer-Dimer-Gleichgewichte dieser Art sind von besonderer Relevanz für die katalytische Aktivität dieser Verbindungskategorie.

Die vollständige reihe unsymmetrisch substituierter Tetraorganodistannoxane $[t\text{-Bu}_2\text{XSnOSnY}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$ **13** ($X = Y = \text{OH}$), **14** ($X = \text{OH}$, $Y = \text{Cl}$) und **15** ($X = Y = \text{Cl}$) wurde dargestellt (Abb. 30).

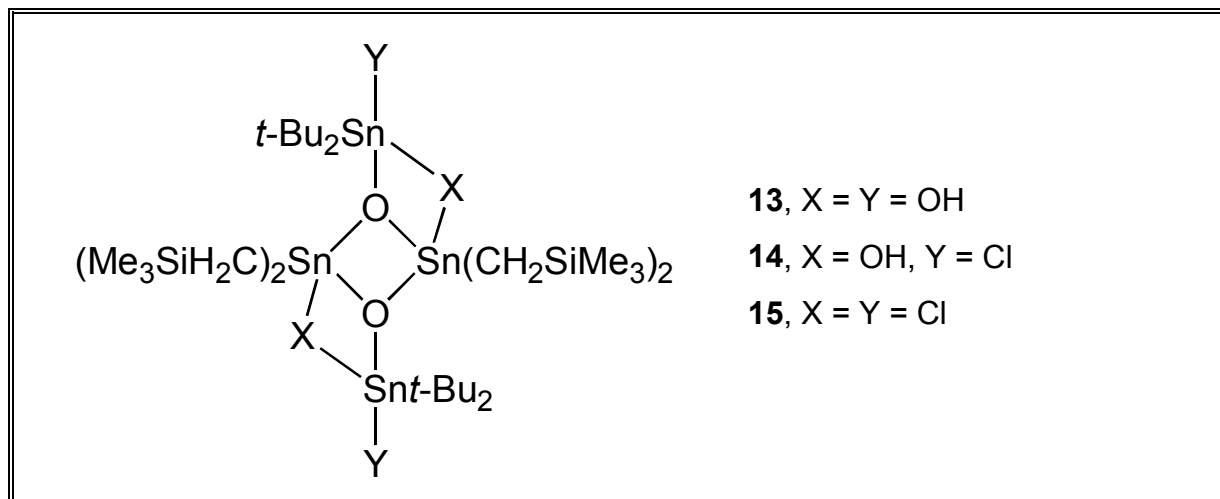


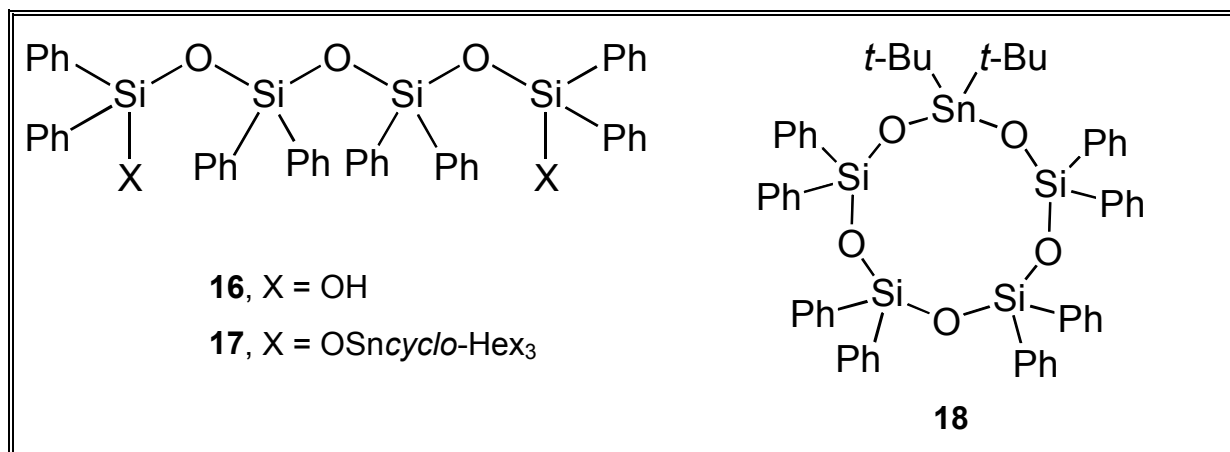
Abb. 30: Verschiedene unsymmetrisch substituierte Tetraorganodistannoxane

Die Kombination eines starken und eines schwachen Donors, realisiert in **14**, hat sich als stabiler als die Kombination zweier schwacher bzw. zweier starker Donatoren in **13** bzw. **15** herausgestellt.

In Kapitel 3 wurde die Hydrolyse des *spiro*-Titanasiloxans *spiro*-Ti[(OSiPh₂)₄O]₂ beschrieben, die zur Darstellung des 1,7-Siloxandiols H(OSiPh₂)₄OH **16** führt (Abb. 31). Im Festkörper realisiert **16** eine Zickzack-Anordnung, ohne Ausbildung von inter- oder intramolekularen Wasserstoffbrücken. Dieses stellt einen qualitativen Wechsel im Vergleich zu kürzeren Kettengliedern dieser Art dar.

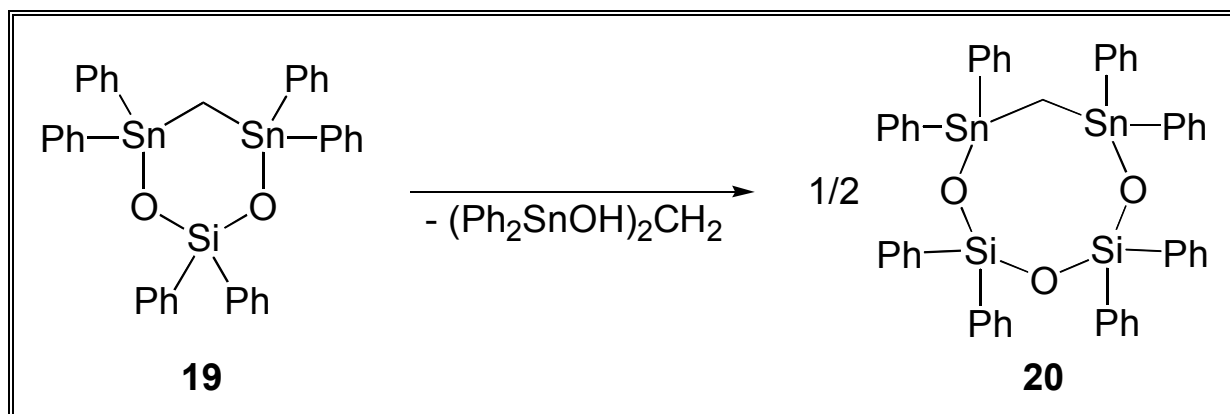
Ausgehend von **16** wurden sowohl das offenkettige Stannasiloxan (*cyclo*-Hex₃SnOSiPh₂OSiPh₂)₂O **17** als auch das zyklische Stannasiloxan $[t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]$ **18** dargestellt (Abb. 30).

Die Verbindungen **16** und **17** sind die ersten echten und vollständig charakterisierten Modellverbindungen für Polydiphenylsiloxane bzw. organozinn-modifizierte Polydiphenylsiloxane. Sie liefern einen Beitrag zur Diskussion zu deren Konformationen im Festkörper.

Abb. 31: Das dargestellte Siloxanol **16** und die Stannasiloxane **17** und **18**

In Kapitel 4 wurde ausgehend von Bis(diphenylhydroxystannyl)methan $(\text{Ph}_2(\text{HO})\text{Sn})_2\text{CH}_2$ die Synthese einer Reihe von *cyclo*-Stannasiloxanen mit unterschiedlicher Ringgröße vorgestellt, die ein SnCH_2Sn -Fragment enthalten.

Überraschenderweise erwies sich der sechsgliedrige Ring $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSnPh}_2)_2\text{CH}_2]$ **19** als instabil und lagerte sich in den achthgliedrigen Ring $[\text{O}(\text{SiPh}_2)_2(\text{OSnPh}_2)_2\text{CH}_2]$ **20** um (Schema 18).

Schema 18: Kondensationsreaktion des sechsgliedrigen Stannasiloxan-Rings **19** zum achthgliedrigen Stannasiloxan-Ring **20**

Der achthgliedrige Ring $[\text{O}(\text{SiPh}_2)_2(\text{OSnPh}_2)_2\text{CH}_2]$ **20** erwies sich wie der zehngliedrige Ring $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSiPh}_2)_2(\text{OSnPh}_2)_2\text{CH}_2]$ **21** und der zwölfgliedrige Ring $[\text{O}(\text{SiPh}_2\text{OSiPh}_2)_2(\text{OSnPh}_2)_2\text{CH}_2]$ **22** als stabil.

Auf der Grundlage von ^{119}Sn -NMR-, ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektroskopie und Elektrospray-Massenspektroskopie wurde ein möglicher Mechanismus für die Umlagerung von **19** zu **20** vorgeschlagen.

Die in Kapitel 4 beschriebenen Reaktionen können als eine erste Fallstudie für organozinn-katalysierte Kondensation von Silanolen betrachtet werden.

Diphenylsilandiol $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ließ sich selektiv bei 60°C in Aceton mit katalytischen Mengen von $\text{Ph}_2(\text{HO})\text{Sn})_2\text{CH}_2$ zu *cyclo*-Octaphenyltetrasiloxan $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ kondensieren, während $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ohne diesen Katalysator unter den gleichen Reaktionsbedingungen unbegrenzt stabil ist.

Bei der industriellen organostannoxan-katalysierten Kondensation von Silanolen zu Siloxanen wurden Stannasiloxan-Intermediate vermutet.

In Kapitel 5 wurde die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Hexakis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)cyclotristannoxan $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ **25** vorgestellt (Abb. 32).

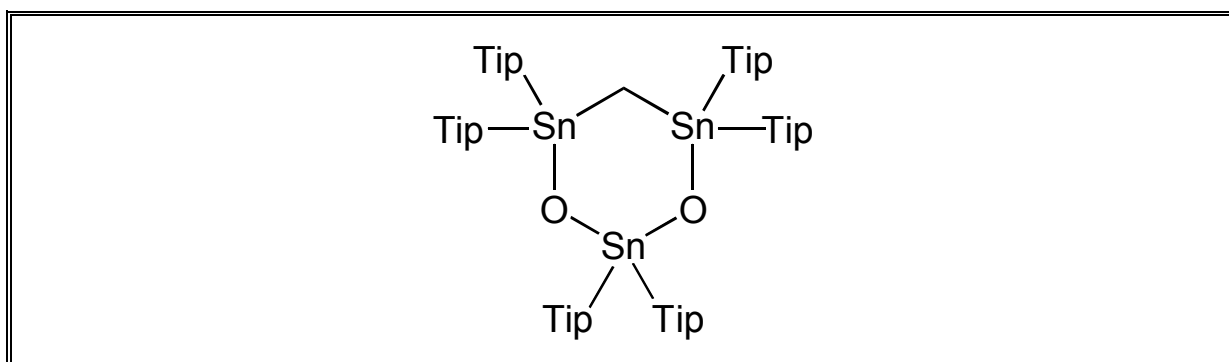


Abb. 32: Hexakis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)cyclotristannoxan

Der sterische Anspruch der 2,4,6-Tri-*iso*-Propylphenyl-Reste verhindert die Reaktion von **25** mit Di-*tert*.-Butyldichlorsilan $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$ bzw. mit Di-*tert*.-Butylzinnoxid $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$.

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit waren die Synthese und Charakterisierung ausgewählter Stannasiloxane.

In Kapitel 2 standen Tetraorganodistannoxane mit Leiterstruktur im Mittelpunkt. In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der organischen Reste wurden Diorganozinndichloride mit Trimethylchlorsilan kohydrolysiert. Im Fall sterisch anspruchsloser Reste entstanden die dimeren Tetraorganodistannoxane $\{[R_2(Me_3SiO)Sn]_2O\}_2$ (**1**, R = Me; **2**, R = Et), während sich bei sterisch anspruchsvollen Resten die monomeren Bis(trimethylsiloxy)diorganostannane $R_2Sn(OSiMe_3)_2$ (**3**, R = *i*-Pr; **4**, R = *t*-Bu; **5**, R = CH_2SiMe_3) bildeten (Abb. 29).

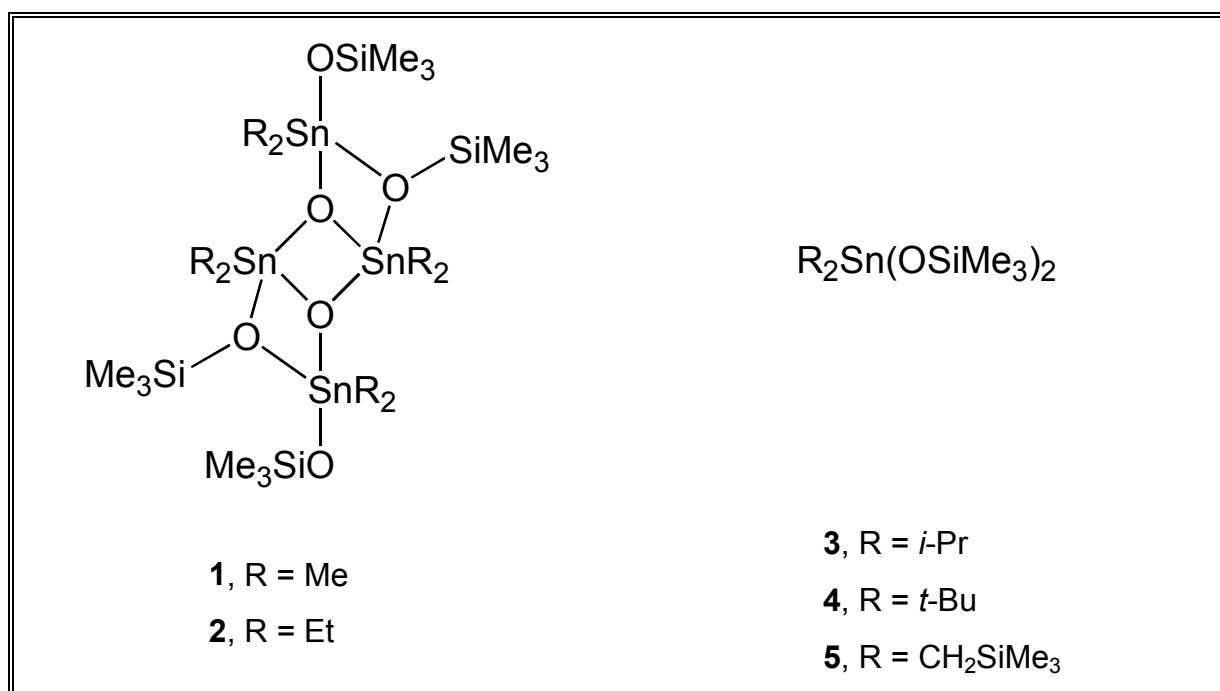


Abb. 29: Verschiedenen Produkte der Kohydrolyse von Diorganozinndichloriden mit Trimethylchlorsilan

Bei hohen Temperaturen dissoziieren **1** und **2** reversibel in die entsprechenden monomeren Tetraorganostannoxane. Monomer-Dimer-Gleichgewichte dieser Art sind von besonderer Relevanz für die katalytische Aktivität dieser Verbindungskategorie.

Die vollständige reihe unsymmetrisch substituierter Tetraorganodistannoxane $[t\text{-Bu}_2\text{XSnOSnY}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$ **13** ($X = Y = \text{OH}$), **14** ($X = \text{OH}$, $Y = \text{Cl}$) und **15** ($X = Y = \text{Cl}$) wurde dargestellt (Abb. 30).

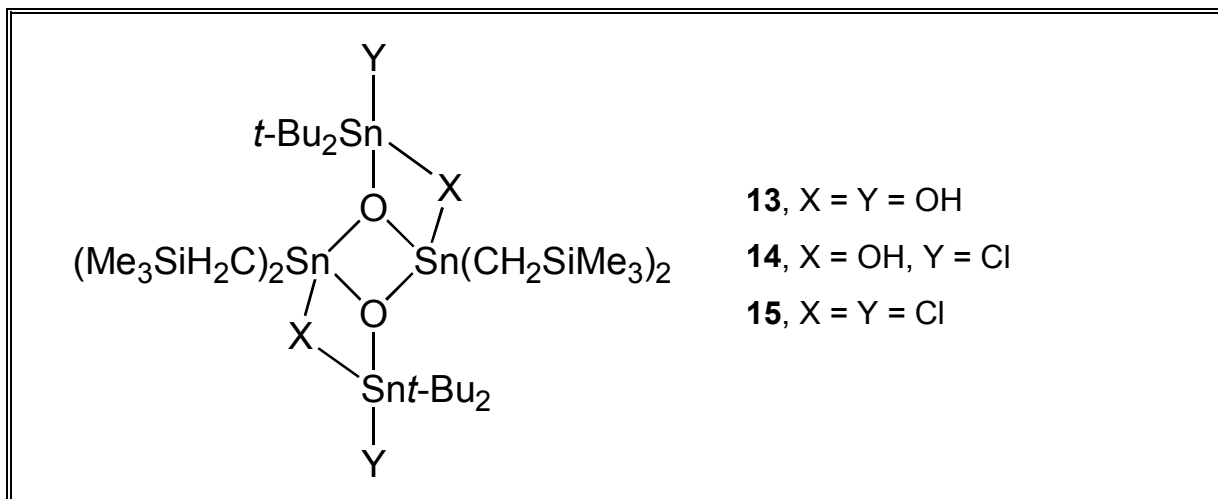


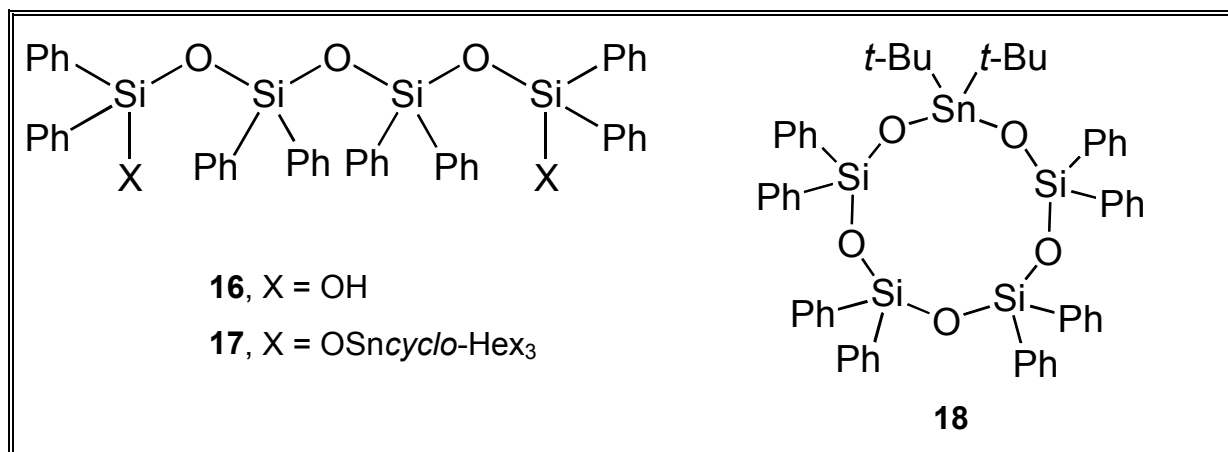
Abb. 30: Verschiedene unsymmetrisch substituierte Tetraorganodistannoxane

Die Kombination eines starken und eines schwachen Donors, realisiert in **14**, hat sich als stabiler als die Kombination zweier schwacher bzw. zweier starker Donatoren in **13** bzw. **15** herausgestellt.

In Kapitel 3 wurde die Hydrolyse des *spiro*-Titanasiloxans *spiro*-Ti[(OSiPh₂)₄O]₂ beschrieben, die zur Darstellung des 1,7-Siloxandiols H(OSiPh₂)₄OH **16** führt (Abb. 31). Im Festkörper realisiert **16** eine Zickzack-Anordnung, ohne Ausbildung von inter- oder intramolekularen Wasserstoffbrücken. Dieses stellt einen qualitativen Wechsel im Vergleich zu kürzeren Kettengliedern dieser Art dar.

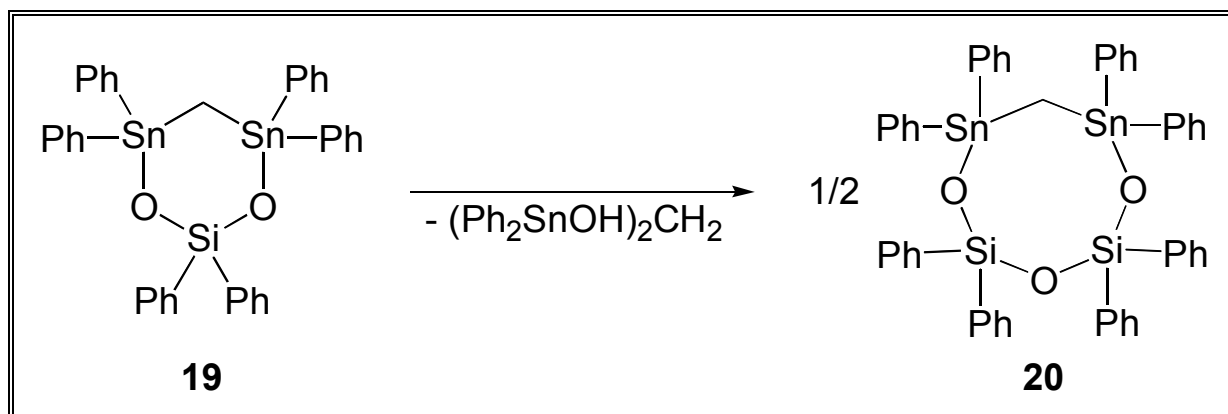
Ausgehend von **16** wurden sowohl das offenkettige Stannasiloxan (*cyclo*-Hex₃SnOSiPh₂OSiPh₂)₂O **17** als auch das zyklische Stannasiloxan $[t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]$ **18** dargestellt (Abb. 30).

Die Verbindungen **16** und **17** sind die ersten echten und vollständig charakterisierten Modellverbindungen für Polydiphenylsiloxane bzw. organozinn-modifizierte Polydiphenylsiloxane. Sie liefern einen Beitrag zur Diskussion zu deren Konformationen im Festkörper.

Abb. 31: Das dargestellte Siloxanol **16** und die Stannasiloxane **17** und **18**

In Kapitel 4 wurde ausgehend von Bis(diphenylhydroxystannyl)methan $(\text{Ph}_2(\text{HO})\text{Sn})_2\text{CH}_2$ die Synthese einer Reihe von *cyclo*-Stannasiloxanen mit unterschiedlicher Ringgröße vorgestellt, die ein SnCH_2Sn -Fragment enthalten.

Überraschenderweise erwies sich der sechsgliedrige Ring $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSnPh}_2)_2\text{CH}_2]$ **19** als instabil und lagerte sich in den achthgliedrigen Ring $[\text{O}(\text{SiPh}_2)_2(\text{OSnPh}_2)_2\text{CH}_2]$ **20** um (Schema 18).

Schema 18: Kondensationsreaktion des sechsgliedrigen Stannasiloxan-Rings **19** zum achthgliedrigen Stannasiloxan-Ring **20**

Der achthgliedrige Ring $[\text{O}(\text{SiPh}_2)_2(\text{OSnPh}_2)_2\text{CH}_2]$ **20** erwies sich wie der zehngliedrige Ring $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSiPh}_2)_2(\text{OSnPh}_2)_2\text{CH}_2]$ **21** und der zwölfgliedrige Ring $[\text{O}(\text{SiPh}_2\text{OSiPh}_2)_2(\text{OSnPh}_2)_2\text{CH}_2]$ **22** als stabil.

Auf der Grundlage von ^{119}Sn -NMR-, ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektroskopie und Elektrospray-Massenspektroskopie wurde ein möglicher Mechanismus für die Umlagerung von **19** zu **20** vorgeschlagen.

Die in Kapitel 4 beschriebenen Reaktionen können als eine erste Fallstudie für organozinn-katalysierte Kondensation von Silanolen betrachtet werden.

Diphenylsilandiol $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ließ sich selektiv bei 60°C in Aceton mit katalytischen Mengen von $\text{Ph}_2(\text{HO})\text{Sn})_2\text{CH}_2$ zu *cyclo*-Octaphenyltetrasiloxan $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ kondensieren, während $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ohne diesen Katalysator unter den gleichen Reaktionsbedingungen unbegrenzt stabil ist.

Bei der industriellen organostannoxan-katalysierten Kondensation von Silanolen zu Siloxanen wurden Stannasiloxan-Intermediate vermutet.

In Kapitel 5 wurde die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Hexakis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)cyclotristannoxan $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ **25** vorgestellt (Abb. 32).

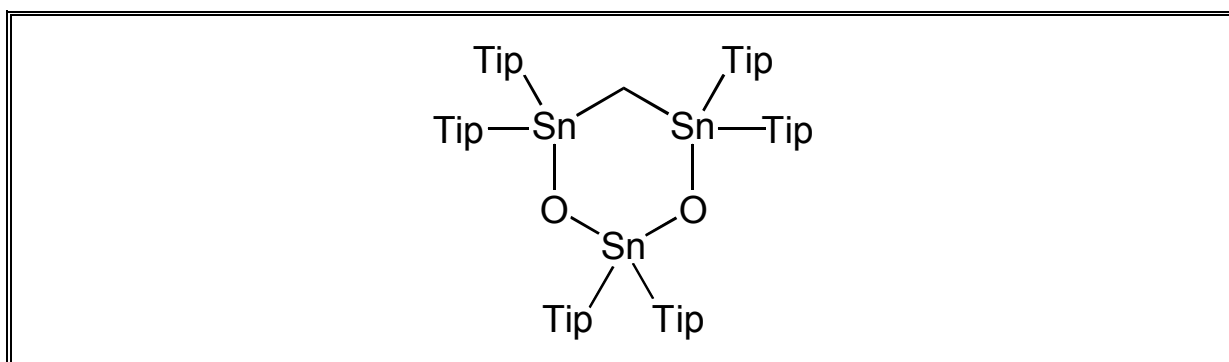


Abb. 32: Hexakis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)cyclotristannoxan

Der sterische Anspruch der 2,4,6-Tri-*iso*-Propylphenyl-Reste verhindert die Reaktion von **25** mit Di-*tert*.-Butyldichlorsilan $t\text{-Bu}_2\text{SiCl}_2$ bzw. mit Di-*tert*.-Butylzinnoxid $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

Die Darstellung und Handhabung von oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff, Argon). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach literaturbekannten Standardverfahren getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert⁵⁶.

¹H-, ¹³C-, ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR Spektren wurden mit den Spektrometern DPX 300, DRX 400 und DRX 500 der Firma Bruker aufgenommen. ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-chemische Verschiebungen δ werden in ppm angegeben, wobei Me₄Si bzw. Me₄Sn als Standardreferenz verwendet wurden. Die Kopplungen ⁿJ werden in Hz aufgeführt. Bei den angeführten Daten handelt es sich um Ergebnisse von Messungen bei Raumtemperatur. Wurden Messungen bei anderen Temperaturen durchgeführt, so ist die entsprechende Temperatur angegeben.

¹³C- und ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektren wurden an einem UNITYplus-500 Spektrometer der Firma Varian vermessen. Tetrakis(trimethylsilyl)silan diente als sekundäre Standardreferenz. ¹¹⁹Sn-CP-MAS-NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer MSL 400 der Firma Bruker aufgenommen. Dabei wurde Tetracyclohexylzinn als sekundäre Standardreferenz verwendet.

Die Aufnahmen der IR-Spektren wurden an einem Bruker IFS 28 Spektrometer durchgeführt.

Elementaranalysen wurden mit einem Elemental Analyser MOD 1106 der Firma Carlo Erbe Strumentatione bestimmt.

Massenspektren wurden an einem Massenspektrometer MAT 8230 der Firma Finnigan aufgenommen.

Elektrospray-Massenspektren wurden mit den Geräten MAT 90 der Firma Finnigan bzw. Platform II der Firma Micromass aufgenommen.

Schmelzpunkte wurden mit einem Polarisations-Heiztischmikroskop des VEB Analytik Dresden bestimmt.

Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit einem Knauer Dampfdruckosmometer durchgeführt.

Die Dichte kristalliner Substanzen wurde osmometrisch mit einem Micromeritics AccuPyc 1330 gemessen.

Einkristallröntgenstrukturanalysen erfolgten auf dem Kappa CCD- bzw. CAD4-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius.

Me_2SnCl_2 ⁵⁷, Et_2SnCl_2 ⁵⁷, $i\text{-Pr}_2\text{SnCl}_2$ ⁵⁷, $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ ⁵⁸, $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnCl}_2$ ⁵², $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$, $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SnO}]_3$ ⁵², $\text{Tip}_2\text{SnBr}_2$ ^{54a}, $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ ⁵⁴, $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ⁵⁹, $t\text{-Bu}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ ⁶⁰, $(\text{Ph}_2(\text{OH})\text{Si})_2\text{O}$ ^{22d}, $(\text{Ph}_2(\text{OH})\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$ ^{22d}, $(\text{Ph}_2(\text{OH})\text{Sn})_2\text{CH}_2$ ⁴⁶, $\text{Ti}[(\text{OSiPh}_2)_4\text{O}]_2$ ⁴³ und *cyclo*- Hex_3SnOH ⁶¹ wurden nach bekannten Verfahren hergestellt.

7.2 Präparative Vorschriften

7.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Kohydrolyse von Diorganozinndichloriden und Trimethylchlorsilan

Zu je 200 ml Hexan und wässrigem Ammoniak wird unter Eiskühlung eine Mischung aus Diorganozinndichlorid [0.02 mol, R = Me⁵⁷ (**1**, 4.39 g), R = Et⁵⁷ (**2**, 4.95 g), R = *i*-Pr⁵⁷ (**3**, 5.52 g), R = *t*-Bu⁵⁸ (**4**, 6.08 g), R = Me₃SiCH₂⁵² (**5**, 7.28 g)] und Trimethylchlorsilan (10.9 g, 0.10 mol) in 150 ml Benzol zugetropft. Nach einer Stunde Rühren bei RT wird die Kühlung entfernt und 200 ml H₂O hinzugegeben. Anschließend an die Phasentrennung wird die organische Phase mit 50 ml H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernung der Lösungsmittel und Umkristallisieren aus Hexan erhält man **1** (4.55 g, 93 %) und **2** (4.83 g, 92 %) als farblose kristalline Feststoffe, während **3** (7.16 g, 94 %), **4** (7.93 g, 96 %) und **5** (8.13 g, 88 %) nach Kugelrohrstillation im Vakuum als farblos Öle vorliegen.

7.2.1.1 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetramethyldistannoxan **1**

Schmp.: 167°C.

¹H-NMR (400.13 MHz, Toluol-d₈): δ 0.11 (s, 36 H, OSiMe₃(endo/exo)), 0.59 (²J(¹¹⁹Sn-¹H) = 77.1 Hz) (s, 12 H, SnMe₂), 0.79 (²J(¹¹⁹Sn-¹H) = 81.1 Hz) (s, 12 H, SnMe₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, Toluol-d₈): δ 3.82 (⁴J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 583 Hz) (OSiMe₃(endo/exo)), 6.06 (SnMe₂), 6.64 (SnMe₂).

²⁹Si{¹H}-NMR (79.49 MHz, Toluol-d₈): δ 1.84 (OSiMe₃), 2.34 (OSiMe₃).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.21 MHz, Toluol- d_8): δ -136.3 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 102$ Hz) (SnMe_2), -155.8 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 102$ Hz) (SnMe_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (75.92 MHz): δ 5.41 (OSiMe_3), 5.64 (OSiMe_3), 6.47 (SnMe_2), 7.64 (SnMe_2), 8.17 (SnMe_2), 8.51 (SnMe_2).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (99.31 MHz): δ -0.64 (OSiMe_3), 3.35 (OSiMe_3).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.22 MHz): δ -137.9 (SnMe_2), -156.3 (SnMe_2).

MS m/z (%): 894 (4) [M^+ - OSiMe_3], 641 (25) [M^+ -(Me_3SiO) $_2$ SnMe_2 , -Me], 567 (20) [M^+ -(Me_3SiO) $_2$ SnMe_2 , -Me, - SiMe_3], 479 (5) [M^+ -(Me_3SiO) $_2$ SnMe_2 , -Me, - SiMe_3 , - OSiMe_3].

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{O}_6\text{Si}_4\text{Sn}_4$: C, 24.4; H, 6.2. gef.: C, 24.5; H, 6.3.

Molekulargewichtsbestimmung: (10 mg·ml $^{-1}$, CHCl_3): 992 g mol $^{-1}$.

IR (KBr): 2951 (s), 1437 (m), 1245 (s), 1194 (m), 984 (s), 914 (s), 831 (s) 675 (s), 634 (s), 560 (m), 407 (m), 323 (m) cm $^{-1}$.

7.2.1.2 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraethyldistannoxan 2

Schmp.: 123°C.

^1H -NMR (400.13 MHz, Toluol- d_8): δ 0.23 (OSiMe_3 (endo/exo)), 1.28 , ($^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.40$ Hz) (q, 8 H, SnEt_2), 1.40 ($^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8.40$ Hz) (t, 12 H, SnEt_2), 1.50 (s, 20 H, SnEt_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, Toluol- d_8): δ 3.52 (OSiMe_3 (endo/exo)), 9.43 (SnCH_2CH_3), 9.59 (SnCH_2CH_3), 17.21 (SnCH_2CH_3), 17.74 (SnCH_2CH_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz, Toluol- d_8): kein Signal (bei Raumtemperatur).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, Toluol- d_8): δ -166.8 (SnEt_2), -183.8 (SnEt_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (75.92 MHz): δ 5.75 (OSiMe_3), 6.14 (OSiMe_3), 11.75 (SnEt_2), 12.35 (SnEt_2), 18.46 (SnEt_2), 20.67 (SnEt_2).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (99.31 MHz): δ -1.08 (OSiMe_3), 2.02 (OSiMe_3).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.22 MHz): δ -162.3 (SnEt_2), -185.5 (SnEt_2).

MS m/z (%): 341 (61) [$1/2 \text{M}^+$ -2 OSiMe_3 , - Et], 326 (12) [$1/2 \text{M}^+$ - 2 OSiMe_3 , - Et, -Me], 281 (29) [$1/2 \text{M}^+$ -2 OSiMe_3 , - 2 Et, - 2 Me].

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{76}\text{O}_6\text{Si}_4\text{Sn}_4$: C, 30.7; H, 7.0. gef.: C, 30.7; H, 7.1.

Molekulargewichtsbestimmung: (10 mg·ml $^{-1}$, CHCl_3): 2096 g mol $^{-1}$.

IR: (KBr): 2953 (s), 2734 (w), 1458 (m), 1425 (m) 1244 (s) cm $^{-1}$.

7.2.1.3 Bis(trimethylsiloxy)di-*iso*-propylstannan 3

Sdp.: 190°C/10⁻²Torr.

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃): δ 0.00 (s, 18 H, OSiMe₃), 1.28 (³J(¹H-¹H) = 7.52 Hz) (³J(¹¹⁹Sn-¹H) = 108 Hz) (d, 12 H, SnCH(CH₃)₂), 1.68 (³J(¹H-¹H) = 7.54) (sept, 2 H, SnCH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ 3.49 (OSiMe₃), 20.3 (²J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 20.4 Hz) (SnCH(CH₃)₂), 25.5 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 524 Hz) (SnCH(CH₃)₂).

²⁹Si{¹H}-NMR (79.49 MHz, CDCl₃): δ 7.81 (²J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) = 44.1 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.21 MHz, CDCl₃): δ -95.9 (²J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) = 43.3 Hz) (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 524 Hz).

Elementaranalyse: ber. für C₁₂H₃₂O₂Si₂Sn: C, 37.6; H, 8.4. gef.: C, 37.0; H, 8.0.

MS m/z (%): 369 (33) [M⁺-Me], 341 (14) [M⁺-*i*-Pr], 267 (12) [M⁺-2 *i*-Pr, -2 Me], 221 (69) [M⁺-OSiMe₃, -SiMe₃].

7.2.2 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetra-*iso*-propyldistannoxan 3a

i-Pr₂Sn(OSiMe₃)₂ **3** (83.0 mg, 0.30mmol) und (*t*-Bu₂SnO)₃^{32f} (74.9 mg, 0.30 mmol) werden in 300μl Toluol-d₈ in einem NMR-Röhrchen abgeschmolzen und 6 h auf 50°C erwärmt. Die Lösung wird anschließend ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch vermessen.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.21 MHz, Toluol-d₈) δ -220.9 (²J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn) = 65.4 Hz), -240.2 (²J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn) = 67.2 Hz).

7.2.1.4 Bis(trimethylsiloxy)di-*tert.*-butylstannan 4

Sdp.: 210°C/10⁻²Torr.

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃): δ 0.00 (s, 18 H, OSiMe₃), 1.23 (³J(¹¹⁹Sn-¹H) = 98.6 Hz) (s, 18 H, SnC(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ 3.63 (OSiMe₃), 29.8 (SnC(CH₃)₃) 38.0 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 524 Hz) (SnC(CH₃)₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (79.49 MHz, CDCl₃): δ 6.63 (²J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) = 56.9 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.21 MHz, CDCl₃): δ -148.8 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 524 Hz).

Elementaranalyse: ber. für C₁₄H₃₆O₂Si₂Sn: C, 40.9; H, 8.8. gef.: C, 41.1; H, 9.1.

MS m/z (%): 297 (12) [M⁺-2 *t*-Bu], 209 (18) [M⁺-2 *t*-Bu, -OSiMe₃].

7.2.1.5 Bis(trimethylsiloxy)bis(trimethylsilylmethyl)stannan 5

Sdp.: 215°C/10⁻²Torr.

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃): δ 0.00 (s, 18 H, OSiMe₃), 0.06 (s, 18 H, CH₂SiMe₃), 0.16 (s, 4 H, CH₂SiMe₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ 0.00 (OSiMe₃), 29.8 (SnC(CH₃)₃) 38.0 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 524 Hz) (SnC(CH₃)₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (79.49 MHz, CDCl₃): δ 1.85 (²J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) = 51.2 Hz) (Me₃SiCH₂), 8.30 (²J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) = 57.5 Hz) (Me₃SiO).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.21 MHz, CDCl₃): δ -15.4 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 401 Hz).

Elementaranalyse: ber. für C₁₄H₄₀O₂Si₄Sn: C, 35.7; H, 8.6. gef.: C, 35.6; H, 8.8.

MS m/z (%): 457 (82) [M⁺-Me], 369 (10) [M⁺-Me, -CH₂SiMe₃].

7.2.3 Bis(trimethylsiloxy)(di-tert.-butyl)distannoxan 6

t-Bu₂Sn(OSiMe₃)₂ **4** (73.0 mg, 0.24 mmol) und (*t*-Bu₂SnO)₃ (59.8 mg, 0.24 mmol) werden in 300 μl Toluol-d₈ in einem NMR-Röhrchen abgeschmolzen und 6 h auf 50°C erwärmt. Die Lösung wird anschließend ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch vermessen.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.21 MHz, Toluol-d₈): δ -127.3.

7.2.4 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetrakis(trimethylsilylmethyl)distannoxan 7

(Me₃SiCH₂)₂Sn(OSiMe₃)₂ **5** (128.5 mg, 0.273 mmol) und [(Me₃SiCH₂)₂SnO]₃⁵² (84.00 mg, 0.273 mmol) werden in 300 μl Toluol-d₈ in einem NMR-Röhrchen abgeschmolzen und 6 h auf 50°C erwärmt. Die Lösung wird anschließend ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch vermessen.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.21 MHz, Toluol-d₈): δ -8.94.

7.2.5 1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,1-Di-tert.-butyl-3,3-bis(trimethylsilylmethyl)distannoxan 8

(Me₃SiCH₂)₂Sn(OSiMe₃)₂ **5** (85.0 mg, 0.18 mmol) und (*t*-Bu₂SnO)₃^{32f} (44.7 mg, 0.18 mmol) werden in 300 μl Toluol-d₈ in einem NMR-Röhrchen abgeschmolzen und 6 h auf 50°C erwärmt. Die Lösung wird anschließend ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch vermessen.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, Toluol- d_8): δ 5.59 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 652$ Hz) ((Me_3SiCH_2) $_2\text{Sn}$), -116.1 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 652$ Hz) ($t\text{-Bu}_2\text{Sn}$).

7.2.6 *cyclo-1,1,3,3-Tetra-tert.-butyl-5,5-bis(trimethylsilylmethyl)tristannoxan 9a, cyclo-1,1,3,3-Tetra(trimethylsilylmethyl)-5,5-di-tert.-butyltristannoxan 9b*

($t\text{-Bu}_2\text{SnO}$) $_3^{32f}$ (82.36 mg, 0.331 mmol) und [(Me_3SiCH_2) $_2\text{SnO}$] $_3^{52}$ (102.0 mg, 0.331 mmol) werden in 300 μl C_6D_6 abgeschmolzen und 12 h auf 45°C erwärmt. Anschließend wird die Lösung ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch vermessen.

9a: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, C_6D_6): δ 41.9 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 378$ Hz) ((Me_3SiCH_2) $_2\text{Sn}$), -76.4 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 378$ Hz) ($t\text{-Bu}_2\text{Sn}$).

9b: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, C_6D_6): δ 44.2 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 305$ Hz) ((Me_3SiCH_2) $_2\text{Sn}$), -71.3 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 369$ Hz) ($t\text{-Bu}_2\text{Sn}$).

7.2.7 *1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetramethyldistannoxan 10*

[($\text{Me}_2(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Sn}$) $_2\text{O}$] $_2$ **1** (80.00 mg, 0.082 mmol) wird in 300 μl Toluol- d_8 in einem NMR-Röhrchen abgeschmolzen und bei + 80°C ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch vermessen.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, Toluol- d_8): δ -7.41.

7.2.8 *1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraethyldistannoxan 11*

[($\text{Et}_2(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Sn}$) $_2\text{O}$] $_2$ **2** (80.00 mg, 0.073 mmol) wird in 300 μl Toluol- d_8 in einem NMR-Röhrchen abgeschmolzen und bei + 80°C ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch vermessen.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, Toluol- d_8): δ -50.0.

7.2.9 *1,3-Bis(trimethylsiloxy)-1,1-Di-tert.-butyl-3,3-bis(trimethylsilylmethyl)distannoxan 12*

(Me_3SiCH_2) $_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_3)_2$ **5** (85.0 mg, 0.18 mmol) und ($t\text{-Bu}_2\text{SnO}$) $_3^{32f}$ (44.7 mg, 0.18 mmol) werden in 300 μl Toluol- d_8 in einem NMR-Röhrchen abgeschmolzen und 6 h auf 50°C erwärmt. Die Lösung wird anschließend ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch bei -80°C vermessen.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, Toluol- d_8): δ -153.6 ((Me_3SiCH_2) $_2\text{Sn}$), -173.3 ($t\text{-Bu}_2\text{Sn}$).

7.2.10 1,3-Dihydroxy-1,1-bis(trimethylsilyl)-3,3-di(*tert.*-butyl)-distannoxan 13

(Me_3SiCH_2) $_2\text{Sn}(\text{OSiMe}_3)_2$ **5** (2.50 g, 5.30 mmol), ($t\text{-Bu}_2\text{SnO}$) $_3$ ^{32f} (1.32 g, 5.30 mmol) und H_2O (0.19 g, 10.6 mmol) werden in 60 ml Ethanol für 3 h auf 50°C erhitzt. Nach Einrotieren der Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Toluol erhält man 2.74 g (90 %) **13** als farblosen kristallinen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 122°C.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, Toluol- d_8): δ -180.2 ((Me_3SiCH_2) $_2\text{Sn}$), -234.8 ($t\text{-Bu}_2\text{Sn}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.22 MHz): δ -186.5 ((Me_3SiCH_2) $_2\text{Sn}$), -235.6 ($t\text{-Bu}_2\text{Sn}$).

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{82}\text{O}_6\text{Si}_4\text{Sn}_4$: C, 35.7; H, 8.6. gef.: C, 35.6; H, 8.8.

IR (KBr): 3662 (m, ν_{OH}), 2953 (s), 2849 (s), 1523 (m), 1470 (m), 1390 (m), 1248 (s), 1166 (m), 1032 (m), 835 (s), 762 (m), 736 (m), 688 (m), 618 (s), 495 (s), 384 (w) cm^{-1} .

MS m/z (%): 841 (7) [$\text{M}^+ - t\text{-Bu}_2\text{SnOH}$, $-t\text{-Bu}$], 809 (16) [$\text{M}^+ - t\text{-Bu}_2\text{SnOH}$, $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$], 753 (33) [$\text{M}^+ - t\text{-Bu}_2\text{SnOH}$, $-t\text{-Bu}$, $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$], 693 (23) [$\text{M}^+ - t\text{-Bu}_2\text{SnOH}$, $-t\text{-Bu}$, -4 Me , $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$].

7.2.11 1-Hydroxy-3-chloro-1,1-bis(trimethylsilyl)-3,3-di(*tert.*-butyl)-distannoxan 14

a) [(Me_3SiCH_2) $_2(\text{HO})\text{SnOSn}(\text{OH})(t\text{-Bu}_2)$] $_2$ **13** (1.00 g, 0.869 mmol) wird in 20 ml CH_2Cl_2 für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und im Kühlschrank auskristallisiert. Man erhält 0.84 g (81 %) **14** als farblosen kristallinen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 185°C.

b) [(Me_3SiCH_2) $_2(\text{HO})\text{SnOSn}(\text{OH})(t\text{-Bu}_2)$] $_2$ **13** (0.56 g, 0.50 mmol) und [(Me_3SiCH_2) $_2(\text{Cl})\text{SnOSn}(\text{Cl})(t\text{-Bu}_2)$] $_2$ **15** (0.61 g, 0.5 mmol) werden in 20 ml Toluol für 1 h auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen und Einengen des Lösungsmittels auf 8 ml erhält man bei 4°C 0.57 g (96 %) **14** als farblosen kristallinen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 185°C.

^1H -NMR (400.13 MHz, Toluol- d_8): δ 0.18 (s, 36 H, CH_2SiMe_3), 0.58 ($^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.5$ Hz) ($^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 131$ Hz) (d, 4 H, CH_2SiMe_3), 0.89 ($^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12.5$ Hz) ($^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 131$ Hz) (d, 4 H, CH_2SiMe_3), 1.36 ($^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 88.3$ Hz) ($t\text{-Bu}_2\text{Sn}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, Toluol- d_8): δ 2.11 (SnCH $_2$ SiMe $_3$), 14.1 ($^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 533$ Hz) (SnCH $_2$ SiMe $_3$), 30.5 (SnC(CH $_3$) $_3$), 40.7 ($^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 603$ Hz) (SnC(CH $_3$) $_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz, Toluol- d_8): δ 0.79 ($^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 52$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, Toluol- d_8): δ -180.65 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 55$ Hz) ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 214$ Hz), -218.23 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 52$ Hz) ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 214$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.22 MHz): δ -184.7, -217.8.

MS m/z (%): 840 (39) [$\text{M}^+ - t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, $-t\text{-Bu}$], 809 (17) [$\text{M}^+ - t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$], 753 (27) [$\text{M}^+ - t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, $-t\text{-Bu}$, $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$].

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{80}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Si}_4\text{Sn}_4$: C, 35.7; H, 8.6. gef.: C, 35.6; H, 8.8.

Molekulargewichtsbestimmung (10 mg·ml $^{-1}$, CHCl_3): 1032 g mol $^{-1}$.

IR (KBr): 3665 (m, ν_{OH}), 2853 (vs), 2716 (w), 2362 (w), 1465 (s), 1378 (s), 1309 (w), 1249 (s), 1162 (m), 1031 (m), 942 (w), 835 (s), 688(m), 624 (m), 576 (s), 515 (m), 375 (m), 289 (m) cm $^{-1}$

7.2.12 1,3-Dichloro-1,1-bis(trimethylsilyl)-3,3-di(tert.-butyl)-distannoxan

15

(Me $_3\text{SiCH}_2$) $_2\text{SnCl}_2$ ⁵² (1.00 g, 2.77 mmol) und ($t\text{-Bu}_2\text{SnO}$) $_3$ ^{32f} (0.69 g, 2.77 mmol) werden in 50 ml CHCl_3 gelöst und 6 h auf 50°C erwärmt. Nach Einrotieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus CHCl_3 erhält man (1.47 g) (87 %) **15** als farblosen kristallinen Feststoff, mit einem Schmp. von 196°C.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -MAS NMR (149.22 MHz): δ -145.3, -173.1.

MS m/z (%): 839 (8) [$\text{M}^+ - t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$, $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$], 809 (5) [$\text{M}^+ - t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$, $-2 t\text{-Bu}$], 753 (8) [$\text{M}^+ - t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$, $-2 \text{CH}_2\text{SiMe}_3$].

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{O}_6\text{Si}_4\text{Sn}_4$: C, 35.7; H, 8.6. gef.: C, 35.6; H, 8.8.

IR (KBr): 2953 (s), 2850 (s), 2709 (w), 1469 (m), 1395 (w), 1366 (m), 1249 (s), 1158 (s) 1040 (s), 941 (w), 836 (s), 767 (m), 732 8m), 687 (m), 602 (s), 512 (m), 482 (m), 390 (w), 281 (m) cm $^{-1}$.

7.2.13 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-1,3,5,7-tetrasiloxan-1,7-diol 16

H_2O (1.10 g, 60 mmol) wird zu einer Lösung von *spiro*-Ti[(OSiPh $_2$) $_4\text{O}$] $_2$ ⁴³ (10.0 g, 6.00 mmol) in 250 ml THF getropft. Nach Rühren für 6 h und anschließender Phasentrennung wird die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das

Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Nach Umkristallisieren aus Toluol erhält man **16** (4.2 g, 86.3%) als farblosen kristallinen Feststoff mit einem Schmp. von 132°C.

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃) δ: 7.38 (komplexes Aufspaltungsmuster, 32 H, Ph), 7.26 (komplexes Aufspaltungsmuster, 16 H, Ph), 7.10 (komplexes Aufspaltungsmuster, 32 H, Ph).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ 134.5 (C_i), 134.4 (C_o), 134.3 (C_i, C_o überlagert), 130.1 (C_p), 130.08 (C_p), 127.7 (C_m).

²⁹Si{¹H}-NMR (79.49 MHz, CDCl₃): δ -36.9 (OSi(OH)Ph₂), -45.3 (OSiPh₂O).

²⁹Si{¹H}-MAS-NMR (99.31 MHz): δ -39.7 (OSi(OH)Ph₂), -47.8 (OSiPh₂O).

MS m/z (%): 791 (25) [M⁺], 714 (27) [M⁺-Ph], 636 (65) [M⁺-2 Ph], 593 (38) [M⁺-OSiPh₂], 558 (94) [M⁺-3 Ph].

Elementaranalyse: ber. für C₄₈H₄₂O₄Si₄ (795.21): C, 72.50; H, 5.32; gef.: C, 70.97; H, 5.34.

IR (KBr): 3591 (m, ν_{OH}), 3070 (m), 3020 (m), 1958 (m), 1899 (m), 1827 (m), 1590 (s), 1486 (s), 1428 (s), 1309 (w), 1264 (w).

7.2.14 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-1,7-tri-cyclo-hexylstannyl-1,3,5,7-tetra-siloxan **17**

H(OSiPh₂)₄OH **16** (0.50 g, 0.62 mmol) und *cyclo*-Hex₃SnOH⁶¹ (0.47 g, 1.23 mmol) werden in 60 ml Toluol gelöst und 8 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert, und man erhält 0.62 g (86.9%) **17** als farblosen kristallinen Feststoff mit einem Schmp. von 156°C.

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃): δ 7.33 (komplexes Aufspaltungsmuster, 32 H, Ph), 7.15 (komplexes Aufspaltungsmuster, 16 H, Ph), 6.98 (komplexes Aufspaltungsmuster, 32 H, Ph), 1.30 (komplexes Aufspaltungsmuster, 66 H, cyclo-Hex).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ 138.5 (C_i), 135.7 (C_i), 134.7 (C_o), 134.6 (C_o), 129.2 (C_p), 128.7 (C_p), 127.1 (C_m), 127.08 (C_m), 33.0 (¹J(¹³C-¹¹⁹Sn) 342 Hz) (SnCH), 30.9 (²J(¹³C-^{117/119}Sn) 13.6 Hz) (CHCH₂), 28.8 (³J(¹³C-^{117/119}Sn) = 64.1 Hz) (CHCH₂CH₂), 26.8.

²⁹Si{¹H}-NMR (79.49 MHz, CDCl₃): δ -45.8 (²J(²⁹Si-O-¹¹⁹Sn) = 70 Hz, Si-O-Sn), -47.7 (OSiPh₂O).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, CDCl_3): δ -7.9.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR: δ -46.2 ($\underline{\text{Si}}\text{-O-Sn}$), -46.8 ($\text{O}\underline{\text{Si}}\text{Ph}_2\text{O}$).

MS m/z (%): 867 (23) [M^+ -4 Ph, -Sn-cyclo-Hex₃], 714 (16) [M^+ -6 Ph, -Sn-cyclo-Hex₃], 653 (30) [M^+ -4 Ph, -Sn-cyclo-Hex₃, -OSiPh₂], 637 (36) [M^+ -4 Ph, -Sn-cyclo-Hex₃, -O₂SiPh₂], 594 (40) [M^+ -2 Ph, -Sn-cyclo-Hex₃, -O₂SiPh₂, -OSiPh₂].

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{84}\text{H}_{106}\text{O}_5\text{Si}_4\text{Sn}_2$ (1545.58): C, 65.28; H, 6.91; gef.: C, 64.98; H, 7.11.

IR (KBr): 3067 (m), 3049 (m), 3021 (m), 2916 (s), 2845 (s), 1591 (m), 1487 (w), 1445 (s), 1428 (s), 1262 (m), 1127 (s), 1073 (s), 984 (s), 877 (m), 840 (m), 803 (m), 740 (s), 716 (s), 698 (s), 519 (s), 485 (s), 418 (m) cm^{-1} .

7.2.15 1,1-Di-tert.-butyl-3,5,7,9-octaphenyl-2,4,6,8,10-pentaoxa-,3,5,7,9-tetrasila-1-stannacyclododecane *cyclo-t*-Bu₂Sn(OSiPh₂OSiPh₂)₂O **18**

H(OSiPh₂)₄OH **16** (1.25 g, 1.50 mmol) und (*t*-Bu₂SnO)₃^{32f} (0.38 g, 1.50 mmol) werden in 100 ml CHCl_3 gelöst und für 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 1.19 g (74.4%) **18** als farblosen amorphen Feststoff mit einem Schmp. >250°C. Aufgrund der enormen Löslichkeit - auch in unpolaren Lösungsmitteln - konnte weder umkristallisiert noch für die Einkristall-röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

^1H -NMR (400.13 MHz, CDCl_3): δ 0.96 ($^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ 104 Hz) (CCH_3), 7.05 (komplexes Aufspaltungsmuster, 18 H, Ph), 7.21 (komplexes Aufspaltungsmuster, 32 H, Ph), 7.34 (komplexes Aufspaltungsmuster, 16 H, Ph), 7.44 (komplexes Aufspaltungsmuster, 32 H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, CDCl_3): δ -29.2 (CCH_3), -39.9 ($^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ 499 Hz) (CCH_3), 137.8 (C_i), 135.4 (C_i), 134.6 (C_o), 129.5 (C_p), 129.2 (C_p), 127.4 (C_m).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz, CDCl_3): δ -44.9 ($^2J(^{29}\text{Si}-^{117/119}\text{Sn}) = 69$ Hz) ($\text{OPh}_2\underline{\text{Si}}\text{-O-Sn}$), -47.4 ($\text{OPh}_2\underline{\text{Si}}\text{-O-Si}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, CDCl_3): δ -158.0 ($^2J(^{119}\text{Sn-O-}^{29}\text{Si}) = 69$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR: δ -44.7, -47.4, -49.1 -50.2.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR: δ -141.2.

MS m/z (%): 850 (55) [M^+ -2 *t*-Bu, -Ph], 653 (56) (M^+ -2 *t*-Bu, -Ph, -OSiPh₂), 637 (10) [M^+ -2 *t*-Bu, -Ph, -O₂SiPh₂], 533 (32) [M^+ -Sn*t*-Bu₂, -OSiPh₂, -2 Ph], 455 (72) [M^+ -2 *t*-Bu, -Ph, -2 OSiPh₂].

Elementaranalyse: ber. für $C_{56}H_{58}O_5Si_4Sn$ (1042.16): C, 64.54; H, 5.61; gef.: C, 64.08; H, 5.71.

IR (KBr): 3068 (m), 3047 (m), 2921 (w), 2850 (m), 2361 (w), 2338 (w), 1591 (w), 1466 (w), 1429 (s), 1124 (s), 966 (s), 741 (m), 715 (s), 698 (s), 523 (s), 508 (s), 384 (m) cm^{-1} .

Molekulargewichtsbestimmung (10 mg/ml in $CHCl_3$): 686 g/mol.

7.2.16 Versuch zur Darstellung von 1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-4,6-dioxa-1,3-distanna-5-silacyclohexan 19

$(Ph_2(OH)Sn)_2CH_2^{46}$ (1.00 g, 1.7 mmol) und $Ph_2Si(OH)_2$ (0.37 g, 1.7 mmol) werden in 50 ml Toluol 4 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Filtration der leicht trüben Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.49 MHz, $CDCl_3$): δ -33.1.

$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (149.21 MHz, $CDCl_3$): δ -34.6.

7.2.17 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-4,6,8-trioxa-1,3 distanna-5,7-disilacyclo-octan 20

$(Ph_2(OH)Sn)_2CH_2^{46}$ (1.49 g, 2.5 mmol) und $(Ph_2(OH)Si)_2O^{22d}$ (1.04 g, 2.5 mmol) werden in 100 ml Toluol gelöst und für 2 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Hexan/ CH_2Cl_2 umkristallisiert. Man erhält 1.98 g (2.03 mmol, 81%) **18** als farblosen kristallinen Feststoff mit einem Schmp. von 110°C.

1H -NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 0.87, ($^2J(^{119}Sn-^1H) = 55.0$ Hz) (s, 2 H, $SnCH_2Sn$), 7.07-7.67 (m, 40 H, Ph).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.61 MHz, $CDCl_3$): δ -5.22 ($SnCH_2Sn$), 127.3 (SiC_m), 128.6, ($^3J(^{119}Sn-^{13}C) = 63.2$ Hz) (SnC_m), 129.0 (SiC_p), 129.7, ($^4J(^{119}Sn-^{13}C) = 13.6$ Hz) (SnC_p), 134.4 (SiC_o), 135.8 ($^2J(^{119}Sn-^{13}C) = 49.6$ Hz) (SnC_o), 138.2 (SiC_i), 139.9 (SnC_i).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.49 MHz, $CDCl_3$): δ -41.0.

$^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (149.21 MHz, $CDCl_3$): δ -29.8 ($^2J(^{119}Sn-^{29}Si) = 36.3$ Hz) ($^2J(^{119}Sn-^{117}Sn) = 535$ Hz).

$^{119}Sn\{^1H\}$ -MAS-NMR: δ -18.78, -25.53, -30.67, -31.79.

MS m/z (%): 816 (14) [$M^+ - 2 \text{ Ph}$], 697 (12) [$M^+ - \text{Ph}_2\text{SnCH}_2, -\text{SiPh}_2$], 637 (12) [$M^+ - (\text{OSiPh}_2)_2, -\text{O}_2\text{SiPh}$], 594 (26) [$M^+ - (\text{Ph}_2\text{Sn})_2\text{CH}_2, -\text{O}$].

IR (Nujol): 3853, 2958, 2361, 1653, 1559, 1459, 1377, 722, 352 cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber. für: $\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{Si}_2\text{Sn}_2$ (972.5): C, 61.8; H, 4.5. C; gef.: 60.5; H, 4.4.

7.2.18 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-Decaphenyl-4,6,8,10-tetraoxa-1,3-distanna-5,7,9-trisilacyclodecan 21

$(\text{Ph}_2(\text{OH})\text{Sn})_2\text{CH}_2^{46}$ (0.58 g, 0.98 mmol) und $(\text{Ph}_2(\text{OH})\text{SiO})_2\text{SiPh}_2^{22d}$ (0.60 g, 0.98 mmol) werden am Wasserabscheider in 100 ml Toluol für 1 h erhitzt. Nach Filtration der fast klaren Lösung und Einengen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand aus Hexane/ CH_2Cl_2 umkristallisiert. Man erhält 0.91 g (79%) **19** als farblosen kristallinen Feststoff mit einem Schmp. von 115°C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3): δ 0.95 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 58.5 \text{ Hz}$) (s, 2 H, SnCH_2Sn), 7.13 - 7.74 (m, 50 H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.61 MHz, CDCl_3): δ -5.91 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 364 \text{ Hz}$) (SnCH_2Sn), 127.2 (SnOSiPh_2 , C_m), 127.3 ($(\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$, C_m), 128.5 ($^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 63.2 \text{ Hz}$) (SnPh_2 , C_m), 129.1 (SnOSiPh_2 , C_p), 129.4 ($(\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$, C_p), 129.6 ($^4J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 13.6 \text{ Hz}$) (SnPh_2 , C_p), 134.5 (SnOSiPh_2 , C_o), 134.7 ppm ($(\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$, C_o), 135.8 ppm, ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 48.6 \text{ Hz}$) (SnPh_2 , C_o), 135.9 (SnOSiPh_2 , C_i), 137.6 ($(\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$, C_i), 139.9 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) 644 \text{ Hz}$) (SnPh_2 , C_i).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79.49 MHz, CDCl_3): δ -42.21 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 33.4 \text{ Hz}$) (SiOSiOSi), -46.83 (SiOSiOSi).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (149.21 MHz, CDCl_3): δ -26.09 ($^2J(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 474 \text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-MAS-NMR}$: (149.21 MHz): δ -21.6.

MS m/z (%): 896 (8) [$M^+ - \text{SnPh}_2$], 696 (4) [$M^+ - \text{Ph}_2\text{SnCH}_2, -\text{SiPh}_2$], 636 (13) [$M^+ - (\text{OSiPh}_2)_2, -\text{O}_2\text{SiPh}$], 594 (32) [$M^+ - (\text{Ph}_2\text{Sn})_2\text{CH}_2, -\text{O}$].

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{61}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{Si}_3\text{Sn}_2$ (1170.8): C, 62.7; H, 4.6; gef.: C, 62.6; H, 4.5.

7.2.19 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-Dodecaphenyl-4,6,8,10,12-pentaoxa-1,3-distanna-5,7,9,11-tetrasilacyclododecan 22

(Ph₂(OH)Sn)₂CH₂⁴⁶ (0.37 g, 0.62 mmol) und H(OSiPh₂)₄OH **16** (0.50 g, 0.62 mmol) werden 1 h in 80 ml Toluol am Wasserabscheider erhitzt. Nach Filtration der Lösung und anschließendem Einengen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand aus Hexane/CH₂Cl₂ umkristallisiert, wobei man 0.63 g (74 %) **20** als farblosen kristallinen Feststoff mit einem Schmp. von °C erhält.

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃): δ 1.32 (²J(¹¹⁹Sn-¹H) = 63.2 Hz) (s, 2 H, SnCH₂Sn), 6.86 - 7.36 (m, 60 H, Ph).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ -2.04 (SnCH₂Sn), 129.4 (SiPh₂, C_m), 129.5 (SiPh₂, C_m), 130.5 5 (²J(¹¹⁹Sn-¹³C) = 63.2 Hz) (SnPh₂, C_m), 131.2 (SnPh₂, C_p), 131.6 (SiPh₂, C_p), 131.7 (SiPh₂, C_p), 136.6 (SiPh₂, C_o), 136.7 (SiPh₂, C_o), 137.8 (SnPh₂, C_o), 137.1 (Ph₂, C_i), 139.5 (Ph₂, C_i), 141.2 (Ph₂, C_i).

²⁹Si{¹H}-NMR (79.49 MHz, CDCl₃): δ. -42.1 (²J(²⁹Sn-¹¹⁹Sn) = 33 Hz) (Si-O-Sn), -45.4 (Si-O-Si).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.21 MHz, CDCl₃): δ -26.9.

MS m/z (%): 890 (16) [M⁺-Ph, -2 Ph₂SiO], 813 (7) [M⁺-2 Ph, -2 Ph₂SiO], 637 (48) [M⁺-3 (SiPh₂O, -O₂SiPh), 558 (28) [M⁺-4 (SiPh₂O), -O].

Elementaranalyse: ber. für C₇₃H₆₂O₅Si₄Sn₂ (1367.3): C, 64.1; H, 4.5; gef.: C, 64.2; H, 4.5.

IR (KBr): 3066 (m), 3012 (m), 1959 (w), 1890 (w), 1820 (w), 1590 (m), 1482 (m), 1428 (s), 1332 (w), 1301 (w), 1262 (w), 1124 (s), 1055 (vs), 974 (vs), 697 (s), 589 (m), 543 (m), 514 (s), 446 (m), 374 (m) 306 (m), 265 (m) cm⁻¹.

7.2.20 1,1,3,3-Tetraphenyl-5,5-di-tert.-butyl-4,6-dioxa-1,3-distanna-5-silacyclohexan 23

(Ph₂(OH)Sn)₂CH₂⁴⁶ (2.93 g, 5.00 mmol) und *t*-Bu₂Si(OH)₂⁵⁹ (882 mg, 5.00 mmol) werden in 100 ml Toluol für 4 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Filtration wird die klare Lösung eingeeengt und der halb feste Rückstand aus CHCl₃/Hexan umkristallisiert. Man erhält 3.5 g (4.77 mmol, 95%) **21** als farblosen kristallinen Feststoff mit einem Schmp. von 148°C.

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃): δ 0.85 (s, 18 H, *t*-Bu), 0.96 (¹J(¹¹⁹Sn-¹H) = 52.8 Hz) (s, 2 H, SnCH₂Sn), 7.20-7.32 (m, 12 H, H_m, H_p), 7.41-7.57 (m, 8 H, H_o).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (110.61 MHz, CDCl_3): δ -8.13 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 318$ Hz) (SnCH_2Sn), 21.04 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 27.83 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 128.2 ($^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 62.7$ Hz) (C_m), 129.4 (C_p), 135.4 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 48.1$ Hz) (C_o), 140.1 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 652$ Hz) (C_i).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.49 MHz, CDCl_3): δ -13.5 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 39.3$ Hz) ($^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 73.5$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, CDCl_3): δ -42.8 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 38.5$ Hz) ($^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_m) = 61.4$ Hz) ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_{\text{SnCSn}}) = 319$ Hz) ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 551$ Hz) ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_i) = 653$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.21 MHz): δ -34.5.

MS m/z (%): 676 (M-*t*-Bu, 100%), 634 (M-*t*-Bu, -Me, 30%), 556 (M-*t*-Bu, -Me, -Ph, 27%).

IR (KBr): 3066 (m), 3010 (m), 2923 (m), 2882 (m), 2844 (s), 1955 (w), 1874 (w), 1814 (w), 1640 (w), 1579 (w), 1470 (m), 1428 (s), 1388 (w), 1344 (m), 1298 (m), 1075 (m), 1021 (m), 921 (s), 824 (s), 727 (s), 696 (s), 644 (m), 592 (s), 500 (m), 446 (s), 284 (m), 266 (m) cm^{-1} .

7.2.21 1,1,3,3-Tetraphenyl-5,5-di-*tert*-butyl-4-6-dioxa-1,3-distanna-5-germacyclohexan 24

($\text{Ph}_2(\text{OH})\text{Sn}$) $_2\text{CH}_2$ ⁴⁶ (1.33 g, 2.26 mmol) und *t*-Bu $_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ ⁶⁰ (0.5 g, 2.26 mmol) werden in 100 ml Toluol gelöst und für 30 min auf 80°C erhitzt. Nach Filtration, Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisieren aus CHCl_3 /Hexan erhält man 1.43 g (1.85 mmol, 82%) **22** als farblosen amorphen Feststoff mit einem Schmp. von 117°C.

^1H -NMR (400.13 MHz, CDCl_3): δ 1.05 (s, 2H, SnCH_2Sn), 1.13 (s, 18 H, *t*-Bu), 7.25-7.48 (m, 12 H, H_m , H_p), 7.53-7.73 (m, 8 H, H_o).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, CDCl_3): δ -6.98 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 310$ Hz) (SnCH_2Sn), 28.12 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.08 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 128.7 ($^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 61.2$ Hz) (C_m), 129.5 ($^4J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 12.6$ Hz) (C_p), 135.8 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 45.7$ Hz) (C_o), 141.6 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 637$ Hz) (C_i).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, CDCl_3): δ -38.31 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_o) = 47.3$ Hz) ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_m) = 61.1$ Hz) ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 508$ Hz) ($^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_i) = 636$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (149.21 MHz): -30.21, -33.66, -37.37, -40.78.

MS m/z (%): 721 (92) [$M^+ -t\text{-Bu}$], 664 (10) [$M^+ -2 t\text{-Bu}$], 577 (45) [$M^+ -t\text{-Bu}_2\text{Ge}$], 499 (10) [$M^+ -t\text{-Bu}_2\text{Ge}, -\text{Ph}$], 421 (8) [$M^+ -t\text{-Bu}_2\text{Ge}, -2 \text{Ph}$].

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{GeSn}_2$ (776.9): C, 50.7; H, 5.4; gef.: C, 50.9; H, 5.2.

IR (KBr): 3064 (m), 3049 (m), 3017 (s), 2927 (s), 2884 (s), 2852 (s), 1955 (w), 1878 (w), 1816 (w), 1640 (w), 1579 (w), 1469 (s), 1429 (s), 1363 (m), 1259 (w), 1190 (w), 1075 (s), 1022 (w), 997 (m), 941 (w), 808 (vs), 773 (vs), 727 (s), 697 (s), 659 (m), 594 (s), 492 (m), 447 (s), 400 (m), 331 (8m), 268 (m) cm^{-1} .

7.2.22 Hexakis(2,4,6-trisopropylphenyl)cyclotristannoxan 25

Zu $\text{Tip}_2\text{SnBr}_2^{54a}$ (7.25 g, 10.5 mmol) in 400 ml Toluol wird bei Siedehitze NaOH (0.85 g, 21.2 mmol) in H_2O (20 mL) zugetropft. Nach Erhitzen auf Rückflußtemperatur werden im noch heißen Zustand die Phasen getrennt und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum auf 1/3 des Ursprungvolumens eingengt. Das Rohprodukt kristallisiert nach 12 h bei -10°C aus, und nach Umkristallisieren aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ man erhält 4.6 g (8.51 mmol, 81.1%) **25** als farblosen kristallinen Feststoff mit einem Schmp. von $>360^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3): δ 3.72 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$) (sept, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{o}1)$), 3.01 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$) (sept, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{o}2)$); 2.78 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$) (sept, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{p})$), 1.32 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$) (d, 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{o}1)$), 1.17 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$) (d, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{p})$), 0.92 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$) (d, 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{o}2)$), 0.57 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$) (d, 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{o}1)$), 0.30 ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$) (d, 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{o}2)$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.61 MHz, CDCl_3): 155.2 (C_i), 154.0 (C_o), 149.7 (C_o), 143.1 (C_p), 122.2 (C_m), 121.1 (C_m); 37.4 ($^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 45.7 \text{ Hz}$) ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{o}2)$), 34.2 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{p})$), 33.9 ($^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 29.2 \text{ Hz}$) ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{o}1)$), 25.9 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{o}1)$), 25.4 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{o}2)$), 25.2 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{o}2)$), 24.5 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{o}1)$), 24.0 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{p})$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79.49 MHz, CDCl_3): -128.4 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 501 \text{ Hz}$).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-MAS-NMR}$: -128.6 .

MS m/z (%): 876 (2M- $\text{C}_{15}\text{H}_{23}$, 8%), 677 (2M- $\text{C}_{30}\text{H}_{46}$, 12%), 659 (2M- $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}$, 8%), 541 (M), 525 (M-O, 90%).

IR (KBr): 3039 (w), 2959 (s), 2867 (s), 2361 (w), 1594 (m), 1558 (m), 1460 (s), 1417 (m), 1382 (m), 1361 (m), 1098 (w), 875 (m), 767 (s), 391 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber. für $C_{30}H_{46}OSn$ (541.4): C, 65.7; H, 8.6; gef.: C, 66.6; H, 9.2.

Molekulargewichtsbestimmung: (10 mg ml⁻¹, CHCl₃): 1674 g mol⁻¹.

8 Literaturverzeichnis

- [1] (a) Feher, F. J., Budzichowski, T. A. *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239.
(b) Murugavel, R., Voigt, A., Walawalkar, M. G., Roesky, H. W. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205.
- [2] (a) Okawara, R., Wada, M. *J. Organomet. Chem.* **1963**, *1*, 81.
(b) Alleston, D. L., Davies, A. G., Hancock, M., White, R. F. M. *J. Chem. Soc.* **1963**, 5469.
(c) Alleston, D. L., Davies, A. G., Hancock, M. *J. Chem. Soc.* **1964**, 5744.
(d) Wada, M., Okawara, R. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 261.
(e) Davies, A. G., Harrison, P. G. *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 2036.
(f) Chu, C. K., Murray, J. D. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 360.
(g) Chow, Y. M. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 673.
- [3] (a) Harrison, P. G., Begley, M. J., Molloy, K. C. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 213.
(b) Puff, H., Friedrichs, E., Visel, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *477*, 50.
(c) Puff, H., Bung, I., Friedrichs, E., Jansen, A. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 23.
(d) Graziani, R., Casellato, U., Plazzogna, G. *Acta Cryst.* **1983**, *C39*, 1188.
(e) Vollano, J. F., Day, R. O., Holmes, R. R. *Organometallics* **1984**, *3*, 745.
(f) Otera, J., Yano, T., Nakashima, K., Okawara, R. *Chem. Lett.* **1984**, 2109.
(g) Yano, T., Nakashima, K., Otera, J., Okawara, R. *Organometallics* **1985**, *4*, 1591.
(h) Lockhart, T. P., Manders, W. F., Holt, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6611.
(i) Gross, D. C. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2355.
- [4] (a) Tiekink, E. R. T. *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 661.
(b) Mokal, V. B., Jain, V. K., Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 173.
(c) Vatsa, C., Jain, V. K., Kesavadas, T., Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 157.
(d) Tiekink, E. R. T. *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, *5*, 1.

- (e) Flöck, O. R., Dräger, M. *Organometallics* **1993**, *12*, 4623.
- (f) Schoop, T., Roesky, H. W., Noltemeyer, M., Schmidt, H.-G. *Organometallics* **1993**, *12*, 571.
- (g) Kresinski, R. A., Staples, R. J., Fackler, J. P. *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 40.
- (h) Cox, M. J., Tiekink, E. R. T. *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 622.
- (i) Bonetti, J., Gondard, C., Pétiaud, R., Llauro, M.-F., Michel, A. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 7.
- (j) Tiekink, E. R. T., Gielen, M., Bouhdid, A., Biesemans, M., Willem, R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 247.
- (k) Narula, S. P., Kaur, S., Shankar, R., Bharadwaj, S. K., Chadha, R. K. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 181.
- (l) Teoh, S.-G., Looi, E.-S., Teo, S.-B., Ng, S.-W. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 57.
- (m) Dakternieks, D., Jurkschat, K., van Dreumel, S., Tiekink, E. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2023.
- (n) Ribot, F., Sanchez, C., Meddour, A., Gielen, M., Tiekink, E. R. T., Biesemans, M., Willem, R. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 177.
- (o) Primel, O., Llauro, M.-F., Pétiaud, R., Michel, A. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 19.
- (p) Beckmann, J., Biesemans, M., Hassler, K., Jurkschat, K., Martins, J. C., Schürmann, M., Willem, R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4891.
- (q) Zobel, B., Schürmann, M., Jurkschat, K., Dakternieks, D., Duthie, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 4096.
- (r) Gimenez, J., Michel, A., Pétiaud, R., Llauro, M.-F. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 286.
- [5] Edelmann, M. A., Hitchcock, P. B., Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1116.
- [6] Furlán, R. L. E., Mata, E. G., Mascaretti, O. A. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5229.
- [7] Otera, J., Dan-Oh, N., Nozaki, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1742.
- [8] (a) Otera, J., Yano, T., Himeno, Y., Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4501.

- (b) Otera, J., Kawada, K., Yano, T. *Chem. Lett.* **1996**, 225.
- [9] (a) Otera, J., Ioka, S., Nozaki, H. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4013.
(b) Otera, J., Yano, T., Kawabata, A., Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2383.
(c) Otera, J., Dan-Oh, N., Nozaki, H. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5307.
(d) Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1449.
- [10] Roelens, S. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5257.
Orita, A., Sakamoto, K., Hamada, Y., Mitsutome, A., Otera, J. *Tetrahedron* **1999**, 55, 2899.
- [11] Otera, J., Dan-Oh, N., Nozaki, H. *Tetrahedron* **1992**, 48, 1449.
- [12] Otera, J., Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5743.
- [13] Morcuende, A., Ors, M., Valverde, S., Herradón, B. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5264.
- [14] (a) Houghton, R. P., Mulvaney, A. W. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 517, 107.
(b) van der Weij, F. W. *J. Polymer Sci.* **1981**, 19, 3063.
- [15] Suciu, E. N., Kuhlmann, B., Knudsen, G. A., Michaelson, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 556, 41.
- [16] Laas, H. J., Halpaap, R., Pedain, J. *J. Prakt. Chem.* **1994**, 336, 185.
- [17] (a) Dakternieks, D., Jurkschat, K., Schollmeyer, D. Wu, H. *Organometallics* **1994**, 13, 4121.
(b) Mehring, M., Schürmann, M., Reuter, H., Dakternieks, D. Jurkschat, K. *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1150.
(c) Mehring, M., Schürmann, M., Paulus, I., Horn, D., Jurkschat, K., Orita, A., Otera, J., Dakternieks, D., Duthie, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 574, 176.
- [18] (a) Okawara, R. *Angew. Chem.* **1961**, 73, 683.
(b) Okawara, R., White, D. G., Fujitani, K., Sato, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1342.
(c) Okawara, R. *Proc. Chem. Soc. (London)* **1961**, 383.
(d) Considine, W. J., Baum, G. A., Jones, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 308.
(e) Okawara, R., Wada, M. *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 5, Academic Press, New York* **1967**, 137.

- (f) Davies, A., Smith, L., Smith, P. J., McFarlane, W. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *29*, 245.
- (g) Smith, P. J., White R. F. M., Smith, L. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, 341.
- [19] Shambayati, S., Blake, J. F., Wierschke, S. G., Jorgensen, W. L., Schreiber, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 697.
- [20] (a) Lohmann, L. H. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 382.
(b) Harrison, P. G., Phillips, R. C., Thornton, E. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 603.
(c) Harris, R. K., Sebal, A. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, C9.
- [21] (a) Diltthey, W., *Ber.* **1905**, 4132.
(b) Kipping, F. S. *J. Chem. Soc.* **1912**, *101*, 2125.
(c) Kipping, F. S., Robinson, R. *J. Chem. Soc.* **1914**, *105*, 484.
(d) Kipping, F. S. *J. Chem. Soc.* **1927**, 2728.
(e) Burkhard, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 2173.
(f) Hyde, J. F., Frevel, L. K., Nutting, H. S., Petrie, P. S. Purcel, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 488.
(g) Young, C. W., Servais, P. C., Currie, C. C., Hunter, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3758.
(h) Braga, D., Zanotti, G. *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 950.
(i) Tomlins, P. E., Lydon, J. E., Akrogg, D., Sheldrick, B. *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 292.
(j) Harkness, B. H., Tachikawa, M. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1706.
- [22] (a) Fawcett, J. K., Camerman, N., Camerman, A. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3631.
(b) Párkányi, L., Bocelli, G. *Cryst. Struct. Comm.* **1978**, *7*, 335.
(c) Hossain, M. A., Hursthouse, M. B. *J. Cryst. Spec. Res.* **1988**, *18*, 227.
(d) Behbehani, H., Brisdon, B. J., Mahon, M. F., Molloy, K. C. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 41.
(e) Jarvie, A. W., Holt, A., Thompson, J. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 623.
- [23] (a) Buzin, M. I., Gerasimov, M. V., Obolonkova, E. S., Papkov, V. S. *J. Poly. Sci. Part. A, Poly. Chem.* **1997**, *35*, 1973.
(b) Harkness, B. H., Tachikawa, M., Yue, H., Mita, I. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1700.

- [24] (a) Lee, M. K., Meier, D. J. *Polymer* **1993**, *34*, 4882.
(b) Lee, M. K., Meier, D. J. *Polymer* **1993**, *35*, 3282.
(c) Chou, C., Yang, M. H. *J. Therm. Anal.* **1993**, *40*, 657.
- [25] (a) Harkness, B., Tachikawa, M., Mita, I. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1323.
(b) Harkness, B. R., Tachikawa, M., Mita, I. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8136.
(c) Li, L. J., Yang, M. H. *Polymer* **1998**, *39*, 689.
- [26] a) Beckmann, J., Jurkschat, K., Schollmeyer, D., Schürmann, M.
J. Organomet. Chem. **1997**, *543*, 229.
- [27] Foucher, D. A., Lough, A. J., Manners, I. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3034.
- [28] Brisdon, B. J., Mahon, M. F., Molloy, K. C. Schofield, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 145.
- [29] Beckmann, J., Mahieu, B., Nigge, W., Schollmeyer, D., Schürmann, M., Jurkschat, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 5697.
- [30] (a) Evans, C. J. *Tin Its Uses* **1971**, *89*, 5.
(b) Martyakova, N. I., Dogloplosk, S. B., Kagan, E. G., Kostikyan, T. S., Petrukhno, L. A. *J. Gen. Chem. (USSR)* **1974**, *44*, 283.
(c) Fierens, P., Vandendunghen, G., Segers, W., van Elsuwe, R. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1978**, *8*, 179.
(d) van Der Weij, F. W. *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 2541.
(e) Karpel, S. *Tin Its Uses* **1984**, *142*, 6.
(f) Jones, K. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **1984**, *79*, 56.
(g) Evans, C. J., Karpel, S. *Organotin Compounds in Modern Technology. J. Organomet. Chem Libr.* **1985**, 16.
(h) Evans, C. J. *In Chemistry of Tin; Harrison, P.-G., Ed.; Blackie: Glasgow* **1989**, 421.
(i) Crandall, J. K., Morel-Fourrier, C. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 5.
- [31] (a) Jousseaume, B., Gouron, V., Maillard, B., Pereyre, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 1330.
(b) Jousseaume, B., Guillou, V., Noiret, N., Pereyre, M. Francès, J.-M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 97.
(b) Jousseaume, B., Noiret, N., Pereyre, M., Saux, A. *Organometallics* **1994**, *13*, 1034.

- [32] (a) Puff, H., Schuh, W., Sievers, R., Wald, W., Zimmer, R. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 213.
(b) Puff, H., Schuh, W., Sievers, R., Zimmer, R. *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 622.
(c) Weber, U., Pauls, N., Winter, W., Stegmann, H. B. *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1316.
(d) Beslky, V. K.; Zemlyansky, I. V.; Borisova, I. V.; Kolosova, N. D.; Beletskaya, I. P. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 189.
(e) Masamune, S.; Sita, L. R.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 630.
(f) Puff, H., Schuh, W., Sievers, R., Wald, W., Zimmer, R. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 271.
(g) Van der Maelen Uria, J. F.; Belay, M.; Edelman, F. T.; Sheldrick, G.M. *Acta Crystallogr.* **1994**, *C50*, 403.
- [33] (a) Kuchta, M. C., Hascall, T., Parkin, G. *Chem. Commun.* **1998**, 751.
(b) Pieper, N. *Dissertation, Universität Dortmund*, **1998**.
- [34] Beckmann, J., Jurkschat, K., Mahieu, B., Schürmann, M. *Main Group Metal Chem.* **1998**, *21*, 113.
- [35] Alcock, N. W., Pennington, M., Willey, G. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2683.
- [36] (a) Dräger, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 53.
(b) Kolb, U., Dräger, M., Jousseau, B. *Organometallics* **1991**, *10*, 2737.
(c) Kolb, U., Beuter, M., Dräger, M. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4522.
(d) Zickgraf, A., Beuter, M., Kolb, U., Dräger, M., Tozer, R., Dakternieks, D., Jurkschat, K. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *275*, 203.
(e) Beuter, M., Kolb, U., Zickgraf, A., Bräu, E., Bletz, M., Dräger, M. *Polyhedron* **1997**, *16*, 4005.
- [37] (a) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed.; Cornell University Press: Ithaca, NY, **1960**, 239.
(b) Dunitz, J. D. *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*; Cornell University Press: Ithaca, NY, **1979**, Kapitel 7.
- [38] (a) Reuter, H., Puff, H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 223.

- (b) Dakternieks, D., Jurkschat, K., Tiekink, E. R. T. *Main Group Metal Chem.* **1994**, *17*, 471.
- [39] Jeschke, G., Grossmann, G. *J. Mag. Res.* **1993**, *103A*, 323.
- [40] (a) Wrackmeyer, B. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1985**, *16*, 73.
(b) Kersch, S., Wrackmeyer, B., Männig, D., Nöth, H., Staudigl, R. *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 387.
(c) Lockhart, T. P., Puff, H., Schuh, W., Reuter, H., Mitchell, T. N. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 61.
- [41] (a) Schmidt, B. M., Dräger, M. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 63.
(b) Schmidt, B. M., Dräger, M., Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, 43.
(c) Flöck, O. R., Dräger, M. *Organometallics* **1993**, *12*, 4623.
(d) Stenger, H., Schmidt, B. M., Dräger, M. *Organometallics* **1995**, *14*, 4374.
- [42] Reuter, H. *Dissertation, Universität Bonn*, **1987**.
- [43] (a) Zeitler, V. A., Brown, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4618.
(b) Hursthouse, M. B., Hossain, M. A. *Polyhedron* **1984**, *3*, 95.
- [44] (a) Hoebbel, D., Reinert, T., Schmidt, H. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1996**, *6*, 139.
(b) Hoebbel, D., Nacken, M., Schmidt, H., Huch, V., Veith, M. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 171.
- [45] Marsmann, H. C. *NMR Principles and Progress* **17**, ²⁹Si NMR Spectroscopic Results, (Ed.: Diehl, P., Fluck, E., Kosfeld, R.), Springer-Verlag Berlin, **1981**.
- [46] Gielen, M., Jurkschat, K. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 303.
- [47] Beckmann, J., Jurkschat, K. *Unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [48] Jurkschat, K., Hesselbarth, F., Dargatz, M., Lehmann, J., Kleinpeter, E., Tzschach, A., Meunier-Piret, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 259.
- [49] Kourkoumelis, N., Hatzidimitriou, A., Kovala-Demertzi, D. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 163.
- [50] Buntine, M. A., Hall, V. J., Kosovel, J., Tiekink, E. R. T. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2472.
- [51] Clegg, W. *Acta Cryst.* **1982**, *B38* 1648.
- [52] Beckmann, J. *Dissertation, Universität Dortmund*, **1999**.

- [53] Brown, P., Mahon, M. F., Molloy, K. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1621.
- [54] (a) Masamune, S., Sita, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6390.
(b) Tsumuraya, T., Batcheller, S. A., Masamune, S. *Angew. Chem.* **1991**, **103**, 916.
(c) Ranaivonjatovo, H., Escudie, J., Couret, C. Satge, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1047.
- [55] (a) Bokii, N. G., Zakharova, G. N., Struchkov, Y. T. *J. Struct. Chem.* **1972**, 13, 267.
(b) Ross, L., Dräger, M. *Chem. Ber.* **1982**, 115, 616.
(c) Glidewell, C., Liles, D. C. *Acta Cryst.* **1978**, **B34**, 1693.
(d) Vilkov, L. V., Tarasenko, N. A. *Zh. Strukt. Khim.* **1969**, 10, 1102.
- [56] *Organikum*, 20. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag Heidelberg, **1996**.
- [57] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Edition, Part 13, Springer-Verlag Berlin, **1986**.
- [58] Kandil, S. A., Allred, A. L. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2987.
- [59] Weidenbruch, M., Pesel, H., Van Hieu, D. *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 31.
- [60] Puff, H., Franken, S., Schuh, W. Schwab, W. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, 33.
- [61] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Edition, Part 13, Springer-Verlag Berlin, **1986**, 10.
- [62] (a) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **1990**, **A46**, 467.
(b) Sheldrick, G. M. **1997**, Universität Göttingen.

9 Anhang

9A Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetramethyldistannoxan **1** (Kap. 2.3.1), 1,3-Bis(trimethylsiloxy)tetraethyldistannoxan **2** (Kap.2.3.1), 1,3-Dihydroxy-1,1-bis(trimethylsilyl)-3,3-di(*tert.*-butyl)-distannoxan **13** (Kap. 2.5.5), 1-Hydroxy-3-chloro-1,1-bis(trimethylsilyl)-3,3-di(*tert.*-butyl)-distannoxan **14** (Kap. 2.5.5), 1,3-Dichloro-1,1-bis(trimethylsilyl)-3,3-di(*tert.*-butyl)-distannoxan **15** (Kap. 2.5.5), 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-1,3,5,7-tetra-siloxan-1,7-diol **16** (Kap. 3.3), 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-1,7-tri-*cyclo*-hexyl-stannyl-1,3,5,7-tetrasiloxan **17** (Kap. 3.3), 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-4,6,8-trioxa-5,7-disila-*cyclo*-1,3-distannaoctan **20** (Kap. 4.4), 1,1,3,3-Tetraphenyl-5,5-di-*tert.*-butyl-4,6-dioxa-5-sila-*cyclo*-1,3-distannahexan **23** (Kap. 4.4) und *cyclo*-(di(2,4-6-tri-*iso*-propylphenyl)tristannoxan **25** (Kap. 5.3) sind in den Tabellen 13 -16 aufgelistet.

Die Beugungsdaten der ausnahmslos farblosen Kristalle wurden mit Ausnahme von Verbindung **23** mit einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung (Graphitmonochrometer) bei 291(1) bzw 293(2) K bestimmt. Die Beugungsdaten von Verbindung **23** wurden an einem Nonius CAD4-Diffraktometer mit CuK α -Strahlung (Graphitmonochrometer) bei 293 K ermittelt. Verbindung **13** wurde bei 173(1) K und Verbindung **23** bei 296(1) K vermessen.

Die Strukturen wurden durch direkte Methoden SHELXS97^{62a} und sukzessive Differenzfouriersynthese gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97^{62b} verfeinert.

Tabelle 13 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **1** (Kap. 2.3.1), **2** (Kap. 2.3.1) und **6** (Kap.2.5.5)

	1	2	13
Summenformel	C ₂₀ H ₆₀ O ₆ Si ₄ Sn ₄	C ₂₈ H ₇₆ O ₆ Si ₄ Sn ₄	C ₃₂ H ₈₂ O ₆ Si ₄ Sn ₄
Molekulargewicht	983.80	1096.01	1150.10
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Kristallgröße, mm	0.20 x 0.15 x 0.10	0.30 x 0.20 x 0.20	0.20 x 0.15 x 0.15
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	C2/c
a, Å	7.363(1)	11.005(1)	17.370(1)
b, Å	24.811(1)	19.036(1)	17.522(1)
c, Å	11.957(1)	11.888(1)	18.039(1)
α, °	90	90	90
β, °	101.920(1)	93.618(1)	108.302(1)
γ, °	90	90	90
V, Å ³	2137.2(4)	2485.5(3)	5212.6(5)
Z	2	2	4
ρ _{ber.} , mg/m ³	1.529	1.464	1.466
ρ _{gem.} , mg/m ³	1.5448(4)	1.4851(3)	1.4076(2)
μ, mm ⁻¹	2.446	2.112	2.018
F(000)	968	1096	2312
Θ-Meßbereich, °	3.42 - 26.04	3.43 - 25.68	3.39 - 25.03
h, k, l-Werte	-7 ≤ h ≤ 7	-13 ≤ h ≤ 13	-20 ≤ h ≤ 13
	-30 ≤ k ≤ 30	-23 ≤ k ≤ 23	-19 ≤ k ≤ 14
	-14 ≤ k ≤ 14	-14 ≤ k ≤ 14	-20 ≤ k ≤ 21
gemessene Reflexe	29816	33630	26861
unabhängige Reflexe / R _{int.}	3920 / 0.030	4698 / 0.0450	4019 / 0.0625
Reflexe mit (I > 2σ(I))	2419	2680	2831
Anzahl der	163	208	222
Verfeinerungsparameter			
GooF (F ²)	1.064	0.938	1.136
R1 (F) (I > 2σ(I))	0.0505	0.0370	0.0670
wR2 (F2) (alle Daten)	0.1562	0.0927	0.1885
(Δ/σ) _{max}	0.001	0.001	0.000
maximaler / minimaler	2.361 / -0.806	0.439 / -0.629	1.603 / -1.804
Differenzwert e/ Å ³			

Tabelle 14 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **14** (Kap. 2.5.5), **15** (Kap. 2.5.5) und **16** (Kap.3.2.3)

	14	15	16
Summenformel	C ₃₂ H ₈₀ Cl ₂ O ₄ Si ₄ Sn ₄	C ₃₂ H ₈₀ Cl ₄ O ₂ Si ₄ Sn ₄	C ₄₈ H ₄₂ O ₅ Si ₄
Molekulargewicht	1186.98	1225.88	811.18
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Kristallgröße, mm	0.20 x 0.15 x 0.15	0.20 x 0.15 x 0.15	0.40 x 0.20 x 0.20
Raumgruppe	C2/c	C2/c	P2 ₁ /n
a, Å	23.366(1)	17.075(1)	10.150(1)
b, Å	13.949(1)	17.622(1)	9.729(1)
c, Å	20.268(1)	19.354(1)	21.643(1)
α, °	90	90	90
β, °	124.751(1)	108.582(1)	94.967(1)
γ, °	90	90	90
V, Å ³	5427.7(5)	5519.9(5)	2129.2(3)
Z	4	4	2
ρ _{ber.} , mg/m ³	1.453	1.475	1.265
ρ _{gem.} , mg/m ³	1.4703(2)	1.527(13)	1.2561(1)
μ, mm ⁻¹	2.033	2.092	0.186
F(000)	2376	2448	852
Θ-Meßbereich, °	4.08 - 25.68	3.42 - 25.67	4.18 - 25.67
h, k, l-Werte	-28 ≤ h ≤ 28	-20 ≤ h ≤ 20	-10 ≤ h ≤ 10
	-16 ≤ k ≤ 16	-21 ≤ k ≤ 21	-11 ≤ k ≤ 11
	-21 ≤ l ≤ 19	-23 ≤ l ≤ 21	-26 ≤ l ≤ 26
gemessene Reflexe	36808	36793	28415
unabhängige Reflexe / R _{int.}	36808 / 0.0310	4785 / 0.0600	3743 / 0.0000
Reflexe mit (I > 2σ(I))	3669	3046	2640
Anzahl der	236	250	343
Verfeinerungsparameter			
GooF (F ²)	1.000	0.958	1.015
R1 (F) (I > 2σ(I))	0.0288	0.0368	0.0380
wR2 (F2) (alle Daten)	0.0758	0.0900	0.1026
(Δ/σ) _{max}	0.001	0.001	0.000
maximaler / minimaler	0.431 / -0.435	0.535 / -0.602	0.206 / -0.298
Differenzwert e/ Å ³			

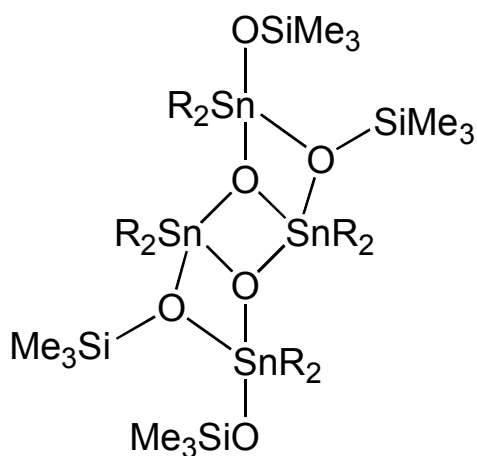
Tabelle 15 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **17** (Kap. 3.2.3),
20 (Kap. 4.4) und **23** (Kap. 4.4)

	17	20	23
Summenformel	C ₈₄ H ₁₀₆ O ₅ Si ₄ Sn ₂	C ₄₉ H ₄₂ O ₃ Si ₂ Sn ₂	C ₃₃ H ₄₀ O ₂ SiSn ₂
Molekulargewicht	1545.43	972.39	732.38
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Kristallgröße, mm	0.20 x 0.20 x 0.20	0.15 x 0.10 x 0.10	0.06 x 0.16 x 0.26
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1
a, Å	10.247(1)	10.434(1)	10.713(4)
b, Å	10.413(1)	15.493(1)	12.7321(9)
c, Å	19.791(1)	29.220(1)	13.387(2)
α, °	76.756(1)	95.570(1)	102.225(4)
β, °	79.305(1)	91.011(1)	107.37(2)
γ, °	86.038(1)	106.169(1)	100.61(1)
V, Å ³	2019.1(3)	4510.3(5)	1642.2(7)
Z	1	4	2
ρ _{ber.} , mg/m ³	1.271	1.432	1.485
ρ _{gem.} , mg/m ³	1.2750(2)	1.4388(4)	1.5537(8)
μ, mm ⁻¹	0.726	1.200	12.64
F(000)	806	1952	736
Θ-Meßbereich, °	4.09 - 25.88	2.56 - 23.22	1.5 - 75.0
h, k, l-Werte	-12 ≤ h ≤ 12	-10 ≤ h ≤ 10	-12 ≤ h ≤ 13
	-10 ≤ k ≤ 11	-17 ≤ k ≤ 16	-15 ≤ k ≤ 15
	-23 ≤ l ≤ 24	-32 ≤ l ≤ 32	-16 ≤ l ≤ 0
gemessene Reflexe	23692	48237	7033
unabhängige Reflexe / R _{int.}	7173 / 0.0420	12208 / 0.0410	6731 / 0.1026
Reflexe mit (I > 2σ(I))	2720	5831	5465
Anzahl der	476	1010	350
Verfeinerungsparameter			
GooF (F ²)	0.804	0.766	1.055
R1 (F) (I > 2σ(I))	0.0457	0.0331	0.0644
wR2 (F2) (alle Daten)	0.1045	0.0568	0.2036
(Δ/σ) _{max}	0.000	0.001	0.000
maximaler / minimaler	0.237 / -0.272	0.244 / -0.223	1.63 / -2.64
Differenzwert e/ Å ³			

Tabelle 16 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung der Verbindungen **25** (Kap. 5.3)

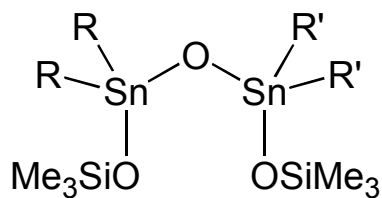
25	
Summenformel	C ₉₀ H ₁₃₈ O ₃ Sn ₃
Molekulargewicht	1624.07
Kristallsystem	orthorhombisch
Kristallgröße, mm	0.25 x 0.15 x 0.15
Raumgruppe	Pbcn
a, Å	24.577(1)
b, Å	14.748(1)
c, Å	24.246(1)
α, °	90
β, °	90
γ, °	90
V, Å ³	8788.2(8)
Z	4
ρ _{ber.} , mg/m ³	1.227
ρ _{gem.} , mg/m ³	1.2545(6)
μ, mm ⁻¹	0.890
F(000)	3408
Θ-Meßbereich, °	3.46 - 25.03
h, k, l-Werte	-29 ≤ h ≤ 29
	-17 ≤ k ≤ 17
	-28 ≤ l ≤ 28
gemessene Reflexe	114791
unabhängige Reflexe / R _{int.}	7742 / 0.076
Reflexe mit (I > 2σ(I))	3284
Anzahl der	454
Verfeinerungsparameter	
GooF (F ²)	0.756
R1 (F) (I > 2σ(I))	0.0346
wR2 (F2) (alle Daten)	0.0552
(Δ/σ) _{max}	0.001
maximaler / minimaler	0.250 / -0.257
Differenzwert e/ Å ³	

9B Verzeichnis der Verbindungen



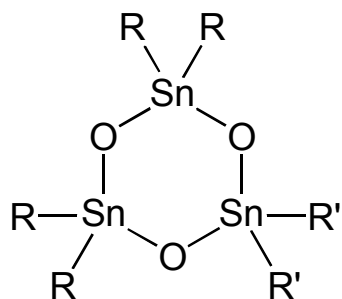
1 (R = Me)

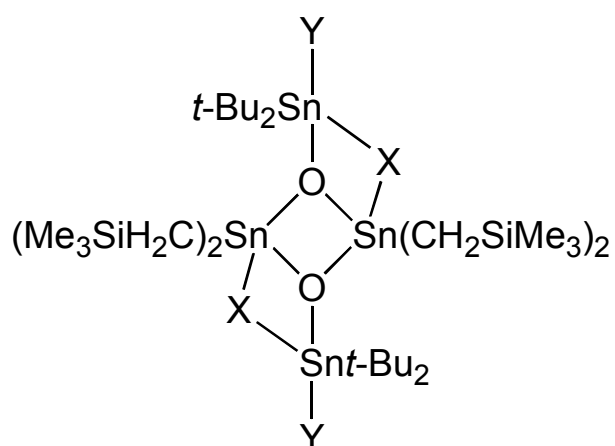
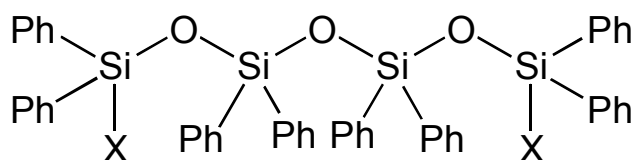
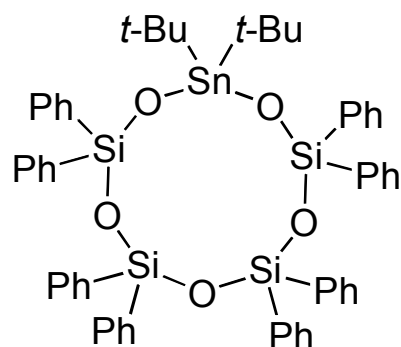
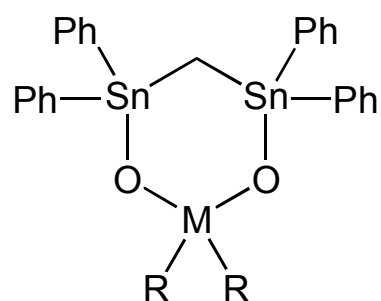
2 (R = Et)

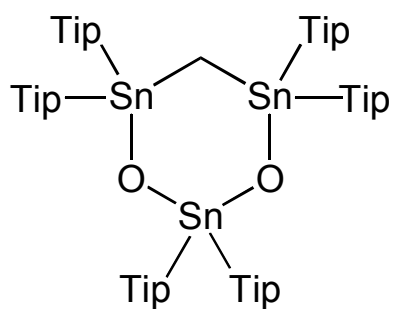
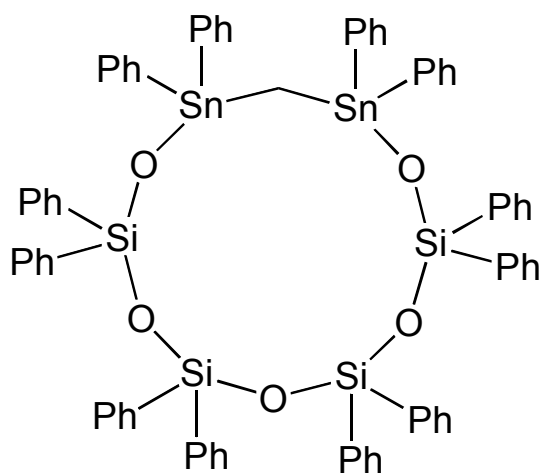
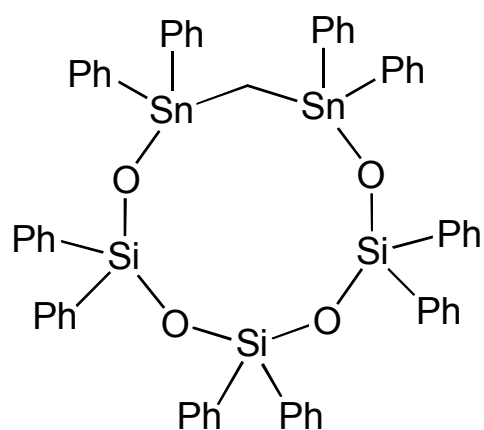
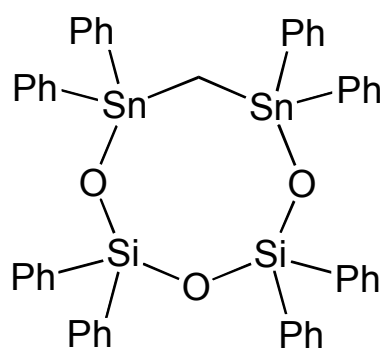
3 (R = *i*-Pr)4 (R = *t*-Bu)5 (R = CH₂SiMe₃)6 (R = R' = *t*-Bu)7 (R = R' = CH₂SiMe₃)8 (R = *t*-Bu, R' = CH₂SiMe₃)

10 (R = R' = Et)

11 (R = R' = Me)

9a (R = *t*-Bu, R' = CH₂SiMe₃)9b (R = CH₂SiMe₃, R' = *t*-Bu)

**12** ($\text{X} = \text{Y} = \text{OSiMe}_3$)**13** ($\text{X} = \text{Y} = \text{OH}$)**14** ($\text{X} = \text{OH}, \text{Y} = \text{Cl}$)**15** ($\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$)**16** ($\text{X} = \text{OH}$)**17** ($\text{X} = \text{cyclo-Hex}_3\text{Sn}$)**18****19** ($\text{M} = \text{Si}, \text{R} = \text{Ph}$)**23** ($\text{M} = \text{Si}, \text{R} = t\text{-Bu}$)**24** ($\text{M} = \text{Ge}, \text{R} = t\text{-Bu}$)



Tabellarischer Lebenslauf

Stephanie Rabe
Wormsstr. 11
44143 Dortmund

Persönliche Daten

geboren am	12. Juni 1971 in Dortmund
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Konfession	evangelisch

Ausbildungsdaten

1977 - 1981	Comenius Grundschule in Dortmund-Wambel
1981 - 1990	Käthe-Kollwitz-Gymnasium in Dortmund (Abitur)
Wintersemester 1990/91	Immatrikulation an der Universität Dortmund, Fachrichtung Chemie
Oktober 1992	Diplomvorprüfung
Januar 1995	Diplomhauptprüfung
April - September 1995	Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K. Jurkschat
Oktober 1995	Beginn der Promotion am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K. Jurkschat
Oktober 1995 bis Dezember 1998	Wissenschaftliche Hilfskraft in Fachbereich Chemie der Universität Dortmund

Dortmund, den 20.7.1999