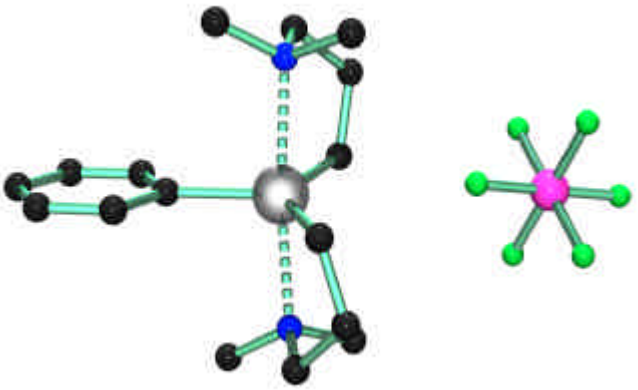
Fachbereich Chemie der Universität Dortmund

Synthese, Molekülstruktur und Stereochemie in Lösung neuer intramolekular koordinierter Organozinnverbindungen



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

von

Diplom-Chemiker Stefan Seemeyer

aus

Dortmund

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

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1999 bis August 2002 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund

unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. K. Jurkschat

durchgeführt, dem ich hiermit herzlichst für die interessante Aufgabenstellung und die ständige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit danken möchte.

Herrn Prof. Dr. B. Lippert

danke ich freundlichst für die Übernahme des Korreferats.

Ferner gilt mein Dank

Herrn Dr. M. Schürmann und Herrn Dr. U. Zachwieja für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen,

Herrn Dr. M. Mehring für die Aufnahme der Elektrospray-Massenspektren,

Herrn Prof. Dr. R. Willem (Freie Universität Brüssel, Belgien) für die Aufnahme zahlreicher NMR Spektren,

den Mitarbeitern der gemeinsamen analytischen und spektroskopischen Einrichtungen des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund für die Aufnahme von NMR- und Massenspektren sowie die Durchführung der Elementaranalysen, Molmassenbestimmungen, Dichte- und DTA-Messungen,

meinem Wahlpflichtpraktikanten Herrn K. Dannappel, sowie Frau M. Reibner für ihre gewissenhafte Mitarbeit,

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

den Mitarbeitern des Lehrstuhls von Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat für die Bereitschaft zur Unterstützung und Diskussion dieser Arbeit, sowie für die gute Arbeitsatmosphäre,

meinen Eltern und Großeltern für ihre finanzielle und moralische Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung 1
2 Stereochemie in Lösung hyperkoordinierter Diorganozinn-verbindungen 5
2.1 Einleitung 5
2.2 Synthese 7
2.3 Einkristallröntgenstrukturanalysen der Diorganozinndiphenolate (**1**-**4**) und des Diorganozinndithiophenolates (**9**) 9
2.4 Einkristallröntgenstrukturanalysen der Diorganozinnindane (**5**, **6**) und der Diorganozinnbinaphthole (**7**, **8**) 17
2.5 Stereochemie in Lösung von $[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(OPh)_2$ (**1**) und seiner substituierten Analoga **2**-**4** und $\{Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh\}^+ I^-$ (**10**) 24
2.6 Stereochemie in Lösung der Stannaindanderivate **5** und **6** 33
2.7 Stereochemie in Lösung von $[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(SPh)_2$ (**9**) 35
3 Intramolekular koordinierte Triorganozinnkationen 38
3.1 Einleitung 38
3.2 Synthese 40
3.3 Leitfähigkeitsmessungen der Verbindungen **10** bis **12** 42
3.4 Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen **11** - **13** 43
3.5 Versuche zur gezielten enatiomerselektiven Kristallisation 48
3.6 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität und Selektivität der ionogenen Trioganozinnverbindung (**12**) 51
4 Diorganozinndihalogenide mit intramolekular koordinierenden C,Y-Liganden (Y = O, N, S) 53
4.1 Einleitung 53
4.2 Synthese des Diorganozinndichlorids mit intramolekular koordinierendem N-Liganden $[Me_2N(CH_2)_3](Me_3SiCH_2)SnCl_2$ (**14**), des Chloridkomplexes $\{[Me_2N(CH_2)_3](Me_3SiCH_2)SnCl_3\}^- \{(Ph_3P)_2N\}^+$ (**15**) und der Diorganozinndihalogenide $MeOOC(CH_2)_2(Me_3SiCH_2)SnCl_2$ (**16**) und $PHS(CH_2)_3(Me_3SiCH_2)SnCl_2$ (**17**) mit intramolekular koordinierenden O,S-Liganden und deren Struktur in Lösung 56

4.3 Komplexierungsverhalten von Verbindungen **14** gegenüber Tetrabutylammoniumchlorid 63
4.4 Einkristallröntgenstrukturanalysen der intramolekular koordinierten Diorganozinndihalogenide **14** und des Chlorid-Komplexes **15** 65
4.5 Synthese des intramolekular koordinierten Diorganozinndifluorids $[Me_2N(CH_2)_3](Me_3SiCH_2)SnF_2$ (**18**) und dessen Stereochemie in Lösung 69
4.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse des intramolekular koordinierten Diorganozinndifluorids **18** 78
5 Zyklische Stannasiloxane mit intramolekular koordinierenden C,Y-Liganden (Y = N, O, S) 86
5.1 Einleitung 86
5.2 Synthese und Struktur in Lösung 89
5.3 Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen der ringförmigen Stannasiloxane **19**, **20** und **21** 100
6 Zusammenfassung 105
7 Experimenteller Teil 109
7.1 Allgemeine Arbeitstechniken 109
7.2 Spektroskopische und analytische Untersuchungsmethoden 109
7.3 Synthese der neuen Verbindungen 110
8 Literatur 130
9 Anhang 137
9.1 Ein neues Tetraorganodistannoxan mit perfluorierten 137
Seitenketten 137
9.2 Einleitung 137
9.3 Synthese und Struktur in Lösung 140
9.4 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität des Tetraorgano-distannoxans mit perfluorierten Seitenketten (**29**) 142
9.5 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung 144
9.6 Verzeichnis der Verbindungen 153
9.7 Tabellarischer Lebenslauf 159

Allgemeine Abkürzungen	
ber.	Berechnet
CH_2Cl_2	Dichlormethan
Cp	Cyclopentadienyl
$D_2O_{ext.}$	D_2O-Kapillare
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et_2O	Diethylether
gef.	Gefunden
i-	*ipso*-Position in Aromaten
m-	*meta*-Position in Aromaten
Me	Methyl
M	Molekulargewicht
o-	*ortho*-Position in Aromaten
p-	*para*-Position in Aromaten
Ph	Phenyl
PPNCl	Bis(triphenylphosphor-anyliden)ammoniumchlorid
RT	Raumtemperatur
R	organischer Rest
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
SEC	Size-Exclusion-Chromathographie
THF	Tetrahydrofuran

NMR-, IR- und ESMS-Spektren			
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	IR	Infrarotspektroskopie
δ	chemische Verschiebung	$\tilde{n}$	Wellenzahl
ppm	parts per million	*M/z*	Masse/Ladungszahl
^{n}J	Kopplungskonstante über n Bindungen	ESMS	Elektrospray-Massenspektrometrie
$W_{½}$	Halbwertsbreite	MS	Massenspektrometrie
s	Singulett	m	Multiplett
d	Dublett	dd	Dublett von Dubletts
t	Triplett	q	Quartett
tt	Triplett von Tripletts	m	Multiplett
Hz	Hertz		

Einkristallröntgenstrukturanalyse			
a, b, c	Gitterkonstanten	α, β, γ	Winkel
F	Strukturfaktor	Å	Ångström
F(000)	Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle	$r_{gem.}$	gemessene Dichte
°	Grad	$r_{ber.}$	berechnete Dichte
R	Restwert	σ	Standardabweichung
V	Volumen der Elementarzelle	Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
wR	gewichteter Restwert		

1 Einleitung und Problemstellung

Die intramolekulare Koordination ist auf dem Gebiet der Organometallchemie weit verbreitet und wird zur Erhöhung der Konfigurationsstabilität chiraler Triorganozinnhalogenide, sowie zum Studium der Molekülbeweglichkeit hypervalenter Organozinnverbindungen genutzt. [1] Elemente ab der 3. Periode (z.B. Si, Sn, Pb, P, S) besitzen die Fähigkeit zur Ausbildung einer größeren Anzahl von Bindungen, als es die Oktettregel erlaubt. Dabei geht man von einer 4-Elektronen-Dreizentrenbindung zwischen dem Zentralatom und den entsprechenden Liganden aus. [2, 3] Klassische Vertreter für hypervalente Verbindungen sind PF_5 und SF_6.

Gerade bei Elementen der 4. Hauptgruppe sind viele hyperkoordinierte Verbindungen bekannt. [4-13] Die Tendenz zur Hyperkoordination nimmt in der 4. Hauptgruppe mit steigender Ordnungszahl zu. Untersuchungen von Dräger et al. zeigten, dass die Elemente der 4. Hauptgruppe mit höherer Ordnungszahl ein energetisch tiefer liegendes LUMO besitzen und somit die Koordination eines nucleophilen Donors erleichtern. [3, 8, 14, 15]

Abbildung 1.1 zeigt einige Beispiele intramolekular koordinierter Organozinnverbindungen.

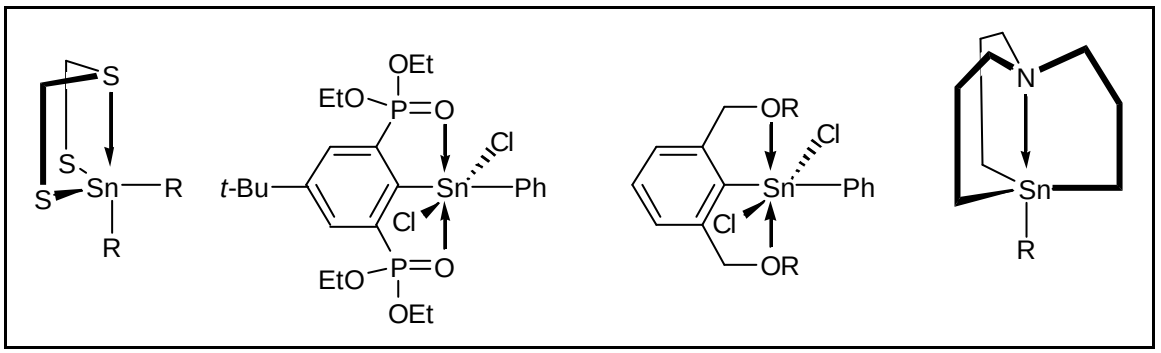
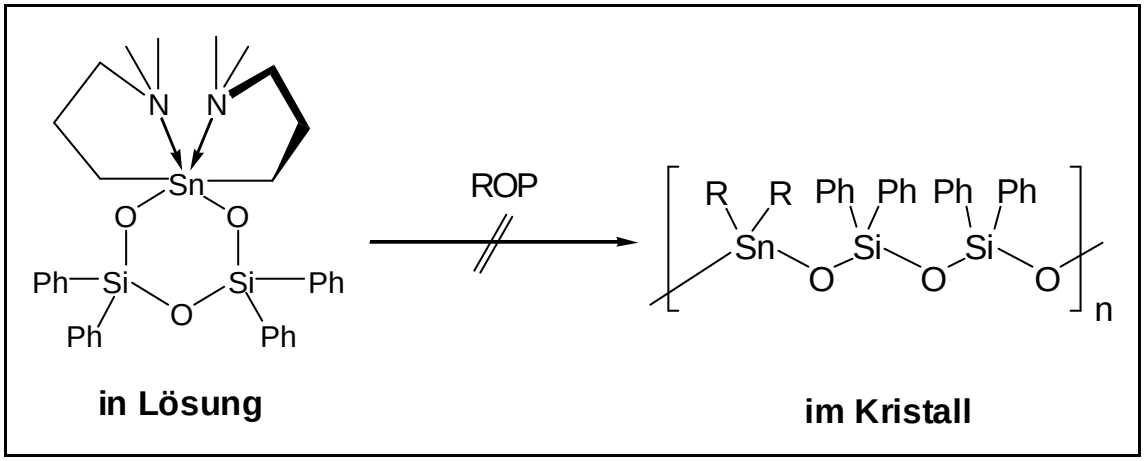


Abbildung 1.1: Beispiele intramolekular koordinierter Organozinnverbindungen.

Die katalytischen Eigenschaften einer Verbindung können durch die Wahl des intramolekular koordinierenden Liganden entscheidend beeinflusst werden. So

konnten die katalytischen Eigenschaften von donoratom-stabilisierten Lanthanoidocenen in der Hydrosilylierung merklich verbessert werden, indem die harten Stickstoff- und Sauerstoff-Donoratome gegen weichere Schwefelatom-Donatoren ausgetauscht wurden. [16, 17] So katalysiert (h^5-C_5Me_5)(h^5-$C_5H_4CH_2CH_2SEt$)LuMe die Hydrosilylierung von 1-Decen mit Phenylsilan in befriedigender Weise, während der entsprechende dimethylamin-substituierte Komplex (h^5-C_5Me_5) (h^5-$C_5H_4CH_2CH_2NMe_2$)LuMe bei der gleichen Reaktion als Katalysator keine Aktivität zeigt.

Der Angriff eines Donoratoms an einem tetraedrisch koordinierten Zentralatom und die Ausbildung einer koordinativen Bindung, führt unter Aufweitung der Bindungswinkel zu einer trigonalen Bipyramide. [3, 8] Zum Beispiel nutzten Jurkschat et al. intramolekular koordinierende Dimethylaminopropyl-Liganden, um ein ringförmiges Stannasiloxan zu stabilisieren. [18, 19]



Schema 1.2: Stabilisierender Effekt der intramolekular koordinierenden Liganden.

Es sollte überprüft werden, welchen Einfluss der Wechsel von tetraedrischer zu oktaedrischer Koordinationgeometrie am Zinnatom auf die Tendenz zur spontanen ringöffnenden Polymerisation des *cyclo*-Stannasiloxans hat. Es konnte gezeigt werden, dass durch die intramolekulare Koordination der Dimethylaminopropyl-Liganden eine Verringerung der Ringspannung bewirkt und damit eine ringöffnende Polymerisation verhindert wird (Schema 1.2).

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuartiger, intramolekular koordinierter Organozinnverbindungen. Die Struktur dieser Verbindungen sollte sowohl in Lösung als auch im Festkörper untersucht werden. Es wurden „built-in“-Liganden mit Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Donoratomen verwendet (Abbildung 1.3). Die Kettenlängen der entsprechenden Liganden sind dabei so gewählt, dass stabile, fünfgliedrige Ringsysteme gebildet werden. [1]

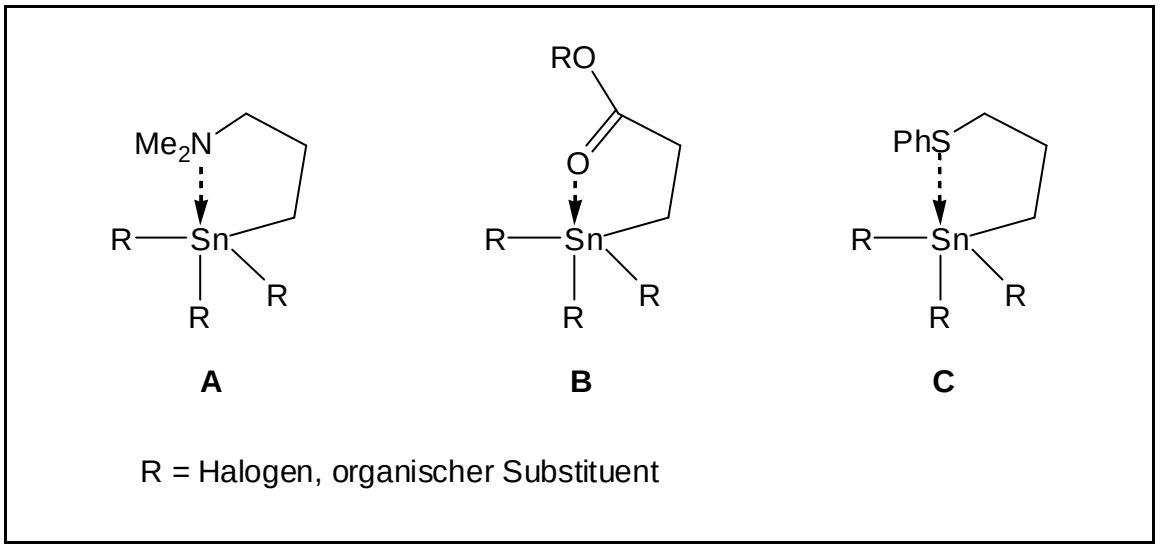


Abbildung 1.3: Darstellung verwendeter Liganden mit Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoff-Donoratomen.

In **Kapitel 2** wird die Synthese, Struktur und Stereochemie in Lösung von Diorganozinndiphenolaten, Diorganozinnstannaindanen, Diorganozinnbinaphtholen, einem Diorganozinndithiophenolat und einem Triorganozinnkation beschrieben. Dabei werden zur Untersuchung vor allem NMR-spektroskopische Methoden und Einkristallröntgenstrukturanalysen angewendet. In **Kapitel 3** wird die Struktur von intramolekular koordinierten Triorganozinnkationen untersucht. Dabei wird auch auf das spezielle Kristallisationsverhalten dieser Verbindungen eingegangen. **Kapitel 4** beschäftigt sich mit intramolekular koordinierten Diorganozinndihalogeniden. Dabei kommen die in Abbildung 1.3 dargestellten Liganden zur Anwendung. Die in **Kapitel 4** dargestellten Diorganozinndichloride werden in **Kapitel 5** zu ringförmigen Stannasiloxanen umgesetzt, deren Zinnatome intramolekular durch Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Donoratome koordiniert

sind. Dabei steht vor allem der Einfluss der unterschiedlichen Donoratome auf die Produktverteilung im Blickpunkt.

Im Anhang beschäftigt sich **Kapitel 9.1 ff.** mit der Synthese neuartiger Verbindungen mit Perfluoroalkylketten. Diese Verbindungen werden unter anderem seit kurzer Zeit als Katalysatoren für die unterschiedlichsten Synthesen verwendet. Hier sind vor allem Hydroformylierungen von Olefinen, Hydroborierungen, Oxidationen, sowie Friedel-Crafts Acylierungen und Diels-Alder Reaktionen zu nennen.

2 Stereochemie in Lösung hyperkoordinierter Diorganozinnverbindungen

2.1 Einleitung

Intramolekular koordinierte Organozinnverbindungen sind in den letzten Jahren sehr intensiv untersucht worden. [20-22] Sie sind vor allem wegen ihrer erhöhten Reaktivität, stereochemischen Beweglichkeit und ihrer biologischen Aktivität interessant. [1, 23, 24] Es existieren eine Vielzahl von Verbindungen, die ihre Koordinationszahl auf 5, 6 oder 7 erweitern können. [25] Dies sind unter anderem Verbindungen mit so genannten „built-in“ Liganden mit Heteroatom-haltigen Substituenten. [1, 3, 25-33] Darunter sind vor allem chirale, pentakoordinierte Spezies zu nennen. [16, 34, 35] Das stereochemische Verhalten solcher pentakoordinierter Verbindungen in Lösung ist dabei besonders intensiv untersucht worden. [1] Hier wurden sowohl dissoziative (irreguläre) [1], als auch nichtdissoziative (reguläre) [9, 36] Mechanismen herangezogen, um das in temperaturabhängigen NMR Spektren beobachtete Koaleszensverhalten zu erklären. Im Gegensatz dazu ist über die Stereochemie intramolekular hexakoordinierter Zinnverbindungen mit zwei C,Y-haltigen (Y = Ligand mit Heteroatom) Liganden wenig bekannt. [32, 33, 37]

1979 interpretierten van Koten und Mitarbeiter die temperaturabhängigen Protonenspektren der Verbindung $(2\text{-}Me_2NCH_2C_6H_4)_2SnBr_2$ als Sn-N Bindungsspaltung, wobei die propellerartige Struktur des Moleküls bei hoher Temperatur erhalten bleibt. [37] Später bekam diese Theorie Unterstützung durch die Starrheit der Verbindung $[8\text{-}Me_2N\text{-}1\text{-}C_{10}H_6]_2SnBr_2$, in der keine Sn-N Bindungsspaltung auftritt. [38, 39] Für das intramolekular koordinierte Triorganozinniodid $[8\text{-}Me_2N\text{-}1\text{-}C_{10}H_6]_2SnIMe$ konnte das beobachtete Koaleszenzverhalten in temperaturabhängigen ^1H- und ^{13}C-NMR Spektren nicht zweifelsfrei dissoziativen oder nichtdissoziativen Mechanismen zugeordnet werden. [40]

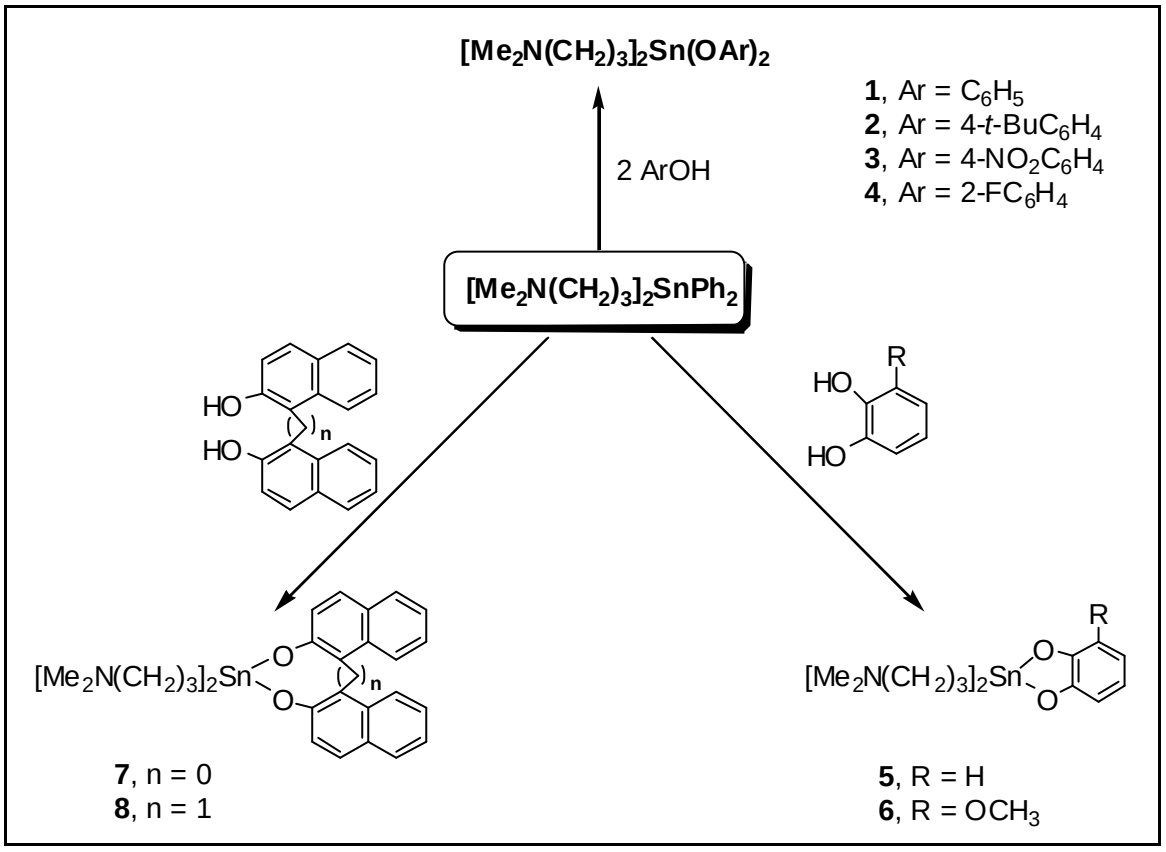
In unserem Arbeitskreis wurde das intramolekular hexakoordinierte Diorganozinndifluorid $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2$ hergestellt und auf deren dynamisches Verhalten in Lösung untersucht. [29] Im Festkörper liegt diese Verbindung mit

einem hexakoordiniertem Zinnzentrum vor, indem die Kohlenstoff, Stickstoff- und Fluoratome eine *all-trans* Anordnung einnehmen. In Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen *cis* und *trans* Isomeren vor. Der Übergang zwischen den Isomeren wird durch Sn-F Bindungsspaltung und nicht durch Sn-N Bindungsspaltung möglich. Diese überraschende Erkenntnis steht in starkem Kontrast zu der bei $(2\text{-}Me_2NCH_2C_6H_4)_2SnBr_2$ beobachteten Sn-N Bindungsspaltung. [37]

In dem folgenden Kapitel werden die Phenolatderivate $[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(OAr)_2$ (**1**, Ar = Ph; **2**, Ar = 4-*t*-BuC_6H_4; **3**, Ar = 4-$NO_2C_6H_4$; **4**, Ar = 2-FC_6H_4) und das Thiophenolatderivat $[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(SPh)_2$ **9**, die Stannaindanderivate $[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(o\text{-}O_2C_6H_3R\text{-}3)$ (**5**, R = H; **6**, R = OCH_3), die Binaphtholderivate $[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(O_2C_{20}H_{12})$ (**7**) und $[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(O_2C_{21}H_{14})$ (**8**), und das Triorganozinniodid $\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh\}^+I^-$ (**10**) untersucht. Es soll geklärt werden, welche Rolle pentakoordinierte Intermediate bei der Enantiomerisierung hexakoordinierter Organozinnverbindungen spielen. Hierbei werden zum einen Mechanismen mit mehrstufigen Berry-Pseudorotationen und zum anderen dissoziative Mechanismen, abhängig von der jeweiligen Struktur der Verbindungen **1** bis **10**, beobachtet.

2.2 Synthese

Die Darstellung der intramolekular koordinierten Bis[3-(dimethylamino)propyl]zinndiphenolate **1** bis **4** erfolgte anhand dem in Schema 2.1 dargestellten Syntheseweg. Bis[3-(dimethylamino)propyl]zinndiphenolat (**1**) wurde von N. Pieper im Rahmen Ihrer Dissertation hergestellt. [41] Die dort vorgestellten Ergebnisse werden in dieser Arbeit erweitert und vervollständigt.



Schema 2.1: Syntheseweg zur Darstellung von **1-8**.

Die Ausgangsverbindung Bis[(3-(Dimethylamino)propyl)]diphenylzinn wurde nach einem literaturbekannten Verfahren[29] aus Diphenylzinndichlorid mittels einer Grignardreaktion hergestellt.

Bis[3-(dimethylamino)propyl]diphenylzinn wurde in siedendem Toluol mit den entsprechenden substituierten Phenolen zur Reaktion gebracht.

Die Verbindungen **1** bis **4** liegen nach Kristallisation aus *n*-Hexan als farblose kristalline Feststoffe vor. Entsprechend verläuft die Reaktion von Bis[3-

(dimethylamino)propyl]diphenylzinn mit den substituierten Katecholen zu den Zielverbindungen **5** und **6**. Kristallisiert man die Verbindungen **5** und **6** aus *n*-Hexan um, erhält man violette, kristalline Feststoffe. Die Umsetzung von Bis[3-(dimethylamino)propyl]diphenylzinn mit 1,1'-Bi-2-naphthol und 1,1'-Methylendi-2-naphthol in siedendem Toluol führt zu den hexakoordinierten Diorganozinnbinaphtholen **7** und **8**. Die Kristallisation aus heißem DMSO ergibt farblose, kristalline Feststoffe. Setzt man Bis[3-(dimethylamino)propyl]-zinndiphenolat **1** mit zwei molaren Äquivalenten Thiophenol um, so erhält man Bis[3-(dimethylamino)propyl]zinndithiophenolat **9** als farblosen, kristallinen Feststoff (Gleichung 2.1). Die Ausbildung der intramolekularen Stickstoff-Zinn-Koordination bewirkt eine erhöhte Sn-C Reaktivität, die die Bildung der Verbindungen **1**-**9** ermöglicht. [38, 39]

$$[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh_2 + 2\,PhSH \xrightarrow[-\,2\,C_6H_6]{\text{Toluol}} \underset{\mathbf{9}}{[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(SPh)_2} \qquad (2.1)$$

Das pentakoordinierte Triorganozinniodid **10** wird durch die Umsetzung von Iod mit Bis(3-(dimethylamino)propyl)diphenylzinn unter Abspaltung von Iodbenzol hergestellt (Gleichung 2.2). Verbindung **10** liegt nach Kristallisation aus *n*-Hexan als farbloser kristalliner Feststoff vor.

Die Verbindungen **1**-**10** sind in gängigen Lösungsmitteln, wie Dichlormethan, Chloroform und Toluol gut löslich.

$$[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh_2 + I_2 \xrightarrow[-\,PhI]{CH_2Cl_2} \underset{\mathbf{10}}{\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh\}^+ I^-} \qquad (2.2)$$

2.3 Einkristallröntgenstrukturanalysen der Diorganozinndiphenolate (1-4) und des Diorganozinndithiophenolates (9)

Von den Verbindungen **1** bis **4**, **9** und **10** konnten durch Kristallisation aus *n*-Hexan geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 2.1 – 2.6 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 2.1 zusammengefasst.

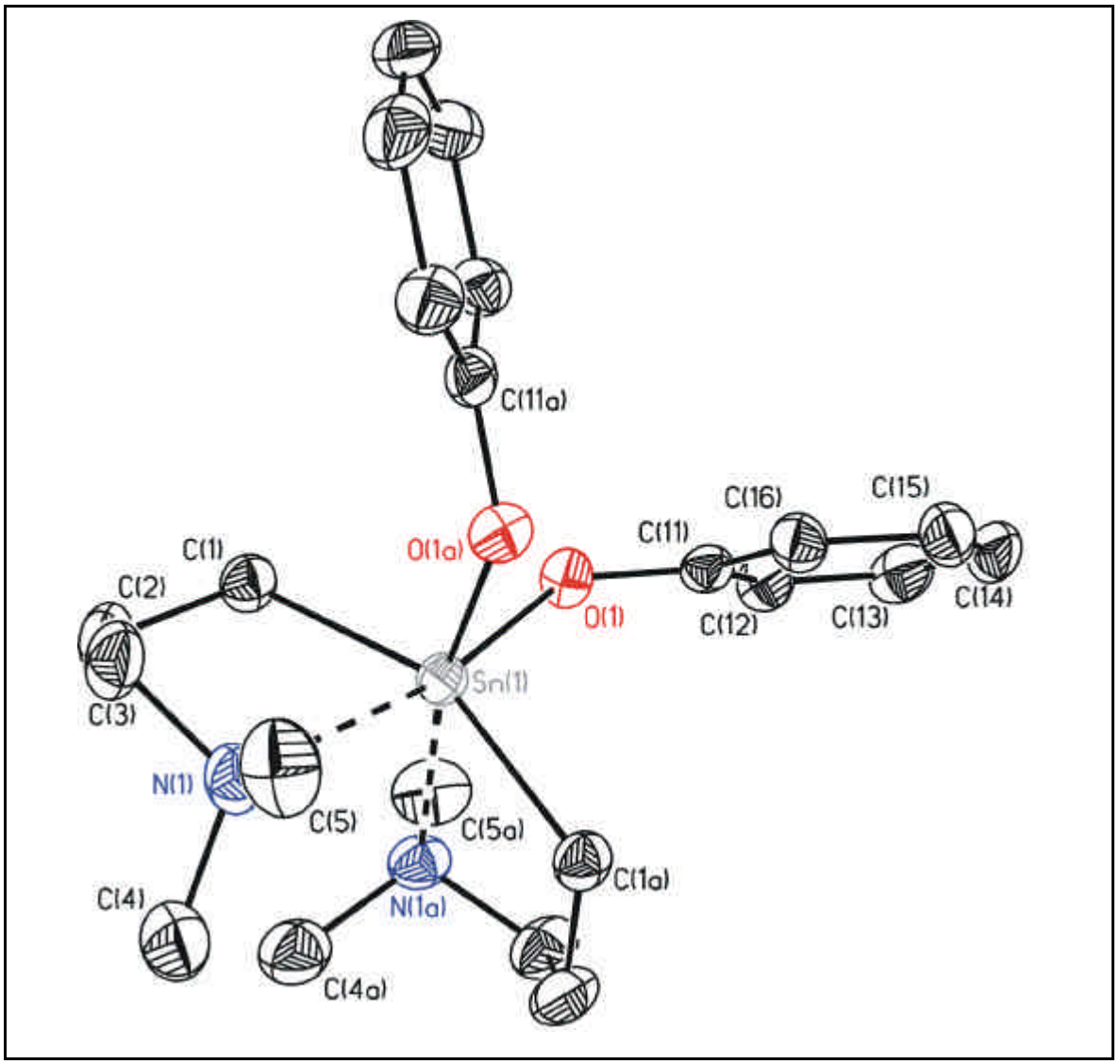


Abb. 2.1: Molekülstruktur von **1**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Zinnatome in den Verbindungen **1** bis **4** und **9** sind jeweils sechsfach koordiniert durch zwei Kohlenstoff-, zwei Sauerstoff- (bzw. Schwefel-) und zwei Stickstoffatome. Das Zinnzentrum ist oktaedrisch verzerrt mit einer *trans-cis-cis* Anordnung umgeben. Die *cis* Winkel variieren mit 76.8(1) – 103.9(2)° für **1**, 76.0(7) – 104.1(8)° für **2**, 76.9(8) – 106.2(1)° für **3**, 77.9(9) – 104.5(1)° für **4** und 73.0(1) – 104.0(9) für **9**. Die Verzerrung von der idealen oktaedrischen Geometrie macht sich vor allem in den C(1)-Sn-C(1a) Winkeln mit 161.8(1)° für **3** bis 144.6(2)° für **7** bemerkbar.

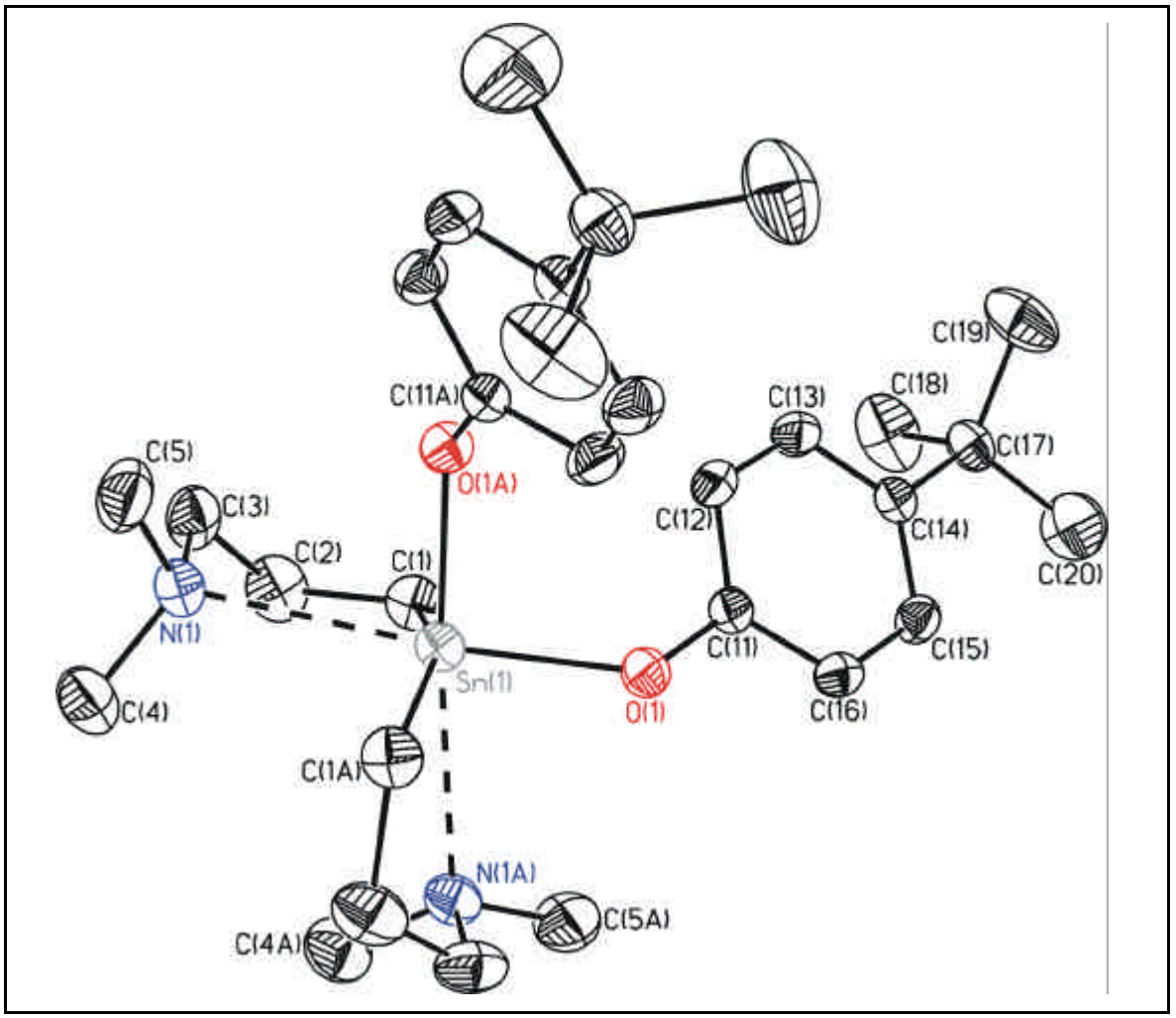


Abb. 2.2: Molekülstruktur von **2**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Konfiguration dieser Zinnatome ist vergleichbar mit denen in $(MeO_2CCH_2CH_2)_2SnX_2$ (X = Cl, Br, I) [42] und $\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnS\}_2$[43], wobei aber

die oktaedrische Geometrie der letztgenannten Verbindung mit einem C-Sn-C Winkel von 137.2(2)° umso mehr gestört ist.

Im Gegensatz dazu zeigen die strukturell verwandten Verbindungen $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnCl_2$[44], $(Me_2NCH_2CH_2CMe_2)_2SnCl_2$[44] und $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2 \cdot 2H_2O$[29] verzerrt oktaedrische *all-trans* Anordnungen. In Analogie zu $\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnS\}_2$[43] und unter Berücksichtigung der langen Sn-N-Bindungsabstände von 2.575(2) Å (**3**) und 2.908(3) Å (**9**) können die Zinnatome in diesen Verbindungen auch als [4+2]-koordiniert angesehen werden. Sie repräsentieren Modellverbindungen auf dem Weg zwischen Tetraeder und

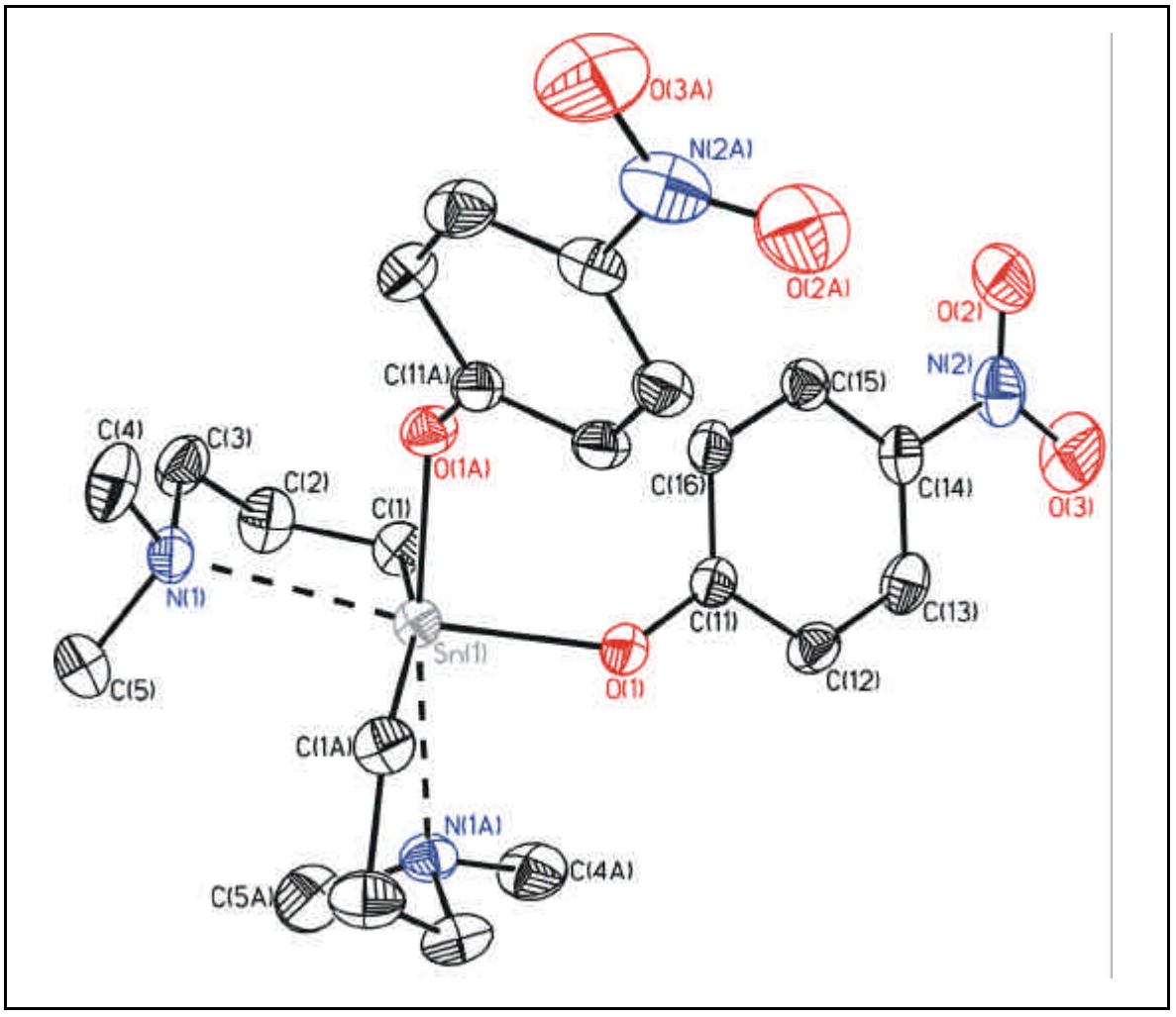


Abb. 2.3: Molekülstruktur von **3**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

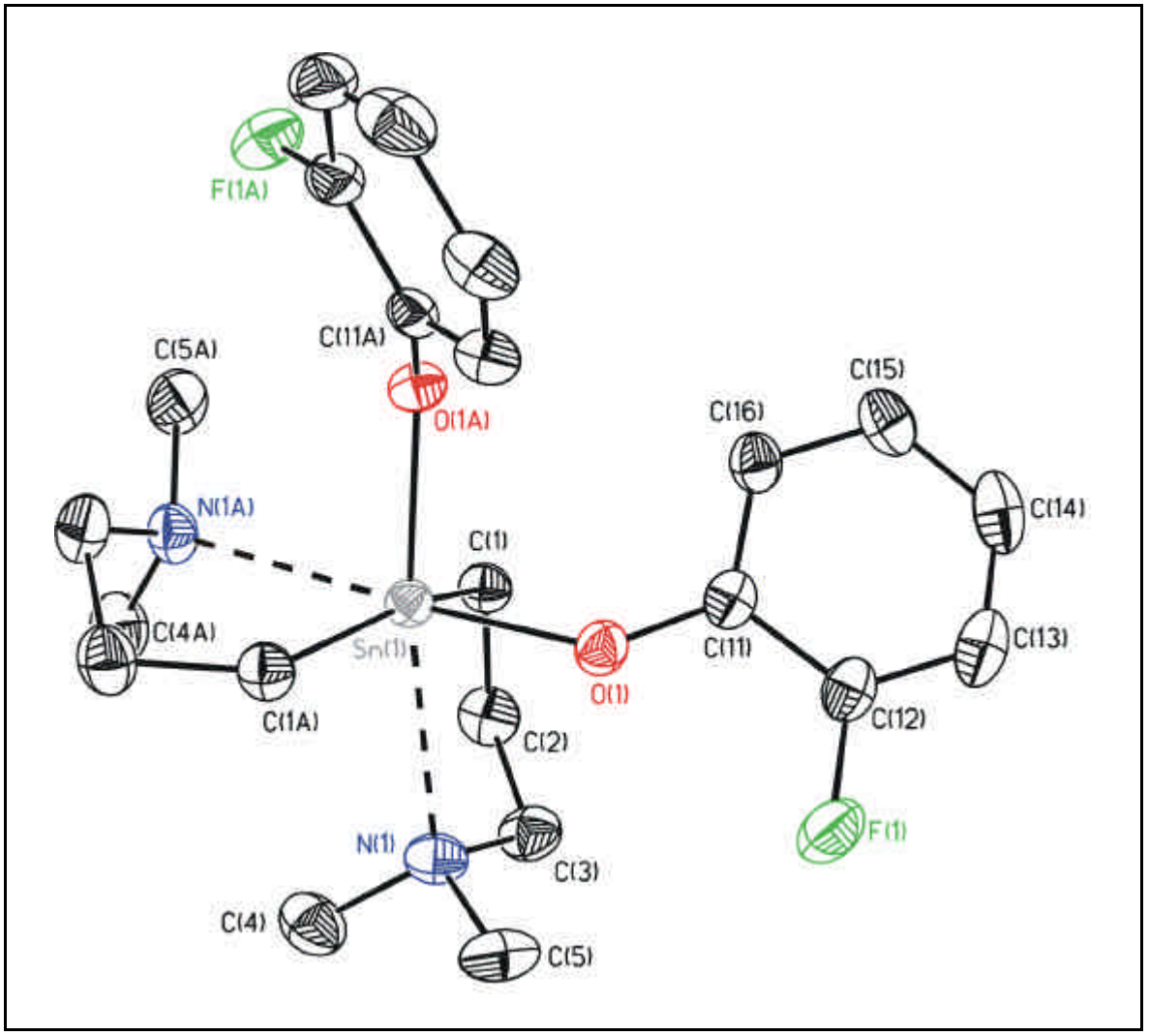


Abb. 2.4: Molekülstruktur von **4**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Oktaeder. Die zwei Kohlenstoff- und die zwei Sauerstoffatome (**1** bis **4**) bzw. Schwefelatome (**7**) bilden einen Tetraeder, der von den zwei Stickstoffatomen in *cis* Stellung koordiniert wird.

Die Sn-N Abstände in den Diorganozinndiphenolaten **1** – **4** mit 2.575(2) bis 2.670(2) Å sind vergleichbar mit denen in $[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(OSiPh_2)_2O$ mit 2.621(4) bzw. 2.638(5) Å, [19] aber länger als die in der pentakoordinierten Verbindung $[Me_2N(CH_2)_3]SnPh_2(OPh)$ mit 2.569(2) Å) [3] und deutlich länger als die in $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2 \cdot 2H_2O$ mit 2.366(8) Å. [29]

Der Sn-N Abstand im Diorganozinndithiophenolat **9** ist mit 2.908 Å vergleichsweise lang und liegt zwischen denen von $\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnS\}_2$ mit Sn-N-Abständen von 2.810(3) und 3.158 Å. [43]

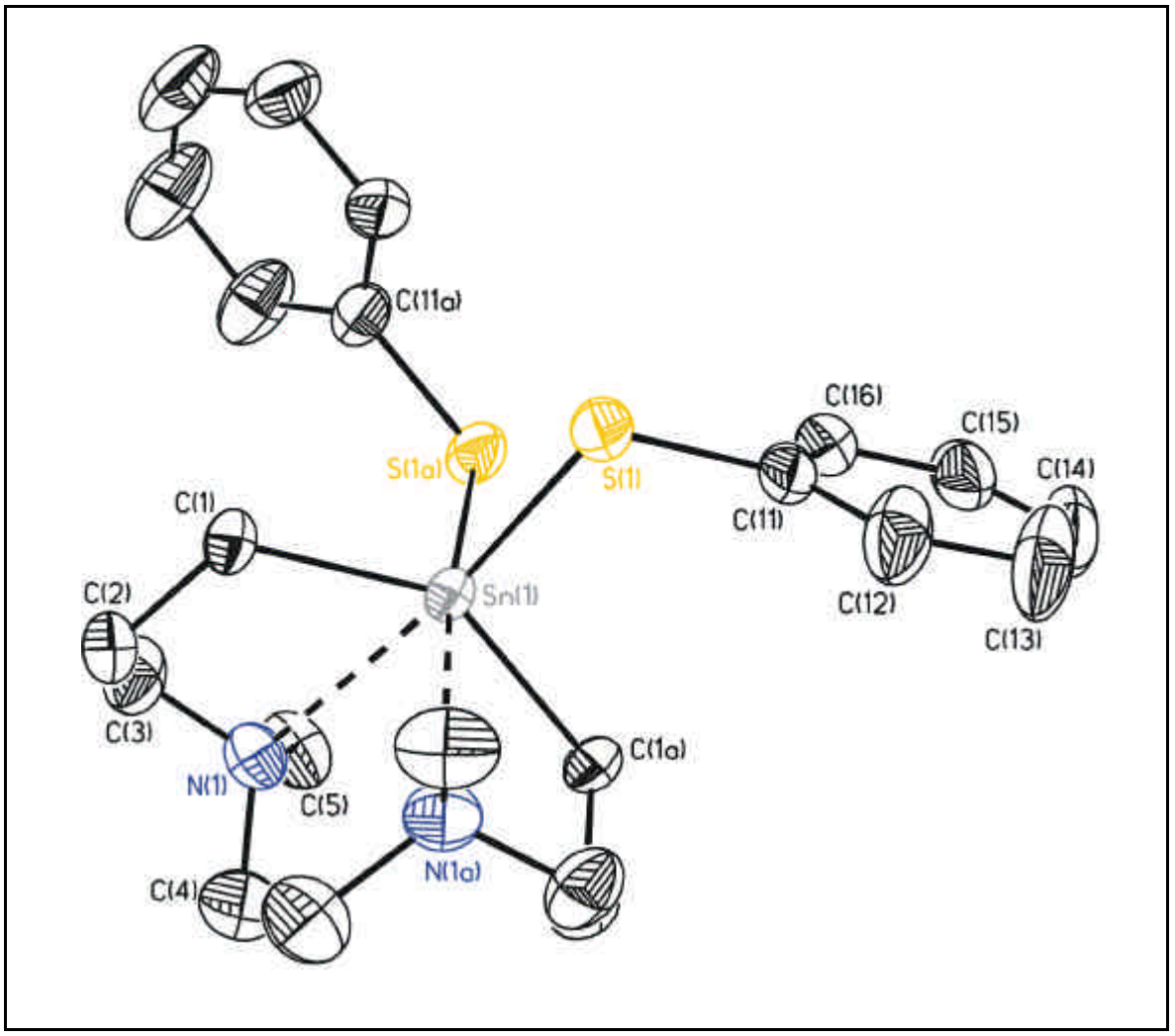


Abb. 2.5: Molekülstruktur von **9**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Triorganozinniodid **10** besteht aus einem intramolekular koordinierten Triorganozinnkation und einem Iodid Gegenion. Der Abstand zwischen Kation und Anion beträgt im Festkörper 4.457 Å und ist damit länger als die Summe der van der Waals-Radien von Zinn (2.20 Å) und Iod (2.15 Å). Das Zinnatom ist pentakoordiniert mit den drei Kohlenstoffatomen C(1), C(11) und C(21) in den äquatorialen Positionen und den zwei Stickstoffatomen N(1) und N(2) in den axialen Positionen des leicht verzerrten, trigonal bipyramidalen Molekülgerüsts. Diese Verzerrung wird zum einen deutlich durch die Abweichung des N(1)-Sn(1)-N(2) Winkels (174.6(2)°) vom idealen Wert 180° und zum anderen durch die

äquatorialen C(1)-Sn(1)-C(11), C(1)-Sn(1)-C(21) und C(11)-Sn(1)-C(21) Winkel von 113.1(2), 115.2(2) und 131.7(2)°, die vom Idealwert 120° abweichen. Es scheint so, als ob das Iodidion den C(11)-Sn(1)-C(21) Winkel aufweitet Dies wird durch Beobachtungen bei den Verbindungen $\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh\}^+Br^-$ (**11**) (133.1(2) Å) und $\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh\}^+BF_4^-$ (**13**) (130.6(1) Å) unterstützt. Beim Trioganozinn-Derivat $\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh\}^+PF_6^-$ (**12**) ist allerdings ein C(11)-Sn(1)-C(21) Winkel von 120.9(3) zu beobachten. Diese Verbindungen werden in *Kapitel 3* ausführlicher behandelt. Das Zinnatom in **10** ist um 0.020(3) Å in Richtung N(2) aus der von C(1), C(11) und C(21) aufgespannten Ebene gerückt. Die Struktur von Verbindung **10** kann als Modell für einen nukleophilen Angriff des Iodidions an das pentakoordinierte Zinnkation angesehen werden. In diesem Zusammenhang ist der Vergleich mit der Struktur des hexakoordinierten Triorganozinniodids $[Me_2N\text{-}1\text{-}C_{10}H_6]_2SnIMe$ hilfreich. [40] Die Geometrie um das zentrale Zinnatom wurde als nukleophiler Seitenangriff eines Stickstoffatoms (Sn···N = 3.10(1) Å) auf die aus drei Kohlenstoffatomen in äquatorialer Position und dem Stickstoff- und Iodatom in axialer Position gebildeten trigonalen Bipyramide interpretiert. Der Grund für die unterschiedliche Struktur dieser Verbindung und der von **10** kann in den unterschiedlichen Substitutionsmustern mit $(sp^3\text{-}C)_2(sp^2)SnI$ für **10** und $(sp^3\text{-}C)(sp^2)_2SnI$ für $[Me_2N\text{-}1\text{-}C_{10}H_6]_2SnIMe$ liegen.

Die intramolekularen Sn-N Bindungsabstände von 2.392(4) und 2.401(4) Å bei **10** sind viel kürzer als die in **1**-**4** und in dem methoxysubstituierten Stannaindanderivat **6**, jedoch vergleichbar mit denen im Stannaindanderivat **5** und im Diorganozinndifluorid $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2 \cdot 2H_2O$. [29]

Die in der Einkristallröntgenstrukturanalyse gezeigte Inäquivalenz der vier Methylgruppen, der sechs Methylen- und der sechs Phenylkohlenstoffe wird durch die entsprechenden Signale im ^{13}C CP-MAS NMR Spektrum bestätigt. Lediglich zwei $SnCH_2$ Signale sind zu einem breiten Signal überlagert.

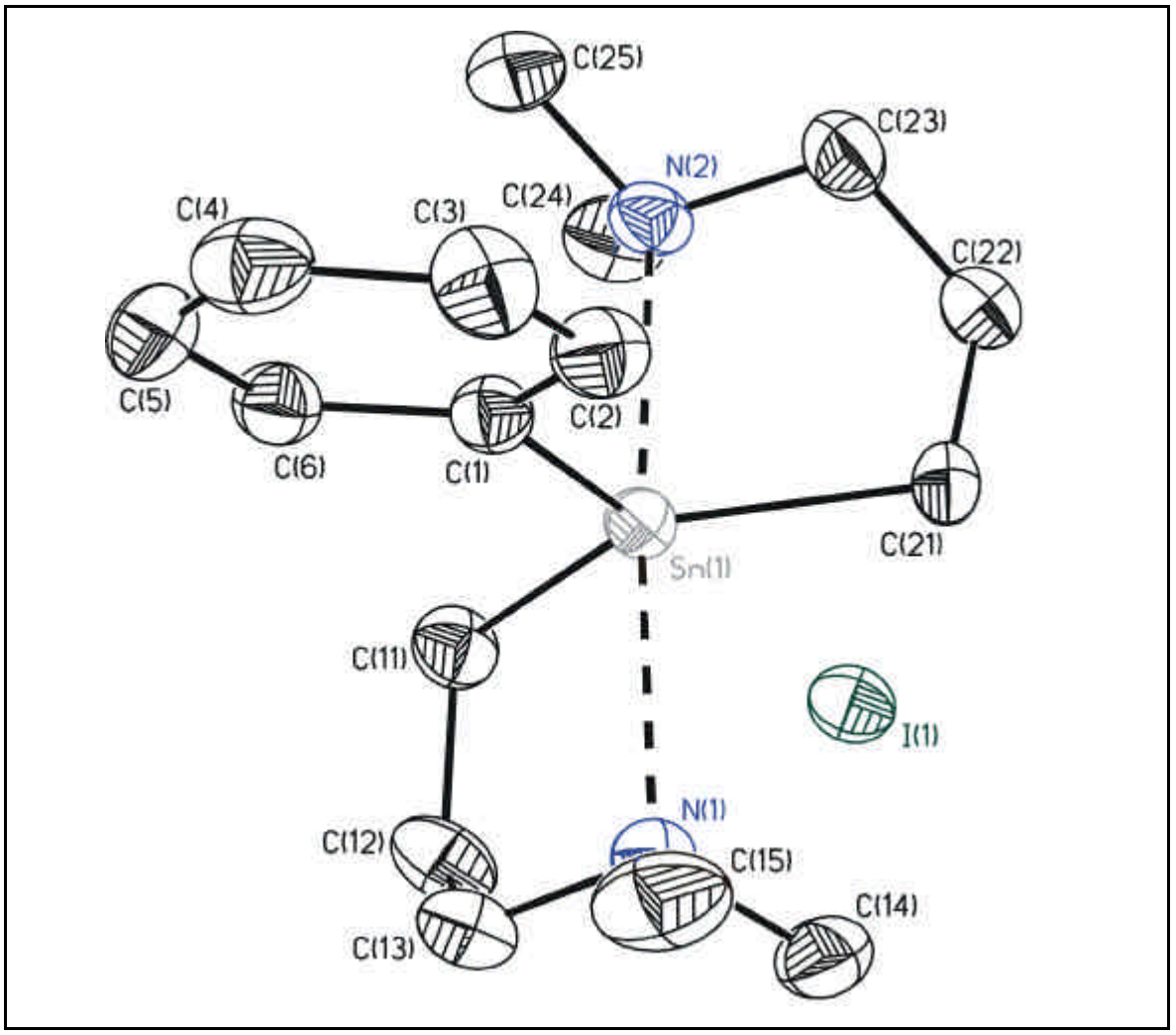


Abb. 2.6: Molekülstruktur von **10**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.1 : Ausgewählte Bindungsabstände[Å] und Bindungswinkel [°] von **1** bis **4** und **9**.

	1	**2**	**3**	**4**	**9**	**10**
	X = O	X = O	X = O	X = O	X = S	X = C
Sn(1)-X(1)	2.063(2)	2.066(1)	2.100(2)	2.091(2)	2.501(1)	
Sn(1)-C(1)	2.118(3)	2.139(2)	2.130(2)	2.122(3)	2.131(3)	2.136(4)
Sn(1)-C(11)						2.137(4)
Sn(1)-C(21)						2.138(4)
Sn(1)-N(1)	2.646(3)	2.670(2)	2.575(2)	2.601(2)	2.908(3)	2.401(4)
Sn(1)-N(2)						2.392(4)
X(1)-Sn(1)-X(1A)	95.3(1)	94.15(8)	93.76(9)	93.5(1)	98.10(6)	
X(1)-Sn(1)-N(1A)	81.1(1)	80.94(6)	80.34(7)	171.56(8)	84.78(7)	
X(1)-Sn(1)-N(1)	170.1(1)	174.27(5)	171.45(7)	81.37(8)	171.94(7)	92.4(1)
X(1)-Sn(1)-N(2)						92.7(2)
X(1)-Sn(1)-C(1)	95.0(1)	101.74(7)	97.56(8)	98.64(9)	99.01(9)	
X(1)-Sn(1)-C(1A)	101.5(1)	96.13(7)	94.84(8)	96.34(9)	104.02(9)	
X(1)-Sn(1)-C(11)						113.1(2)
X(1)-Sn(1)-C(21)						115.2(2)
C(1)-Sn(1)-N(1)	76.8(1)	76.01(7)	76.93(8)	77.94(9)	73.0(1)	92.4(1)
C(1)-Sn(1)-N(1A)	88.0(1)	87.80(7)	92.08(9)	88.63(9)	82.9(1)	
C(11)-Sn(1)-N(1)						81.1(2)
C(21)-Sn(1)-N(1)						95.3(2)
C(11)-Sn(1)-N(2)						98.5(2)
C(21)-Sn(1)-N(2)						81.0(2)
C(1)-Sn(1)-C(1A)	155.4(2)	153.7(1)	161.8 (1)	158.1(2)	144.6(2)	
C(11)-Sn(1)-C(21)						131.7(2)
N(1)-Sn(1)-N(1A)	103.9(2)	104.11(8)	106.2(1)	104.5(1)	93.4(1)	
N(1)-Sn(1)-N(2)						174.6(2)
C(11)-X(1)-Sn(1)	128.1(2)	125.8 (1)	130.9(1)	128.1(2)	102.6(1)	

2.4 Einkristallröntgenstrukturanalysen der Diorganozinnindane (5, 6) und der Diorganozinnbinaphthole (7, 8)

Die Molekülstrukturen der Diorganostannaindane **5** und **6** werden in den Abbildungen 2.7 und 2.9 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Das zentrale Zinnatom von **5** ist verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei im Gegensatz zu den Verbindungen **1**-**4** und **9** die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome *cis* und die Stickstoffatome *trans* angeordnet sind. Die Abweichung von der idealen oktaedrischen Konfiguration zeigt sich besonders in den N(1)-Sn(1)-N(2), O(1)-Sn(1)-C(6) und O(2)-Sn(1)-C(1) Winkeln mit 177.9(6), 161.2(8) und 162.5(1)°. Die Sn(1)-N(1) und Sn(1)-N(2) Abstände sind mit 2.362(2) und 2.377(2) Å verhältnismäßig kurz und sind vergleichbar mit denen in $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2 \cdot 2H_2O$. [29]

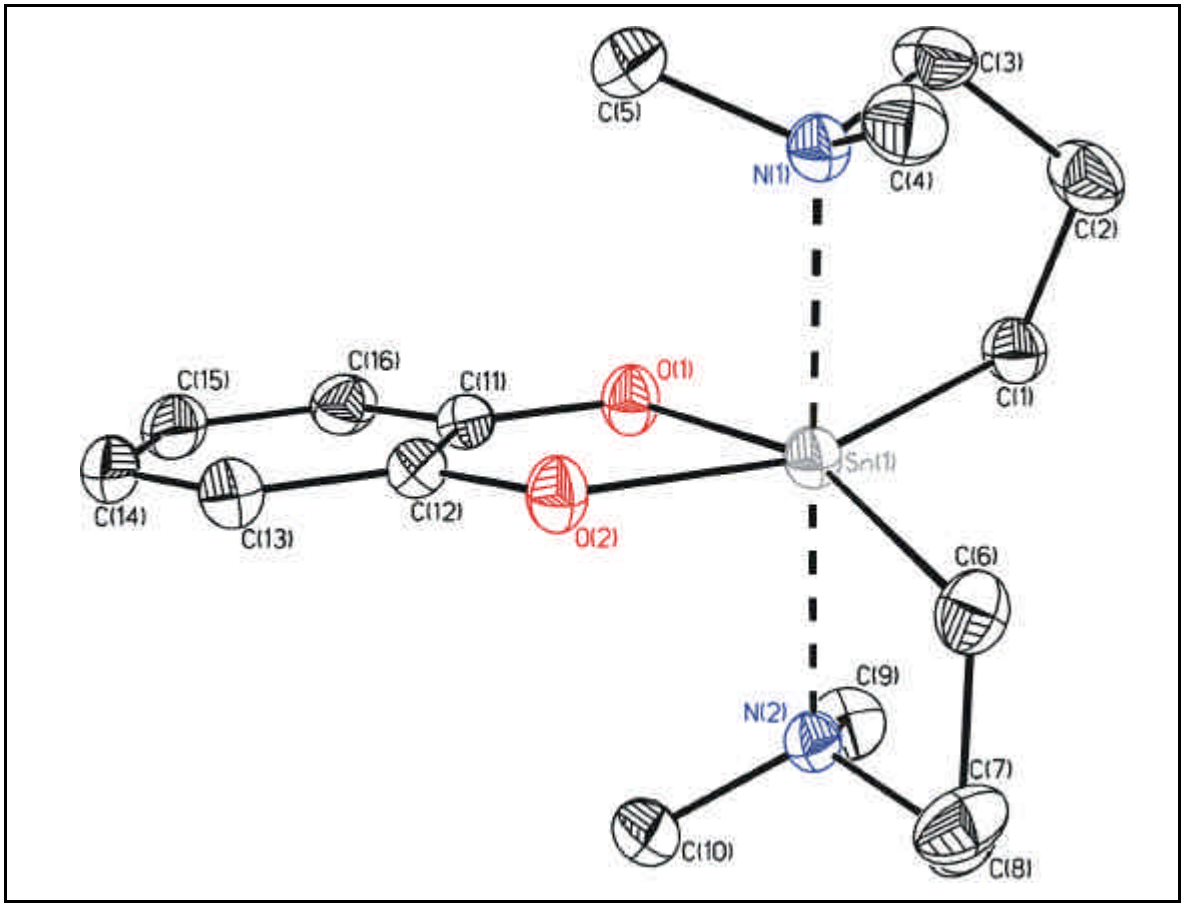


Abb. 2.7: Molekülstruktur von **5**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungsabstände[Å] und Bindungswinkel [°] von **5, 6a** und **6b**.

	5	**6a**		**6b**
Sn(1)-O(1)	2.107(1)	2.073(2)	Sn(2)-O(4)	2.084(2)
Sn(1)-O(2)	2.104(1)	2.090(2)	Sn(2)-O(5)	2.075(2)
Sn(1)-C(1)	2.174(2)	2.128(3)	Sn(2)-C(21)	2.125(3)
Sn-(1)-C(6)	2.179(2)	2.129(3)	Sn-(2)-C(26)	2.132(3)
Sn(1)-N(1)	2.362(2)	2.524(3)	Sn(2)-N(3)	2.548(3)
Sn(1)-N(2)	2.377(2)	2.572(3)	Sn(2)-N(4)	2.587(3)
O(1)-Sn(1)-O(2)	77.75(6)	80.12(9)	O(4)-Sn(2)-O(5)	80.77(9)
O(1)-Sn(1)-N(2)	85.75(7)	158.9(1)	O(4)-Sn(2)-N(4)	80.5(1)
O(1)-Sn(1)-N(1)	93.76(7)	82.43(9)	O(4)-Sn(2)-N(3)	161.5(1)
O(1)-Sn(1)-C(1)	90.32(9)	101.6(1)	O(4)-Sn(2)-C(21)	97.6(1)
C(1)-Sn(1)-N(1)	80.81(8)	77.8(1)	C(21)-Sn(2)-N(3)	77.3(1)
C(1)-Sn(1)-N(2)	97.17(8)	89.2(1)	C(21)-Sn(2)-N(4)	89.0(1)
C(1)-Sn(1)-C(6)	103.8(1)	154.3(1)	C(21)-Sn(2)-C(26)	154.4(2)
O(2)-Sn(1)-C(1)	162.53(9)	99.9(1)	O(5)-Sn(2)-C(26)	100.8(1)
O(2)-Sn(1)-C(6)	90.79(9)	99.0(1)	O(5)-Sn(2)-C(26)	99.4(1)
O(2)-Sn(1)-N(2)	94.65(7)	80.1(1)	O(5)-Sn(2)-N(4)	159.8(1)
O(2)-Sn(1)-N(1)	87.21(7)	161.56(9)	O(5)-Sn(2)-N(3)	82.7(1)
C(6)-Sn(1)-N(1)	100.64(9)	89.5(1)	C(26)-Sn(2)-N(3)	89.9(1)
C(6)-Sn(1)-N(2)	80.28(8)	77.0(1)	C(26)-Sn(2)-N(4)	77.0(1)
N(1)-Sn(1)-N(2)	177.92(6)	117.9(1)	N(3)-Sn(2)-N(4)	116.9(1)
O(1)-Sn(1)-C(6)	161.17(8)	98.7(1)	O(4)-Sn(2)-C(26)	101.0(1)
C(11)-O(1)-Sn(1)	113.6(2)	112.4(2)	C(31)-O(4)-Sn(2)	111.4(4)
C(12)-O(2)-Sn(1)	114.2(1)	111.0(2)	C(32)-O(5)-Sn(2)	110.2(2)

Die bei Verbindung **5** im Festkörper auftretende Inäquivalenz aller Kohlenstoffatome in Verbindung **5** wird nur zum Teil durch das ^{13}C CP-MAS NMR-Spektrum wiedergegeben. Es zeigt für die aromatischen Kohlenstoffatome vier von sechs, für die Methylenkohlenstoffe fünf von sechs und für die Methylkohlenstoffe zwei von vier Signalen (Abbildung 2.8).

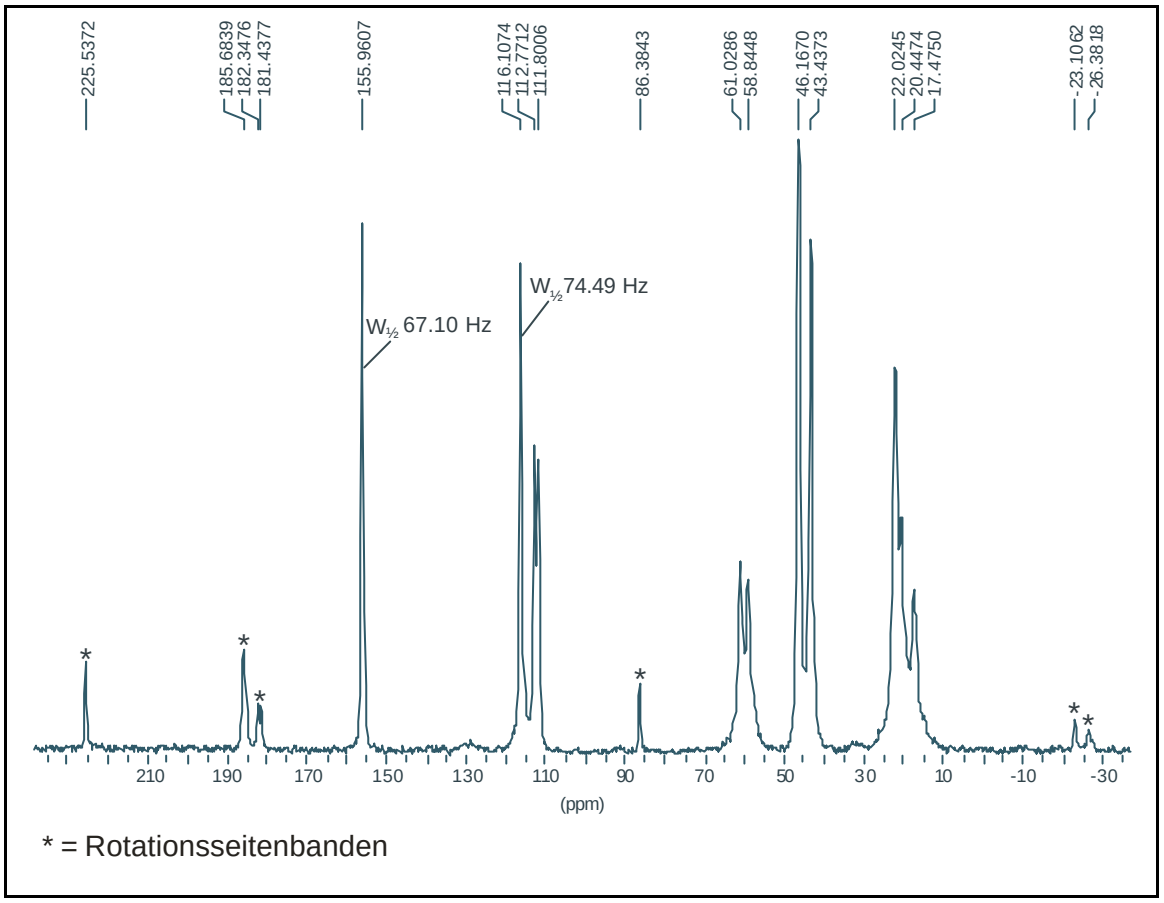


Abb. 2.8: ^{13}C CP-MAS NMR-Spektrum von **5**.

Das mit einer Methoxygruppe substituierte Stannaindan-Derivat **6** kristallisiert aus *n*-Hexan als 1:1 Mischung zweier Diastereomere **6a** und **6b**.

Die Existenz zweier Diastereomere wird zusätzlich durch das Auftreten von zwei Signalen gleicher Intensität im ^{119}Sn CP-MAS NMR-Spektrum bei -193.0 und -199.8 ppm bestätigt.

Wie in Verbindung **5** besitzen auch die Zinnatome in **6a** und **6b** eine verzerrt oktaedrische Konfiguration. Jedoch befinden sich, vergleichbar mit den Verbindungen **1** bis **4**, die Kohlenstoffatome in *trans* Stellung mit C-Sn-C-Winkeln

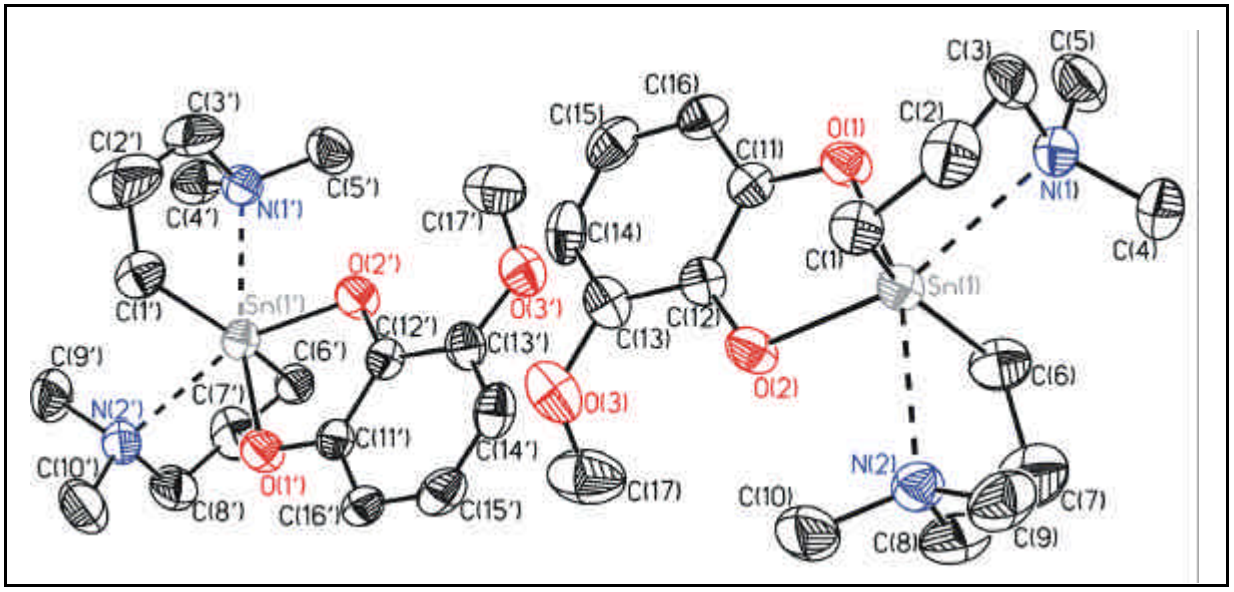
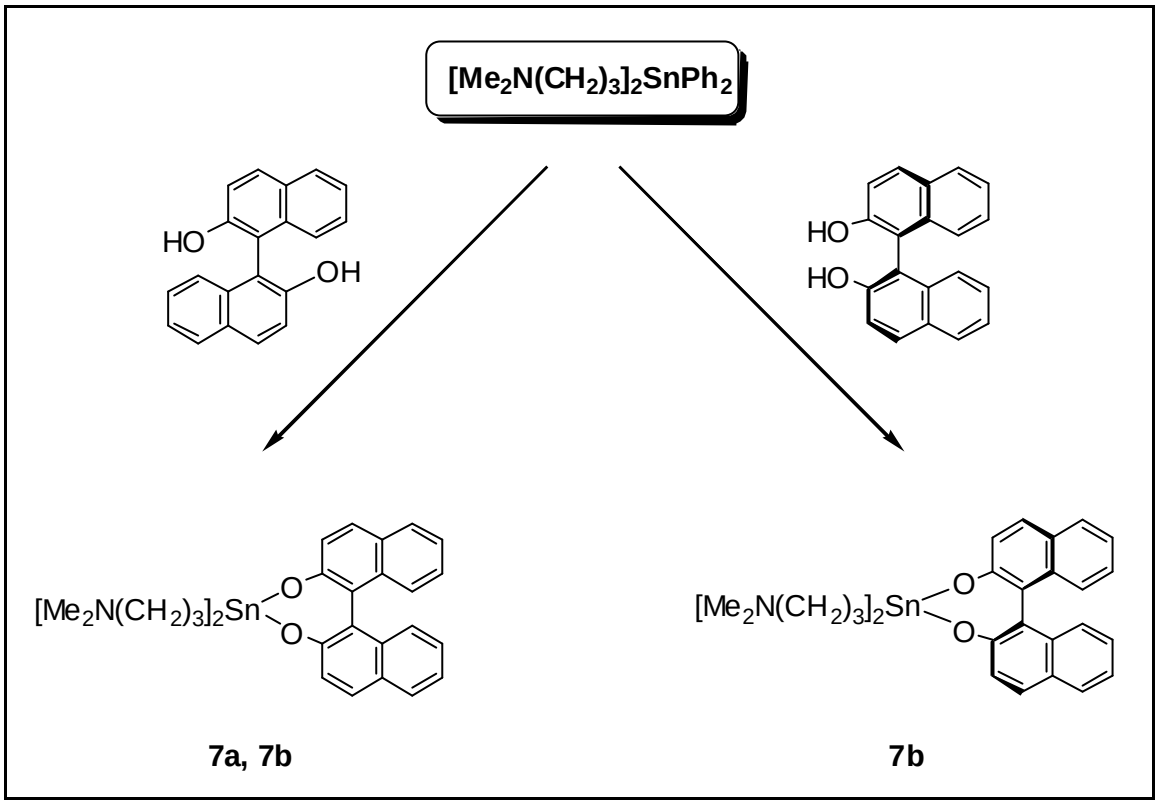


Abb. 2.9: Molekülstruktur von **6a** und **6b**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

von 154.4(2) und 154.1(3)° und die Sauerstoff- und Sticksoffatome in *cis* Stellung. Darüber hinaus sind die Sn-N Abstände von 2.529(5) – 2.594(5) Å deutlich länger, als die in Verbindung **5**. Letzteres steht in Zusammenhang mit den von Kumar Das et al. [45] gemachten Beobachtung, wonach die isomeren *cis*- und *trans*-SnR_2 Addukte von Dichlor-bis-(4-chloropropyl)zinn(IV) mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl sehr unterschiedliche Sn-N Bindungslängen zeigen.

Wird die Umsetzung zu **7** mit einem racemischen Gemisch aus R(+)-1,1´-Bi-2-naphthol und S(-)-1,1´-Bi-2-naphthol durchgeführt, so erhält man das Diastereomerengemisch **7a/b**. Setzt man das enantiomerenreine Edukt R(+)-1,1´-Bi-2-naphthol ein, so erhält man das Enantiomer **7b** (Schema 2.2). Die Molekülstrukturen der Verbindungen **7a**, **7b** und **8** werden in den Abbildungen 2.10 bis 2.12 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 2.3 zusammengefasst. Die Zinnatome in **7a** und **7b** sind verzerrt oktaedrisch von zwei Kohlenstoff-, zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen in einer *trans-cis-cis* Anordnung umgeben. Diese Anordung findet sich auch in den Molekülstrukturen der Verbindungen **1**-**4**, **6**, und **9**. Die 12 *cis* Winkel variieren von 76.3(1)-105.8(2)° für **7a** und 76.29(8)-97.34(8)° für **7b.** Die Sn(1)-N(1) und Sn(1)-N(2) Abstände unterscheiden sich mit 2.634(4) und 2.517(3) Å für **7a** und 2.608(2)

(Sn(1)-N(1/1A) für **7b** deutlich voneinander, obwohl jeweils aus DMSO umkristallisiert wurde. Für diese Beobachtung konnte bis jetzt keine eindeutige Erklärung gefunden werden.



Schema 2.2: Darstellung von **7a** und **7b**.

Die Molekülstruktur der Verbindung **8** ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 2.3 zusammengefasst. Die Zinnatome in **8** sind, wie in **7a** und **7b**, verzerrt oktaedrisch von zwei Kohlenstoff-, zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen in einer *trans-cis-cis* Anordnung umgeben. Die 12 *cis* Winkel variieren von 75.45(9)° bis 107.17(7)°. Die Sn(1)-N(1) und Sn(1)-N(2) Abstände sind mit 2.568(2) und 2.661(2) Å vergleichbar mit denen in **7a** und **7b**.

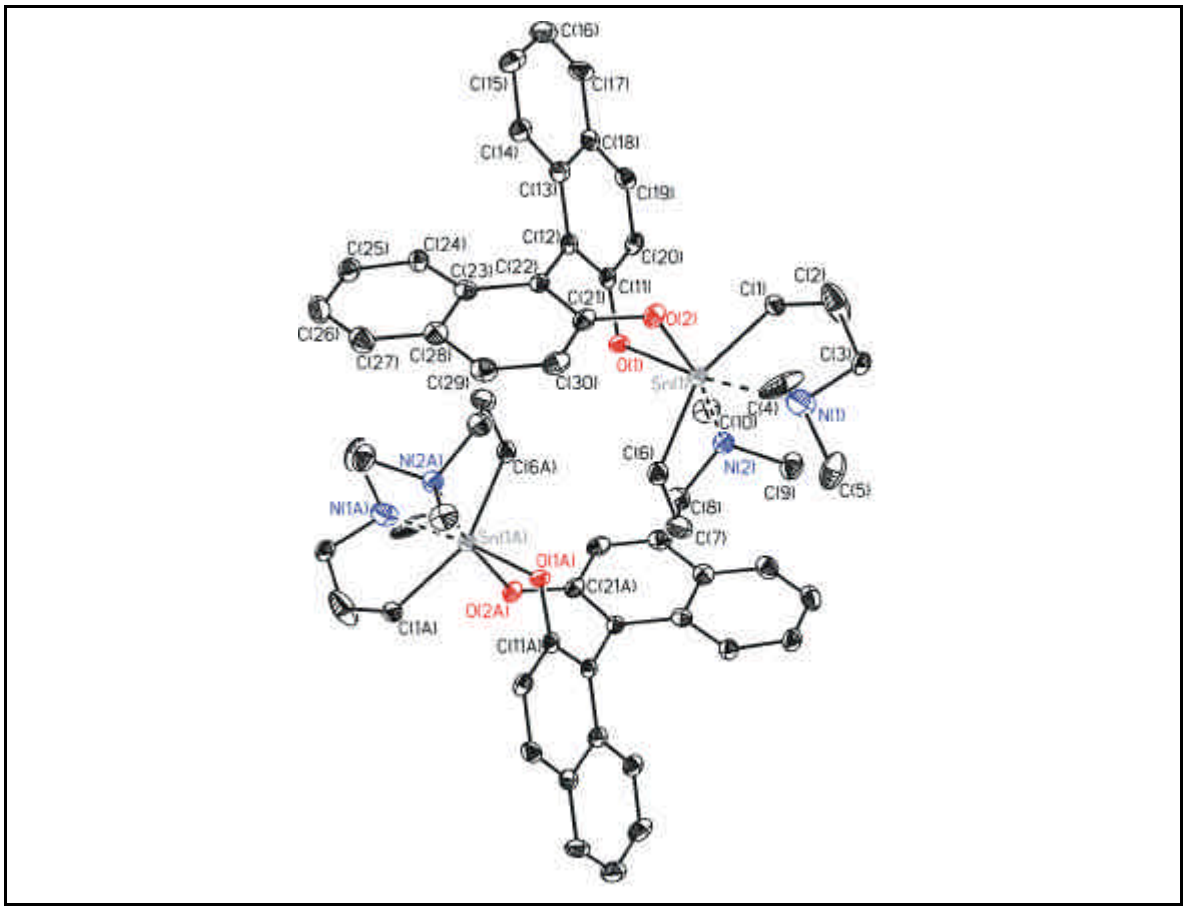


Abb. 2.10: Molekülstrukturen von **7a** und **7b**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

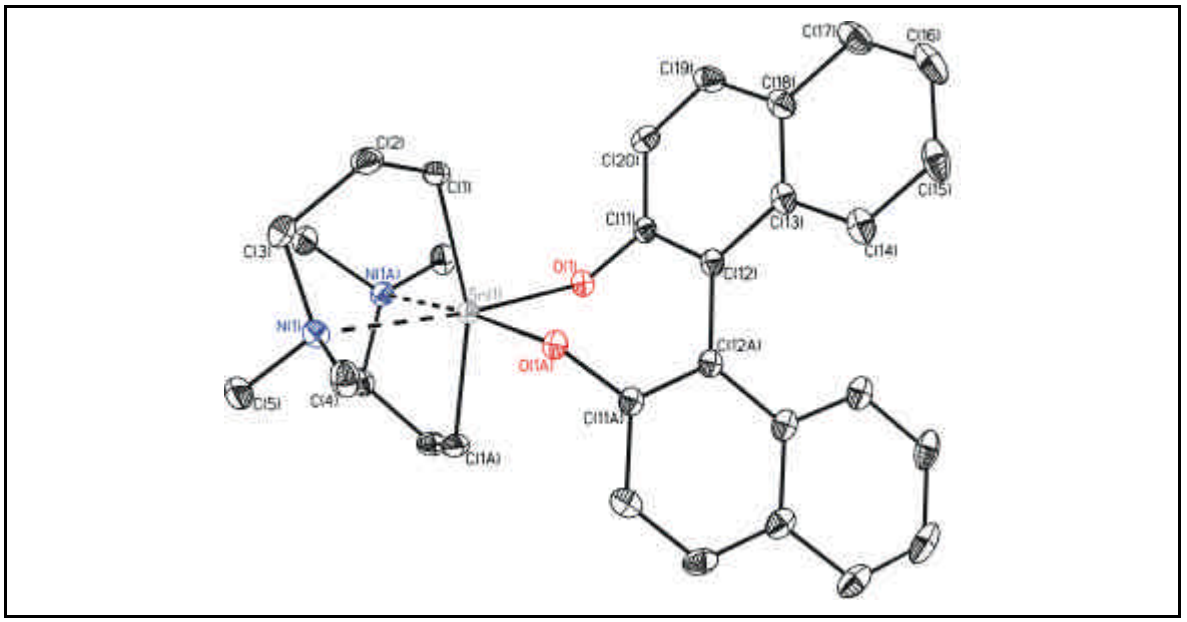


Abb. 2.11: Molekülstruktur von **7b**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungsabstände[Å] und Bindungswinkel [°] von **7a**, **7b** und **8**.

	8	**7a**		**7b**
Sn(1)-O(1)	2.067(2)	2.072(2)	Sn(1)-O(1)	2.083(1)
Sn(1)-O(2)	2.053(2)	2.095(2)		
Sn(1)-C(1)	2.127(2)	2.141(4)	Sn(1)-C(1)	2.128(2)
Sn-(1)-C(6)	2.132(3)	2.126(3)		
Sn(1)-N(1)	2.568(2)	2.634(4)	Sn(1)-N(1)	2.608(2)
Sn(1)-N(2)	2.661(2)	2.517(3)		
O(1)-Sn(1)-O(2)	90.14(6)	85.67(9)	O(1)-Sn(1)-O(1A)	88.40(8)
O(1)-Sn(1)-N(2)	77.59(7)	82.9(1)	O(1)-Sn(1)-N(1A)	88.58(6)
O(1)-Sn(1)-N(1)	172.32(6)	170.9(1)	O(1)-Sn(1)-N(1)	172.64(6)
O(1)-Sn(1)-C(1)	96.67(8)	101.2(1)	O(1)-Sn(1)-C(1)	97.34(8)
C(1)-Sn(1)-N(1)	77.40(8)	76.3(1)	C(1)-Sn(1)-N(1)	76.29(8)
C(1)-Sn(1)-N(2)	91.47(9)	90.7(1)	C(1)-Sn(1)-N(1A)	91.23(8)
C(1)-Sn(1)-C(6)	157.4(1)	156.4(2)	C(1)-Sn(1)-C(1A)	161.6(1)
O(2)-Sn(1)-C(1)	93.37(8)	95.6(1)		
O(2)-Sn(1)-C(6)	103.38(9)	98.7(2)		
O(2)-Sn(1)-N(2)	167.26(7)	167.8(1)		
O(2)-Sn(1)-N(1)	85.40(6)	85.9(2)		
C(6)-Sn(1)-N(1)	88.81(9)	86.2(1)		
C(6)-Sn(1)-N(2)	75.45(9)	78.7(1)		
N(1)-Sn(1)-N(2)	107.17(7)	105.8(2)	N(1)-Sn(1)-N(1A)	95.18(9)
O(1)-Sn(1)-C(6)	98.31(9)	98.4(1)	O(1)-Sn(1)-C(1A)	95.81(8)
C(11)-O(1)-Sn(1)	122.5(2)	117.2(2)	C(11)-O(1)-Sn(1)	116.3(1)
C(21)-O(2)-Sn(1)	139.2(1)	118.4(2)		

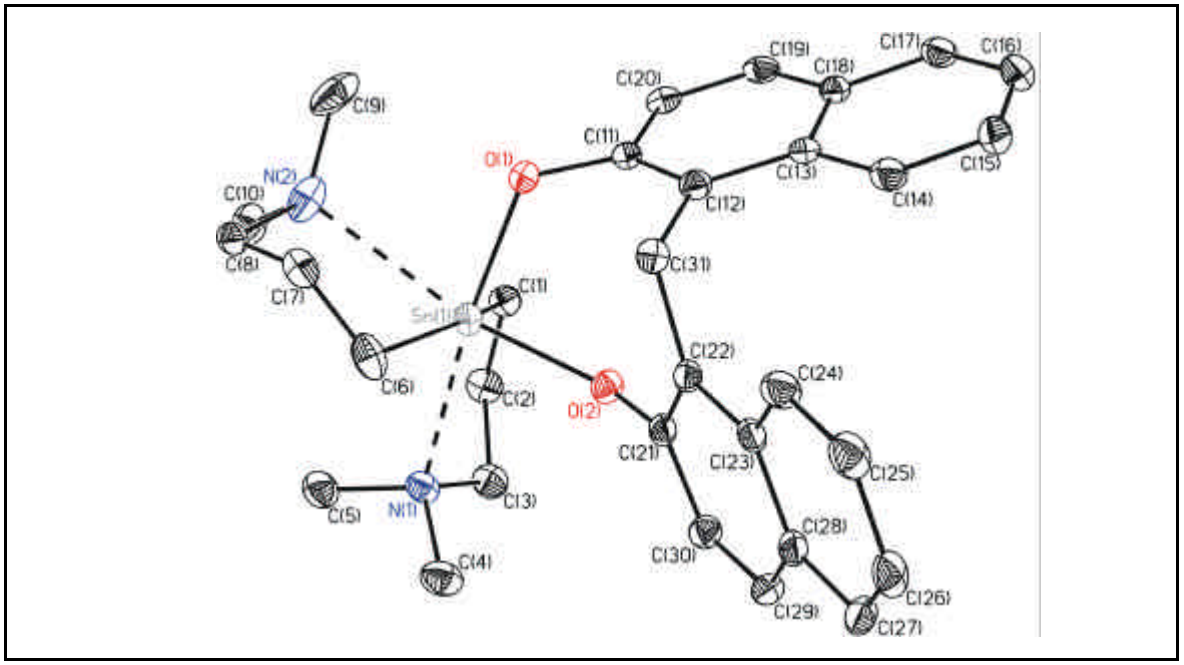


Abb. 2.12: Molekülstruktur von **8**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

2.5 Stereochemie in Lösung von $[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(OPh)_2$ (1) und seiner substituierten Analoga 2-4 und $\{Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh\}^+ I^-$ (10)

Die Stereochemie in Lösung der Verbindungen **1** bis **4** und **10** wurde bei verschiedenen Temperaturen sowohl durch ^{1}H-, ^{13}C- und ^{119}Sn-NMR, als auch durch 1D $^1H^{119}$Sn HMQC Spektroskopie untersucht. Tabelle 2.4 zeigt ausgewählte NMR-Daten der Verbindung **1**, die bei 303 und 223 K aufgenommen wurden. Die Daten der Verbindungen **2** bis **4** sind ähnlich und sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Tabelle 2.4: Ausgewählte ^{1}H, ^{13}C und ^{117}Sn NMR Daten der Verbindungen **1**, **9** und **10** (Chem. Verschiebungen δ (ppm) in CD_2Cl_2 (**1**), $C_6D_5CD_3$ (**9**) und $C_2D_2Cl_4$ (**10**); Kopplungen in Klammern)

	Kern	T (°C)	NCH_3	NCH_2	CH_2	$SnCH_2$	Sn
1	^{1}H	+30	2.39s	2.49t	1.85tt [160]	1.48t [96]	
		-50	2.47/2.23	2.28/2.36	1.64/1.81	1.16/1.57	
	^{13}C	+30	46.6	60.8 [56]	22.5 [38]	18.1 [832/795]	
		-50	47.7/45.6	60.3 [57]	22.4 [36]	16.8 [861/821]	
	^{119}Sn	+30					-245
		-50					-257
9	^{1}H	+30	1.99s	1.95t	1.49tt [116]	1.20t [70/65]	
		-50	1.92s	1.79	2.47/2.23 [144]	0.98 [79]	
	^{13}C	+30	46.1	61.5 [57]	23.2 [33]	18.9 [520/497]	
		-50	46.9	60.7 [45]	23.1 [37]	19.7 [550]	
	^{117}Sn	+30					1.70 [493]
		-50					-45.3 [548]
10	^{1}H	+30	2.34/1.77	2.59	2.06	1.80	
	^{13}C	+30	47.0/46.2	61.4 [57]	21.8 [32]	9.8 [505]	
		+60	46.4	61.3 [58]	21.9 [31]	11.4	
	^{119}Sn						-9.2

Das ^{119}Sn-NMR-Spektrum von **1** zeigt bei 303 K ein einzelnes Signal bei -245.2 ppm ($W_{1/2}$ = 57 Hz). Bei einer Temperaturerniedrigung auf 223 K wird das Signal etwas schärfer ($W_{1/2}$ = 45 Hz) und verschiebt sich nach -257.9. Sowohl der Verschiebungswert bei Raum- als auch bei Tieftemperatur ist der ^{119}Sn CP-MAS Verschiebung von -250.7 ppm ähnlich. Das ^{1}H-NMR Spektrum wird bei Tieftemperatur äußerst komplex. Alle Methylenprotonen werden anisochron und das Signal für die N-CH_3-Gruppen verdoppelt unterhalb 248 K. Diese Signalverdopplung ist auch im ^{13}C-NMR Spektrum unterhalb von 253 K zu beobachten. Jedoch spalten die Signale für die Kohlenstoffatome der Methylengruppen im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht auf, was auf eine Inäquivalenz der Protonen innerhalb jeder Methylengruppe, aber nicht auf einen Verlust der C_2-Symmetrie auf der NMR Zeitskala hindeutet. Diese in den NMR Spektren gemachten Beobachtungen sind temperatur-reversibel. Die Differenz der chemischen Verschiebung der NCH_3-Signale in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren tendiert zu $\Delta\nu$ = 60 bzw. 133 Hz.

Für die aromatisch substituierten Verbindungen **2** – **4** und das Triorganozinnkation **10** werden in den NMR Spektren vergleichbare Beobachtungen gemacht. Allerdings ist die Aufspaltung der ^{1}H- und ^{13}C-Signale bei Verbindung **10** bereits bei Raumtemperatur sichtbar und die beobachteten Verschiebungen von -9.2 und -6.2 ppm im ^{119}Sn und ^{119}Sn CP-MAS-NMR Spektrum weisen, im Einklang mit der Einkristallröntgenstrukturanalyse, auf ein pentakoordiniertes Zinnzentrum hin. Des weiteren existieren für jede NCH_3-Gruppe der Verbindungen **1** – **4** und **10** im ^{13}C CP-MAS-NMR Spektrum zwei Signale gleicher Intensität. Dies ist zum einen ein Resultat des chiralen Charakters und zum anderen der C_2-Symmetrie des Grundgerüsts.

Die freie Aktivierungsenthalpie des dynamischen Prozesses wurde anhand der Koaleszenztemperatur der NCH_3-Signale in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektren bestimmt. Somit ergaben sich folgende Werte: $\Delta G^{\ddagger}_{248}$ = 49.0 kJ/mol und $\Delta G^{\ddagger}_{253}$ = 48.2 kJ/mol für **1**, $\Delta G^{\ddagger}_{243}$ = 47.9 kJ/mol und $\Delta G^{\ddagger}_{253}$ = 48.1 kJ/mol für **2**, $\Delta G^{\ddagger}_{263}$ = 52.6 kJ/mol und $\Delta G^{\ddagger}_{270}$ = 51.3 kJ/mol für **3**, $\Delta G^{\ddagger}_{240}$ = 47.9 kJ/mol und $\Delta G^{\ddagger}_{243}$ = 48.1 kJ/mol für **4** und $\Delta G^{\ddagger}_{340}$ = 63.4 kJ/mol und $\Delta G^{\ddagger}_{328}$ = 64.1 kJ/mol für **10**.

Ein Wert der gleichen Größenordnung konnte von Verbindung **1** aus einem ^{1}H-Spektrum in Toluol-d[8] erhalten werden. Wasser hat einen vernachlässigbaren Einfluss auf die freie Aktivierungsenthalpie, so erhält man Werte von $\Delta G^{\ddagger}_{243}$ = 47.8 kJ/mol und $\Delta G^{\ddagger}_{248}$ = 47.2 kJ/mol aus ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektren von Verbindung **1** in CD_2Cl_2 mit Wasser. In Anwesenheit der äquivalenten Stoffmenge Wasser zeigt das ^{117}Sn-NMR Spektrum eine weitere Verbreiterung des Signals bei -245 ppm ($W_{1/2}$ = 202Hz) und ein zusätzliches Signal (Intensität <10 %) bei -215 ppm. Erhöht man die Wassermenge auf zehn Äquivalente (Abbildung 2.13), so erhöht sich auch die Intensität des zweiten Signals auf etwa 33 % und beide Signale verbreitern sich deutlich (Hauptsignal: $W_{1/2}$ = 1070 Hz und Nebensignal: $W_{1/2}$ = 1300 Hz), was auf gegenseitigen Austausch schließen lässt.

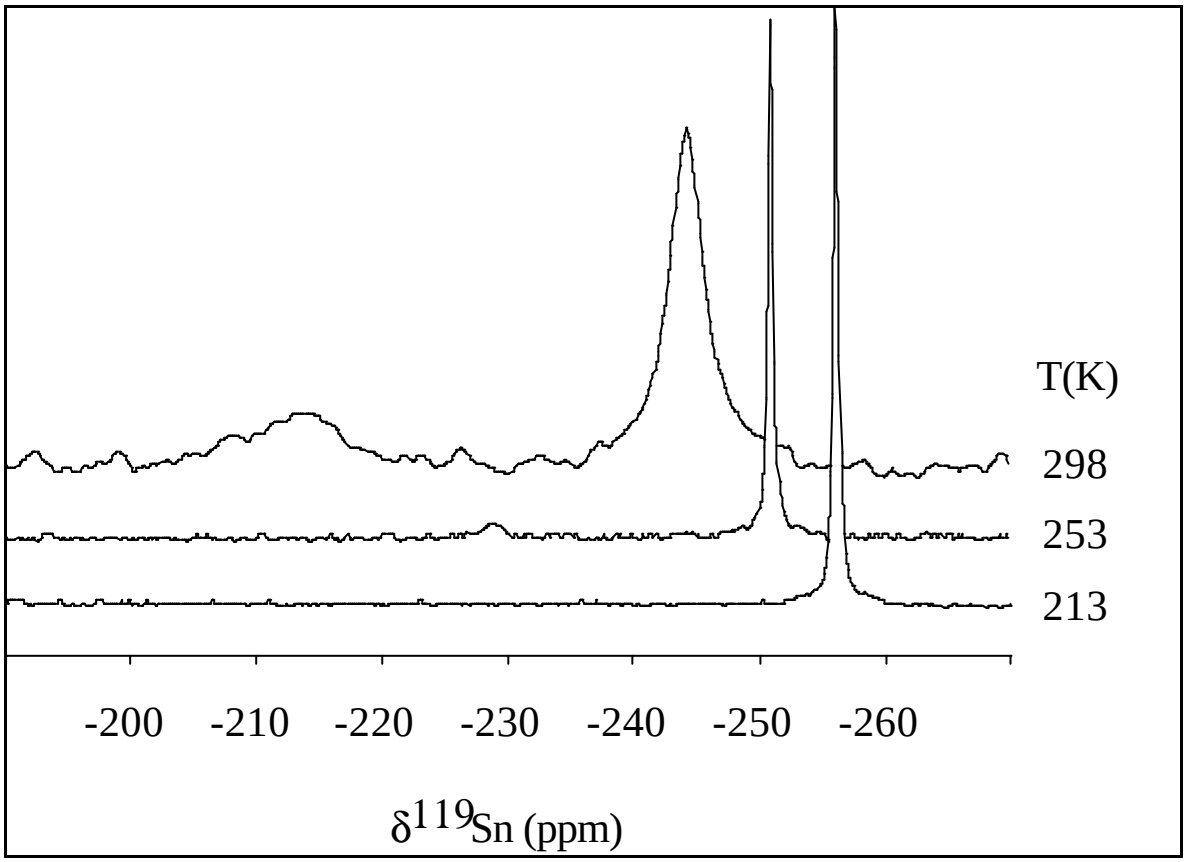


Abbildung 2.13: ^{119}Sn-NMR Spektrum von Verbindung **1** in CD_2Cl_2 mit 10 molaren Äquivalenten Wasser bei 298, 253 und 213 K.

Die bei weitem interessanteste Beobachtung ist jedoch, dass in allen bei einer Temperatur von 213 K aufgenommenen ^{119}Sn-NMR Spektren, ob wasserfrei oder

mit einem bzw. zehn Äquivalenten Wasser, das Nebensignal nicht beobachtet wird und nur ein scharfes Signal bei -257 ppm ($W_{1/2}$ = 43 Hz) mit einer $^{1}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ Kopplungskonstante von 860/830 Hz beobachtet wird. Diese Beobachtungen sind temperatur-reversibel.

Sowohl die ^{119}Sn-NMR Verschiebungen, als auch die $^{1}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ Kopplungskonstanten unterliegen bei 303 oder 223 K keinem merklichen Konzentrationseffekt. Dies schließt Oligomerisation als mögliche Erklärung für die Tieffeldverschiebung der ^{119}Sn-NMR Signale und die Vergrößerung der $^{1}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ Kopplungen bei Temperaturerniedrigung aus.

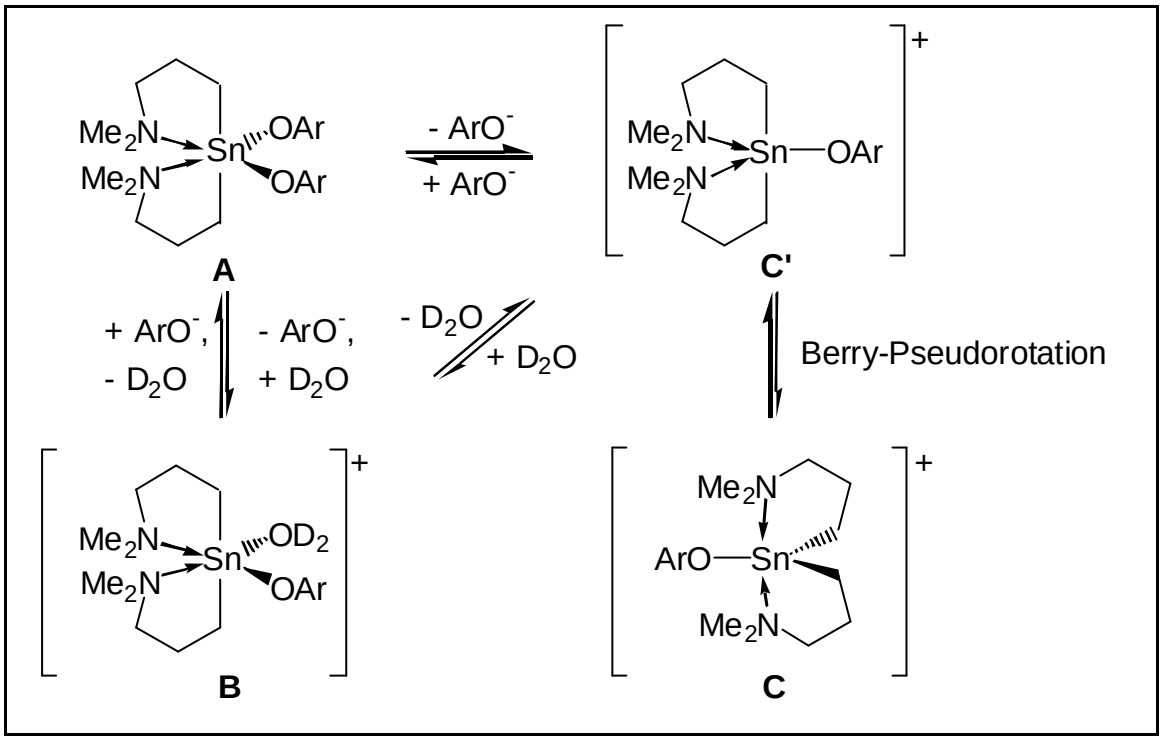
Zusätzlich zu der bei den ^{1}H- und ^{13}C- NCH_3-Signalen beobachteten Koaleszenz sind auch die $^{2}J(^{13}C\text{-}O\text{-}^{119/117}Sn)$ Kopplungen temperaturabhängig. Die Verbindungen **1** und **2** zeigen bei 223 K $^{2}J(^{13}C\text{-}O\text{-}^{119/117}Sn)$ Satelliten von 33 Hz für das C_{ipso} Signal des Phenolat- bzw. p-*tert*-butyl-substituierten Phenolatliganden. Das Verschwinden dieser Kopplung bei Raumtemperatur deutet auf eine Sn-O Bindungsspaltung hin. Die Koaleszenz dieser Satelliten findet im gleichen Temperaturbereich statt, wie die zuvor beobachtete Koaleszenz der N-Me Signale. Die dabei berechneten freien Aktivierungsenthalpien für die Verbindungen **1** und **2** von $\Delta G^{\ddagger}_{250}$ = 50.5 kJ/mol und $\Delta G^{\ddagger}_{244}$ = 49.2 kJ/mol stimmen mit denen aus der Koalenszenz der N-Me Signale überein. Das ^{119}Sn-NMR Spektrum einer Mischung der Verbindungen **1** und **2** im Verhältnis 1:1 ergibt bei Raumtemperatur ein breites Signal, jedoch drei Signale mit geringen Halbwertsbreiten im Verhältnis 1:2:1 bei 223 K. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine Sn-O Bindungsspaltung, bei der die gemischte Spezies $[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(OC_6H_5)(OC_6H_4$-*t*-Bu-4) gebildet wird.

Einen weiteren Hinweis auf die Sn-O Bindungsspaltung liefert die 1D ^{1}H-^{119}Sn HMQC-NMR-Spektroskopie (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation), mit deren Hilfe sich vor allem Kopplungswege durch koordinative Bindungen und sogenannte „long range“ Kopplungen untersuchen lassen. In dem resultierenden Spektrum wird das Hauptsignal unterdrückt, so dass nur die ^{1}H-^{119}Sn-Kopplungen sichtbar bleiben. Das 1D ^{1}H-^{119}Sn HMQC-NMR-Spektrum von Verbindung **1** bei 223 K zeigt starke ^{1}H-^{119}Sn Korrelationen des ^{119}Sn-Signals mit einem der zwei Methylsignale der NMe_2-Gruppierung. Ebenfalls beobachtet man starke Korrelationen mit den ortho-Protonen und schwächere Korrelationen mit den meta/para-Protonen der Phenylliganden. Dies zeigt, dass die Sn-O Bindung

innerhalb der gewählten Entwicklungszeit (>>90ms) intakt ist. [29] Jedoch bei Raumtemperatur sind keine ^{1}H-^{119}Sn-Korrelationen zwischen dem ^{119}Sn-Signal und den Protonen des Phenylliganden sichtbar, wobei aber die Korrelationen mit den aliphatischen Protonen inklusive der Protonen der NMe_2-Gruppierung sichtbar bleiben. Dies bestätigt, dass bei Raumtemperatur die Sn-OPh Bindung innerhalb der ^{1}H-^{119}Sn-HMQC-NMR Zeitskala gelöst wird. Eine ähnliche Beobachtung wurde schon für die Sn-F Bindung in $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2$ gemacht, die kinetisch labiler war als die koordinative Sn→N Bindung. [29]

Das Verhalten des *o*-Fluorphenolat-Derivats **4** bestätigt die oben genannten Ergebnisse. Ein ^{19}F-^{117}Sn-HMQC-NMR Spektrum[29] zeigt, in Übereinstimmung mit dem Verhalten der Verbindungen **1** und **2**, eine $^{4}J(^{19}$F-C-C-O-^{117}Sn)-Korrelation bei 223 K, jedoch keine bei Raumtemperatur. Das p-Nitrophenolat-Derivat **3** ist für eine detaillierte Analyse der Korrelationen zu schlecht löslich.

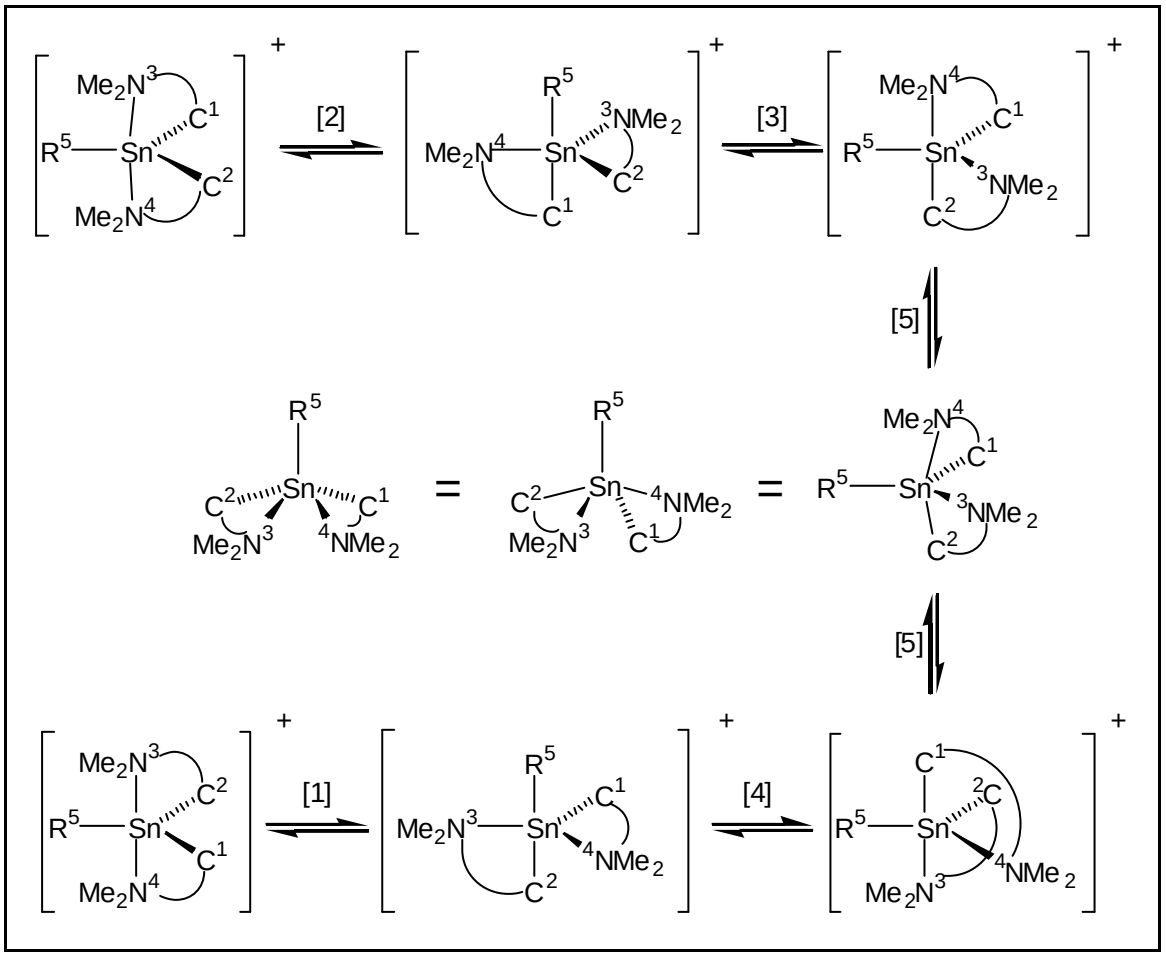
Um die vorliegenden temperaturabhängigen NMR-spektroskopischen Ergebnisse erklären zu können, wurde das folgende Konzept entwickelt. Bei Tieftemperatur liegen **1**-**4** als auf der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Zeitskala starre Verbindungen mit diastereotopen NCH_3-Gruppen vor, was durch die Anisochronie ihrer Signale angezeigt wird. Das Fehlen einer Signalaufspaltung im ^{119}Sn-NMR Spektrum bei Temperaturerniedrigung lässt auf das Vorhandensein eines einzelnen Diastereomers schließen. Aus den Tieftemperaturdaten ergibt sich, dass die Verbindungen **1**-**4** sowohl in Lösung, als auch im Festkörper als Enantiomerenpaare mit *cis* angeordneten Phenolatresten vorliegen müssen. Dieses gilt im gleichen Maße für die Verbindung **10**, welche bei Tieftemperatur als Enantiomerenpaar mir einem pentakoordinierten Zinnatom vorliegt. Um die in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren auftretende Koaleszenz erklären zu können, müssen zwei Prozesse herangezogen werden. Der in Schema 2.4 dargestellte Prozess kann als unzureichend und in Hinblick auf die Enantiomerisierung als nicht geschwindigkeitsbestimmend angesehen werden.



Schema 2.4: Postulierter Enantiomerisierungsprozess der **1** bis **4** und **10**.

Durch eine Sn-O-Bindungsspaltung und anschließende Berry-Pseudorotation wird der Komplex **A** in die pentakoordinierte, kationische Spezies **C** überführt. In der Anwesenheit von Wasser bildet sich stattdessen das hexakoordinierte, kationische Wasseraddukt **B**. Die Konzentration von **C** ist gering, da das ^{119}Sn-NMR-Signal eher auf eine hexakoordinierte, als auf eine pentakoordinierte Verbindung hinweist. Die Bildung von **C** durchläuft notwendigerweise den energetisch höher liegenden, pentakoordinierten Übergangszustand oder Intermediat **C´** mit zwei axialen Kohlenstoffatomen. Dies stellt zwar eine Verletzung der Polaritätsregel[46] von Bent dar, jedoch kann **C´** sofort durch eine Berry-Pseudorotation[47] in den Komplex **C** überführt werden. Hierdurch werden zum einen, in Übereinstimmung mit der Polaritätsregel, [46] die NMe_2-Gruppen in die bevorzugte axiale Position der trigonalen Bipyramide und zum anderen die fünfgliedrigen Chelatringe in eine axial-äquatoriale Anordnung mit geringer Ringspannung gebracht. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden , dass der in Schema 2.4 dargestellte Prozess nicht allein zur Enantiomerisierung des propellerartigen Komplexes **A** führen kann. Das Prinzip der Mikroreversibilität[48, 49] verlangt, dass die erste Hälfte des Enantiomerisierungsweges der Ausgangsverbindung zum Übergangszustand

spiegelbildlich zur zweiten Hälfte des Enantiomerisierungsprozesses vom Übergangs- zum Endzustand sein muss und anders herum. Daraus ergibt sich notwendigerweise ein achiraler Übergangszustand. [50-54] Wenn **A** enantiomerisieren soll, muss danach auch **C** enantiomerisieren. Dies kann zum einen geschehen, indem durch eine zweifache Sn-N Bindungsspaltung ein achiraler, drei- oder vierfach koordinierter Übergangszustand durchlaufen wird, zum anderen durch die in Schema 2.5 dargestellte fünfschrittige Sequenz von Berry-Pseudorotationen mit einem achiralen, quadratisch-pyramidalen Übergangszustand. [47] Jede dieser fünf Berry-Pseudorotationen muss um eine andere Drehachse erfolgen, [54, 55] so dass alle Drehachsen im Prozess involviert sind, jedoch jeweils nur einmal. [55]



Schema 2.5: Sequenz von fünf Berry-Pseudorotationen zur Enantiomerisierung von **1** bis **4** und **10**.

Die letzte Behauptung lässt jeden alternativen regulären Prozess, der direkt quadratisch-pyramidale, pentakoordinierte Strukturen als Intermediate gegenüber trigonal-pyramidalen bevorzugt als unrealistisch erscheinen. Immer wenn eine Sequenz von Berry-Pseudorotationen verwendet wird, impliziert dies das Vorhandensein von quadratisch-pyramidalen Strukturen, solange diese Intermediate bzw. Übergangszustände für die Berry-Pseudorotation von trigonal-bipyramidalen Strukturen sind. [47, 55]

Aufgrund der vorliegenden experimentellen Daten lässt sich nicht zweifelsfrei klären, welcher der zwei vorgeschlagenen Mechanismen tatsächlich stattfindet. Jedoch lassen sowohl die ähnlichen freien Aktivierungsenthalpien der Verbindungen **1**-**4**, als auch die deutlich höhere freie Aktivierungsenthalpie des Triorganozinnkations **10** mit einer trigonal-bipyramidalen Struktur, in welcher der elektonegativere Phenolatligand durch einen elektropositiveren Phenylliganden ersetzt wurde, darauf schliessen, dass der Mechanismus der fünffachen Berry-Pseudorotation wahrscheinlicher ist. Verbindung **10** durchläuft während des in Schema 2.5 gezeigten Enantiomerisierungsprozesses zwei energetisch äußerst ungünstige trigonal-bipyramidale Strukturen mit zwei Kohlenstoffatomen in axialer Position (zweite und fünfte trigonal-bipyramidale Struktur in Schema 2.5). Dies steht nicht im Einklang mit der Polaritätsregel. Hieraus resultiert die hohe freie Aktivierungsenthalpie für die Enantiomerisierung der Triorganozinnverbindung **10**. Für die Verbindungen **1**-**4** trifft dies nicht zu, da in den aus Schema 2.5 angesprochenen Strukturen ein Kohlenstoff- und ein Sauerstoffatom die axialen Positionen besetzen. Die gleiche Sequenz von Berry-Pseudorotationen wurde von Martin et al. vorgeschlagen, um die Konfigurationsumkehr ähnlicher Siliciumverbindungen zu erklären. [56]

Als Maß für den ionogenen Charakter einer Verbindung in Lösung kann die Leitfähigkeit herangezogen werden. In einer Dichlormethan-Lösung liegt **10** als Kontaktionenpaar mit einer molaren Leitfähigkeit von Λ = 2.55 S cm^2 mol^{-1}vor. Die molare Leitfähigkeit in einer Acetonitril-Lösung ist nur unwesentlich höher und beträgt Λ = 12.3 S cm^2 mol^{-1} und deutet auch in Acetonitril auf das Vorhandensein eines Kontaktionenpaars hin (s. *Kapitel 3.3*). Unabhängig davon ist die freie Aktivierungsenthalpie für den dynamischen Prozess von $\Delta G^{\ddagger}_{348}$ = 68 kJ/mol, gemessen anhand der Temperatur, bei der die NCH_3-Signale in einem in

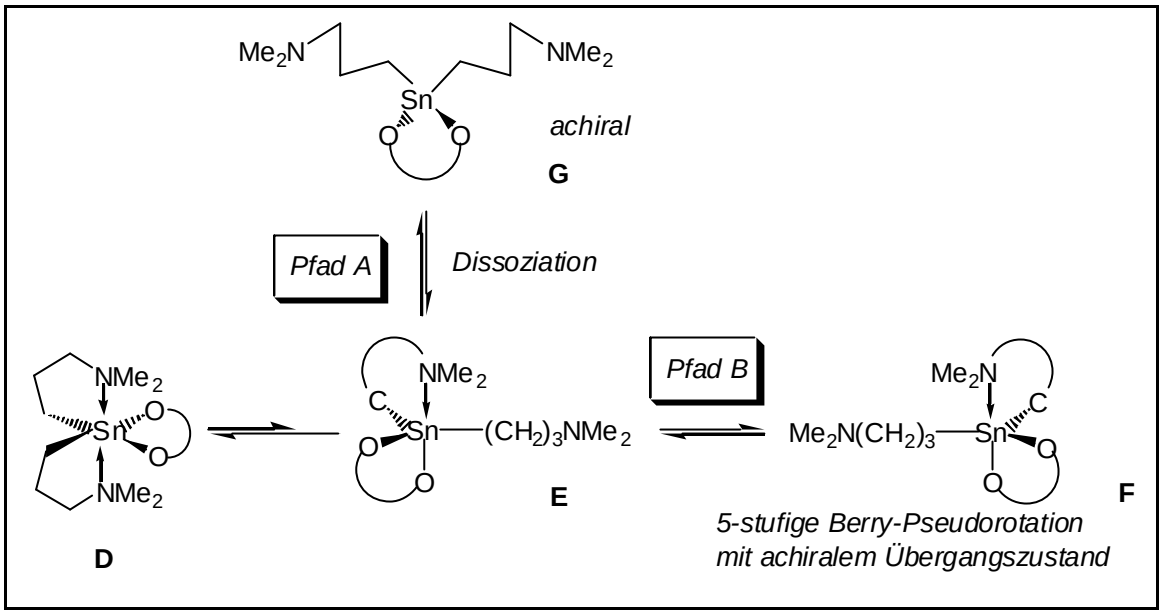
Acetonitril aufgenommenen ^{1}H-NMR Spektrum koaleszieren, dem in Dichlormethan ermittelten Wert sehr ähnlich. Dies zeigt, dass der Einfluss des Lösungsmittels auf den vorgeschlagenen Mechanismus vernachlässigbar ist.

Ein Vergleich mit der intramolekular koordinierten Verbindung Bis{2-[(dimethylamino)methyl]ferrocenyl}zinndichlorid $(2\text{-}Me_2NCH_2C_5H_3FeCp)_2SnCl_2$ favorisiert den oben beschriebenen Mechanismus. [57] Diese Verbindung weist im Festkörper mit 2.888(10) und 2.885(10) Å deutlich längere intramolekulare Zinn Stickstoff Abstände auf, als die Verbindungen **1**-**4**. Die freie Aktivierungsenthalpie für den Enantiomerisierungsprozess mit $\Delta G^{\ddagger}_{232}$ = 47.2 kJ/mol liegt jedoch im gleichen Bereich, wie bei den Verbindungen **1**-**4**. Somit scheint es wahrscheinlich, dass die Enantiomerisierung von $(2\text{-}Me_2NCH_2C_5H_3FeCp)_2SnCl_2$ durch eine Sn-Cl Bindungsspaltung und die Bildung des pentakoordinierten Kations $[(2\text{-}Me_2NCH_2C_5H_3FeCp)_2SnCl]^+$ abläuft. In Analogie zu **1**-**4** folgt anschließend eine fünffache Berry-Pseudorotation statt einer zweifachen Sn-N Bindungsspaltung.

2.6 Stereochemie in Lösung der Stannaindanderivate 5 und 6

Die ermittelten ^{1}H-, ^{13}C-, und $^{117/119}$Sn-NMR spektroskopischen Daten entsprechen sowohl bei Raum-, als auch bei Tieftemperatur denen der Verbindungen **1** bis **4** bis auf ein entscheidendes Detail.

In diesem speziellen Fall werden $^{3}J(^{13}C\text{-}C\text{-}O\text{-}^{119}Sn)$ Kopplungen und $^{1}H\text{-}^{119}Sn$ Kopplungen im HMQC-NMR Spektrum zwischen den aromatischen Protonen und dem ^{119}Sn-Kern bei Tief-, Raum- und Hochtemperatur (353 K in Toluol) detektiert. Dies gilt ebenfalls für die Methoxyprotonen in Verbindung **6**. Das bedeutet, dass im Gegensatz zu den Phenolat-Derivaten **1** bis **4**, das Katecholatanion bzw. das Methoxy-substituierte Analogon bei der Enatiomerisierung von **5** und **6** nicht abgespalten wird. Bei Verbindung **6** werden in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektren bei Tieftemperatur drei Signale im Verhältnis von 2:1:1 für die NMe-Gruppen beobachtet. Diese Signale koaleszieren bei Raumtemperatur zu einem Signal. Das zeigt, dass bei der Enantiomerisierung ein gegenseitiger Austausch in der chemischen Umgebung der zwei $Me_2N(CH_2)_3$-Ketten stattfindet. Es kann nicht genau bestimmt werden, ob eine einzelne Koaleszenz oder eine schrittweise Koaleszenz, wie sie Kost et al. für hexakoordinierte Silicium-Komplexe vorgeschlagen hat, [58] im Falle der NMe-Gruppen stattfindet. Über einen großen Temperaturbereich wird ein komplexes Koaleszenzmuster beobachtet. Darüber hinaus ist im Falle des Protonenspektrums eine Koaleszenzanalyse unmöglich, da die koaleszierenden NMe-Protonensignale mit denen der Methylenprotonen, die selbst nichtanalysierbarer Koaleszenz unterliegen, überlappen. Aus diesem Grund ist auch eine verlässliche Bestimmung der Aktivierungsenthalpie für das methoxysubstituierte Stannaindanderivat **6** nicht möglich. Das ^{117}Sn-NMR Spektrum von **6** in CD_2Cl_2 (303 K, $\delta(^{117}Sn)$ -181.2 ppm, $W_{1/2}$ = 46 Hz; 223 K, $\delta(^{117}Sn)$ -191.1 ppm, $W_{1/2}$ = 50 Hz) ist nahezu temperaturunabhängig und zeigt auch bei Tieftemperatur keinerlei Aufspaltung in zwei Signale. Dies wäre anhand der Einkristallröntgenstrukturanalyse zu erwarten gewesen, da hier zwei diastereomere Enantiomerenpaare im Festkörper beobachtet werden. Hieraus lässt sich ableiten, dass in Lösung nur noch eine diastereomere Spezies vorliegt.

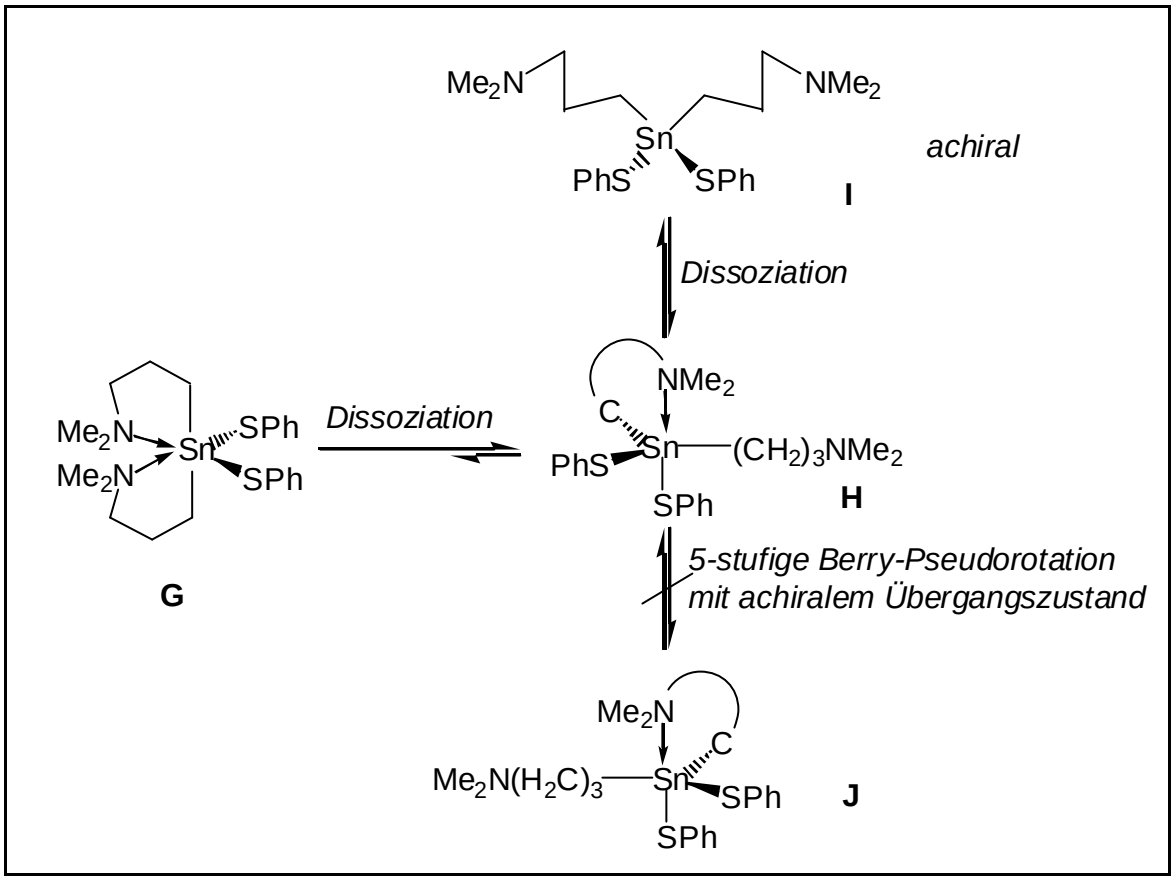


Schema 2.6: postulierter Enantiomerisierungsmechanismus für die Verbindungen **5** und **6**.

In Schema 2.6 ist ein Enantiomerisierungsmechanismus dargestellt, der sowohl mit den vorliegenden NMR-Daten, als auch mit dem Prinzip der Mikroreversibilität übereinstimmt. Die hexakoordinierte Spezies **D** unterliegt einer intramolekularen Sn-N Bindungsspaltung und befindet sich im Gleichgewicht mit der pentakoordinierten Spezies **E**. Für eine Enantiomerisierung ist dieser Prozess jedoch nicht ausreichend, da hier kein achirales Intermediat bzw. kein achiraler Übergangszustand durchlaufen wird. Um eine Enatiomerisierung zu erreichen, kann ausgehend von Spezies **E** eine zweite intramolekulare Sn-N Bindungsspaltung zur achiralen tetrakoordinierten Spezies **G** (Pfad A) oder eine fünfstufige Berry-Pseudorotation (Pfad B) auftreten, um ein Enantiomer von **E** zu bilden, z.B. Spezies **F**. Mit den vorliegenden Daten kann nicht zwischen Pfad A und Pfad B unterschieden werden. Die freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^{\ddagger}_{258}$ = 50.5 KJ/mol und $\Delta G^{\ddagger}_{263}$ = 49.2 KJ/mol, bestimmt anhand der Temperatur bei der die NCH_3-Signale in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektren von Verbindung **5** koaleszieren, entspricht den Werten, die für die Verbindungen **1-4** bestimmt wurden. Es wird daher eine fünfstufige Berry-Pseudoratation favorisiert.

2.7 Stereochemie in Lösung von $[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(SPh)_2$ (9)

Die Stereochemie in Lösung von $[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(SPh)_2$ (**9**) wurde in $C_6H_5CD_3$ bei 223 und 303 K mittels ^{1}H-, ^{13}C-, und ^{117}Sn-NMR Spektroskopie und mit ^{1}D ^{1}H-^{117}Sn HMQC Spektroskopie untersucht (Tabelle 2.4). Die ^{117}Sn-NMR Spektren sind unabhängig von der Konzentration. Dies deutet darauf hin, dass keine intermolekularen Wechselwirkungen bestehen. Bei allen Temperaturen und Konzentrationen tritt ein Hauptsignal im ^{117}Sn-NMR Spektrum auf, abgesehen von einem kleinen Signal bei -150 ppm (<2 %) in einer konzentrierten Lösung bei Tieftemperatur. Das Hauptsignal ist temperaturabhängig und verschiebt sich von 1.7 ppm bei 303 K nach -45.3 ppm bei 223 K. Der letztere Wert stimmt recht gut mit der ^{119}Sn-CP-MAS NMR Verschiebung von -35.7 ppm überein. Gleichzeitig mit der Hochfeldverschiebung des ^{117}Sn-NMR Signals, wird bei Temperaturerniedrigung eine Vergrößerung der $^1J(^{117}Sn-^{13}C)$ Kopplung von 493 auf 548 Hz beobachtet. Sowohl die ^{1}H-, als auch die ^{13}C-NMR Spektren zeigen beim Gang von 303 zu 223 K keinerlei Anzeichen für Dekoaleszenz oder Verbreiterung der Methyl- bzw. Methylensignale. Dieses Verhalten wurde bereits bei der Verbindung $\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnS\}_2$ beobachtet. [43] Diese Ergebnisse können mit dem in Schema 2.7 dargestellten Gleichgewicht zwischen den Spezies **G-J** erklärt werden. Dieses Gleichgewicht ist auch bei Tieftemperatur schnell auf der ^{1}H-, ^{13}C-, und ^{119}Sn-NMR Zeitskala. Die Konzentration der Spezies **I** ist äußerst gering, da die Verschiebung im ^{119}Sn-NMR Spektrum, verglichen mit der tetrakoordinierten Organozinnverbindung $Me_2Sn(SPh)_2$ ($\delta(^{119}Sn)$ = 122.5 ppm), bei etwa 120 ppm liegen sollte. Bei Raumtemperatur dominiert die pentakoordinierte Spezies **H** und bei Tieftemperatur die Spezies **G**. Diese Annahme wird durch die ähnlichen ^{119}Sn Verschiebungen in Lösung und im Festkörper unterstützt. h der Molekülstruktur von **G** werden relativ lange Sn-N Bindungsabstände von 2.908(3) Å gefunden, so dass eher von einer [4+2]-Koordination, als von Hexakoordination gesprochen werden kann. Der in Schema 2.7 dargestellte Mechanismus stützt sich vor allem auf die leichte Sn-N Bindungsspaltung von der [4+2]-koordinierten Spezies **G** zu der pentakoordinierten Spezies **H** und schließlich zu der tetrakoordinierten Spezies **I**.



Schema 2.7: Postulierter Enantiomerisierungsmechanismus der Verbindung **9**.

Im Gegensatz zu den Verbindungen **1** bis **4**, wird hier keine Dekoaleszenz der NMe-Gruppen bei Temperaturerniedrigung beobachtet. Auch dies unterstützt die Vermutung, dass der Enantiomerisierungsprozess von Verbindung **9** einem anderen Mechanismus unterliegt. Da die Sn-N Bindung anscheinend sehr schwach ist, bleibt Verbindung **9** auf der NMR-Zeitskala achiral, was eine niedrige Aktivierungsbarriere im Enantiomerisierungsprozeß bedeuten würde. Allerdings kann es nicht ausgeschlossen werden, dass wie bei **1** bis **4** eine fünfstufige Berry-Pseudorotation von Spezies **H** zu **J** führt. Es erscheint jedoch unwahrscheinlich, dass die Umwandlung von **H** zu **J** eine geringere Aktivierungsbarriere, als die in Schema 2.5 vorgestellte Umwandlung für Verbindungen **1** bis **4** haben sollte. Analysiert man das für **1** bis **4** geltende Schema 2.5 der fünfstufigen Berry-Pseudorotation für die Umwandlung von **H** zu **J**, so stellt man fest, dass a) eine trigonal-bipyramidale Struktur (TBP) mit zwei axialen Kohlenstoffen auftritt, was eine Verletzung der Polaritätsregel bedeutet, b) eine TBP mit einem axialen Kohlenstoff entsteht, in der der bidentate C-N Ligand

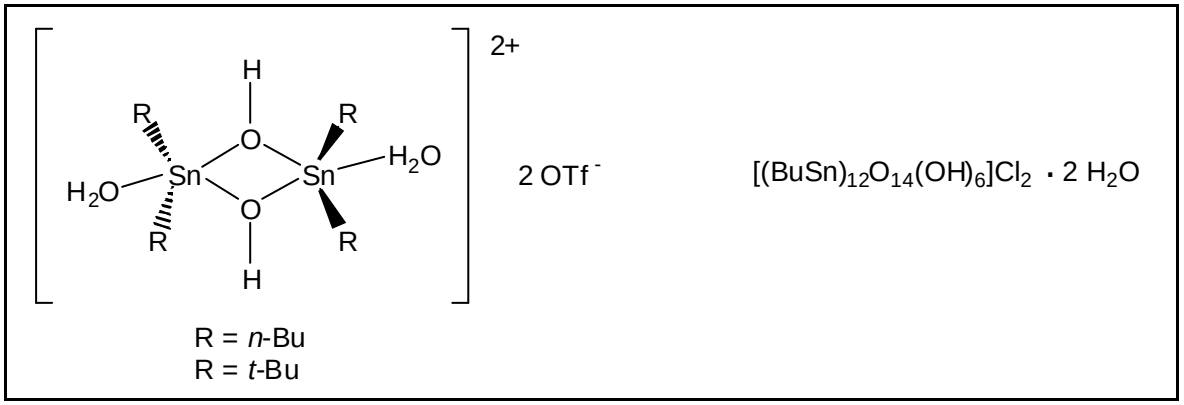
eine diäquatoriale Konfiguration einnimmt, was sowohl eine Verletzung der Polaritätsregel, als auch der geometrischen Ligandenanordnung bedeutet oder c) eine TBP mit diaxialer Konfiguration entsteht, was wiederum eine Verletzung der geometrischen Ligandenanordnung zur Folge hat. Diese drei energetisch äußerst ungünstigen Konfigurationen lassen eine schnelle Enantiomerisierung von Spezies **H** zu **J** über eine fünfstufige Berry-Pseudorotation höchst unwahrscheinlich erscheinen. Die in der Einkristallröntgenstrukturanalyse beobachtete Inäquivalenz der NCH_3-Kohlenstoffe wird durch das ^{13}C CP-MAS NMR Spektrum nicht bestätigt. Das einzelne NCH_3 Signal bei 49.5 ppm wird zufälliger Isochronie zugeschrieben. Das ^{1}H-^{117}Sn HMQC-NMR Spektrum von Verbindung **9** zeigt eine ^{1}H-^{117}Sn Korrelation zwischen allen ^{1}H Signalen und dem ^{117}Sn Signal bei allen Temperaturen, was das in Schema 2.3 gezeigte Gleichgewicht unterstützt und verdeutlicht, dass kein intermolekularer PhS^- Austausch stattfindet.

3 Intramolekular koordinierte Triorganozinnkationen

3.1 Einleitung

Freie Triorganozinnkationen (Stannoniumionen) sind äußerst instabil. Ein Stannoniumion kann durch die Koordination zweier intramolekular koordinierender Liganden mit Donoratomen stabilisiert werden.[59-63] Es sind mehrere kationische Organozinnverbindungen vor allem mit Sn→N und Sn→O Koordination bekannt.[10, 62, 63] Organozinn(IV)-Verbindungen haben in vielen wichtigen Bereichen aufgrund ihrer vielseitigen Anwendbarkeit Einzug gehalten. Zu einer der wichtigsten Eigenschaften gehört im Bereich Life Science die Antitumor-eigenschaft. Kationische Zinnverbindungen könnten in Zukunft in diesem Bereich eine große Rolle spielen, da ihre ausgezeichnete Löslichkeit in Wasser und in anderen polaren Lösungsmitteln bei biologischen Untersuchungen von entscheidender Bedeutung ist. Aufgrund Ihrer Lewis-Acidität sind einige ionische Organozinnverbindungen in der Lage, organischer Reaktionen zu katalysieren.[64]

Vor kurzer Zeit untersuchten die Arbeitsgruppen von Otera, Dakternieks und Jurkschat katalytisch aktive kationische Organozinncluster, [64] deren Aktivität und Chemoselektivität bei der Acetylierung von Alkoholen getestet wurde.



Die von Otera hergestellte *n*-Butyl-substituierte Verbindung liegt im Festkörper als nichtionogene Verbindung mit hexakoordiniertem Zinnzentrum vor. In Lösung dissoziiert sie in eine dikationische Spezies mit pentakoordinierten Zinnatomen

und Triflatanionen. Im Gegensatz dazu ist die *t*-Butyl-substituierte Spezies sowohl in Lösung als auch im Festkörper ionogen aufgebaut. Der Sn_{12}-Cluster weist eine fussballartige Struktur auf. Diese in Lösung ionischen Verbindungen haben bei der Acetylierung von 2-Phenylethanol eine erstaunliche Reaktivität gezeigt, mit erhöhter Reaktivität bei den Sn_2-Clustern und erhöhter Chemoselektivität beim Sn_{12}-Cluster.

Die in *Kapitel 1* vorgestellte ionogene Trioganozinnverbindung **10** liegt ebenfalls sowohl in Lösung als auch im Festkörper als Ionenpaar vor. Sie besitzt einen chiralen Grundkörper. Viele ionogene, chirale Verbindungen kristallisieren als Konglomerat aus racemischen Lösungen.[65-67] Wenn eine gesättigte racemische Lösung mit einem enantiomerenreinen Kristall versetzt wird, so verläuft die Kristallisation nicht unter Gleichgewichtsbedingungen („nonequilibrium process"),[68, 69] und es entstehen nur Kristalle mit gleichem Drehsinn, auch bevorzugte Kristallisation genannt.[70-74] Dieses Verhalten wird nur für Verbindungen, die unter Gleichgewichtsbedingungen als Konglomerat kristallisieren, beobachtet.[75]

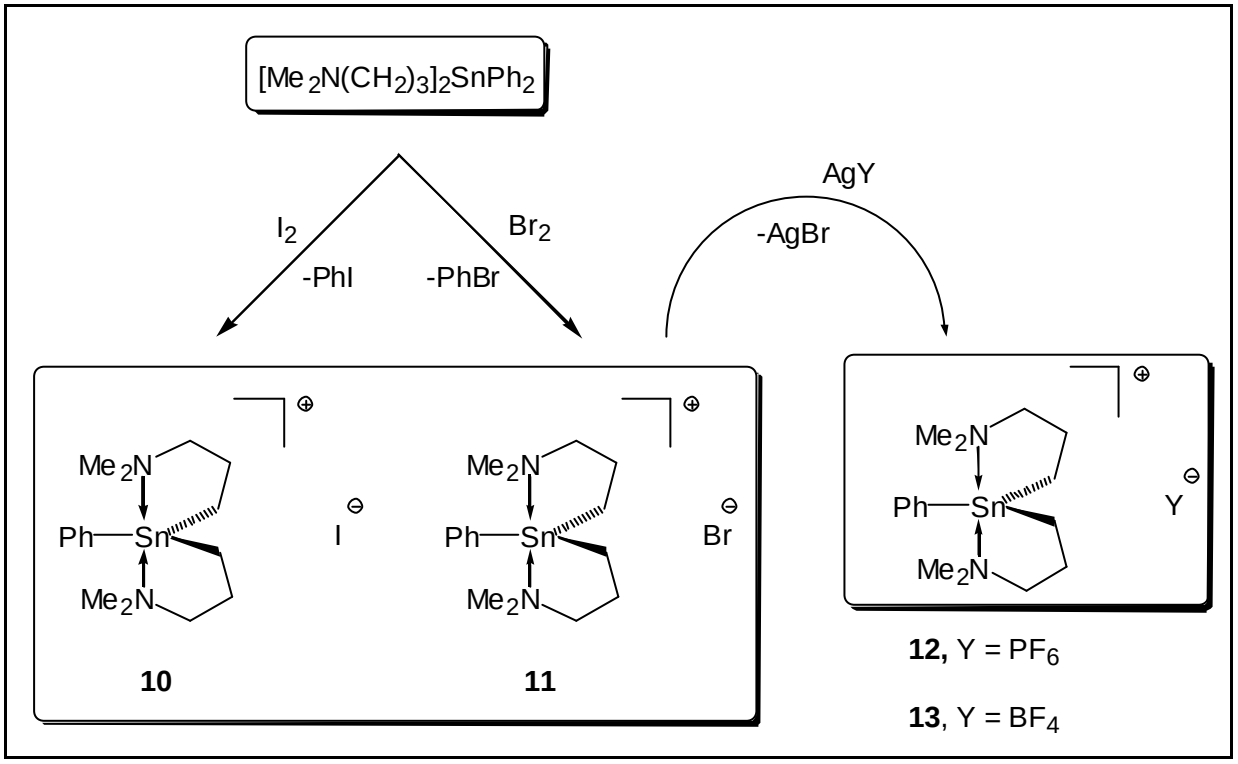
Es sind auch Verbindungen bekannt, die bei Kristallisation aus bestimmten Lösungsmitteln eine spontane Enantiomerentrennung zeigen.[76]

Im folgenden Kapitel wird die Struktur kationischer Zinnverbindungen beschrieben. Es wird untersucht, ob es möglich ist, die ionogenen Trioganozinnverbindungen aus ausgewählten Lösungsmitteln enantiomerenrein zu kristallisieren.

3.2 Synthese

Wie in **Kapitel 2** beschrieben, ist es möglich ausgehend von Bis(3-(dimethylamino)propyl)diphenylzinn eine pentakoordinierte, kationische Zinnverbindung herzustellen.

Bis[3-(dimethylamino)propyl]diphenylzinn wird mit einem molaren Äquivalent Iod bzw. Brom in Dichlormethan unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht (Schema 3.1). Es resultieren nach Kristallisation aus *n*-Hexan die pentakoordinierten Verbindungen Bis[3-(dimethylamino)propyl]phenylzinniodid (**10**) und Bis[3-(dimethylamino) propyl]phenylzinnbromid (**11**).



Schema 3.1: Darstellung der pentakoordinierten Zinnverbindungen **10-13**.

Das ^{119}Sn-NMR Spektrum von Verbindung **10** bei Raumtemperatur zeigt in $CDCl_3$ ein Signal bei -9.2 ppm. Das ^{119}Sn CP-MAS Spektrum zeigt ein Signal bei -6.2 ppm und deutet auf ein pentakoordiniertes Zinnzentrum hin. Die Beobachtungen in den NMR-Spektren von Verbindung **11** sind ähnlich. Das ^{119}Sn NMR Spektrum bei Raumtemperatur in $CHCl_3$ und das ^{119}Sn CP-MAS Spektrum

zeigen ein einzelnes Signal bei -9.7 ppm. bzw. bei -11.4 ppm. Das ^{13}C CP-MAS Spektrum von **11** zeigt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von **10** zwei Signale gleicher Intensität bei 43.6 und 46.2 ppm für die NCH_3 Gruppen.

Die Verbindungen **12** und **13** werden ausgehend von den Verbindungen **10** oder **11** durch Umsetzung mit Silberhexafluorophosphat für **12** und Silbertetrafluoroborat für **13** in Acetonitril/Methanol (1:1) hergestellt. Nach Kristallisation aus *n*-Hexan oder DMSO erhält man farblose kristalline Feststoffe (Schmelzpunkte: 200 °C für **12** aus *n*-Hexan, 215 °C für **12** aus DMSO, 215 °C für **13** aus *n*-Hexan und DMSO). Bemerkenswert ist, dass bei der Kristallisation von Verbindung **12** zwei verschiedene Schmelzpunkte durch Kristallisation aus unterschiedlichen Lösungsmitteln beobachtet wurden. Hierauf wird im weiteren Verlauf noch näher eingegangen werden.

Die ^{119}Sn-Spektren in Chloroform bei Raumtemperatur zeigen ein einzelnes Signal bei -3.8 ppm für **12** und -4.0 ppm für **13**. Das ^{119}Sn CP-MAS Spektrum von **12** zeigt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von **10** und **11** ein Signal bei 5.3 ppm. Auch das ^{13}C CP-MAS Spektrum von **12** zeigt für die Methylkohlenstoffe zwei Signale bei 44.4 und 47.4 ppm im Verhältnis 1:1 als Hinweis auf die Chiralität und die C_2-Symmetrie des Molekülgerüsts.

3.3 Leitfähigkeitsmessungen der Verbindungen 10 bis 12

Der Grad des ionogenen Charakters lässt sich gut mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung bestimmen. Die Verbindungen **10**, **11**, **12**, sowie das chlor-substituierte, nichtionogene Derivat $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPhCl$ wurden unter den gleichen Bedingungen bei 20 °C einer Leitfähigkeitsmessung unterzogen. Unter Verwendung des unpolaren Lösungsmittels Dichlormethan zeigt sich bei den ionogenen Verbindungen nur eine geringe Leitfähigkeit, die sich aber dennoch deutlich von der Leitfähigkeit der nichtionogenen Verbindung unterscheidet (Tabelle 3.1). Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Verbindungen **10-12** als Kontaktionenpaare vorliegen. Verwendet man jedoch das polare, aprotische Lösungsmittel Acetonitril, so tritt eine Erhöhung der Leitfähigkeit auf. Allerdings ist die Leitfähigkeit im Vergleich mit anderen Organozinnverbindungen sehr gering. So zeigt die hexakoordinierte Diorganozinnverbindung Bis(3,4,5-trimethylpyrazol-1-yl)methan-zinntetrabromid eine Leitfähigkeit von 46.0 S cm^2 mol^{-1} bei gleicher Konzentration in Aceton. [77] Tetrabutylammoniumbromid in Aceton zeigt eine Leitfähigkeit von 137 S cm^2 mol^{-1}. [77] Somit muss auch in Acetonitril mit dem Vorliegen eines Kontaktionenpaar gerechnet werden.

	Leitfähigkeitsmessungen [S cm^2 mol^{-1}]	
	in Dichlormethan	in Acetonitril
$[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPhCl$	0.08	0.38
$\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh\}^+I^-$ (**10**)	2.55	12.34
$\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh\}^+Br^-$ (**11**)	2.23	12.17
$\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh\}^+PF_6^-$ (**12**)	3.17	12.06

Tabelle 3.1: Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen (c = 1.0 mol l^1, T = 20 °C, Zellkonstante 0.79 cm^{-1}).

3.4 Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen 11 - 13

Die Molekülstrukturen der pentakoordinierten Triorganozinnverbindungen **11** bis **13** sind in den Abbildungen 3.1 bis 3.5 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die Molekülstruktur von Verbindung **10** wurde bereits in *Kapitel 2* ausführlich beschrieben. Die Molekülstrukturen von **11** bis **13** sind jeweils aus einem Triorganozinnkation und einem Gegenanion aufgebaut.

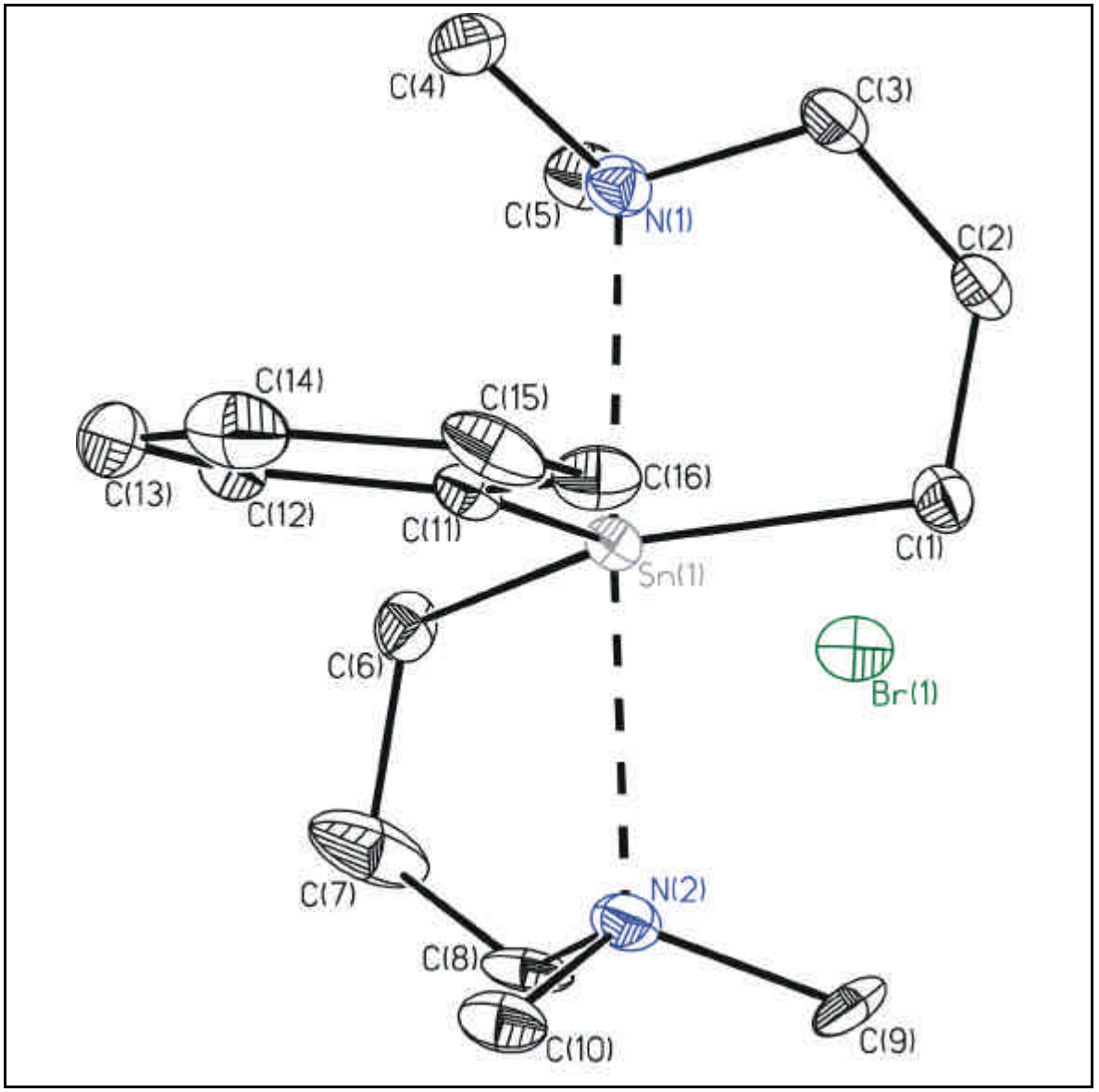


Abb. 3.1: Molekülstruktur von **11**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

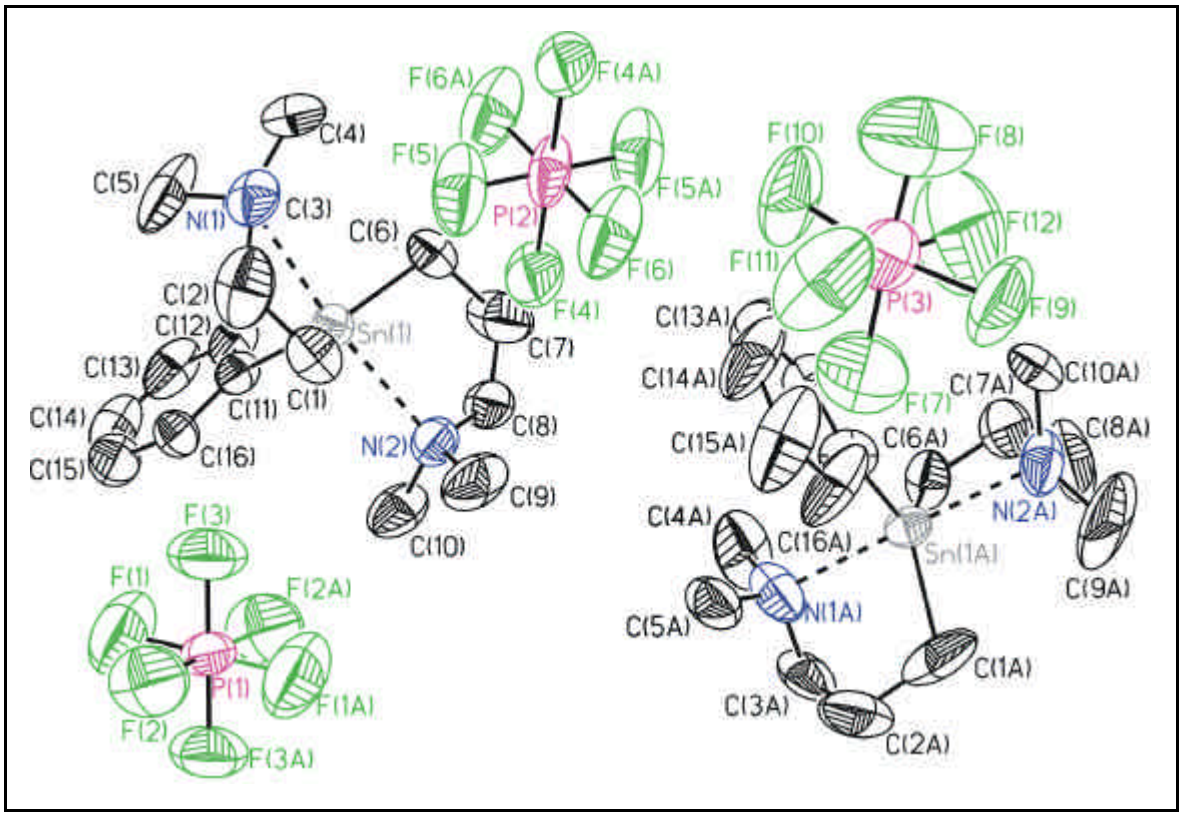


Abb. 3.2: Molekülstruktur von **12a** und **12b**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Verbindung **11** kristallisiert aus *n*-Hexan als racemischer Zwilling, was durch einen Flack-Parameter von 0.41(1) deutlich wird. Zwillinge sind Aggregate, bestehend aus heterochiralen Kristallen, die beide Enantiomere enthalten.[78] Eine TWIN-Verfeinerung verbesserte den R1-Wert von 3.14 auf 2.54.[79, 80]

Das Hexafluorophosphat Derivat **12** kristallisiert aus *n*-Hexan als Racemat der zwei Enantiomere **12a** und **12b**. Diese kationischen Strukturen repräsentieren die in *Kapitel 2* vorgestellten Strukturen im Verlauf der Berry-Pseudorotationen (Schema 2.5). Überraschenderweise gelang es, aus DMSO das einzelne Enantiomer **12c** zu kristallisieren.

Die Tetrafluoroborat Spezies **13** konnte aus *n*-Hexan als einzelnes Enantiomer **13a** in der Raumgruppe $P2_1$ kristallisiert werden. Durch die Kristallisation von **13** aus DMSO konnte das einzelne Enantiomer **13b** erhalten werden.

In Verbindung **11** beträgt der Abstand zwischen dem Zinnkation und dem Bromidion 4.0489(6) Å, und ist damit etwas länger als die Summe der van der Waals-Radien von Zinn (2.20 Å) und Brom (1.80 Å). [81]

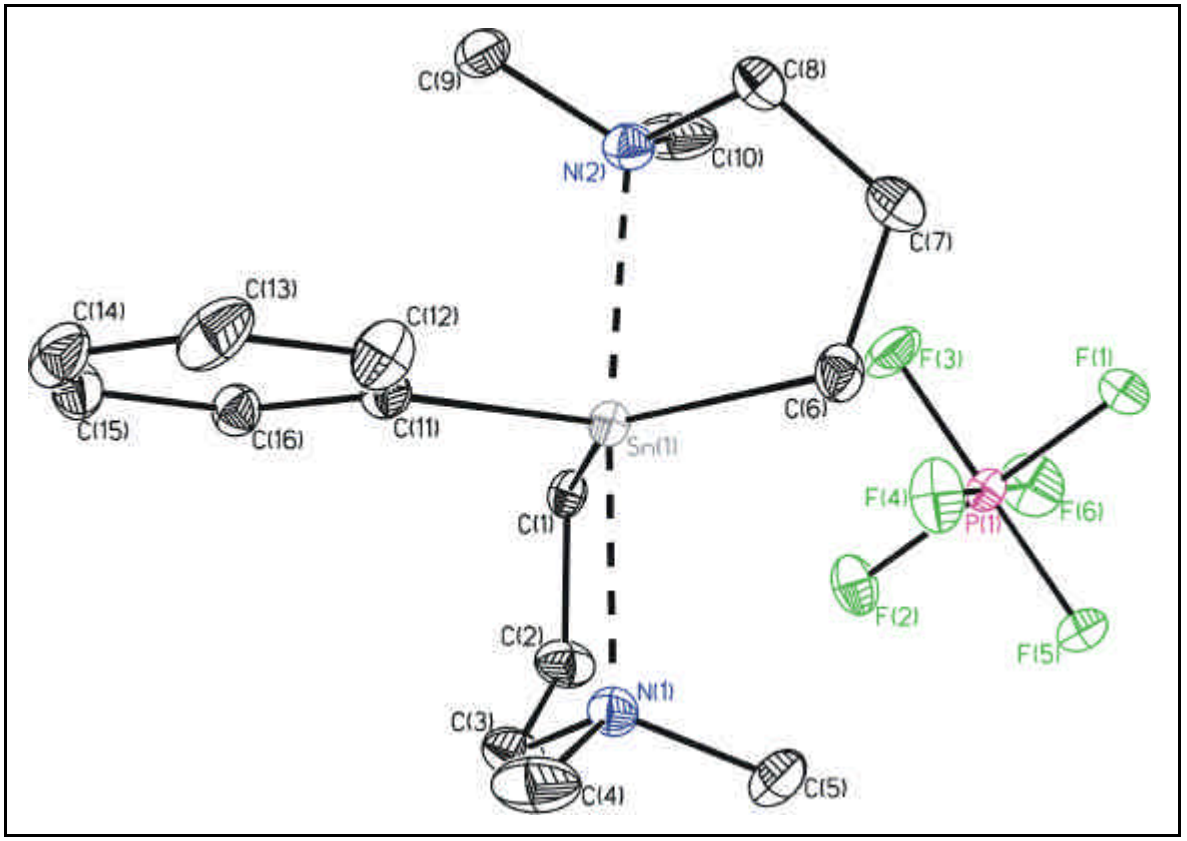


Abb. 3.3: Molekülstruktur von **12c**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das zentrale Zinnatom in den Verbindungen **11**- **13** ist pentakoordiniert durch zwei intramolekular koordinierende Stickstoffatome N(1) und N(2) in den axialen Positionen und drei Kohlenstoffatomen C(1), C(6) und C(11) in den äquatorialen Positionen. Die Verbindungen besitzen ein leicht verzerrtes trigonal bipyramidales Molekülgerüst. Die Verzerrung manifestiert sich vor allem in der Abweichung der N(1)-Sn(1)-N(2) Winkel von 173.5(1)° für **11**, 171.8(2)° für **12a**, 171.7(3)° für **12b**, 174.2(1)° für **12c**, 174.6(1)° für **13a** und 174.2(1)° für **13b** vom Idealwert 180°. Außerdem weichen die äquatorialen C(1)-Sn(1)-C(6), C(1)-Sn(1)-C(11) und C(6)-Sn(1)-C(11) Winkel von 133.1(2), 112.8(1) und 114.1(1)° für **11** deutlich vom Idealwert 120° ab. Es scheint so, als ob das Bromidion den C(1)-Sn(1)-C(6) Winkel aufweitet, dies wird durch Beobachtungen bei den Verbindungen $\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh\}^+I^-$ (**10**) (131.7(2)°) und $\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh\}^+BF_4^-$ (**13**) (130.6(1)°) unterstützt. Beim Trioganozinn-Derivat $\{[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh\}^+PF_6^-$ (**12**)

ist allerdings ein C(1)-Sn(1)-C(6) Winkel von 120.9(3)° zu beobachten. Die Sn-N Bindungsabstände Sn(1)-N(1) und Sn(1)-N(2) liegen für **11** bei 2.380(4) und 2.412(4) Å und sind damit deutlich kürzer als die in **1** - **4** und **6** - **9**.

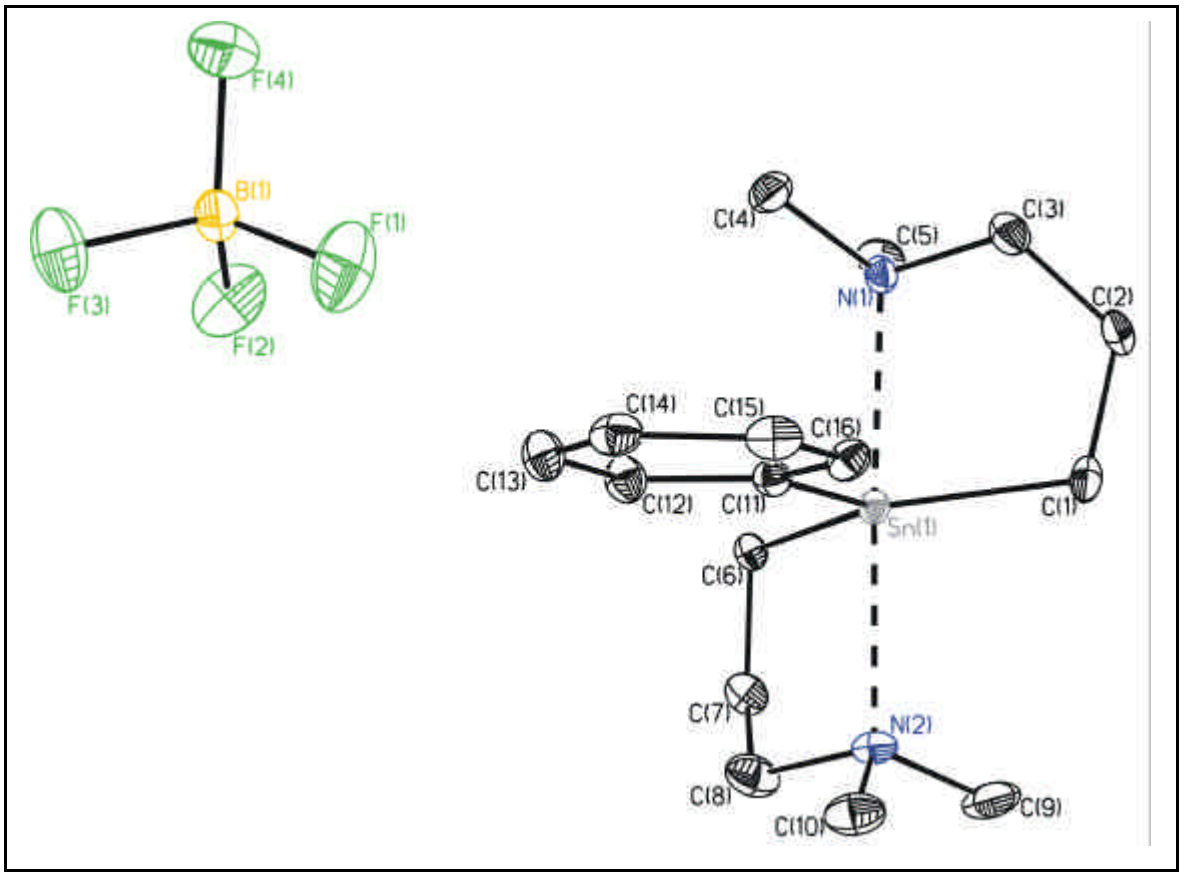


Abb. 3.4: Molekülstruktur von **13a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der Grund hierfür ist in der Anordnung der Liganden um das zentrale Zinnatom zu sehen, da in den Verbindungen **1** bis **4** und **6** bis **9** die Stickstoffatome in *cis*-Stellung angeordnet sind. In den Verbindungen **5** und **10** bis **13** liegt jedoch eine *trans*-Anordnung der Stickstoffatome vor und die Sn-N Bindungsabstände sind deutlich verkürzt. Eine vergleichbare Beobachtung machten Kumar Das et al. [45] Die oktaedrischen und isomeren *cis*- und *trans*-Addukte von Dichlorbis(4-chlorophenyl)zinn(IV) mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl zeigten unterschiedliche Sn-N Bindungsabstände.

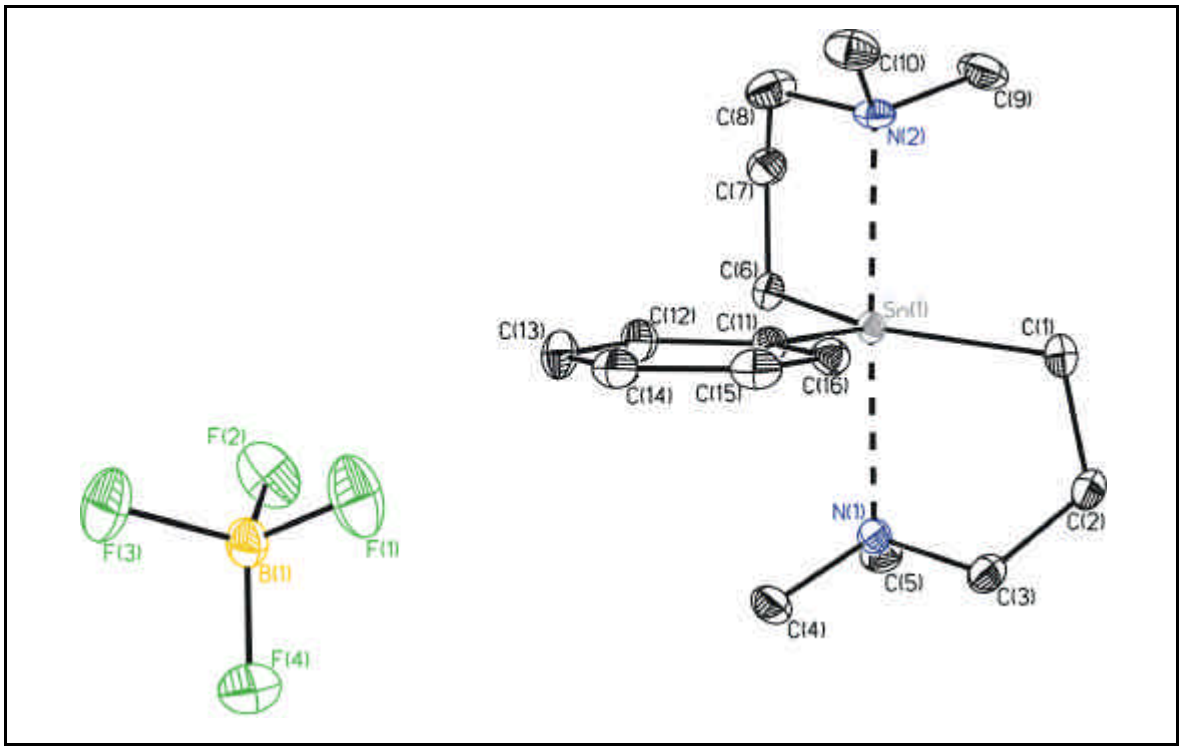


Abb. 3.5: Molekülstruktur von **13b**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] von **11** bis **13**.

	{[Me$_2$N(CH$_2$)$_3$]$_2$SnPh}$^+$X$^-$					
	11	**12a**	**12b**	**12c**	**13a**	**13b**
	X = Br	**X = PF$_6$**	**X = PF$_6$**	**X = PF$_6$**	**X = BF$_4$**	**X = BF$_4$**
Sn(1)-C(1)	2.131(4)	2.127(5)	2.141(7)	2.139(3)	2.135(3)	2.138(3)
Sn(1)-C(6)	2.138(4)	2.118(5)	2.123(5)	2.136(3)	2.141(3)	2.143(3)
Sn(1)-C(11)	2.141(4)	2.129(5)	2.029(7)	2.141(4)	2.140(3)	2.139(3)
Sn(1)-N(1)	2.380(4)	2.393(4)	2.443(7)	2.388(3)	2.385(3)	2.388(3)
Sn(1)-N(2)	2.412(4)	2.429(5)	2.339(6)	2.401(3)	2.388(3)	2.388(3)
C(1)-Sn(1)-C(6)	133.1(2)	129.0(2)	120.9(3)	130.2(1)	130.7(1)	130.6(1)
C(1)-Sn(1)-C(11)	112.8(1)	115.7(2)	117.4(3)	114.1(1)	114.2(1)	114.4(1)
C(6)-Sn(1)-C(11)	114.1(1)	115.3(2)	121.5(3)	115.7(1)	115.1(1)	115.0(1)
C(1)-Sn(1)-N(1)	81.6(1)	80.4(2)	81.3(4)	81.1(1)	81.3(1)	81.4(1)
C(6)-Sn(1)-N(1)	97.0(1)	95.5(2)	91.8(3)	96.4(1)	95.9(1)	95.5(1)
C(11)-Sn(1)-N(1)	93.0(1)	93.5(2)	92.4(3)	92.4(1)	92.6(1)	92.7(1)
C(1)-Sn(1)-N(2)	95.7(1)	96.4(2)	99.8(4)	96.6(1)	97.2(1)	97.3(1)
C(11)-Sn(1)-N(2)	93.5(1)	94.7(2)	94.3(2)	93.4(1)	92.8(1)	93.0(1)
C(6)-Sn(1)-N(2)	80.5(1)	80.6(2)	80.5(3)	81.1(1)	81.1(1)	81.1(1)
N(1)-Sn(1)-N(2)	173.5(1)	171.8(2)	171.7(3)	174.2(1)	174.6(1)	174.2(1)

3.5 Versuche zur gezielten enatiomerselektiven Kristallisation

Aufmerksam geworden durch das unterschiedliche Kristallisationsverhalten der Verbindungen **12** und **13** in *n*-Hexan und DMSO sollte untersucht werden, ob Verbindung **13** als Konglomerat zweier Enantiomere oder lösungsmittelbedingt als einzelnes Enantiomer kristallisiert. Hier muss betont werden, dass eine bevorzugte Kristallisation nur bei Verbindungen auftritt, die Konglomerate bilden. [75, 82, 83] 1982 beschrieben Addadi, van Mil und Lahav die Kristallisation einer enantiomorphen Form beim Kristallisieren eines substituierten Divinylbenzols aus Ethanol, aber aus keinem anderen Lösungsmittel. [84] In sieben Kristallisationen variierte der Überschuss eines Enantiomers von 46 bis 100%. Feng und McBride fanden 1990, dass jeder der elf Kristalle, der sich in einem kleinen Kristallisationsansatz eines Diacylperoxids gebildet hatte, die gleiche Chiralität aufwies. [85] Wichtig sind in diesem Zusammenhang die Untersuchungen von Kondepudi et. Al. Sie konnten zeigen, dass die Kristallisationsbedingungen einen entscheidenden Einfluss auf die Enantioselektivität hatten. [69]

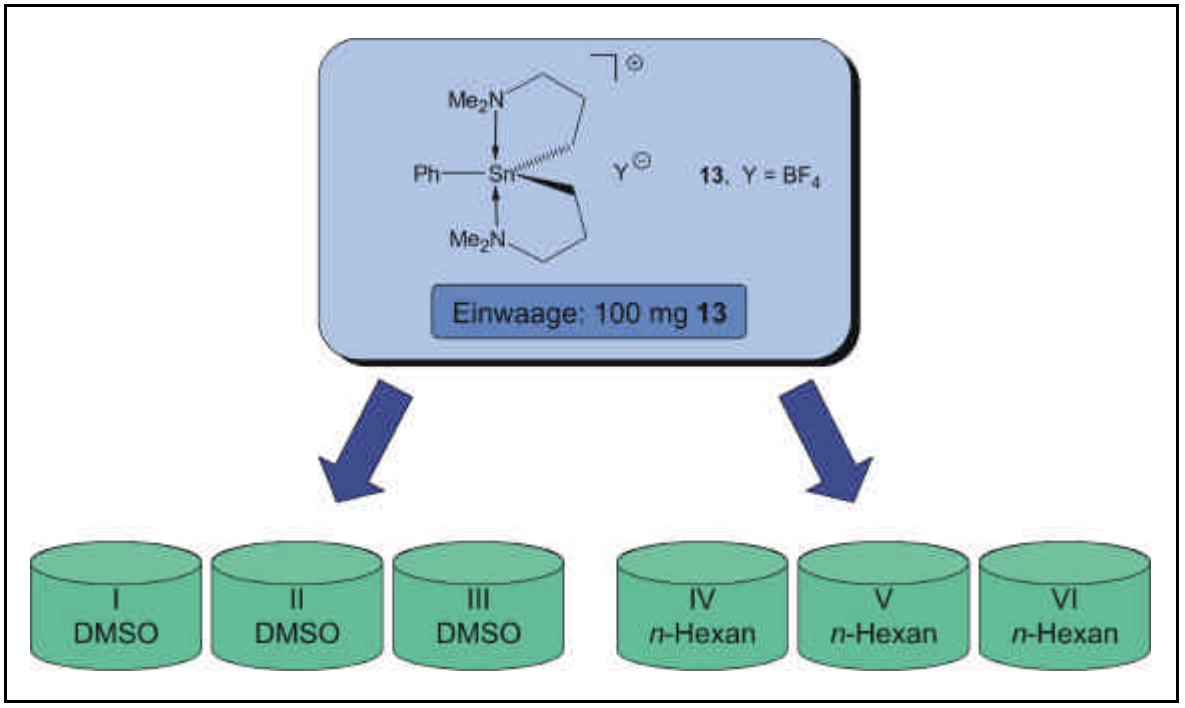


Abb. 3.6: Versuchsaufbau zur Kristallisation der Verbindung **13**.

Man unterscheidet hier eine Kristallisation unter Gleichgewichtsbedingungen „equilibrium conditions“ und eine Kristallisation nicht unter Gleichgewichtsbedingungen (nonequilibrium conditions). Eine ungestörte Kristallisation (equilibrium condition) erzeugt meistens ein 1:1 Verhältnis beider Enantiomere. Stört man die Kristallisation jedoch z.B. durch Rühren (nonequilibrium condition), so wird die Bildung eines einzelnen Enantiomers sehr oft bis zu 99% bevorzugt. Durch Rühren wird der erste gebildete Kristall in mehrere kleinere Kristalle zerschlagen. [68] Somit werden viele Kristalle gleichen Drehsinns erzeugt so dass die nachfolgende Kristallisation analog zur Kristallisation mit Impfkristallen bevorzugt nur ein Enantiomer bildet.

Es wurde zuerst unter Gleichgewichtsbedingungen (equilibrium conditions) kristallisiert. Abbildung 3.6 zeigt den gewählten Versuchsaufbau. Verbindung **13** wird in sechs Gefäßen dreimal aus DMSO (Gefäße I – III) und dreimal aus *n*-Hexan (Gefäße IV – VI) umkristallisiert. Anschließend wurden sieben Kristalle aus Gefäß I und fünf Kristalle aus Gefäß IV selektiert und röntgenkristallographisch untersucht.

Tab. 3.3: Auswertung der Kristallisationsergebnisse.

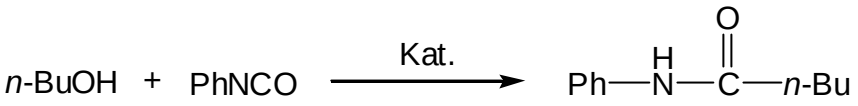
Nr.	**R_1**	**wR_2**	**Flack**	**Sn1**			**Enantiomer**
				x	y	z	
I/I	2,36	4,70	-0,01(2)	0,37750(2)	0,57800(1)	0,22150(1)	**13b**
I/II	2,99	5,19	0,08(2)	-0,37741(2)	0,42201(4)	-0,22161(2)	**13a**
I/III	2,47	4,80	-0,02(2)	-0,37741(2)	0,42199(2)	-0,22158(2)	**13a**
I/IIII	2,20	4,60	-0,04(2)	-0,37740(2)	0,42201(3)	-0,22161(1)	**13a**
I/IV	2,42	4,54	-0,02(2)	0,37740(2)	0,57798(3)	0,22161(2)	**13b**
I/V	2,05	4,03	0,01(2)	-0,37740(2)	0,42198(2)	-0,22158(1)	**13a**
I/VI	2,31	4,26	-0,05(2)	0,37740(2)	0,57798(1)	0,22156(2)	**13b**
IV/I	2,49	5,65	0,01(2)	-0,37747(2)	0,42191(3)	-0,22165(2)	**13a**
IV/II	3,18	5,46	-0,02(3)	-0,37746(3)	0,42197(4)	-0,22152(3)	**13a**
IV/III	2,94	5,05	-0,08(2)	-0,37736(3)	0,42196(1)	-0,22159(2)	**13a**
IV/IV	2,95	4,98	0,04(2)	-0,37742(3)	0,42197(2)	-0,22161(3)	**13a**
IV/V	2,82	4,83	-0,01(2)	0,37739(3)	0,57799(2)	0,22156(2)	**13b**

Tabelle 3.3 zeigt die hierbei erhaltenen Ergebnisse. Die Betrachtung der Atomkoordinaten zeigt, dass sowohl bei der Kristallisation aus DMSO (Gefäß I), als auch bei der Kristallisation aus *n*-Hexan (Gefäß IV) beide Enantiomere durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden können. Enantiomere **13a** und **13b** kristallisieren unter Gleichgewichtsbedingungen als Konglomerat aus DMSO und *n*-Hexan. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den Beobachtungen von Kondepudi et. al. [69]

Es sollte nun das Kristallisationsverhalten von **13** in DMSO unter sogenannten „nonequilibrium conditions“ untersucht werden. [68, 69] Unter Rühren wurde Verbindung **13** aus DMSO kristallisiert. Nach fünf Minuten setzten sich erste Kristalle am Boden des Gefäßes ab und das Rühren wurde eingestellt. Die gebildeten Kristalle waren allerdings zu klein, um sie für röntgenkristallographische Untersuchungen verwenden zu können. Somit ließ sich nicht klären, ob es in Analogie zu den Beobachtungen von Kondepudi et al. möglich ist, das kationische Triorganozinnderivat **13** enantiomerenrein zu kristallisieren. Ebenso gelang es bis jetzt nicht, eine durch Impfkristalle angeregte spontane Enantiomerentrennung zu bewirken.

3.6 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität und Selektivität der ionogenen Trioganozinnverbindung (12)

Die katalytische Aktivität einer ionogenen Trioganozinnverbindung wird anhand einer Standardreaktion überprüft. Die Reaktion von *n*-Butanol mit Phenylisocyanat wird in Gegenwart verschiedener Katalysatorsysteme getestet (Gleichung 3.1).



(3.1)

Als Katalysatoren werden zwei Tetraorganodistannoxane mit Leiterstruktur (**A**, **B**), die kationische Zinnverbindung **12** (**C**) und der für diese Reaktion industriell eingesetzte Katalysator DBTDL (Dibutylzinndilaurat) (**D**) eingesetzt. Im Vordergrund steht der direkte Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit einer unkatalysierten mit den katalysierten Reaktionen. Die Analytik erfolgt mittels ^{1}H-NMR spektroskopischer Untersuchungen.

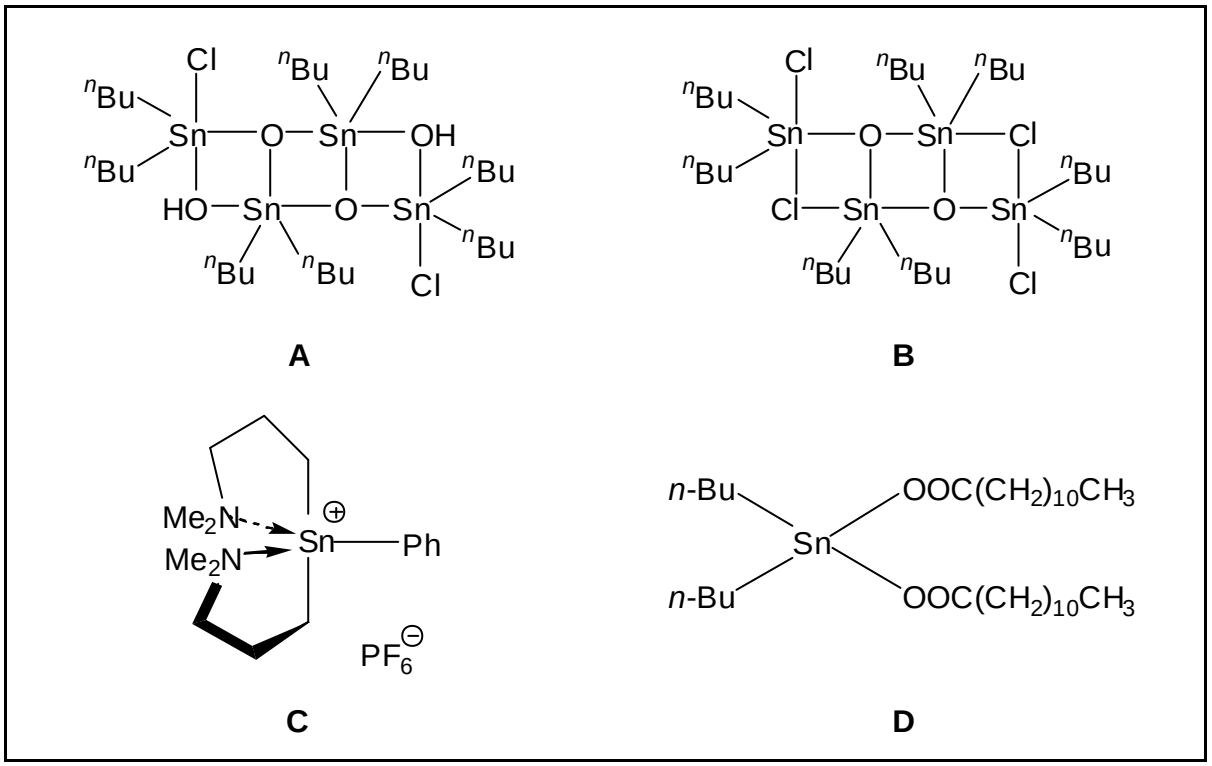


Abbildung 3.7: Darstellung der verwendeten Katalysatoren

Tabelle 3.4: Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen der Triorganozinnverbindung **12**.

Katalysator	ohne	**A**	**B**	**C**	**D**
Zeit	Umsatz (%)				
1	-	91,8	83	50,7	90,2
2	-	92,6	84	70,6	90,3
3	-	93,2	84	71,2	91,1
4	-	93,8	86,2	77,2	91,2
5	51,2	94,5	90,1	77,4	92,5
10	72,2	94,6	91,9	-	-
20	86,8	-	-	-	-
30	94,0	-	-	-	-
60	99,3	-	-	-	-

Die in Tabelle 3.4 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass bei der hier untersuchten Reaktion die Tetraorganodistannoxane **A** und **B** und die Verbindung **D** eine deutliche höhere Reaktivität aufweisen, als die ionogene Triorganozinnverbindung **12** (**C**). Dies kann zum einen an der intramolekularen Koordination durch den harten Stickstoffdonor liegen. Analog zu den Ergebnissen von Schumann et al. wird durch die starke Stickstoff-Koordination die für katalytischen Prozesse verantwortliche Koordinationsstelle blockiert.[16, 17] Ein Austausch des harten Stickstoffdonors gegen ein weicheres Schwefelatom könnte die katalytischen Eigenschaften deutlich verbessern. Zum anderen deuten die Leitfähigkeits-messungen auf ein Kontaktionenpaar hin. Dies kann ebenfalls zur Blockierung der Koordinationsstelle führen.

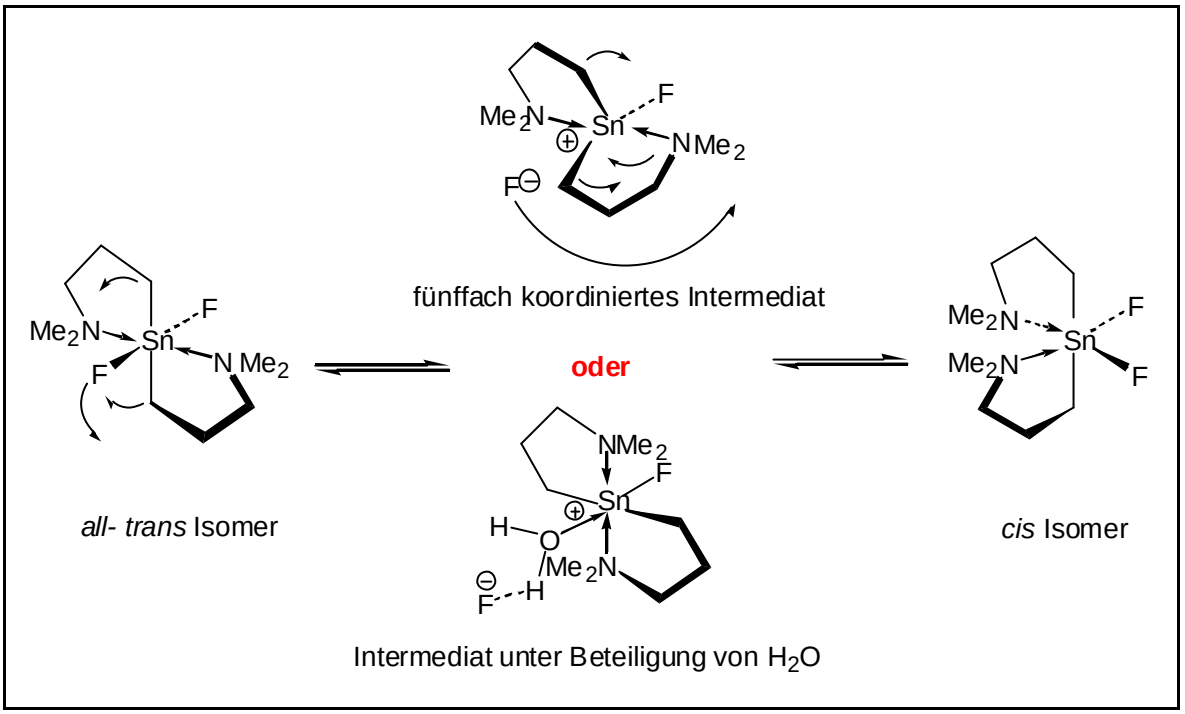
4 Diorganozinndihalogenide mit intramolekular koordinierenden C,Y-Liganden (Y = O, N, S)

4.1 Einleitung

Diorganozinndihalogenide mit heteroatomhaltigen C,Y-Liganden (Y = O, N ,S) werden schon seit längerer Zeit intensiv untersucht. Von besonderem Interesse sind der Einfluss des koordinierenden Donoratoms auf die Reaktivität dieser Verbindungen. So beeinflussen mehrere Faktoren die Bindungsstärke zwischen dem Lewis-sauren Akzeptor (Elemente der 14. und 15. Gruppe) und der Donor-Gruppe X (X = NR'', OR', SR'). Untersuchungen zeigten, dass für das Auftreten von Hypervalenz vor allem die Interaktion zwischen dem HOMO des Donoratoms und dem LUMO des Lewis-sauren Zentralatoms wichtig sind. [3, 14, 15, 86] Die bevorzugte Tendenz zur Hypervalenz bei den schwereren Elementen der 14. und 15. Gruppe wird durch ein energetisch niedrig liegendes LUMO hervorgerufen. Der nucleophile Angriff des Donors am Metallzentrum ruft einen Wechsel von einer tetraedrischen zu einer trigonal bipyramidalen Geometrie und gleichzeitig einen Wechsel in der Hybridisierung hervor. Das LUMO in der neuen pentakoordinierten Spezies ist energetisch niedriger als in der tetraedrischen Ausgangsverbindung. Somit wird ein nucleophiler Angriff vereinfacht, wie es schon Corriu et al. an pentakoordinierten Si-Atomen zeigen konnten. [87] Das pentakoordinierte Methylphenyltrifluorosilikat reagiert etwa 150 mal schneller mit einem Grignardreagenz, als die entsprechende tetrakoordinierte Verbindung. [88] Aber auch die Liganden haben einen entscheidenden Einfluss auf die Stärke der koordinativen Bindung. So steigt die Sn-N Wechselwirkung bei abfallender Elektronegativität. Somit begünstigt ein stark elektronenziehender Chloridligand die Hyperkoordination weniger, als ein Iodidligand. [15]

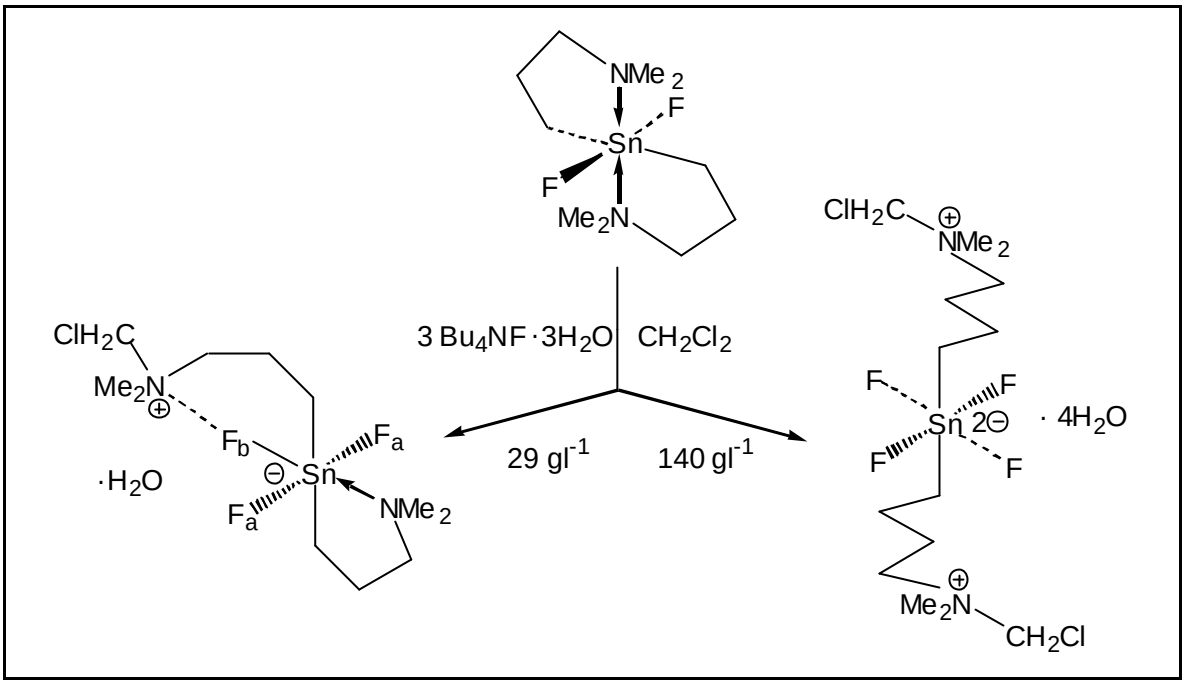
Vor kurzer Zeit wurde in unserem Arbeitskreis das hexakoordinierte Diorganozinndifluorid $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2 \cdot 2H_2O$ synthetisiert. [29] Von dieser Verbindung existieren in Lösung zwei Isomere, die über Fluorid-Abspaltung

ineinander überführt werden. Hierbei wird ein pentakoordiniertes Intermediat durchlaufen.



Auch das Komplexierungsverhalten gegenüber $Bu_4NF \cdot 3H_2O$ in Dichlormethan ist bemerkenswert. [29]

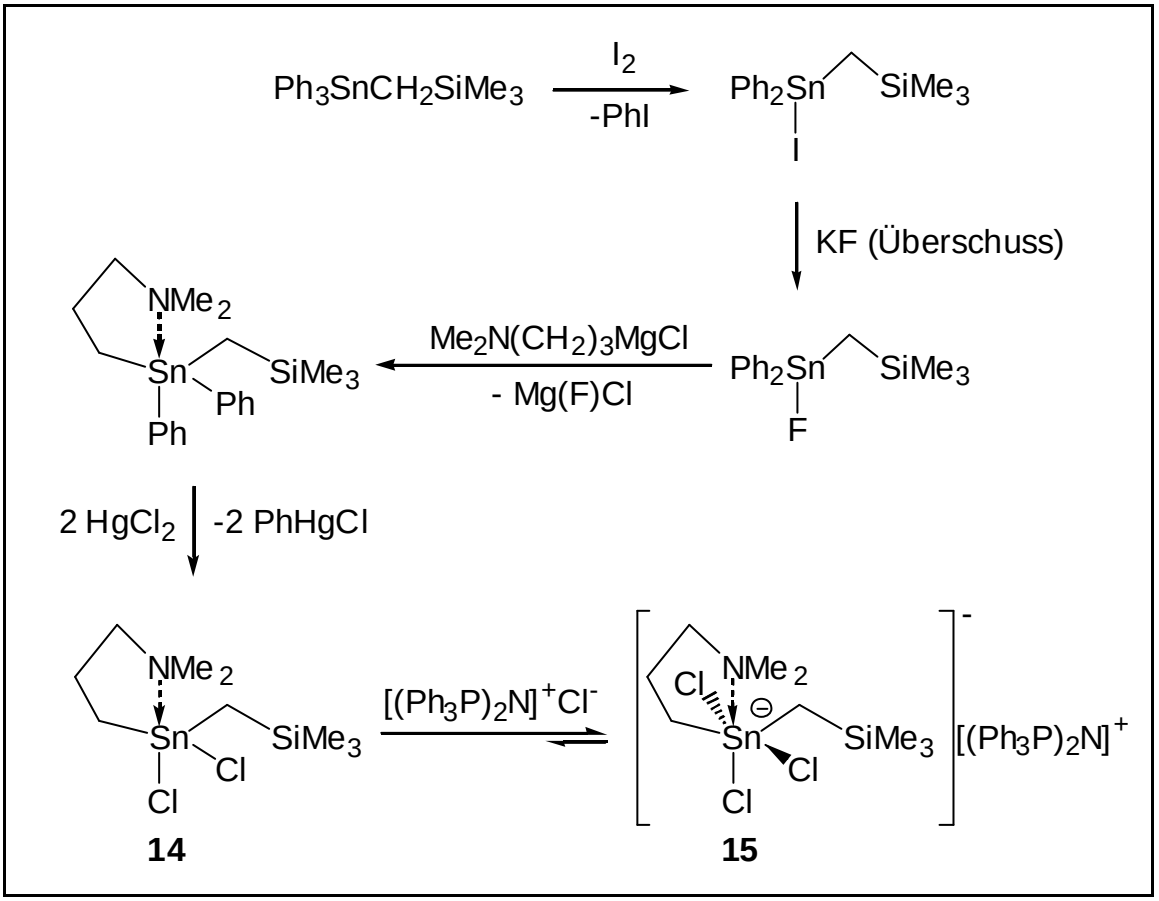
Nach Zugabe eines Überschusses an Fluoridionen zeigt $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2 \cdot 2H_2O$ eine erhöhte Reaktivität gegenüber Dichlormethan. Abhängig von der Konzentration der Lösung werden mit drei molaren Äquivalenten $Bu_4NF \cdot 3H_2O$ zum einen nur eine NMe_2-Einheit durch CH_2Cl substituiert (29 gl^{-1}) und zum anderen beide NMe_2-Gruppen durch CH_2Cl quaternisiert (140 gl^{-1}). Die letztgenannte Spezies kristallisiert mit vier Molekülen Wasser zu einem über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Netzwerk.



Im folgenden Kapitel werden neuartige Diorganozinndihalogenide mit intramolekular koordinierenden C,Y-Liganden (Y = N, O, S) vorgestellt und ihr Verhalten in Lösung und im Festkörper untersucht.

4.2 Synthese des Diorganozinndichlorids mit intramolekular koordinierendem N-Liganden $[Me_2N(CH_2)_3](Me_3SiCH_2)SnCl_2$ (14), des Chloridkomplexes $\{[Me_2N(CH_2)_3](Me_3SiCH_2)SnCl_3\}^-$ $\{(Ph_3P)_2N\}^+$ (15) und der Diorganozinndihalogenide $MeOOC(CH_2)_2(Me_3SiCH_2)SnCl_2$ (16) und $PHS(CH_2)_3(Me_3SiCH_2)SnCl_2$ (17) mit intramolekular koordinierenden O,S-Liganden und deren Struktur in Lösung

Ausgehend von Trimethylsilylmethyltriphenylzinn wurde durch Abspaltung einer Phenylgruppe mit Iod und anschließender Reaktion mit $Me_2N(CH_2)_3MgCl$ in guter Ausbeute die Tetraorganozinnverbindung $[Me_2N(CH_2)_3](Me_3SiCH_2)SnPh_2$ erhalten. Durch Abspaltung der Phenylgruppen mittels $Hg(II)Cl_2$ erhält man Verbindung **14** nach Kristallisation aus *n*-Hexan als farblosen, kristallinen Feststoff (Schema 4.1).



Schema 4.1: Herstellung der Verbindungen **14** und **15**.

Zur Untersuchung des Komplexierungsverhaltens von **14** wurde das Chlorid-Addukt **15** durch Umsetzung mit Bis(triphenylphosphor-anyliden)ammoniumchlorid (PPNCl) hergestellt (Schema 4.1). Verbindung **15** kristallisiert aus *n*-Hexan als farbloser Feststoff.
Das ^{119}Sn-NMR Spektrum von **15** zeigt ein breites Signal bei -110 ppm. Im ^{29}Si-NMR Spektrum dieser Verbindung in Chloroform beobachtet man ein Signal bei 2.35 ppm.

Die Stereochemie in Lösung der Verbindungen **14** und **15** wurde bei verschiedenen Temperaturen durch ^{1}H-, ^{13}C-, ^{19}F-, ^{29}Si-, ^{117}Sn- und 2D ^{1}H-^{29}Si-HMQC-NMR Spektroskopie untersucht. Des weiteren wurden Elektrospray-Massenspektren aufgenommen und Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung durchgeführt.
Das ^{29}Si-NMR Spektrum von Verbindung **14** in $CDCl_3$ zeigt ein Signal für die $SiMe_3$-Gruppe bei 2.6 ppm. Das entsprechende ^{117}Sn-NMR Spektrum bei 303 K in CD_2Cl_2 zeigt ein breites Signal bei -48.2 ppm.
Bei Temperaturerniedrigung auf 223 K werden im ^{119}Sn-NMR Spektrum drei breite Signale bei -118.8, -145.0 und -188.0 ppm beobachtet. Im ^{117}Sn CP MAS Spektrum beobachtet man dagegen nur ein Signal bei -84.7 ppm. Anscheinend treten in Lösung mehrere unterschiedliche Spezies auf. Die Signalverschiebung in Lösung zu hohem Feld deutet auf eine Oligomerisierung hin. Ein weiteres Indiz hierfür liefert das ^{13}C-NMR Spektrum bei 223 K. Das Signal für die Me_3Si-Gruppe spaltet in vier Signale auf und deutet somit auf die Existenz von mehreren unterschiedlichen Spezies bei 223 K hin. Auch die Signale für die Methylengruppen des koordinierenden Liganden sind äußerst komplex geworden. In Lösung liegt ein Monomer / Dimer Gleichgewicht vor. Anhand der NMR-spektroskopischen Daten steigt die Population der dimeren Spezies mit sinkender Temperatur (Hochfeldverschiebung der Signale).
Das zweidimensionale ^{1}H-^{29}Si-HMQC-NMR-Spektrum von **14** zeigt bei 223 K sechs Signale für die Me_3Si-Gruppe und sechs Signale für die CH_2Si-Gruppe.

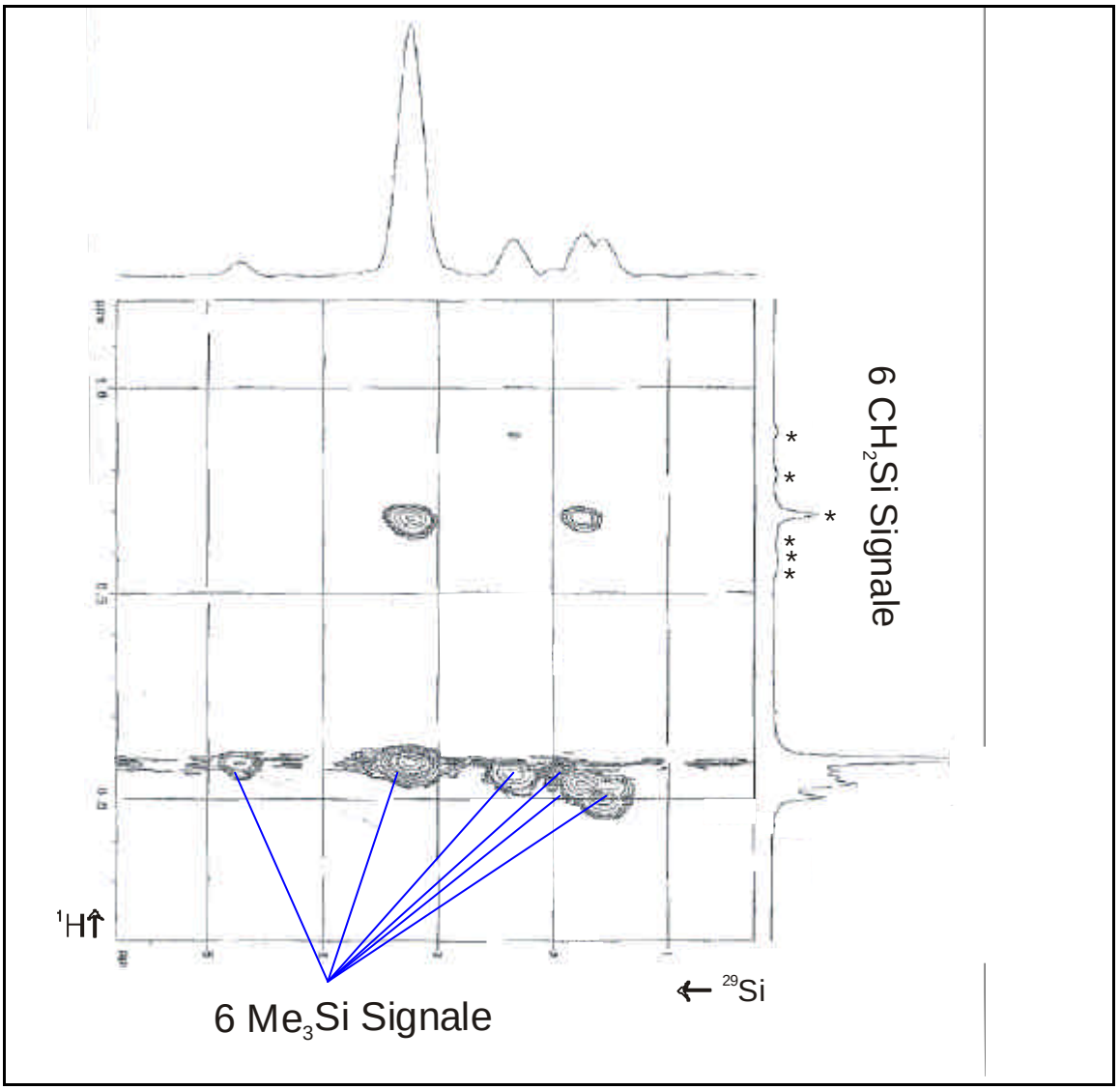
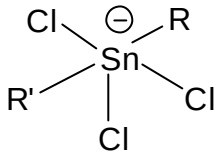


Abbildung 4.1: ^{1}H-^{29}Si-HMQC-NMR Spektrum von Verbindung **14**.

Von Verbindung **14** wurden Elektrospray-Massenspektren aufgenommen. Elektrospray-Massenspektrometrie bietet die Möglichkeit, hoch verdünnte Lösungen zu analysieren und den Gebrauch milder Bedingungen beim Ionisierungsprozess für den Transfer geladener Spezies aus der Lösung in die Gasphase. [89] Bei dieser Methode können ionogene Spezies, die in Lösung durch Autoionisation entstehen, detektiert werden. Die detektierten Massencluster und Strukturvorschläge sind in Abbildung 4.2 wiedergegeben.

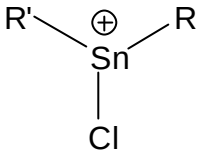
Negativer Modus



14· Cl^-: 397

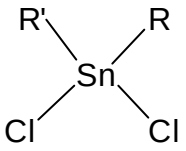
A

Positiver Modus



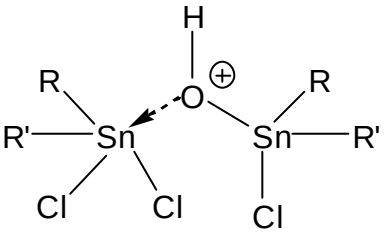
14 - Cl^-: 328

B



14· H^+: 364

C



$C_{18}H_{47}Cl_3N_2OSi_2Sn_2^+$: 707

D

R = $Me_2N(CH_2)_3$

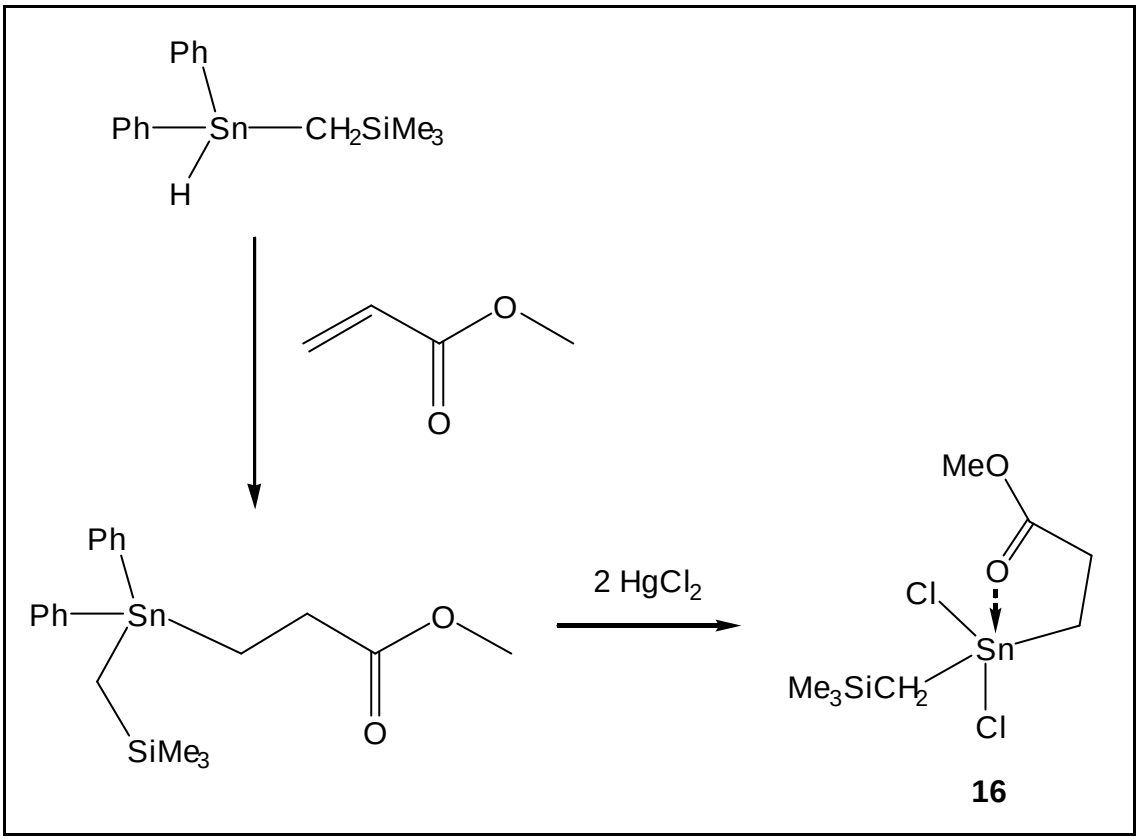
R' = CH_2SiMe_3

Abbildung 4.2: Ausgewählte Elektrospray-MS-Cluster (H_3CCN, neg. und pos. Modus) und Strukturvorschläge von **14**.

Ein im negativen Modus aufgenommenes Elektrospray-MS zeigt einen Massencluster, der dem negativ geladenen $[Me_2N(CH_2)_3](Me_3SiCH_2)SnCl_3^-$ Anion zugeordnet werden kann. Im positiven Modus sind die drei Spezies **B** bis **D** nachzuweisen. Das Kation **B** ist durch Abspaltung eines Cl^- Anions und **C** durch

Protonierung der Ausgangsverbindung **14** entstanden. Am interessantesten ist aber die dimere Spezies **D**, bei der die Zinnfragmente durch eine OH-Gruppe miteinander verbunden sind.
Eine Molmassenbestimmung in Dichlormethan ergab für Verbindung **14** eine Molmasse von 431.0 g mol^{-1}. Dieser Wert weicht um 18 % vom Molekulargewicht der monomeren Verbindung ab (362.99 g mol^{-1}).
In einer Lösung von Verbindung **14** existiert ein Monomer / Dimer Gleichgewicht. Bei Temperaturerniedrigung steigt die Population der dimeren Spezies deren Strukturen anhand der vorliegenden Analyseergebnisse nicht zweifelsfrei geklärt werden können.

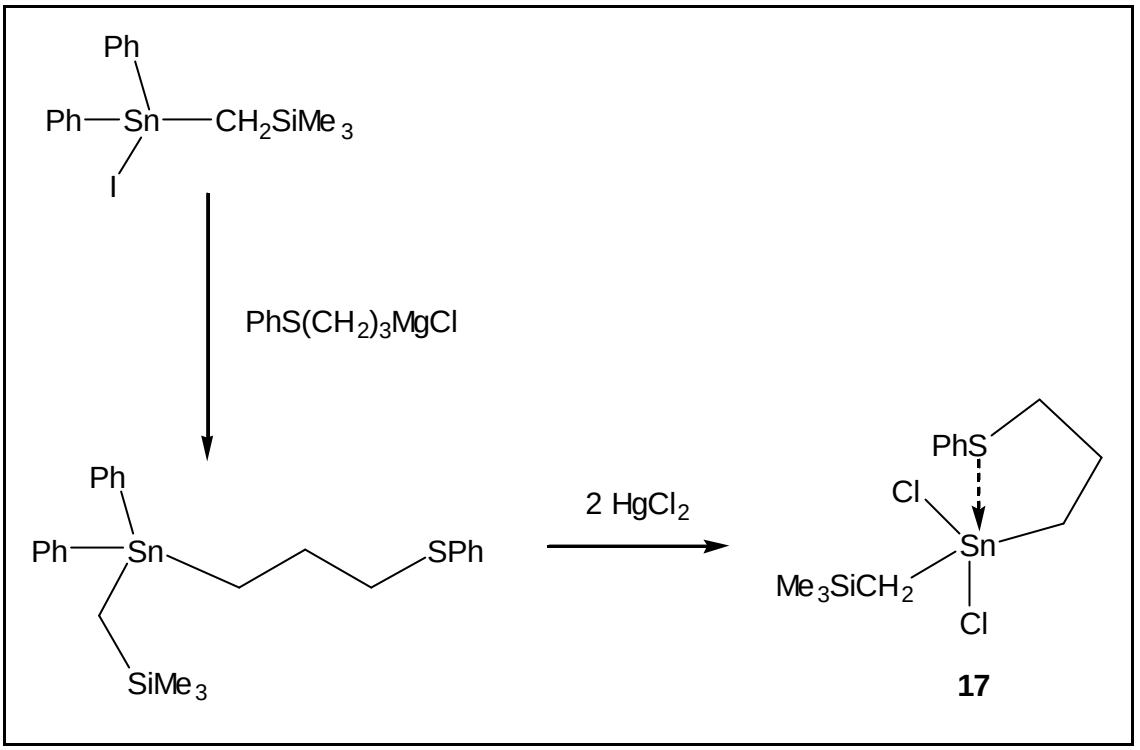
Die Verbindungen Trimethylsilylmethyl-β-carbmethoxyethylzinndichlorid (**16**) und 3-Thiophenoxypropyl-trimethylsilylmethylzinndichlorid (**17**) repräsentieren Diorganozinndihalogenide mit intramolekular koordinierenden O- bzw. S-Liganden.
16 wird durch die Abspaltung zweier Phenylgruppen mit $Hg(II)Cl_2$ von Trimethylsilylmethyl-β-carbmethoxyethyldiphenlylzinn hergestellt. Verbindung **16** ist bei Raumtemperatur ein farbloses Öl und kann durch Destillation gereinigt werden (83 °C, 10^{-3} Torr). In *n*-Hexan bilden sich bei einer Temperatur unterhalb von 10 °C farblose Kristalle. Das ^{119}Sn-NMR Spektrum von Verbindung **16** zeigt in Dichlormethan bei Raumtemperatur ein Signal bei 24.3 ppm. Im ^{29}Si-NMR Spektrum der gleichen Lösung wird ein Signal bei 1.97 ppm ($^{2}J(^{29}Si\text{-}C\text{-}^{119}Sn)$= 42.8 Hz) beobachtet.



Schema 4.2: Synthese des intramolekular koordinierten Diorganozinndichlorids **16**.

Ein Vergleich der ^{119}Sn-Signale der tetrakoordinierten Zinnverbindung *n*-Bu(Me_3SiCH_2)$SnCl_2$ bei 135.7 ppm und der pentakoordinierten Verbindung O[$(CH_2)_3$]$_2SnCl_2$ bei 5.1 ppm ergibt, dass Verbindung **16** in Lösung pentakoordiniert mit einer schwachen koordinativen Sn-O Bindung vorliegt.

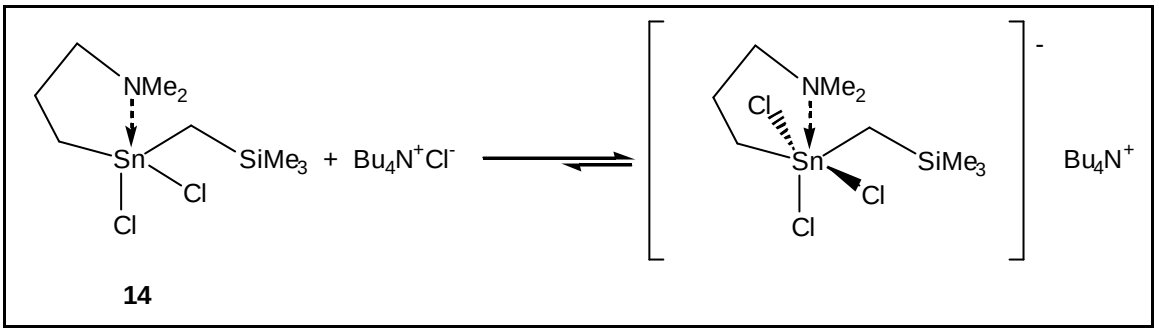
Ausgehend von 3-Thiophenoxypropyl-trimethylsilylmethyldiphenylzinn kann 3-Thiophenoxypropyl-trimethylsilylmethylzinndichlorid (**17**) durch eine quantitative Substitution der Phenylgruppen gegen Chloratome mit zwei Moläquivalenten Quecksilber(II)-chlorid in guten Ausbeuten von 85 % hergestellt werden. Verbindung **17** ist bei Raumtemperatur ein gelbliches Öl und kann durch Destillation gereinigt werden (95 °C, 10^{-3} Torr).
Die Verschiebung im ^{119}Sn-NMR Spektrum beträgt bei Raumtemperatur in Dichlormethan 42.8 ppm. Das ^{29}Si-NMR Spektrum der gleichen Lösung zeigt ein Signal bei 2.54 ppm (^2J(^{29}Si-C-^{119}Sn)= 41.0 Hz).



Schema 4.3: Synthese des intramolekular koordinierten Diorganozinndichlorids **17**.

Vergleicht man die Signale im ^{119}Sn-NMR Spektrum mit denen der tetrakoordinierten Spezies *n*-Bu(Me_3SiCH_2)$SnCl_2$ (δ = 135.7 ppm) und der pentakoordinierten Verbindung $S[(CH_2)_3]_2SnCl_2$ (δ = 19.8 ppm), [14] kann man folgern, dass Verbindung **17** in Lösung pentakoordiniert mit einer schwachen koordinativen Sn-S Bindung vorliegt.

4.3 Komplexierungsverhalten von Verbindungen 14 gegenüber Tetrabutylammoniumchlorid



Schema 4.5: Komplexierung von **14** mit Tetrabutylammoniumchlorid.

Das ^{119}Sn-NMR Spektrum einer 1:1-Mischung des Diorganozinndichlorids **14** (63 mg) und Tetrabutylammoniumchlorid (52 mg) zeigt bei Raumtemperatur in CD_2Cl_2 ein breites Signal bei -175.1 ppm. Bei 203 K wird das Hauptsignal schärfer und verschiebt sich zu -253.9 ppm und es tritt ein weiteres kleineres Signal bei -122.1 ppm auf (Abbildung 4.3).

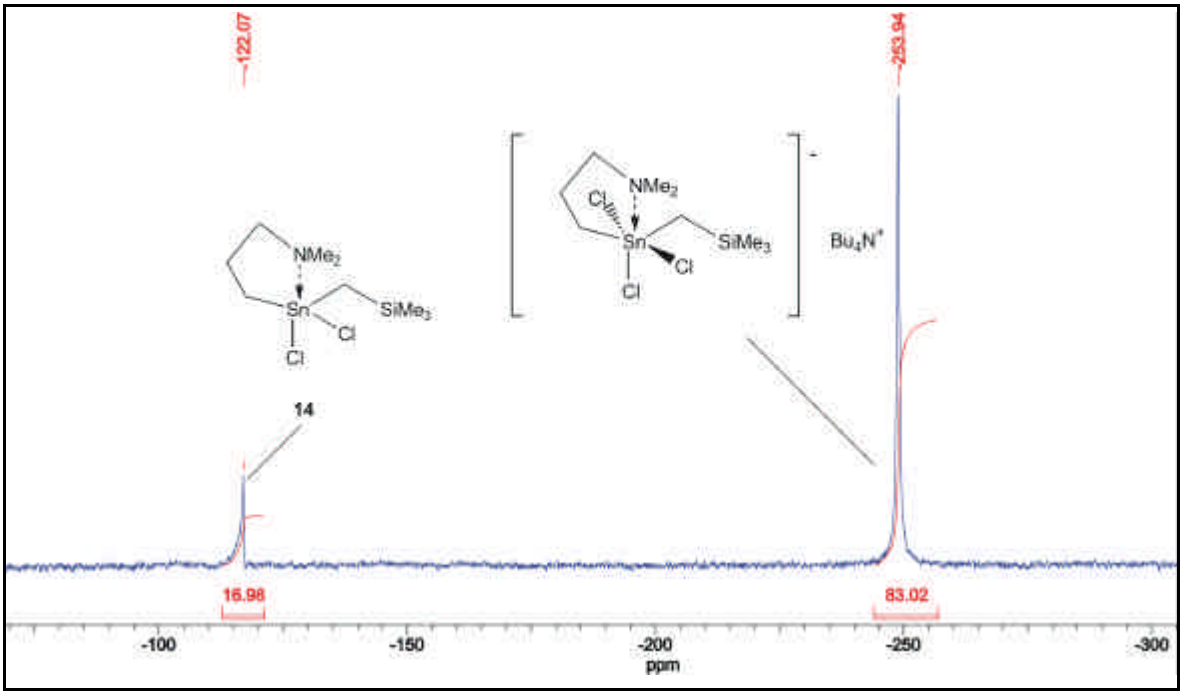


Abb. 4.3: ^{119}Sn-NMR Spektrum von **14** nach Zugabe von 52 mg Bu_4NCl.

Das integrale Verhältnis zwischen dem Hauptsignal bei -253.9 ppm und dem Nebensignal bei -122.2 ppm beträgt 83 zu 17.

Gibt man nun weitere 15 mg Tetrabutylammoniumchlorid hinzu, so zeigt das ^{119}Sn-NMR Spektrum bei Raumtemperatur ein breites, hochfeldverschobenens Signal bei -196.3 ppm. Bei 203 K beobachtet man für diese Probe zwei Signale bei -253.2 und -120.6 ppm mit einem integralen Verhältnis von 95 zu 5.

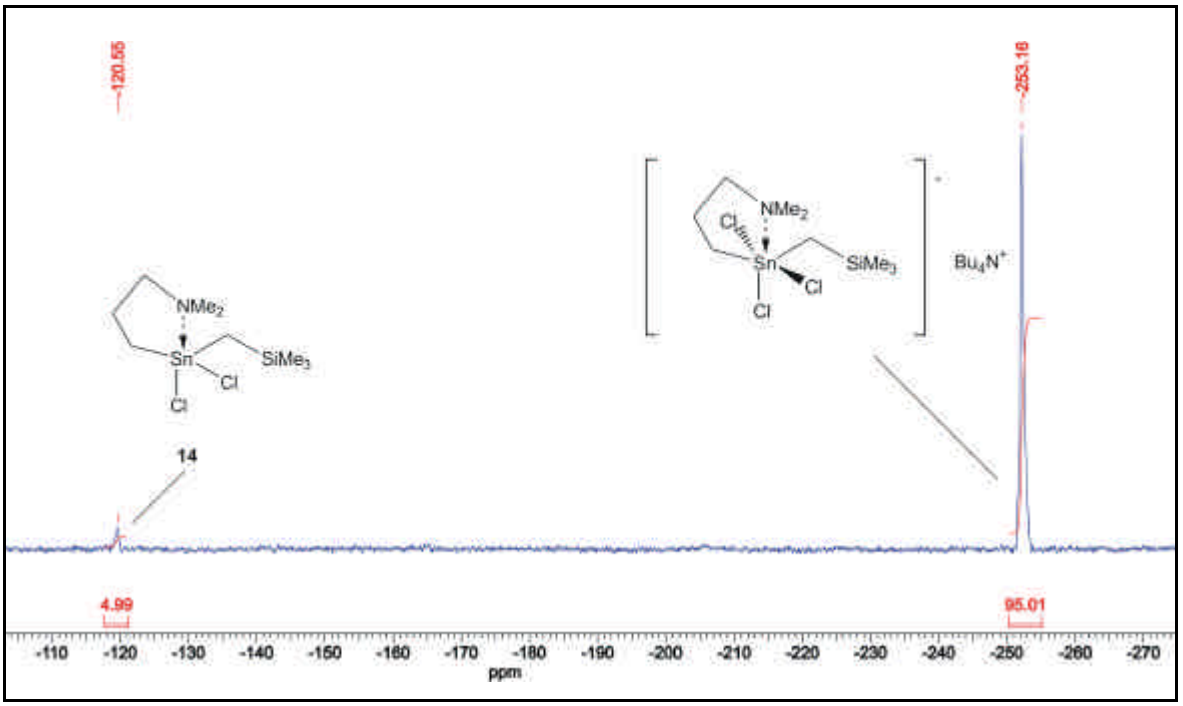


Abb. 4.4: ^{119}Sn-NMR Spektrum von **14** nach Zugabe von 67 mg Bu_4NCl.

Damit ergibt sich, dass das Hauptsignal der in Schema 4.5 dargestellte Chlorid-Komplex ist und das Nebensignal der Ausgangsverbindung **14** zuzuordnen ist. In Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen der penta- und der hexakoordinierten Spezies vor. So erkennt man bei Raumtemperatur ein gemitteltes Signal, daß sich bei Tieftemperatur in zwei Signale aufspaltet. Eine Verringerung der intergralen Häufigkeit der Ausgangsverbindung im ^{119}Sn-NMR Spektrum (Abbildung 4.4) zeigt, daß durch sukzessive Bu_4NCl-Zugabe das Gleichgewicht auf die Seite der hexakoordinierten Verbindung verschoben wird.

Im Vergleich dazu zeigt ein ^{119}Sn-NMR Spektrum bei Raumtemperatur in $CDCl_3$ des Chloridkomplexes $\{[Me_2N(CH_2)_3](Me_3SiCH_2)SnCl_3\}^-\{[(Ph_3P)_2N]^+$ **16** ein breites Signal bei -110.2 ppm.

4.4 Einkristallröntgenstrukturanalysen der intramolekular koordinierten Diorganozinndihalogenide 14 und des Chlorid-Komplexes 15

Die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten farblosen Kristalle der Verbindungen **14** und **15** wurden durch Kristallisation aus *n*-Hexan hergestellt. Die Molekülstrukturen der intramolekular koordinierten Diorganozinndihalogenide **14** und des Chlorid-Komplexes **15** sind in den Abbildungen 4.5 und 4.6 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

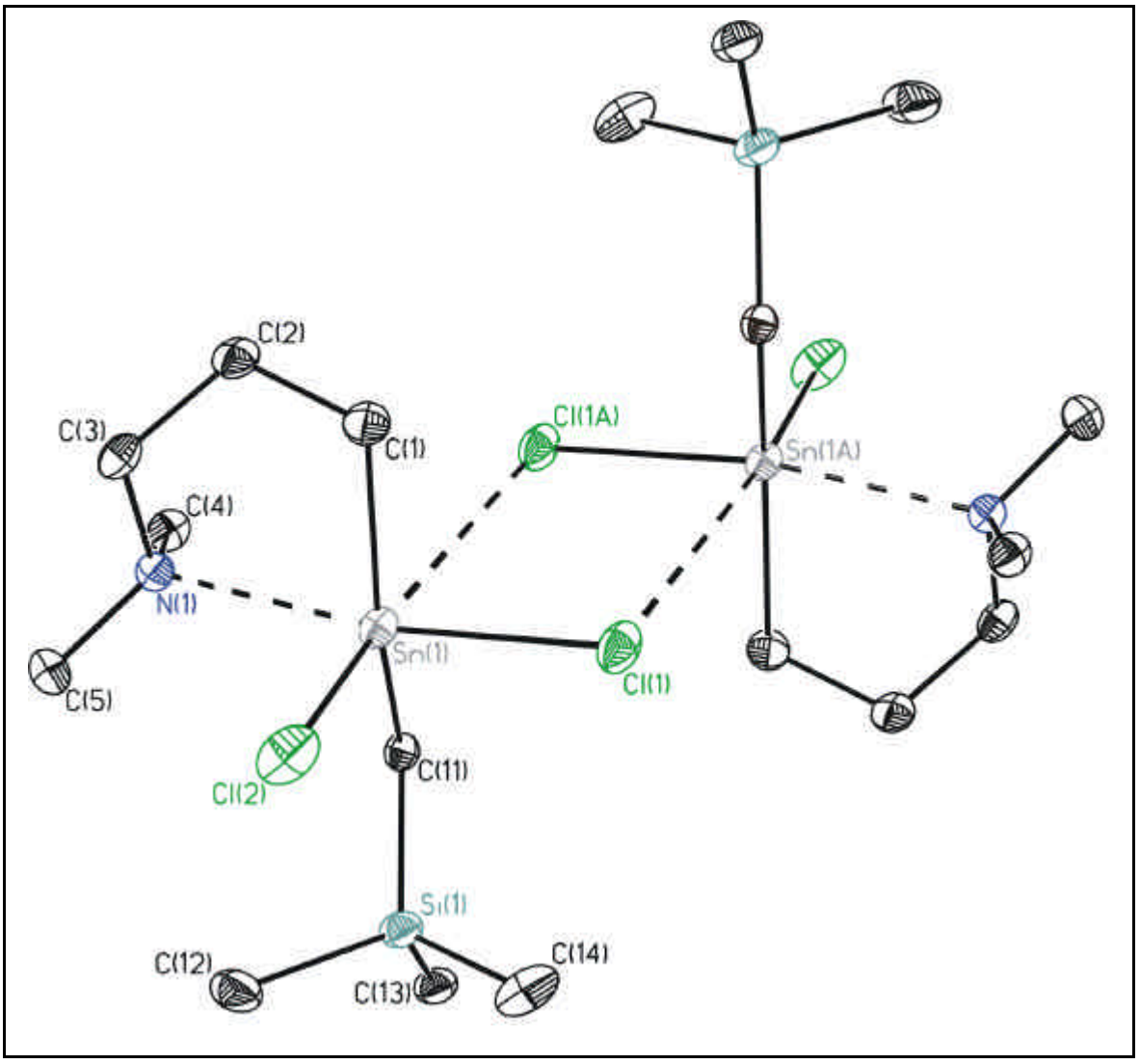


Abb. 4.5: Molekülstruktur von **14**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das zentrale Zinnatom in den Verbindungen **14** und **15** ist jeweils hexakoordiniert durch ein Stickstoff-, zwei Kohlenstoff- und drei Chloratome mit einer verzerrt oktaedrischen Konfiguration. Die zwei Kohlenstoffatome C(1) und C(11), die Chloratome Cl(2) und Cl(3) und das Stickstoffatom N(1) und das Chloratom Cl(1) sind jeweils *trans* angeordnet. Die 12 *cis* Winkel variieren bei **14** zwischen 73.20(7) – 109.61(6)° und bei **15** zwischen 78.7(2) – 101.4(1)°. Die Verzerrung von der idealen oktaedrischen Geometrie wird vor allem in den C(1)-Sn(1)-C(11)-Winkeln von 146.46(9)° für **14** und 167.6(2)° für **15** deutlich.

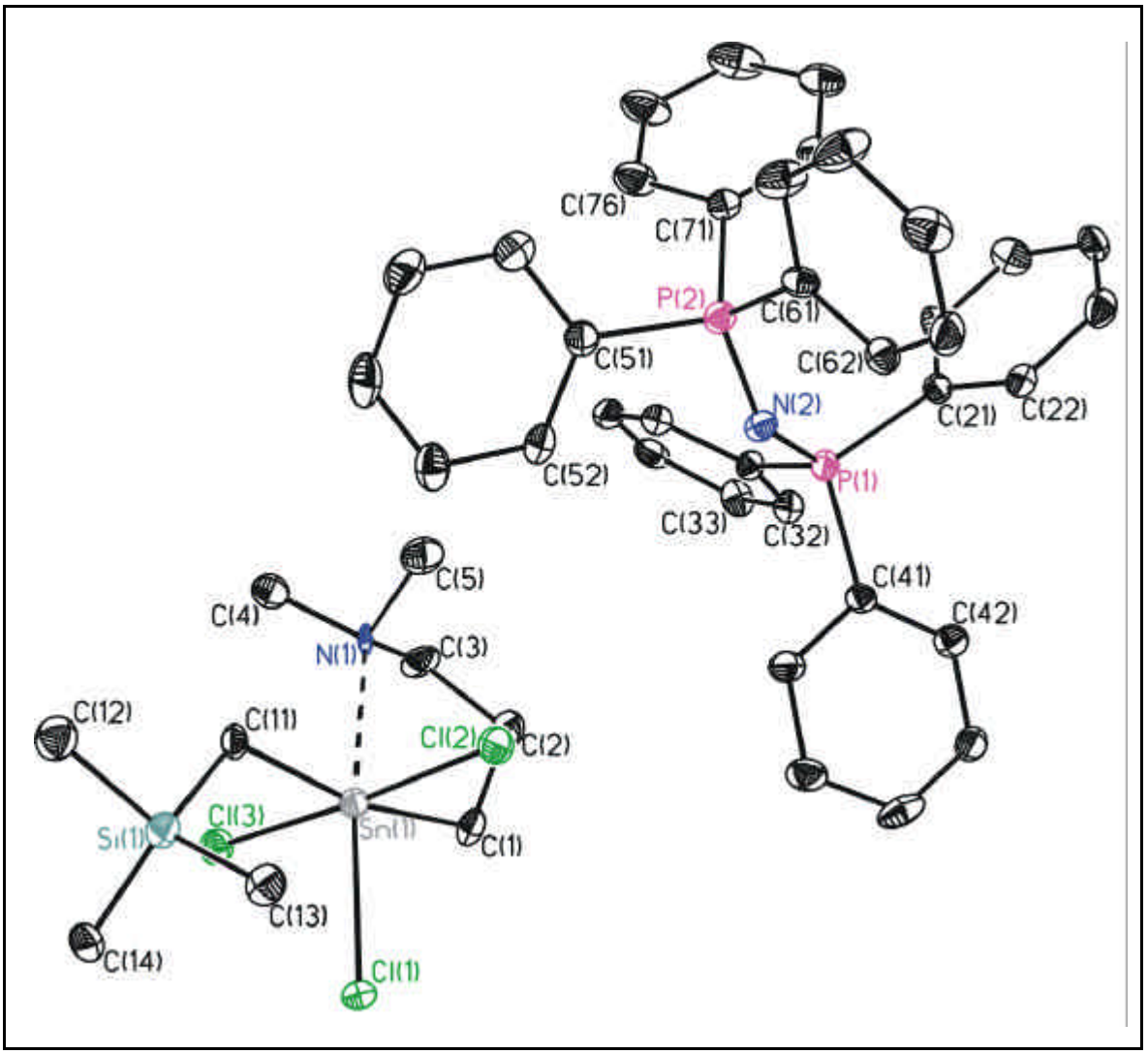


Abb. 4.6: Molekülstruktur von **15**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Verbindung **14** realisiert eine dimere Struktur im Festkörper mit einer Sn(1)-Cl(1)-Sn(1A) und einer Sn(1)-Cl(1A)-Sn(1A) Verbrückung. Die Verbrückung ist unsymetrisch, was durch die Sn(1)-Cl(1) 2.5141(6) Å und Sn(1)-Cl(1A) 3.5972(7) Å Abstände deutlich wird. Die Koordinationsgeometrie um das zentrale Zinnatom lässt sich am besten als [4+2] Koordination mit einer intramolekularen Sn(1)-N(1) Bindung von 2.457(2) Å und einer schwachen intermolekularen Sn(1)-Cl(1A) Bindung von 3.5972 Å beschreiben, bei der die letztgenannte Bindung kürzer ist, als die Summe der van der Waals-Radien von Zinn (2.20 Å) und Chlor (1.70 Å). [81] Dieser Sn-Cl Abstand ist vergleichbar mit dem von 3.684(1) Å in der achtgliedrigen Ringverbindung [*cyclo*-CH_2{$Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)$}O], die im Festkörper als Dimer vorliegt. [90]

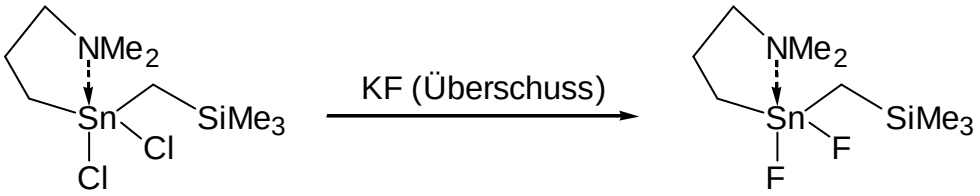
Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] von **14** und **15**.

	14 (X = 1A)	**15 (X = 3)**
Sn(1)-C(1)	2.133(2)	2.140(4)
Sn(1)-C(11)	2.117(2)	2.137(4)
Sn(1)-Cl(1)	2.5141(6)	2.521(2)
Sn(1)-Cl(X)	3.5972(7)	2.615(2)
Sn(1)-Cl(2)	2.3854(6)	2.597(1)
Sn(1)-N(1)	2.457(2)	2.414(3)
C(1)-Sn(1)-C(11)	146.46(9)	167.6(2)
C(11)-Sn(1)-Cl(2)	109.61(6)	87.8(1)
C(1)-Sn(1)-Cl(2)	102.76(7)	89.7(1)
C(11)-Sn(1)-N(1)	93.19(8)	89.2(2)
C(1)-Sn(1)-N(1)	78.46(8)	78.7(2)
Cl(2)-Sn(1)-N(1)	89.20(4)	90.58(8)
C(11)-Sn(1)-Cl(1)	94.43(6)	101.4(1)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	92.00(7)	90.9(2)
Cl(2)-Sn(1)-Cl(1)	93.68(2)	93.25(4)
N(1)-Sn(1)-Cl(1)	170.42(4)	168.87(9)
C(11)-Sn(1)-Cl(X)	76.13(6)	89.8(2)
C(1)-Sn(1)-Cl(X)	73.20(7)	92.1(1)
Cl(2)-Sn(1)-Cl(X)	170.11(2)	176.61(4)
N(1)-Sn(1)-Cl(X)	98.65(4)	86.99(8)
Cl(1)-Sn(1)-Cl(X)	77.63(2)	89.57(4)

Der Chlorid-Komplex **15** liegt im Festkörper als intramolekular koordiniertes Diorganozinntrichlorid Anion mit einem korrespondierenden $\{(Ph_3P)_2N\}^+$ Kation vor.

4.5 Synthese des intramolekular koordinierten Diorganozinndifluorids $[Me_2N(CH_2)_3](Me_3SiCH_2)SnF_2$ (18) und dessen Stereochemie in Lösung

Das intramolekular koordinierte Diorganozinndichlorid **14** wird durch Umsetzung mit einem Überschuß Kaliumfluorid in Dichlormethan/Wasser zum pentakoordinierten Diorganozinndifluorid **18** umgesetzt (Gleichung 4.1).



14 **18** (4.1)

Verbindung **18** liegt nach Kristallisation aus *n*-Hexan als farbloser, kristalliner Feststoff vor.

Das Diorganozinndifluorid **18** zeigt in Lösung ein interessantes Verhalten. Das bei Raumtemperatur aufgenommene ^{29}Si-NMR Spektrum von **18** zeigt in $CDCl_3$ ein Signal bei 2.09 ppm ($^2J(^{29}Si\text{-}C\text{-}^{119}Sn)$ = 37.2 Hz). Im ^{117}Sn-NMR Spektrum tritt in CD_2Cl_2 ein einzelnes breites Signal bei -180 ppm auf. Das ^{19}F-NMR Spektrum bei 303 K zeigt ein Signal bei -162 ($W_{1/2}$ = 857 Hz) und ein breites Signal bei -188 ppm ($W_{1/2}$ = 8571 Hz). Bei Temperaturerniedrigung auf 203 K spaltet sich das ^{117}Sn-Signal in ein Dublett von Dubletts von Dubletts bei -322 ppm auf, ($^1J(^{19}F\text{-}^{119}Sn)$ = 1590 Hz), ($^1J(^{19}F\text{-}^{119}Sn)$ = 2680 Hz) und ($^1J(^{19}F\text{-}^{119}Sn)$ = 2850 Hz) (Abbildung 4.7).

Das entsprechende ^{19}F-NMR Spektrum bei 203 K zeigt zwei Signale bei -96.5 ($^1J(^{19}F\text{-}^{119}Sn)$ = 1590 Hz), ($^1J(^{19}F\text{-}^{119}Sn)$ = 2680 Hz) und -141 ppm ($^1J(^{19}F\text{-}^{119}Sn)$ = 2850 Hz) (Abbildung 4.8).

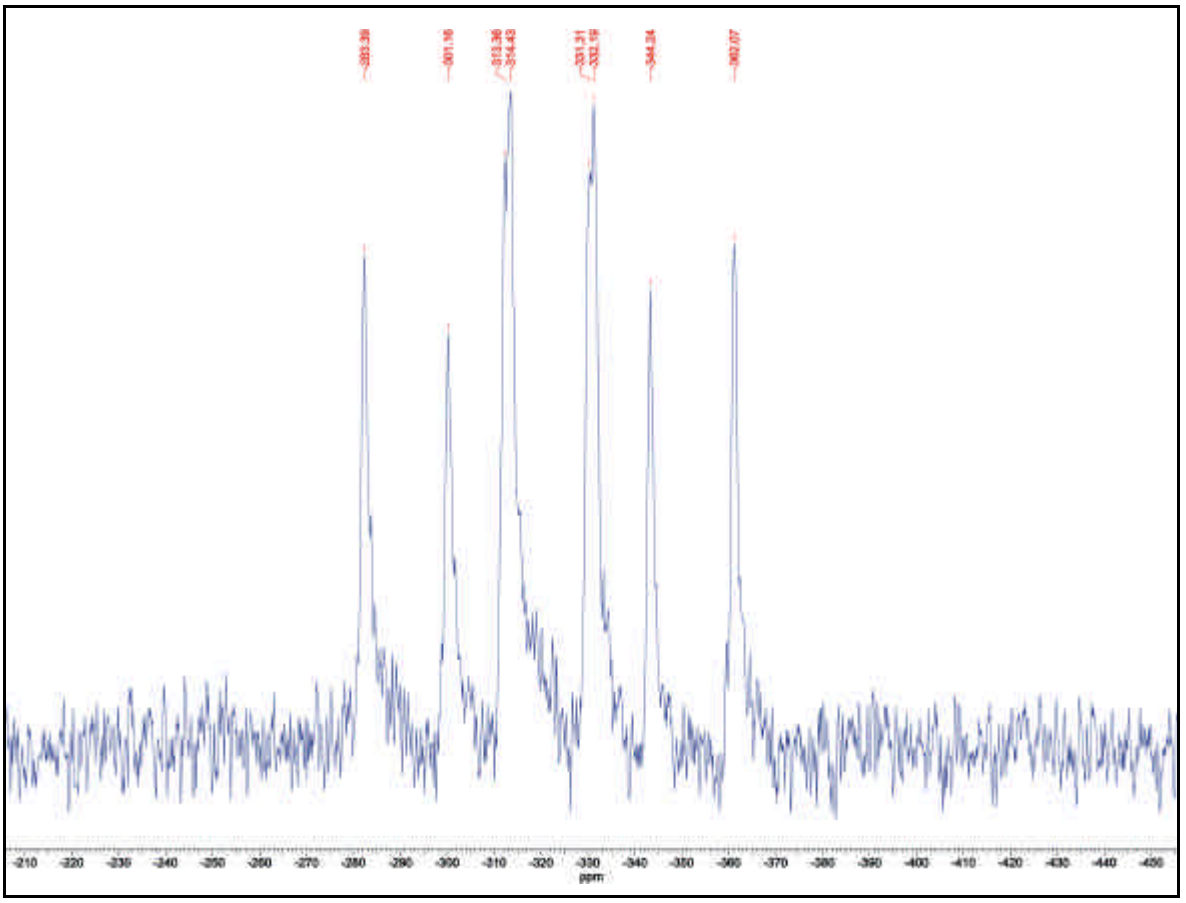


Abb. 4.7: ^{117}Sn-NMR Spektrum von **18** bei 203 K.

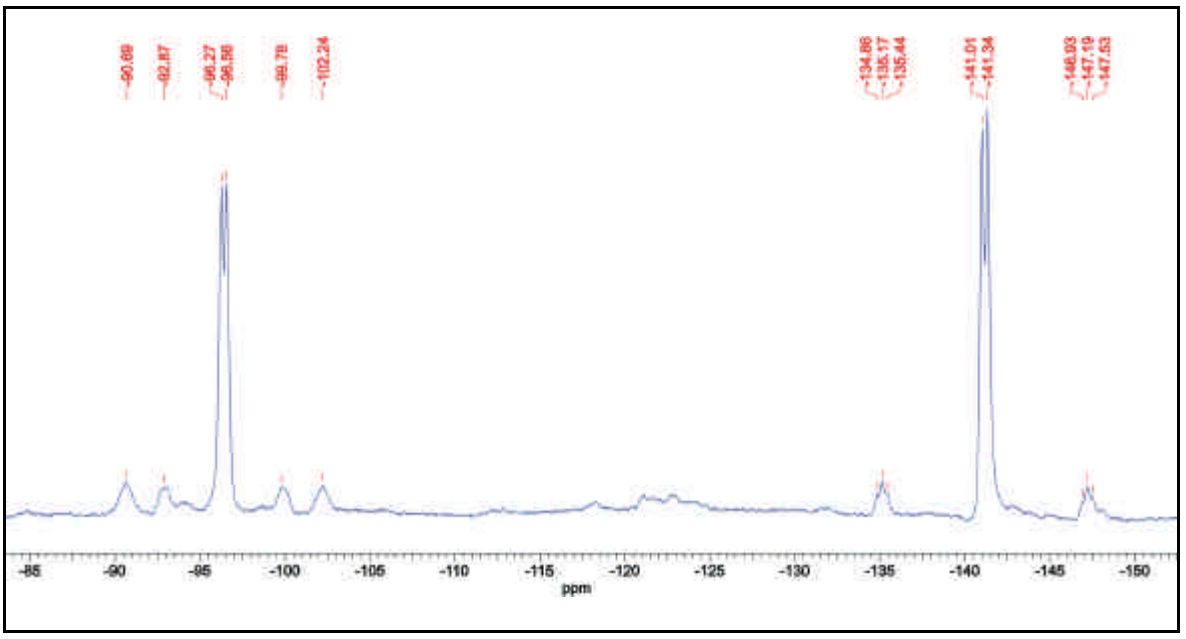


Abb. 4.8: ^{19}F-NMR Spektrum von **18** bei 203 K.

Die durch die Tieftemperaturspektren gesammelten Informationen lassen auf die in Abbildung 4.9 gezeigte, dimere Struktur der Verbindung **18** schließen.

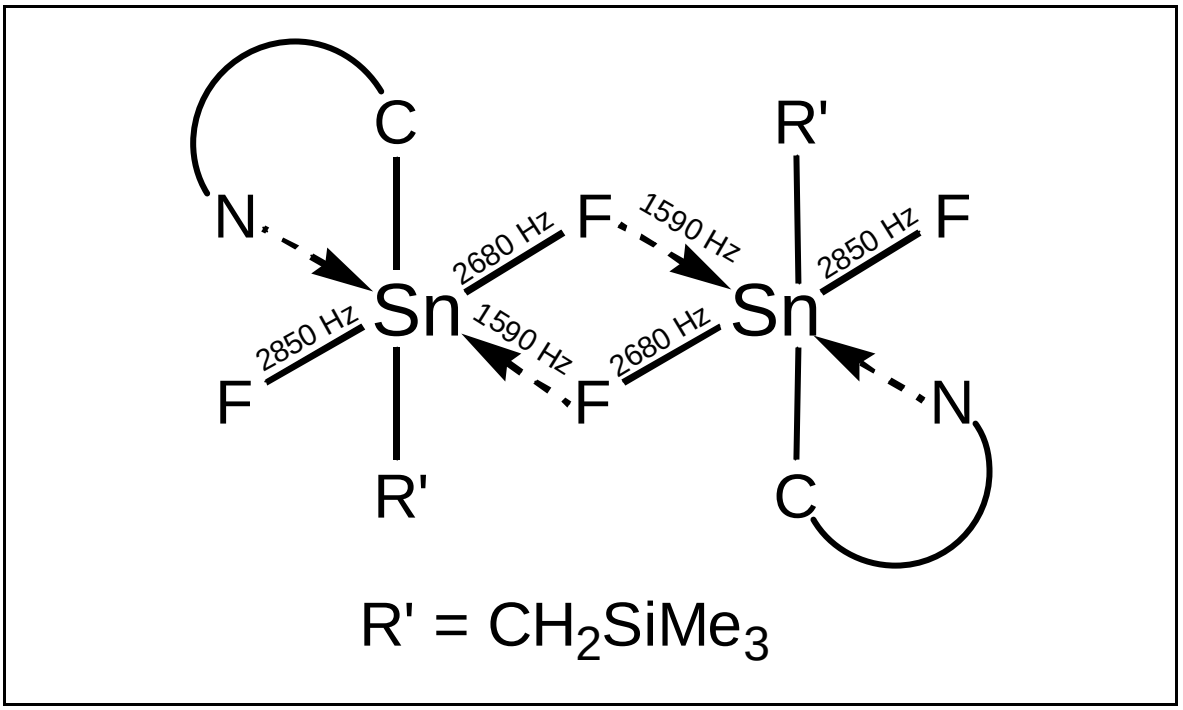


Abbildung 4.9: Strukturvorschlag der in Lösung dimeren Verbindung **18** bei Tieftemperatur mit ^{1}J ^{19}F-^{119}Sn Kopplungskonstanten.

Einen weiteren Hinweis auf die Dimerisierung von **18** bei Tieftemperatur geben die ^{13}C-NMR Spektren. Das Signal für die CH_2Si-Gruppe bei 5.73 ppm (^{1}J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) = 525/500 Hz) und das Signal für die CH_2Sn-Gruppe bei 16.3 ppm (^{1}J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) = 722/688 Hz) verschieben sich bei Temperaturerniedrigung zu tiefem Feld mit einer gleichzeitigen Vergrößerung der ^{1}J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) Kopplungskonstanten (CH_2Si: 10.8 ppm (^{1}J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) = 772 Hz), CH_2Sn: 22.5 ppm (^{1}J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) = 998 Hz). Dies lässt darauf schließen, dass die Tieffeldverschiebung der Signale bei gleichzeitiger Vergrößerung der Kopplungskonstanten direkt auf die Dimerisierung von Verbindung **18** in Lösung bei Temperaturerniedrigung zurückzuführen ist.

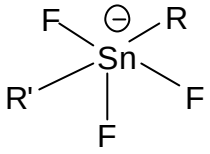
Das ^{117}Sn-CP MAS NMR Spektrum von Verbindung **18** zeigt ein Signal bei -333 ppm (^{1}J(^{19}F-^{119}Sn) = 2800 Hz) in Analogie zum Signal bei -322 ppm im ^{117}Sn-NMR Spektrum bei 203 K. Das ^{19}F-CP-MAS NMR Spektrum von **18** zeigt zwei Signale bei -113 und -124 ppm.

Ein Elektrospray-MS Spektrum zeigt im negativen Modus einen Massencluster für die in Abbildung 4.10 dargestellte Spezies **G**. Sie repräsentiert den anionischen Diorganozinntrifluorid-Komplex **E** (Abbildung 4.15). Im positiven Modus sind vier Massencluster zu erkennen. Besonders hervorzuheben ist hier die dimere, OH-verbrückte Spezies **K**, bei der alle Fluoridionen abgespalten und teilweise durch OH^- ersetzt wurden. Eine bei Raumtemperatur in Dichlormethan aufgenommene Molekulargewichtsbestimmung ergab für **18** einen Wert von 356.2 $gmol^{-1}$. Dieser Wert weicht um 7 % vom Molekulargewicht der monomeren Verbindung ab (330.08 g mol^{-1}).

Zusammenfassend lässt sich folgern, dass Verbindung **18** in Lösung bei Raumtemperatur überwiegend als pentakoordiniertes Diorganozinndifluorid vorliegt. Dies wird aus der ^{117}Sn-NMR-Verschiebung von -180 ppm deutlich. Das Auftreten eines breiten Signals lässt auf einen langsamen Austausch auf der ^{117}Sn-NMR Zeitskala schließen. Die mit dem Gang zu tieferen Temperaturen verbundene Hochfeldverschiebung des ^{117}Sn-NMR Signals nach -322 ppm und die erkennbare Aufspaltung lassen in Kombination mit den ^{19}F-NMR Spektren auf die in Abbildung 4.9 dargestellte dimere Struktur von **18** bei Tieftemperatur in Dichlormethan schließen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass evtl. auch eine trimere Spezies in Lösung vorliegt. Aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten kann aber nicht zweifelsfrei zwischen einer dimeren und einer trimeren Spezies unterschieden werden.

Eine Erklärung für die Dimerisierung bzw. Oligomerisierung von Verbindung **18** könnte die Absenkung des LUMO in der pentakoordinierten Verbindung sein. Dadurch wird eine Hexakoordination erleichtert und es resultiert die dimere (trimere) Spezies.

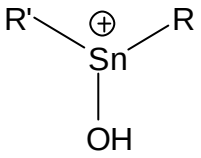
Negativer Modus



15 F^-: 350

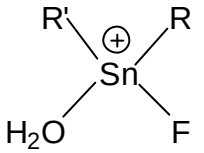
G

Positiver Modus



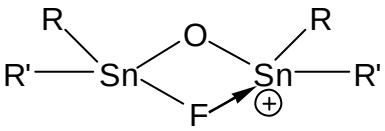
$C_9H_{24}NOSiSn$: 310

H



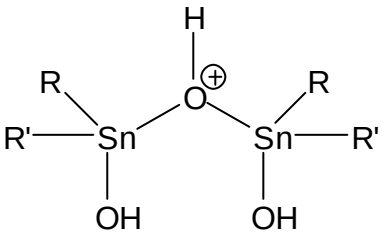
$C_9H_{24}NOFSiSn^+$: 328

I



$C_{18}H_{46}N_2OFSi_2Sn_2^+$: 619

J



$C_{18}H_{49}N_2O_3Si_2Sn_2^{2+}$: 635

K

R = $Me_2N(CH_2)_3$

R' = Me_3SiCH_2

Abbildung 4.10: Ausgewählte Elektrospray-MS-Massencluster (H_3CCN, neg. und pos. Modus) und Strukturvorschläge von **18**.

Durch Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid zu einer Probe von Verbindung **15** in Dichlormethan soll der hexakoordinierte Fluorid-Komplex hergestellt werden. Bei Zugabe von 15 mg Bu_4NF zu 60 mg **15** (molares Verhältnis 0.3 : 1) zeigt das ^{117}Sn-NMR Spektrum bei 203 K ein breites, überlagertes Dublett von Tripletts bei -346.4 ppm. Das entsprechende ^{19}F-NMR Spektrum zeigt zwei breite Signale bei -85 und -129 ppm. Das Signalmuster wird bei Zugabe weiterer 35 mg Bu_4NF (molares Verhältnis 1:1) deutlicher. Das ^{117}Sn Signal ist zu einem Dublett von Tripletts bei -366 ppm ($^1J(^{19}F\text{-}^{119}Sn)$ = 2600 Hz), ($^1J(^{19}F\text{-}^{117}Sn)$ = 2751 Hz) aufgespalten (Abbildung 4.11).

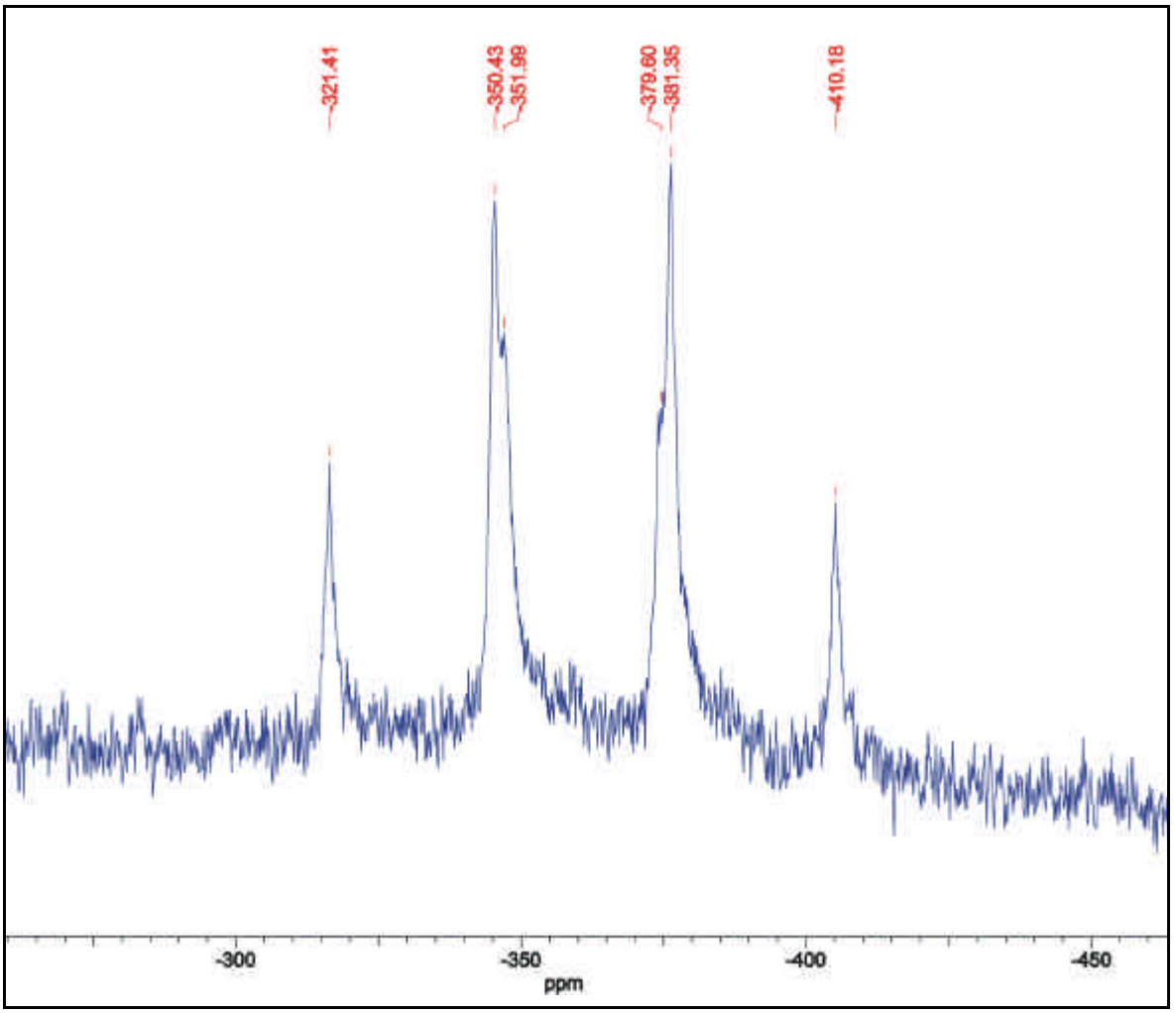


Abb. 4.11: ^{117}Sn-NMR Spektrum von **18** nach Zugabe von 50 mg Bu_4NF.

Im ^{19}F-NMR Spektrum bei 203 K sieht man zwei Signale bei -111 ($^{1}J(^{19}F-^{119}Sn)$ = 2673 Hz) und -130 ppm ($^{1}J(^{19}F-^{119}Sn)$ = 2842 Hz) im Verhältnis 2:1 (Abbildung 4.12).

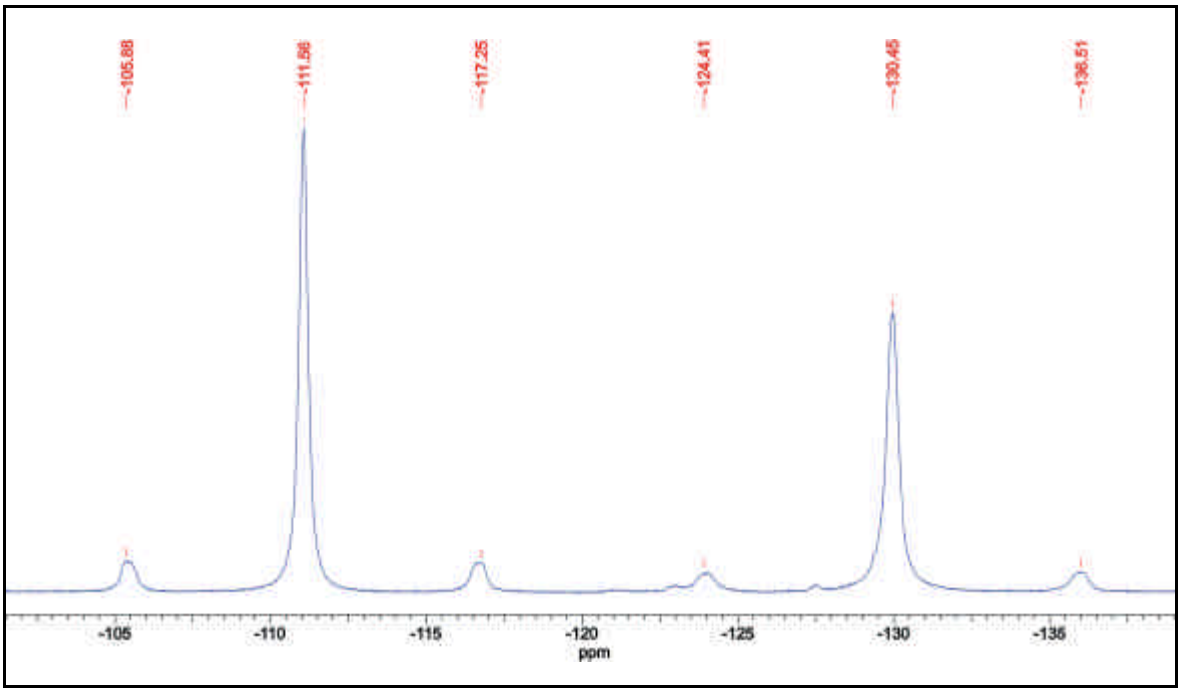


Abb. 4.12: ^{19}F-NMR Spektrum von **18** nach Zugabe von 50 mg Bu_4NF.

Erhöht man nun die Bu_4NF Menge um 50 bzw. 100 mg (molare Verhältnisse 1:2 bzw. 1:3), so tritt keine Veränderung der ^{19}F- und ^{117}Sn-NMR Spektren auf, außer der Tatsache, das im ^{19}F-NMR Spektrum ein weiteres Signal bei -114 ppm registriert wird (Abbildungen 4.13 und 4.14). Dieses Signal zeigt die Existenz eines freien Fluoridions an.

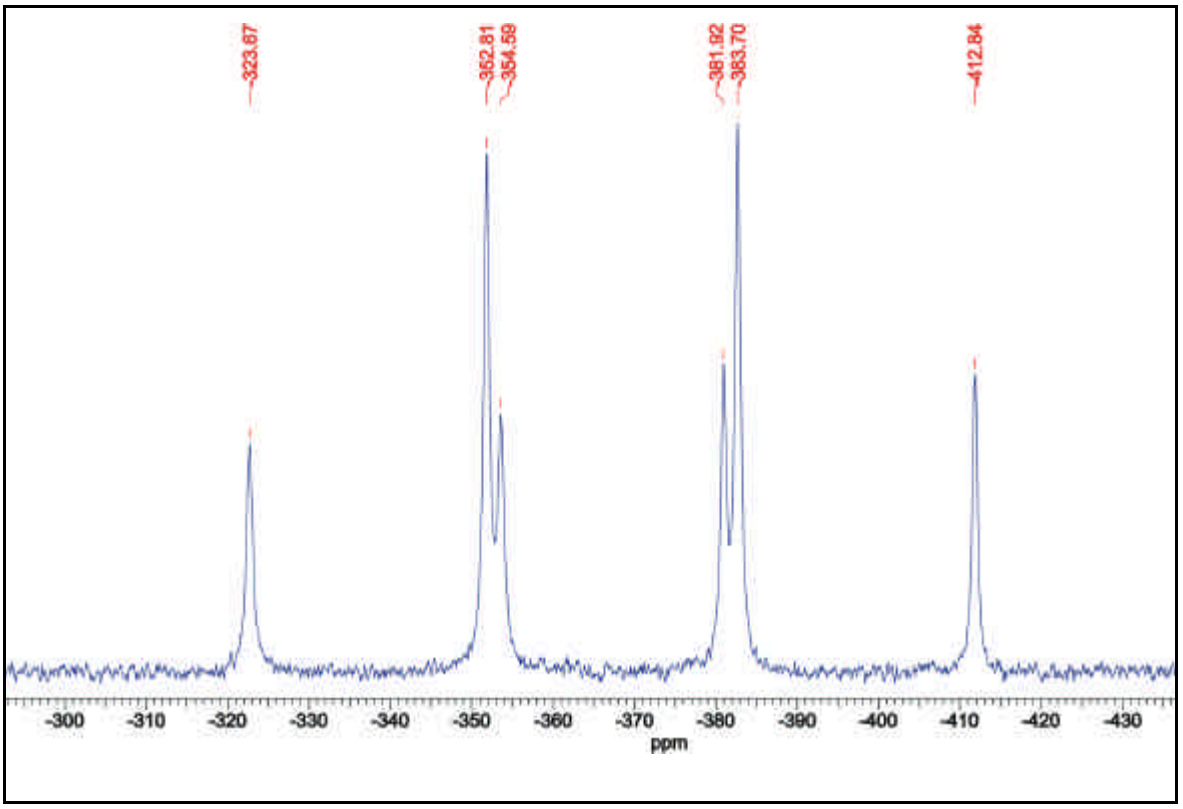


Abb. 4.13: ^{117}Sn-NMR Spektrum von **18** nach Zugabe von 100 mg Bu_4NF.

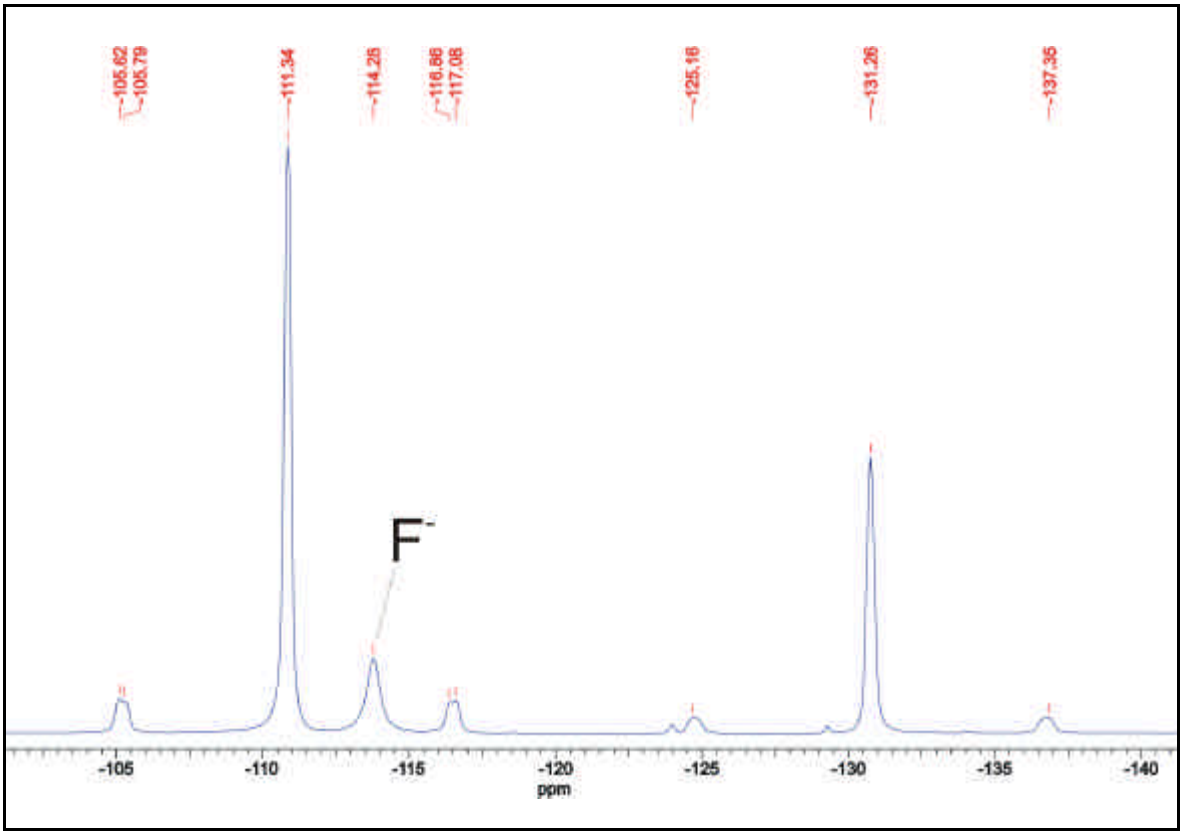


Abb. 4.14: ^{19}F-NMR Spektrum von **18** nach Zugabe von 100 mg Bu_4NF.

Aus diesen spektroskopischen Ergebnissen lässt sich die in Abbildung 4.15 dargestellte Spezies **E** ableiten. Sie besteht aus einem Diorganozinntrifluorid-Anion und einem Tetrabutylammonium-Kation. Offensichtlich ist Fluorid nicht in der Lage, die intramolekulare Sn-N-Koordination unter Bildung des Dianions **F** aufzubrechen.

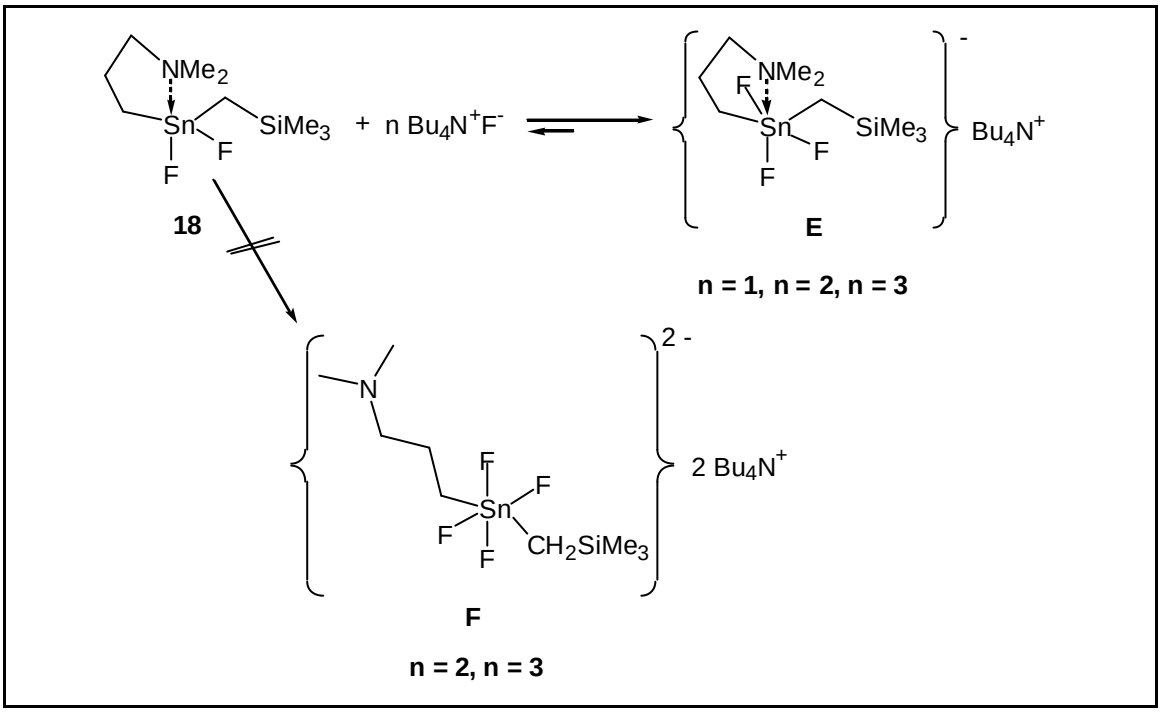


Abbildung 4.15: Komplexierung von **15** mit Tetrabutylammoniumfluorid

4.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse des intramolekular koordinierten Diorganozinndifluorids 18

Die Molekülstruktur des intramolekular koordinierten Diorganozinndifluorids **18** ist in den Abbildungen 4.16 und 4.20 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Bei der Kristallisation von Verbindung **18** aus *n*-Hexan fällt auf, dass zu den klaren farblosen Kristallen (**18a**), die nach nur kurzer Zeit ausfallen bei längerem Stehen an der Luft nach etwa 2 Wochen weitere, leicht trübe Kristalle (**18b**) ausfallen. Die unterschiedlichen Kristalle werden getrennt und einzeln untersucht. Die Kristalle von **18a** weisen einen Schmelzpunkt von 150 °C auf, während die Kristalle von **18b** schon bei 110 °C schmelzen. Ein IR-Spektrum von **18b** zeigt, im Gegensatz zu **18a**, die Anwesenheit von Wasser (ν_{OH} = 3440 cm^{-1}). Beide Verbindungen konnten durch Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen charakterisiert werden.

Verbindung **18a** kristallisiert aus *n*-Hexan als Trimer, indem die einzelnen Moleküle über Sn-F Bindungen verknüpft sind. Die drei Zinnatome sind jeweils durch zwei Kohlenstoff-, ein Stickstoff-, und drei Fluoratome verzerrt oktaedrisch umgeben. Zwei Kohlenstoffatome, zwei Fluoratome und ein Stickstoff- und ein Fluoratom sind jeweils zueinander *trans* angeordnet. Die intramolekularen Sn(1)-N(1), Sn(2)-N(2) und Sn(3)-N(3) Abstände sind mit 2.406(4), 2.390(4) und 2.431(4) Å vergleichbar mit denen in Verbindung **14** und **15**. Die intermolekularen Sn(1)-F(3), Sn(2)-F(1) und Sn(3)-F(2) Abstände mit 2.321(2), 2.300(3) und 2294(3) Å sind kürzer als die Summe der van der Waals-Radien für Zinn (2.20 Å) und Fluor (1.50 Å) [81] und vergleichbar mit denen in Me_3SnF (2.40 Å) [91] und [*cyclo*-$CH_2\{Sn(Cl_2)CH_2Si(Me_2)\}_2OF]^-$ $[K(dibenzo[18]\text{-}Krone\text{-}6]^+$ (2.225(2) Å), [90] aber kürzer als die in Bis{dichloro[(dimethylfluorosilyl)methyl]stannyl}methan (3.051(2) Å). [90]

Die Sn-F Bindungsabstände von Sn(1)-F(1) mit 2.102(3) und Sn(1)-F(4) mit 1.989(3) liegen im Bereich der Bindungsabstände von $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2 \cdot 2H_2O$ (2.084(6) Å) [29] und der mittleren Bindungslänge von $[\{Cp(CO_2Fe\}_2SnF_2 \cdot BF_3$ (2.099 Å). [92] Die 12 *cis*-Winkel um Sn(1) variieren von 80.1(2) bis 96.6(1) Å.

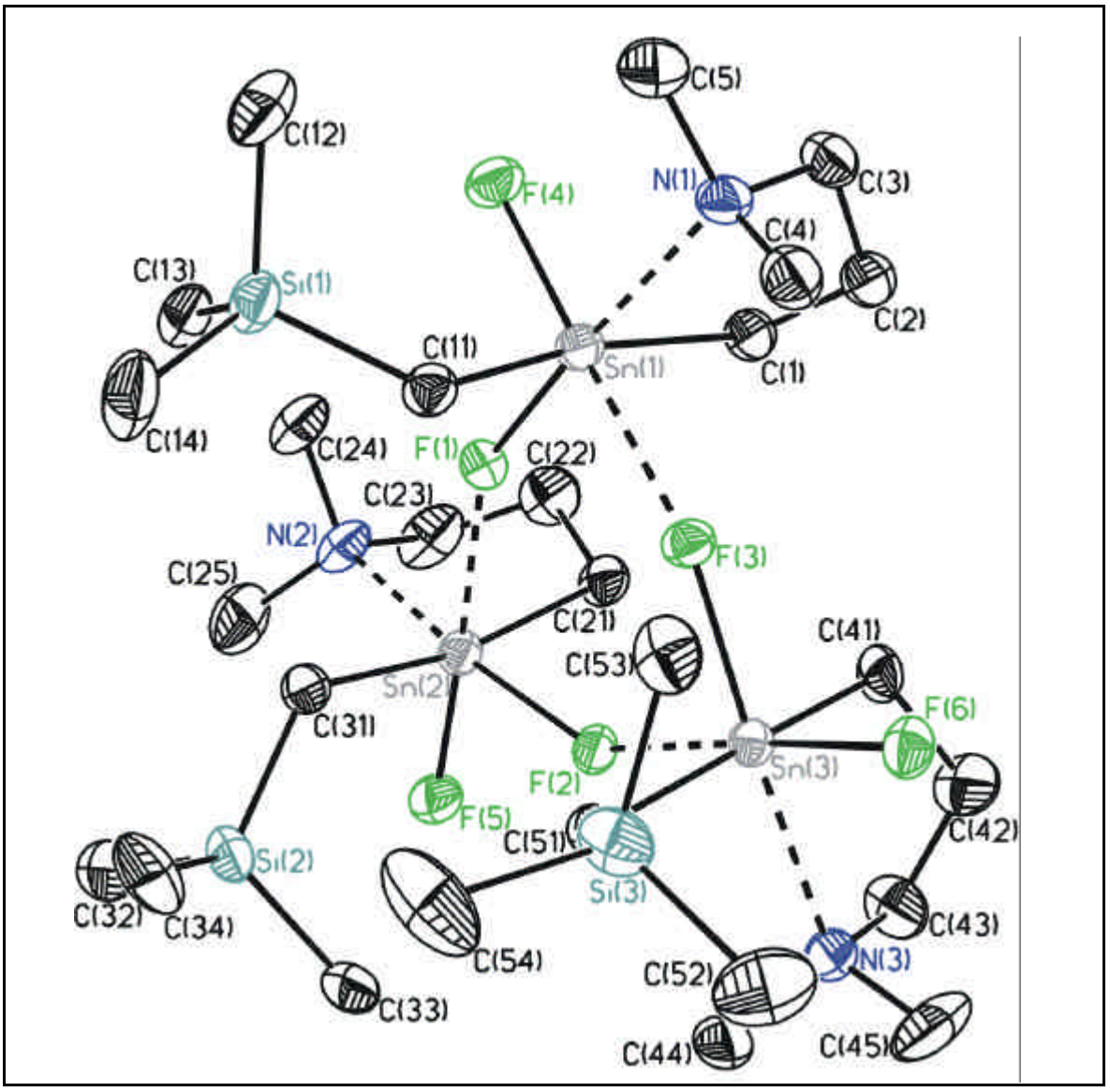


Abb. 4.16: Molekülstruktur von **18a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Verzerrung der oktaedrischen Geometrie um Sn(1) macht sich in den *trans*-Winkeln von 166.0(2)° für C(1)-Sn(1)-C(11), 172.3(2)° für F(1)-Sn(1)-N(1) und 178.2(2)° für F(4)-Sn(1)-F(3) bemerkbar. Die Winkel um Sn(2) und Sn(3) sind vergleichbar.

Betrachtet man die Molekülstruktur von Verbindung **18a** in einer Seitenansicht (Abbildung 4.17), so erkennt man, dass der zentrale Sechsring nahezu planar ist mit den Trimethylsilylmethylketten in cis-Position.

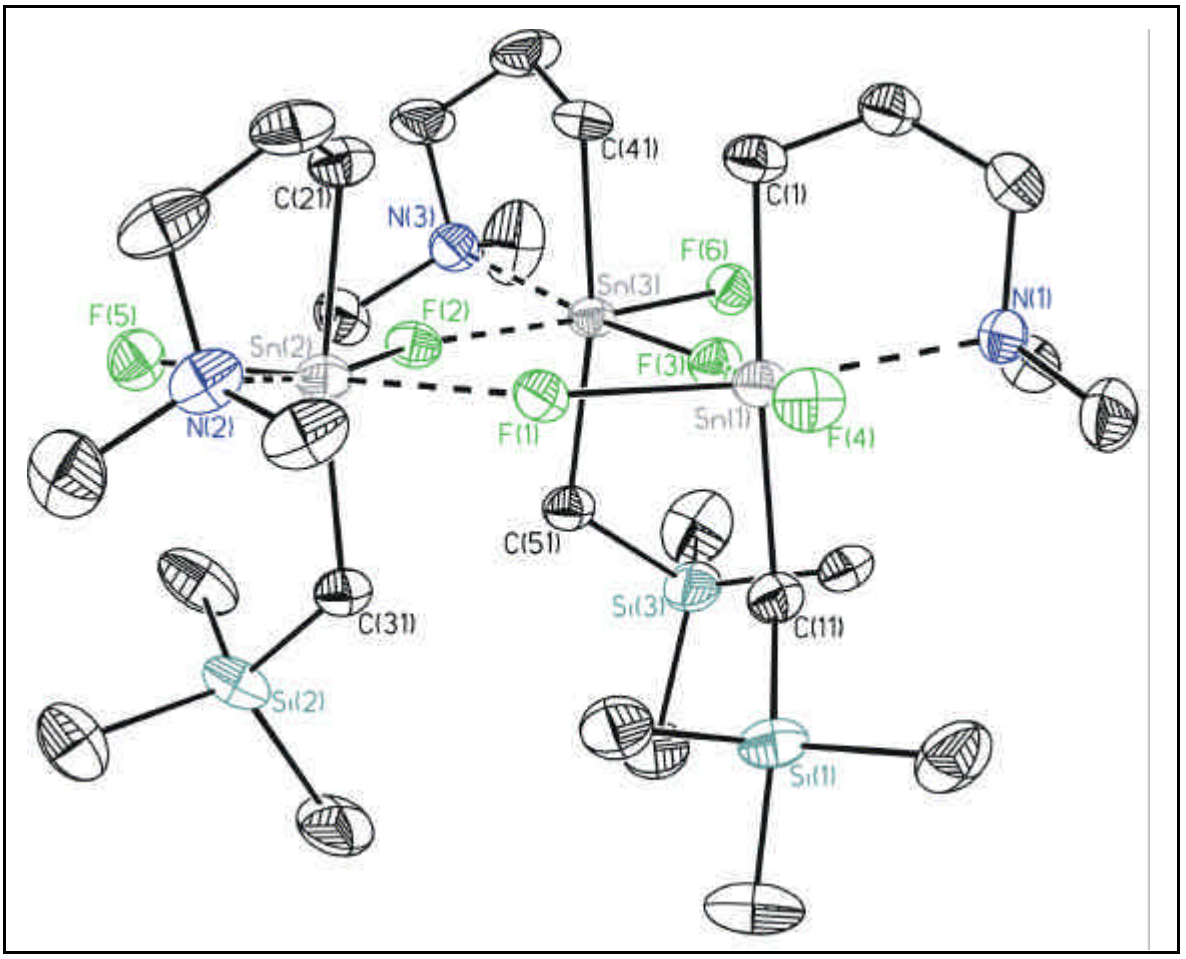


Abb. 4.17: Molekülstruktur von **18a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die koordinativ gebundenen Stickstoffatome N(1), N(2) und N(3) liegen nahezu in der Ringebene.

Verbindung **18b** kristallisiert im Gegensatz zu **18a** als Addukt mit einem Molekül Wasser. Dieses Wassermolekül ist über den Sauerstoff am Zinnatom koordiniert, während zwei weitere, zu benachbarten Diorganozinndifluoriden gehörende Wassermoleküle, über Wasserstoffbrücken (O(1A)···H···F(1) und O(1B)···H···F(2)) gebunden sind.

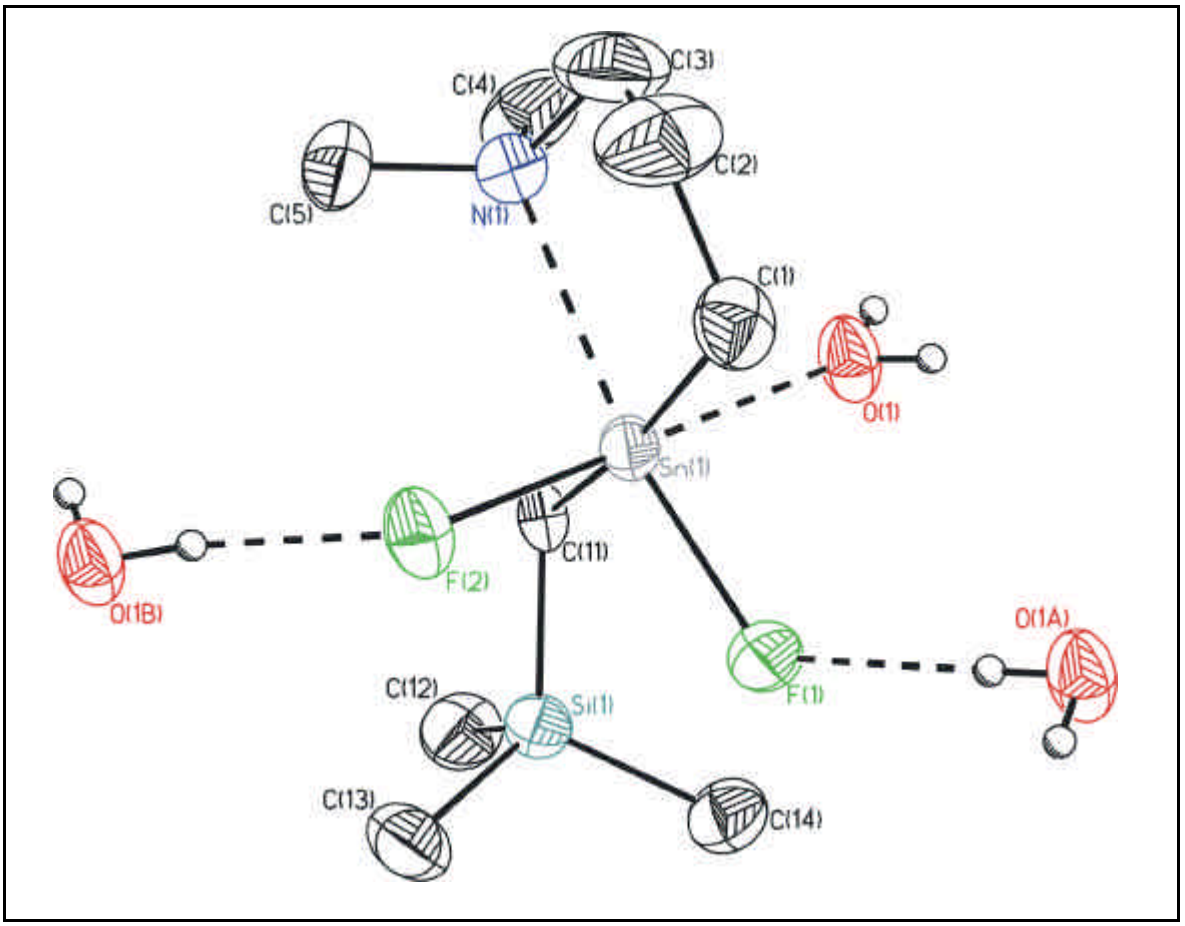


Abb. 4.18: Molekülstruktur von **18b**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Zinnatom ist von zwei Kohlenstoff- und zwei Fluoratomen sowie einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Verzerrung wird in der Abweichung der *trans*-Winkel (C(1)-Sn(1)-C(11) 169.7(3)° und F(1)-Sn(1)-N(1) 167.7(2)°) vom idealen Wert von 180° deutlich. Die Sn(1)-N(1) Bindung mit 2.504(6) Å ist länger als die in **18a** (2.406(4), 2.390(4) und 2.431 Å) und deutlich länger als die in $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2 \cdot 2H_2O$ (2.366(8) Å). [29] Der Sn-F Bindungsabstand ist mit 2.033(4) Å (Sn(1)-F(1)) und 2.035(3) Å (Sn(1)-F(2)) kürzer als in $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2 \cdot 2H_2O$ (2.084(6) Å) und in Me_2SnF_2 (2.12(1) Å). [93]

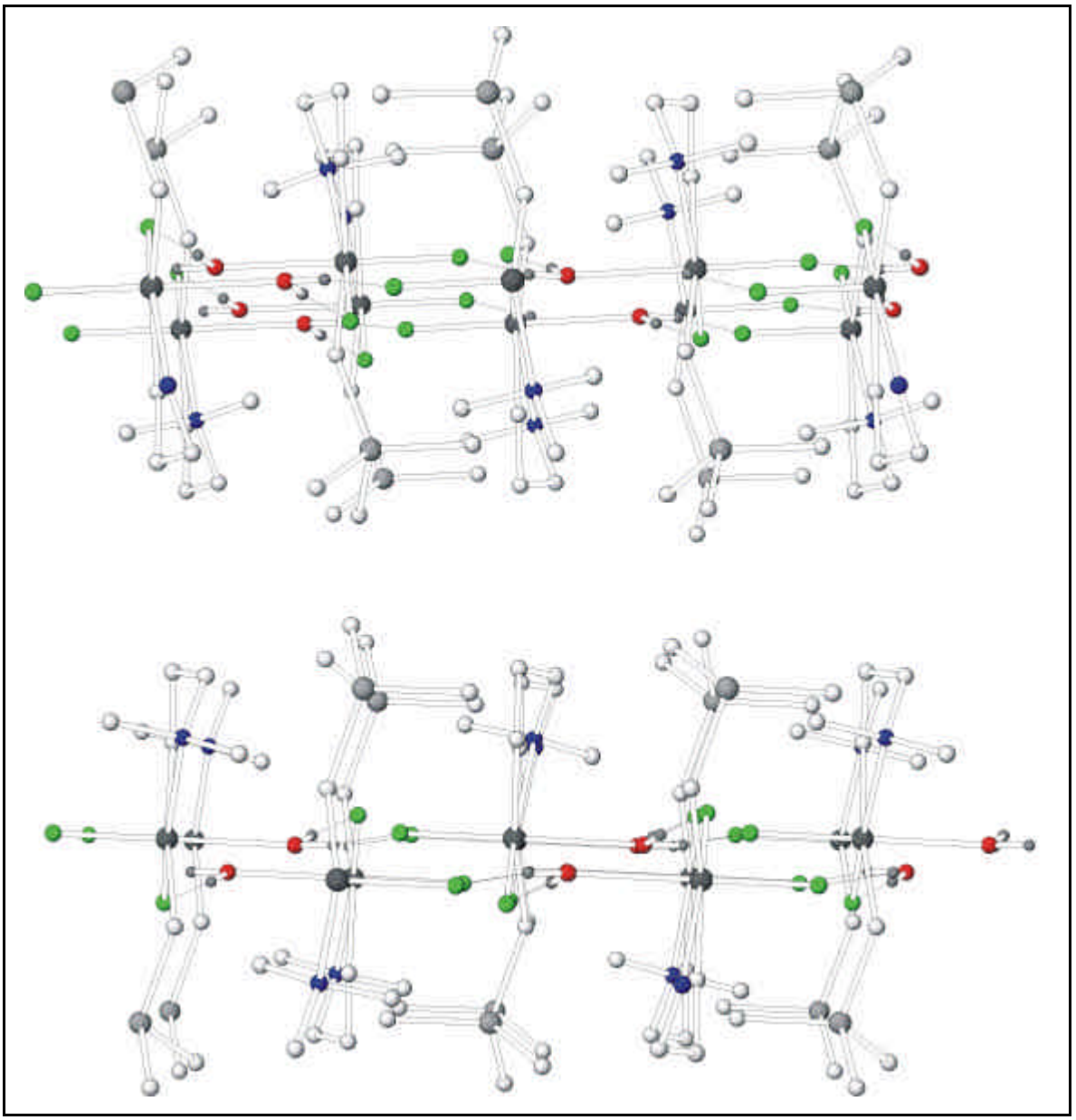


Abb. 4.19: Molekülstruktur von **18b**.

Verbindung **18b** kristallisiert in einer schichtartigen Struktur (Abbildung 4.19). Innerhalb dieser Schichten sind die Moleküle über drei Moleküle Kristallwasser in einer Wabenstruktur aus (Abbildung 4.20) verbunden. Diese Wabenstruktur wird durch 8- und 20-gliedrige Ringe aufgebaut. Die Verknüpfung erfolgt zum einen über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasserstoff- und Fluoratomen und zum anderen über Zinn-Sauerstoffkontakte.

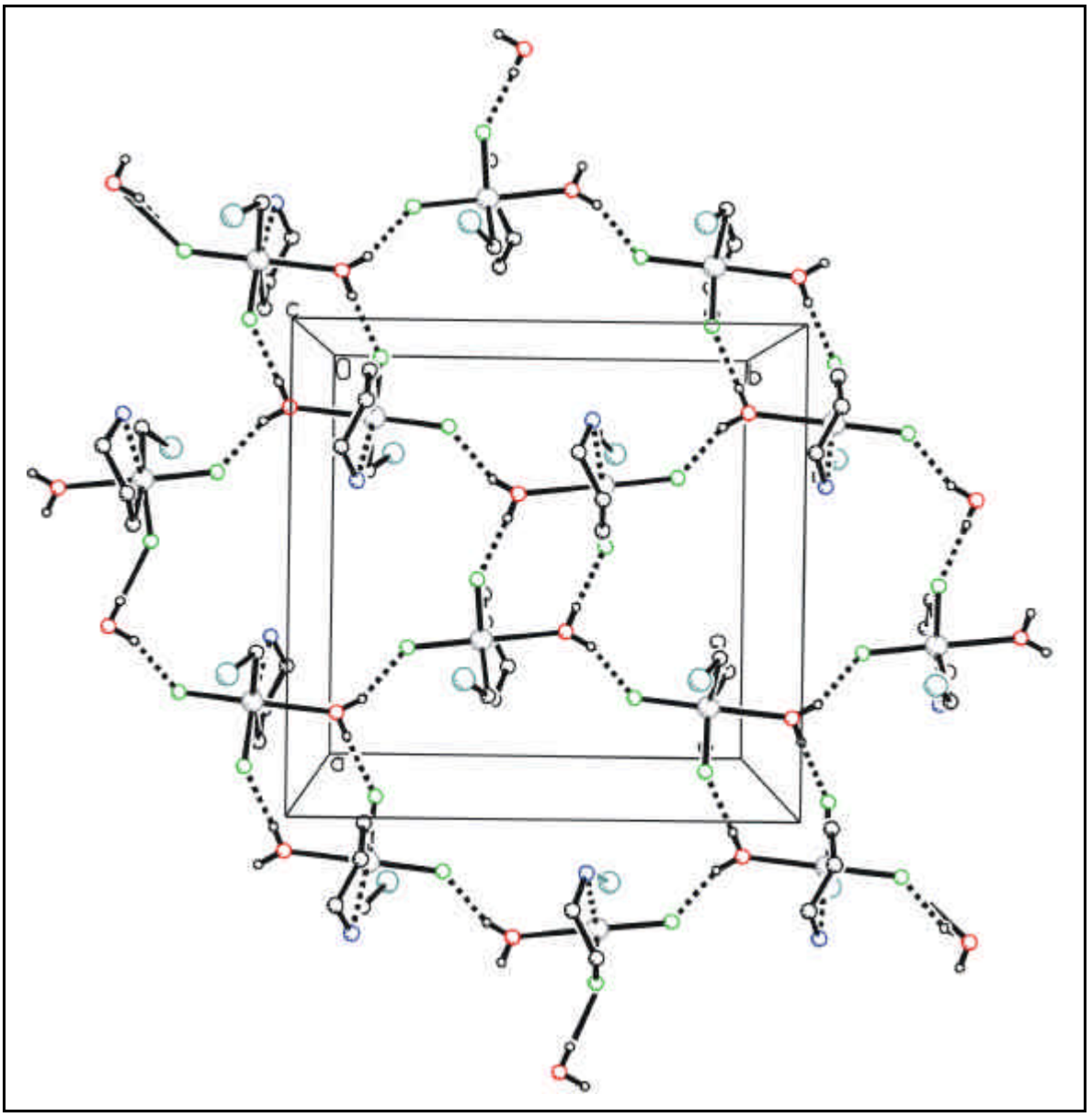


Abb. 4.20: Molekülstruktur von **18b**.

Die Fluor-Sauerstoffabstände sind mit 2.624(7) Å für F(1)-O(1A) und 2.627(7) Å für F(2)-O(1B) sind im Bereich der mittleren O-F-Abstände von 2.67(2) Å. [94] Die in $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2 \cdot 2H_2O$[29] gefundenen Abständen von 2.805 Å sind wesentlich länger, was mit der unterschiedlichen Verknüpfungsart der Moleküle zusammenhängen kann. Während die Moleküle in $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2 \cdot 2H_2O$ zu Ketten verknüpft sind, realisiert **18b** im Festkörper eine kompaktere,

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungsabstände[Å] und Bindungswinkel [°] von **18a** und **18b**.

	18a		**18b**
Sn(1)-F(4)	1.989(3)	Sn(1)-F(1)	2.033(4)
Sn(1)-F(1)	2.102(3)	Sn(1)-F(2)	2.035(3)
Sn(1)-C(11)	2.120(4)	Sn(1)-C(1)	2.116(6)
Sn(1)-C(1)	2.138(5)	Sn(1)-C(11)	2.127(6)
Sn(1)-F(3)	2.321(2)	Sn(1)-O(1)	2.310(5)
Sn(1)-N(1)	2.406(4)	Sn(1)-N(1)	2.504(6)
Sn(2)-F(1)	2.300(3)	F(1)-O(1A)	2.624(7)
Sn(2)-N(2)	2.390(4)	F(2)-O(1B)	2.627(7)
Sn(3)-F(3)	2.095(2)		
Sn(3)-F(2)	2.294(3)		
Sn(3)-N(3)	2.431(4)		
F(4)-Sn(1)-F(1)	92.8(1)	F(1)-Sn(1)-F(2)	93.5(1)
F(4)-Sn(1)-C(11)	96.6 (1)	F(1)-Sn(1)-C(1)	89.9(2)
F(1)-Sn(1)-C(11)	93.0(2)	F(2)-Sn(1)-C(1)	93.0(2)
F(4)-Sn(1)-C(1)	96.2(2)	F(1)-Sn(1)-C(11)	98.1(2)
F(1)-Sn(1)-C(1)	92.2(1)	F(2)-Sn(1)-C(11)	93.1(2)
C(11)-Sn(1)-C(1)	166.0(2)	C(1)-Sn(1)-C(11)	169.7(3)
F(4)-Sn(1)-F(3)	178.2(2)	F(1)-Sn(1)-O(1)	86.7(2)
F(1)-Sn(1)-F(3)	88.5(1)	F(2)-Sn(1)-O(1)	179.7(2)
C(11)-Sn(1)-F(3)	84.6(2)	C(1)-Sn(1)-O(1)	87.2(3)
C(1)-Sn(1)-F(3)	82.6(2)	C(11)-Sn(1)-O(1)	86.7(2)
F(4)-Sn(1)-N(1)	87.6(1)	F(1)-Sn(1)-N(1)	167.7(2)
F(1)-Sn(1)-N(1)	172.3(2)	F(2)-Sn(1)-N(1)	91.6(2)
C(11)-Sn(1)-N(1)	94.6(1)	C(1)-Sn(1)-N(1)	78.7(3)
C(1)-Sn(1)-N(1)	80.1(2)	C(11)-Sn(1)-N(1)	92.8(2)
F(3)-Sn(1)-N(1)	90.9(1)	O(1)-Sn(1)-N(1)	88.3(2)
F(2)-Sn(2)-F(1)	91.0(1)		
F(3)-Sn(3)-F(2)	89.9(2)		
Sn(1)-F(1)-Sn(2)	150.1(1)		
Sn(2)-F(2)-Sn(3)	148.3(2)		
Sn(3)-F(3)-Sn(1)	150.2(1)		

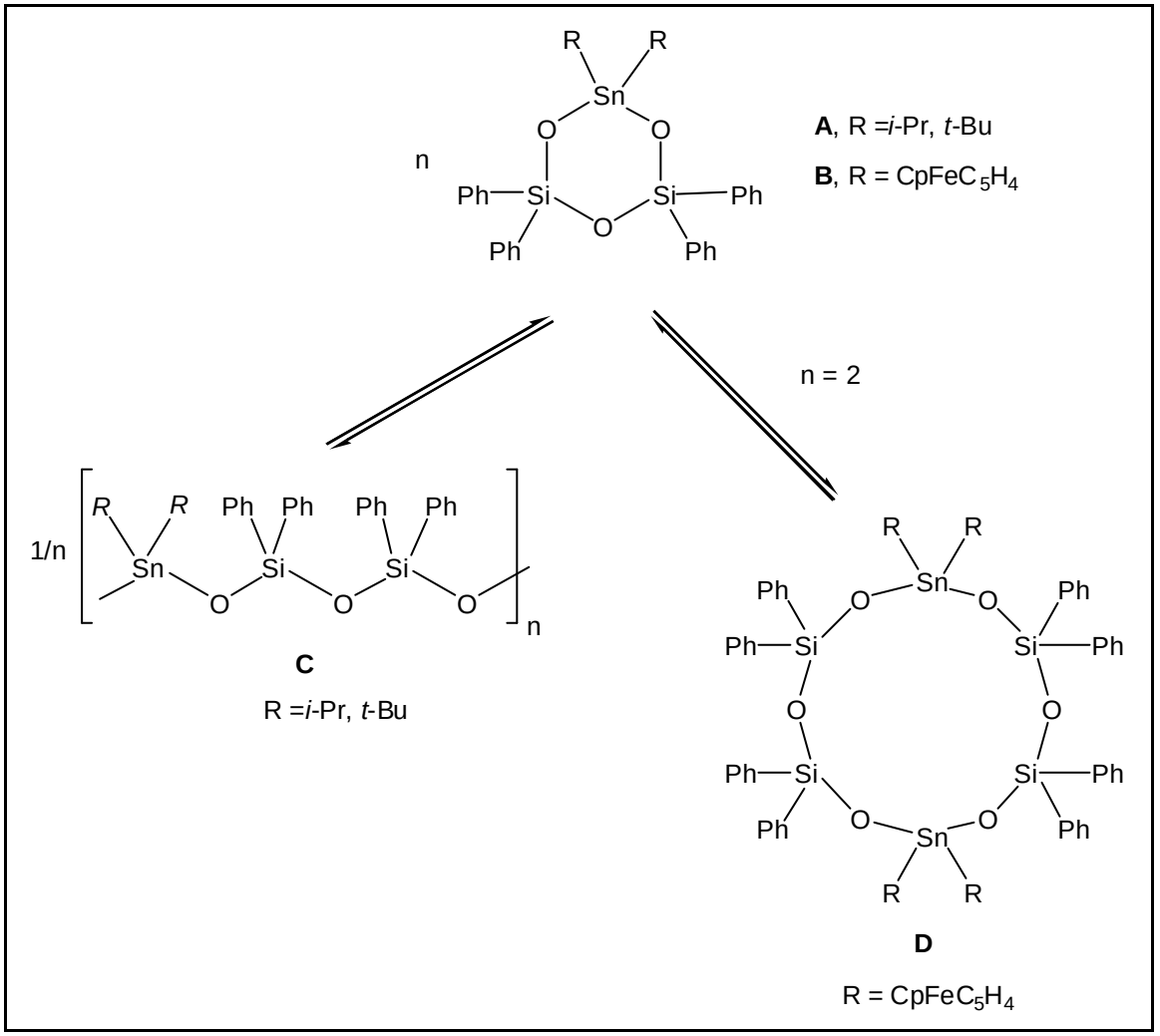
wabenartige Struktur innerhalb der einzelnen Schichten. Abbildung 4.19 zeigt, dass die organischen Trimethylsilylmethylketten und die intramolekular koordinierenden Dimethylaminopropyl-Liganden in alternierender Reihenfolge

sowohl oberhalb, als auch unterhalb der aus Zinn-, Fluoratomen bzw. Wassermolekülen gebildeten mittleren Ebenen herausragen.

5 Zyklische Stannasiloxane mit intramolekular koordinierenden C,Y-Liganden (Y = N, O, S)

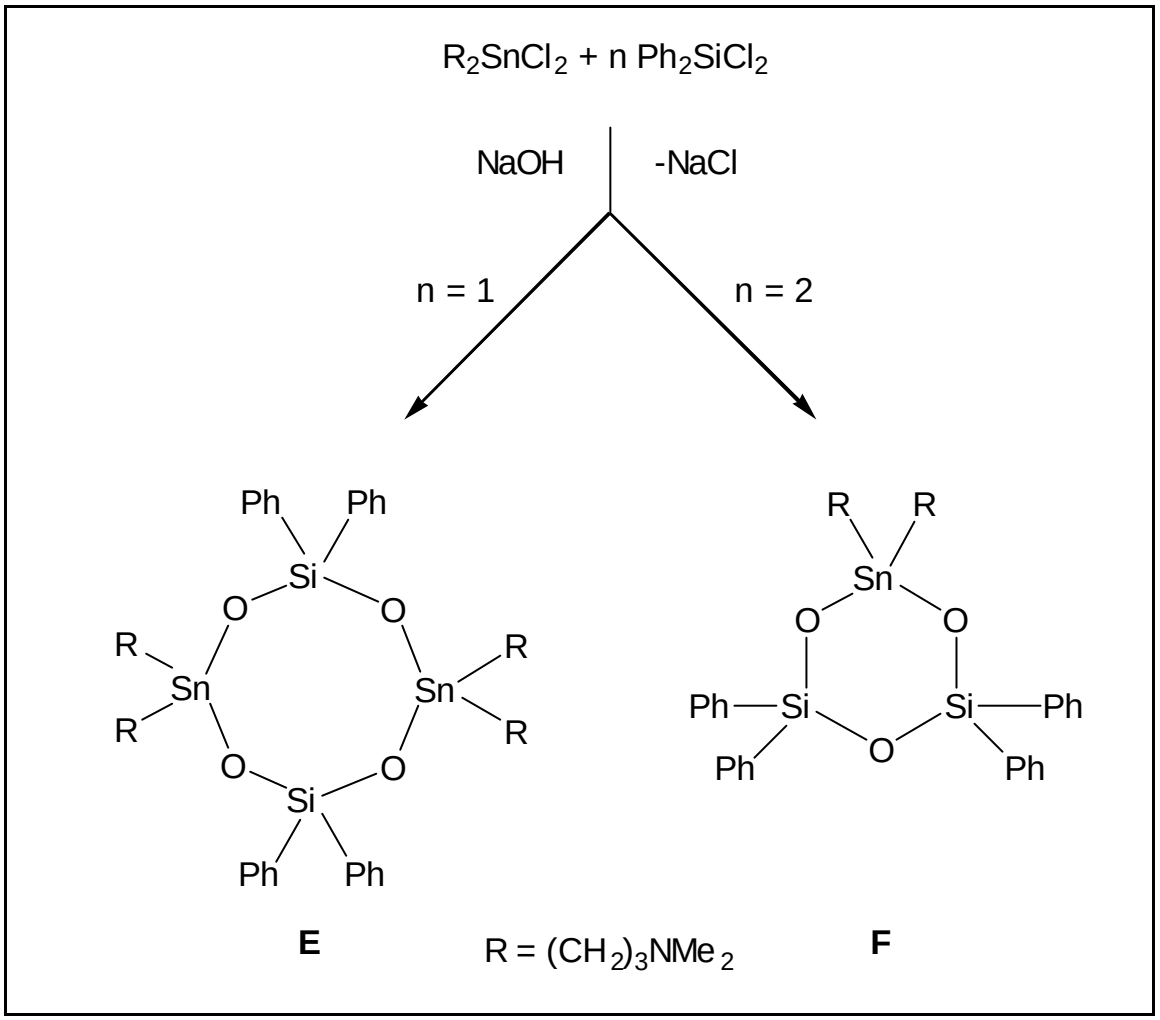
5.1 Einleitung

Stannasiloxane dienen als Modellsubstanzen für gemischte Metalloxidoberflächen. [95] Ringverbindungen dieser Substanzklasse eignen sich aufgrund ihrer Ringspannung sehr gut zur Ringöffnungspolymerisation (ROP). [96, 97]



Die Verbindungen **A** und **B** sind interessante Modellsysteme für derartige ROP. Sie liegen in Lösung als Sechsringe vor und kristallisieren als wohldefinierte Polymere bzw. als Zwölfring. [98] Beide Prozesse sind reversibel.

Diese Beispiele zeigen, wie stark der Einfluss der Liganden am Zinnatom auf die im Festkörper resultierende Struktur ist. In Untersuchungen von Jurkschat et al. wurde der Einfluss von intramolekular koordinierenden Liganden auf das Polymerisationverhalten überprüft. [19]



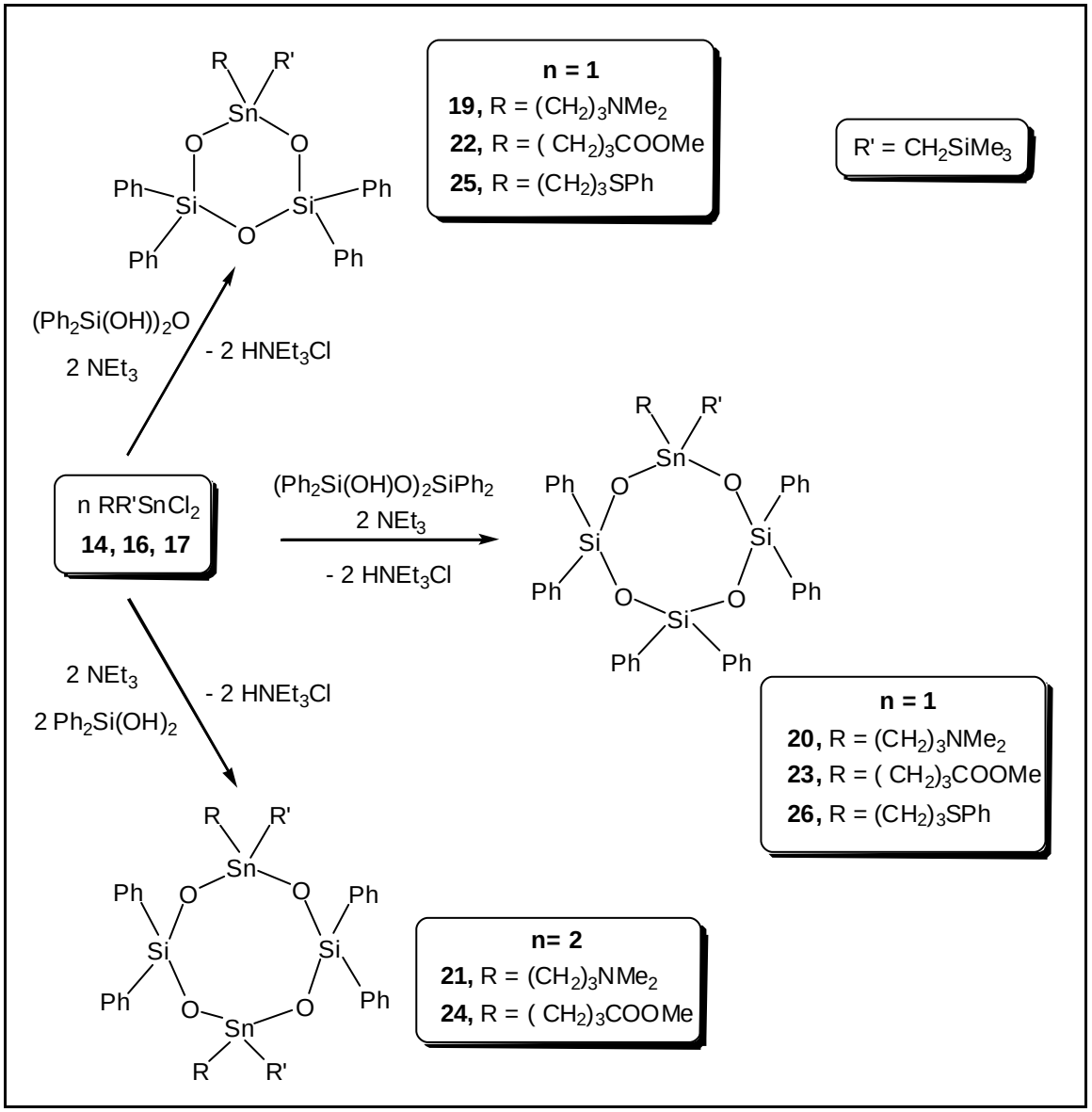
Weder das achtgliedrige Stannasiloxan **E**, noch das sechsgliedrige Stannasiloxan **F** unterliegen bei der Kristallisation der ringöffnenden Polymerisation. Dieses Verhalten wird den intramolekular koordinierenden 3-Dimethylaminopropyl-Liganden zugeschrieben, die am Zinnatom eine oktaedrische Koordination und damit eine Verringerung der Ringspannung bewirken.

Im folgenden Kapitel werden neuartige sechs- und achtgliedrige Stannasiloxane mit nur einem intramolekular koordinierenden C, Y-Liganden (Y = N, O, S)

beschrieben. Die Variation der Donoratome bewirkt eine unterschiedlich starke Koordination zwischen letzterem und dem Zinnatom. Daraus ergeben sich interessante Auswirkungen auf die Reaktivität der resultierenden Verbindungen.

5.2 Synthese und Struktur in Lösung

Die Stannasiloxane **19** bis **26** leiten sich formal von den Diphenylsiloxanen cyclo-$(Ph_2SiO)_3$ und cyclo-$(Ph_2SiO)_4$ ab, in denen ein oder zwei Diphenylsilicium- gegen Diorganozinneinheiten ausgetauscht sind. Die Verbindungen wurden durch die Reaktionen der entsprechenden Silanole $H(OSiPh_2)_nOH$ (n = 1 - 3) mit den Diorganozinndichloriden **14**, **17** und **18** in Gegenwart von Triethylamin dargestellt (Schema 5.1).



Schema 5.1 Synthese der Stannasiloxane **19-26** mit intramolekular koordinierenden C,Y-Liganden (Y =N, O, S).

Die Verbindungen **19** bis **21** liegen als kristalline Feststoffe vor, während die Verbindungen **22** bis **26** Öle darstellen.

Bei der Reaktion von Trimethylsilylmethyl-[(3-dimethylamino)propyl]zinndichlorid (**14**) mit 1,3-Tetraphenyl-disiloxandiol in Gegenwart von Triethylamin wird die sechsgliedrige Verbindung *cyclo*-1-[3-(Dimethylamino)propyl]-1-((trimethylsilyl) methyl)-3,5-tetraphenyl-2,4,6-trioxa-3,5-disila-stannacyclohexan (**19**) und die achtgliedrige Verbindung *cyclo*-1-[3-(dimethylamino)propyl]-1-((trimethylsilyl) methyl)-3,3,5,5,7,7-hexaphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,5,7-trisila-1-stannacyclooctan (**20**) gebildet. Das ^{119}Sn-NMR Spektrum der Reaktionsmischung zeigt, dass der sechsgliedrige Stannasiloxanring **19** als Hauptprodukt (δ -143 ppm, 95 %) und der achtgliedrige Stannasiloxanring **20** als Nebenprodukt (δ -158 ppm, 5 %) gebildet wird. Letzteres wurde durch die gezielte Synthese von **20** bestätigt (siehe unten).

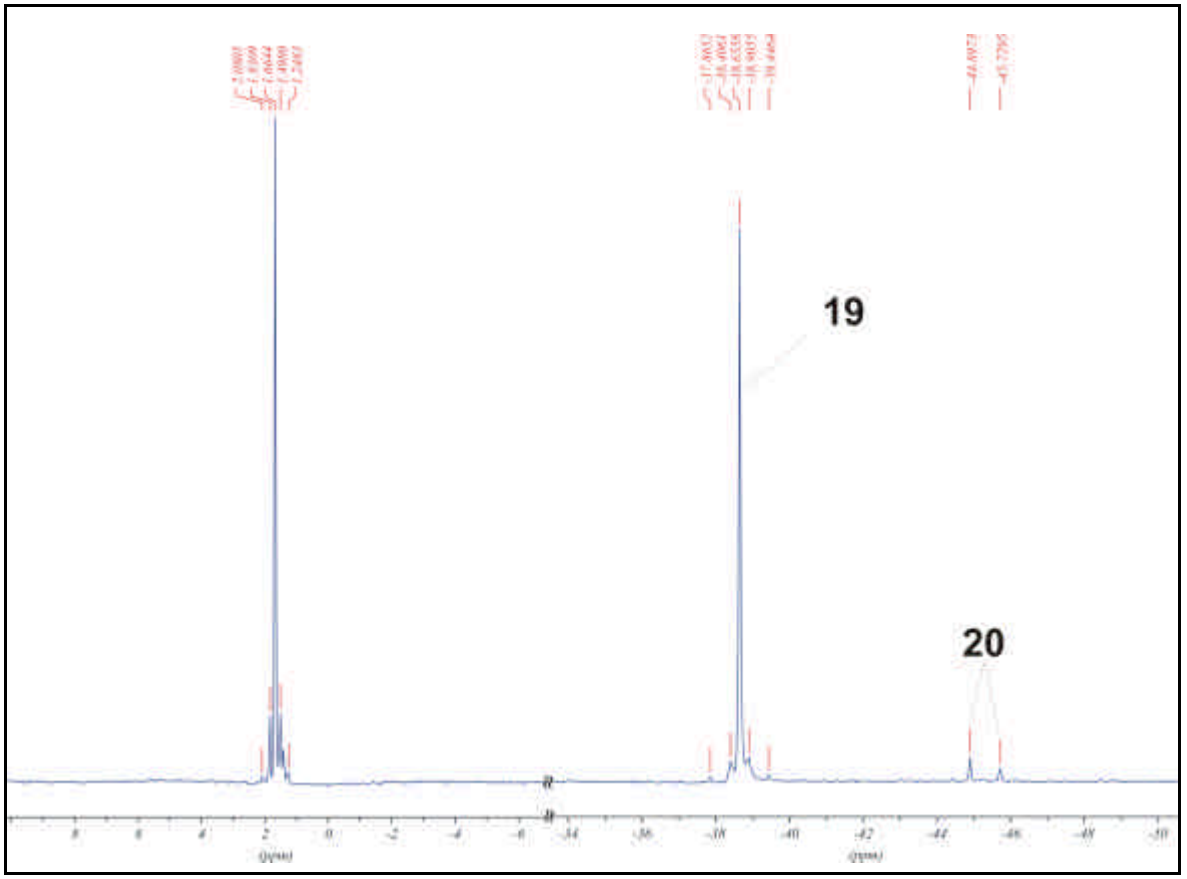


Abbildung 5.1: ^{29}Si-NMR Rohproduktspektrum von **19**.

Ein ^{29}Si-NMR Spektrum der gleichen Lösung zeigt zwei Hauptsignale bei 1.7 ppm ($^{2}J(^{29}\text{Si-C-}^{119}\text{Sn})$ = 19.9 Hz), $^{1}J(^{29}\text{Si-}^{13}\text{C})$ = 49.3 Hz) und –38.7 ppm ($^{2}J(^{29}\text{Si-O-}$

^{119}Sn) = 29.2 Hz, $^{1}J(^{29}$Si-^{13}C) = 93.7 Hz) für **19** und zwei Signale geringerer Intensität (Verhältnis 2:1) bei –44.9 und –45.7 ppm für Verbindung **20**. Durch Kristallisation aus *n*-Hexan kann Verbindung **19** aus dem Gemisch abgetrennt werden (Abbildung 5.1). **19** kristallisiert als farbloser, kristalliner Feststoff.

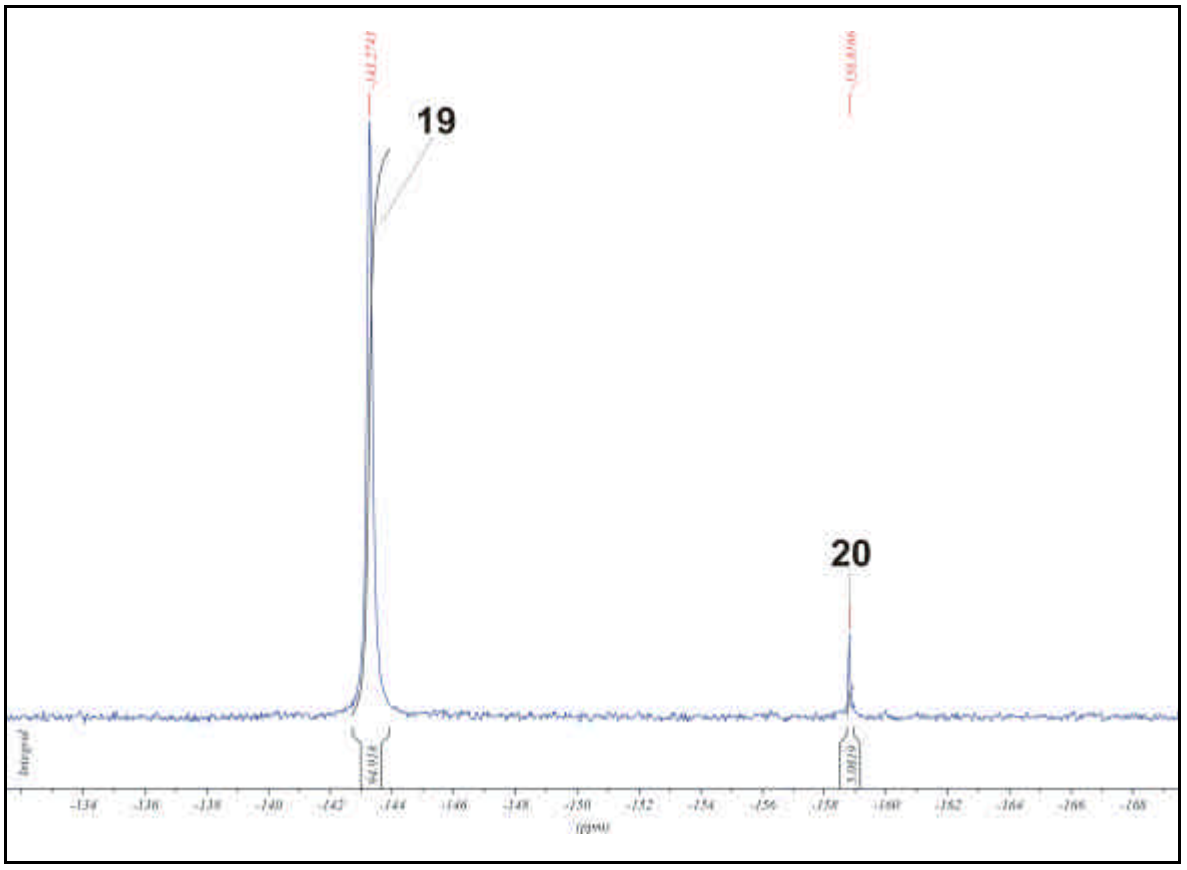


Abbildung 5.2: ^{119}Sn-NMR Rohproduktspektrum von **19**.

Das ^{119}Sn-NMR Spektrum bei 193 K in Dichlormethan zeigt ein im Vergleich zum Raumtemperaturspektrum leicht hochfeldverschobenes Signal bei -148 ppm. Im ^{29}Si-NMR Spektrum sind im Gegensatz zum Spektrum bei Raumtemperatur drei Signale für Verbindung **19** bei -2.3 ppm für das Si-Atom der Me_3Si-Gruppe und -38.1 ($^{2}J(^{29}$Si-O-^{119}Sn) = 27.4 Hz) bzw. -39.9 ppm für die zwei Si-Atome der $SiPh_2$-Gruppen zu beobachten. Diese Beobachtung wird durch das ^{29}Si-CP MAS Spektrum bestätigt. Auch hier werden drei Signale für Verbindung **19** bei 2.43 ppm und bei -37.5 und -39.8 ppm beobachtet. Im ^{13}C-NMR Spektrum bei 193 K sind die Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome aufgespalten und bestätigen damit das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Ph_2Si-Einheiten bei Tieftemperatur in

Lösung. Das ^{119}Sn-CP MAS Spektrum zeigt ein Signal bei -143 ppm. Im ^{13}C-CP MAS Spektrum ist das Signal für die $(CH_3)_2$N-Gruppe in zwei Signale aufgespalten, was für zwei isomere Spezies im Festkörper spricht.

Die Reaktion von Trimethylsilylmethyl-β-carbmethoxyethylzinndichlorid (**16**) mit 1,3-Tetraphenyl-disiloxandiol in Gegenwart von Triethylamin ergibt den sechsgliedrigen Stannasiloxanring *cyclo*-1-(β-carbmethoxyethyl)-1-[(trimethylsilyl)-methyl]-3,5-tetraphenyl-2,4,6-trioxa-3,5-disila-stannacyclohexan (**22**) und den achtgliedrigen Ring *cyclo*-1-(-(β-carbmethoxyethyl)-1-[(trimethylsilyl)methyl]-3,3,5,5,7,7-hexaphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,5,7-trisila-1-stannacyclooctan (**23**) im Verhältnis von 80 zu 20 (Abbildung 5.3). Die Daten der ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR Spektren sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

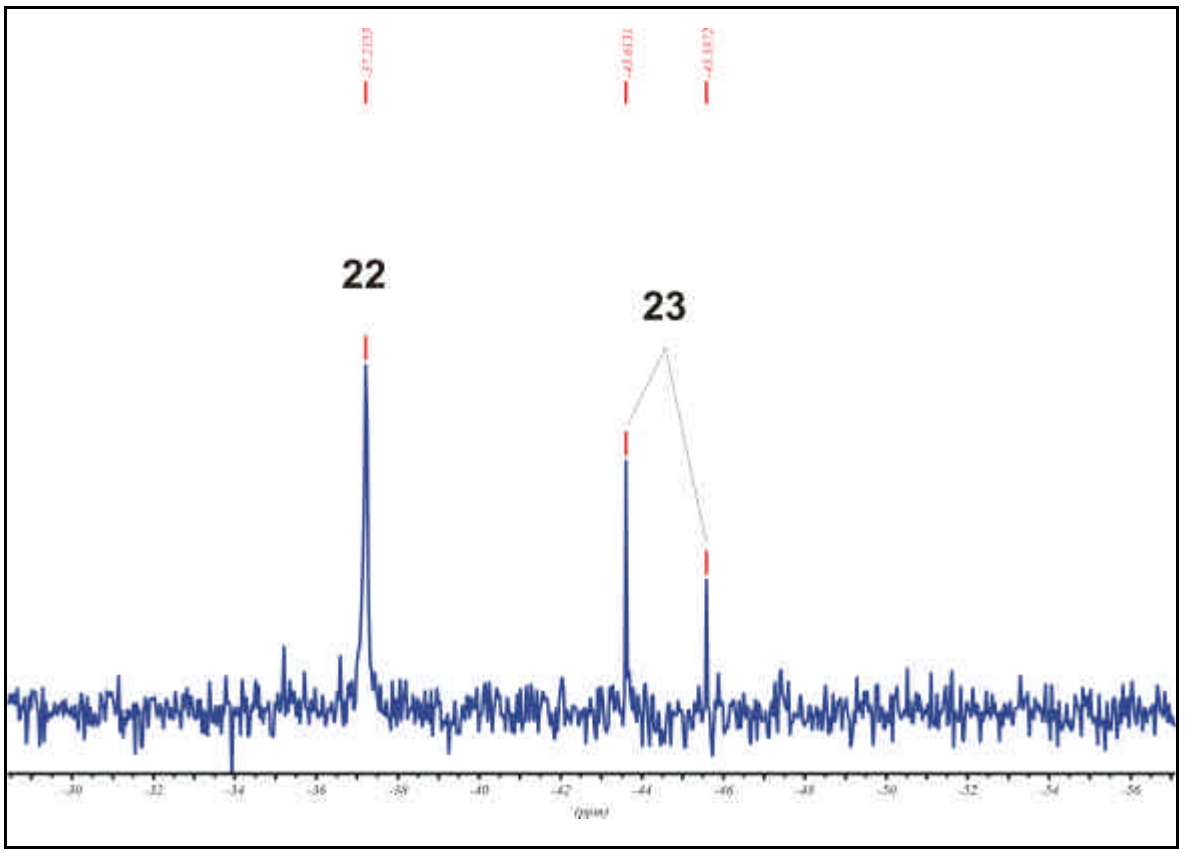


Abbildung 5.3: ^{29}Si-NMR Rohproduktspektrum von **22** (80 %) und **23** (20 %).

Tabelle 5.1: ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR Daten der Verbindungen **22** und **25** in $CDCl_3$ bei 30 °C**.**

Kern	**22**	**25**
^{29}Si	1.86 [26][a] -37.22 -43.61, -45.59 (**23**)	1.83, -36.2 -41.6 [50.4][b], -44.5 (**26**)
^{119}Sn	-78.8 -96.2 (**23**)	-39.8 -40.8 (**26**)

[a] = $^2J(^{29}Si\text{-}^{117/119}Sn)$ (in Hz); [b] = $^2J(^{117/119}Sn\text{-}^{29}Si)$ (in Hz)

Die zu den zwei vorherigen Reaktionen analoge Umsetzung von 3-Thiophenoxypropyl-trimethylsilylmethylzinndichlorid (**17**) ergibt den Sechsring *cyclo*-1-(3-Thiophenoxypropyl)-1-((trimethylsilyl)methyl)-3,5-tetraphenyl-2,4,6-trioxa-3,5-disila-stannacyclohexan (**25**) (64 %) und den Achtring *cyclo*-1-(3-Thiophenoxypropyl)-1-((trimethylsilyl)methyl)-3,3,5,5,7,7-hexaphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,5,7-trisila-1-stannacyclooctan (**26**) (36 %). Die Daten der ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR Spektren sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

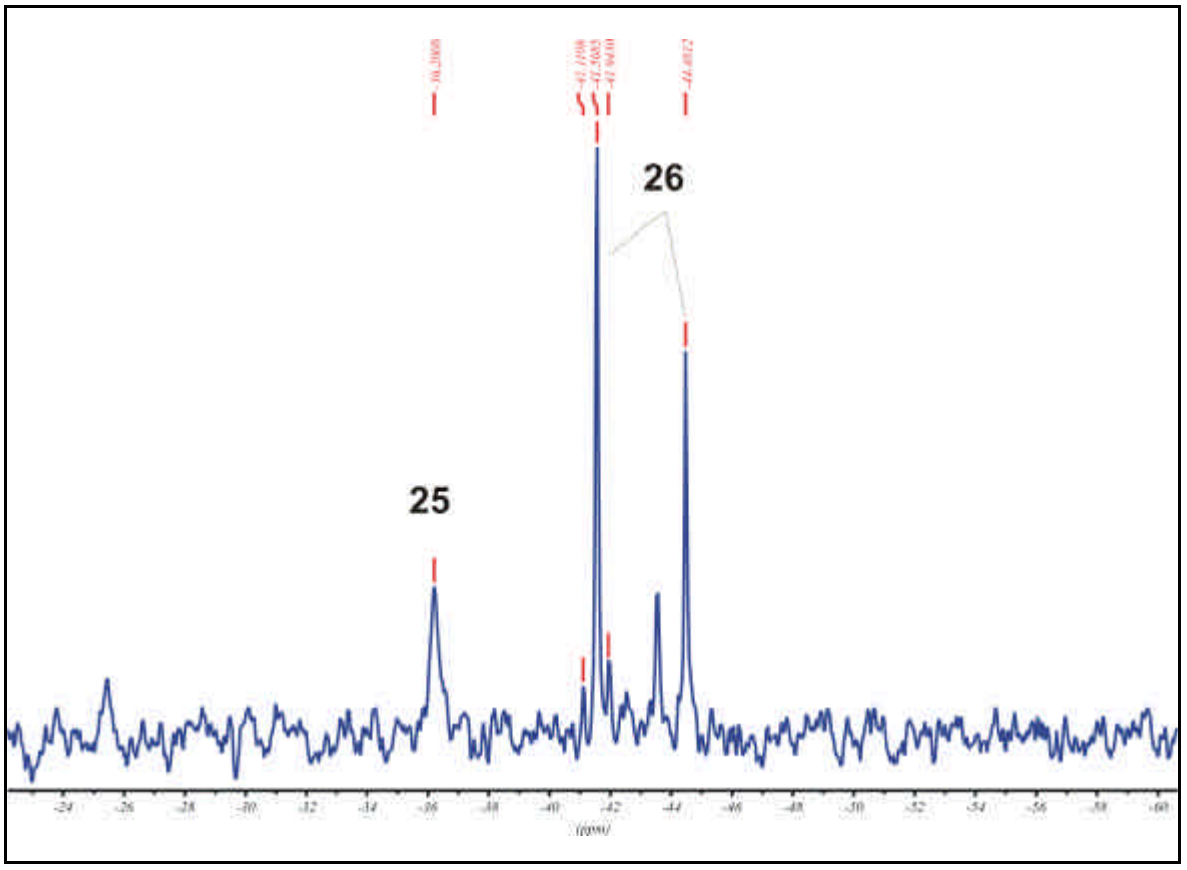


Abbildung 5.4: ^{29}Si-NMR Rohproduktspektrum von **25** (64 %) und **26** (36 %).

Die gezielte Synthese des achtgliedrigen Stannasiloxanrings **20** gelingt durch Umsetzung von $(Me_3SiCH_2)[Me_2N(CH_2)_3]SnCl_2$ (**14)** mit 1,3,5-Hexaphenyl-trisiloxandiol in Gegenwart von Triethylamin. Das ^{119}Sn-NMR Spektrum bei Raumtemperatur zeigt ein Signal bei -158 ppm. Das ^{29}Si NMR Spektrum in $CDCl_3$ zeigt drei Signale bei 1.5 ppm, -44.6 ($^2J(^{29}Si\text{-}O\text{-}^{119}Sn)$ = 49.6 Hz) und -45.5 ppm. Die Signale bei –44.6 und –45.5 ppm (integrales Verhältnis 2:1) sind mit den NMR Signalen des Stannasiloxanrings *cyclo-t*-$Bu_2Sn\text{-}(OSiPh_2O)_2SiPh_2$ (δ ^{29}Si –43.2, -45.8) vergleichbar. [99]

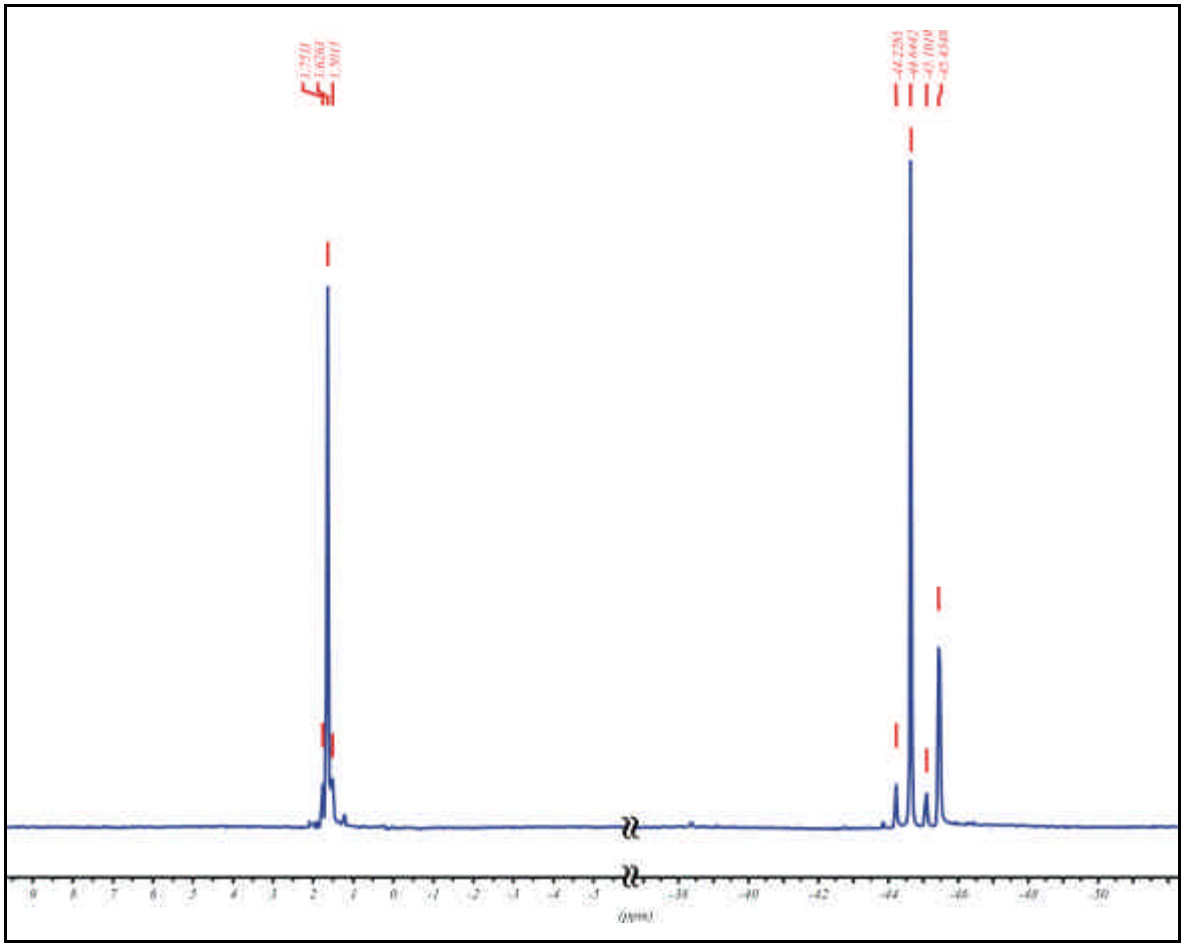


Abbildung 5.5: ^{29}Si-NMR Spektrum von **20**.

Das ^{119}Sn-NMR Spektrum bei 193 K zeigt ein Signal bei -161 ppm und im ^{29}Si-NMR Spektrum bei gleicher Temperatur ist für die Ph_2Si-Gruppen aufgrund einer Überlagerung nur noch ein Signal bei -45.7 ppm zu erkennen. Das ^{119}Sn-CP MAS Spektrum zeigt ein tieffeldverschobenes Signal bei -147 ppm. Im ^{29}Si-CP MAS Spektrum erkennt man erwartungsgemäß zwei Signale im Verhältnis 1:2 bei -43.8

und -45.2 ppm für die $SiPh_2$-Gruppen und ein Signal bei 1.43 ppm für die $SiMe_3$-Gruppe. Im ^{13}C-CP MAS Spektrum ist das Signal für die NMe_2-Gruppe in zwei Signale aufgespalten.

Durch eine analoge Synthese mit dem Diorganozinndichlorid $(Me_3SiCH_2)(MeOCOCH_2CH_2)SnCl_2$ (**16**) erhält man den achtgliedrigen Stannasiloxanring *cyclo*-1-(-(β-Carbmethoxyethyl)-1-((trimethylsilyl)methyl)-3,3,5,5,7,7-hexaphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,5,7-trisila-1-stannacyclooctan (**23**). Die Daten der ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR Spektren sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR Daten der Verbindungen **23** und **26** in $CDCl_3$ bei 30 °C**.**

Kern	**23**	**26**
^{29}Si	1.65 [24][a]	1.61 [19][a]
	–43.6 [47][b], –45.6 (Int.: 2:1)	-41.7 [50][b], -44.7 (Int.: 2:1)
^{119}Sn	-96.0	-41.2

[a] = $^2J(^{29}Si\text{-}^{117/119}Sn)$ (in Hz); [b] = $^2J(^{117/119}Sn\text{-}^{29}Si)$ (in Hz)

Entsprechend ergibt die Reaktion von 3-Thiophenoxypropyl-trimethylsilylmethylzinndichlorid (**17**) mit 1,3,5-Hexaphenyl-trisiloxandiol in Gegenwart von Triethylamin das achtgliedrige Ringsystem **26**. Die Daten der ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR Spektren sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Der achtgliedrige Stannasiloxanring cyclo-1,5-Bis(3-(dimethylamino)propyl)-1,5-bis((trimethylsilyl)methyl)-3,3,7,7-tetraphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,7-disila-1,5-distannacyclooctan (**21**) wird in guter Ausbeute durch die Reaktion von Trimethylsilylmethyl-[(3-dimethylamino)propyl]zinndichlorid (**14**) mit Diphenylsilandiol hergestellt. Das ^{119}Sn-NMR zeigt für zwei nicht äquivalente Zinnatome zwei Signale bei –148.0 und -148.8 ppm (integrales Verhältnis 58 % zu 42 %) (Abbildung 5.6). Das ^{29}Si-NMR Spektrum zeigt zwei Signale für die Me_3Si-Gruppe bei 1.34 und 1.61 ppm (integrales Verhältnis 58 % zu 42 %) und zwei Signale für die $SiPh_2$-Gruppen bei -44.50 und -44.53 ppm ($^2J(^{29}Si\text{-}O\text{-}^{119}Sn)$ = 46.2 Hz). Das ^{119}Sn-NMR Spektrum bei 193 K zeigt ein Signal bei -154 ppm und zwei kleine

Signale bei -123 und -129 ppm. Im Tieftemperatur-^{29}Si-NMR Spektrum werden für die Me_3Si-Gruppe drei Signale bei 2.42, 1.86 und 1.57 ppm beobachtet und für die Ph_2Si-Gruppe beobachtet man ebenfalls drei Signale bei -35.7, -37.7 und -39.8 ppm.

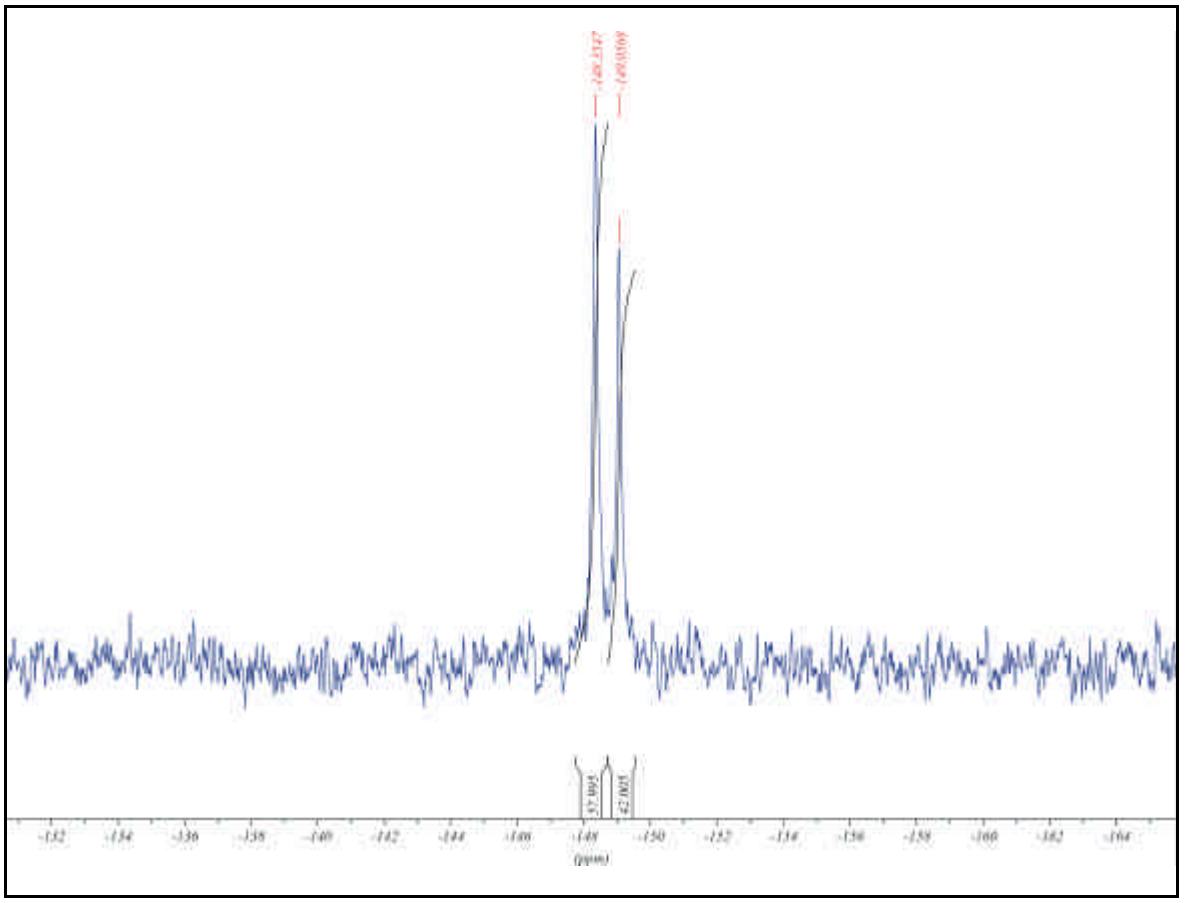


Abbildung 5.6: ^{119}Sn-NMR Spektrum von **21**.

Sowohl bei Raum-, als auch bei Tieftemperatur zeigt das ^{13}C-NMR Spektrum von **21** eine Aufspaltung der Signale für die Kohlenstoffatome der Me_2N-Gruppe. Diese Aufspaltung ist auch im ^{13}C-CP MAS Spektrum existent. Allerdings zeigen sowohl das ^{29}Si-CP MAS Spektrum (δ 0.80, -42.9 ppm), als auch das ^{119}Sn-CP MAS Spektrum (δ -149 ppm) keine Aufspaltung der Signale. Diese Ergebnisse zeigen, dass Verbindung **21** als cis-, trans- Isomerenpaar in Lösung vorliegt.

Die Reaktion des Diorganozinndichlorids Trimethylsilylmethyl-β-carbmethoxyethylzinndichlorid (**16**) mit zwei Äquivalenten Diphenylsilandiol in Gegenwart von Triethylamin ergibt den achtgliedrigen Stannasiloxanring *cyclo*-1-(-(β-carbmethoxyethyl)-1-((trimethylsilyl)methyl)-3,3,5,5,7,7-hexaphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,5,7-trisila-1-stannacyclooctan (**24**). Zusätzlich wird auch die Bildung der Verbindung **23** zu 40 % beobachtet (Abbildung 5.7).

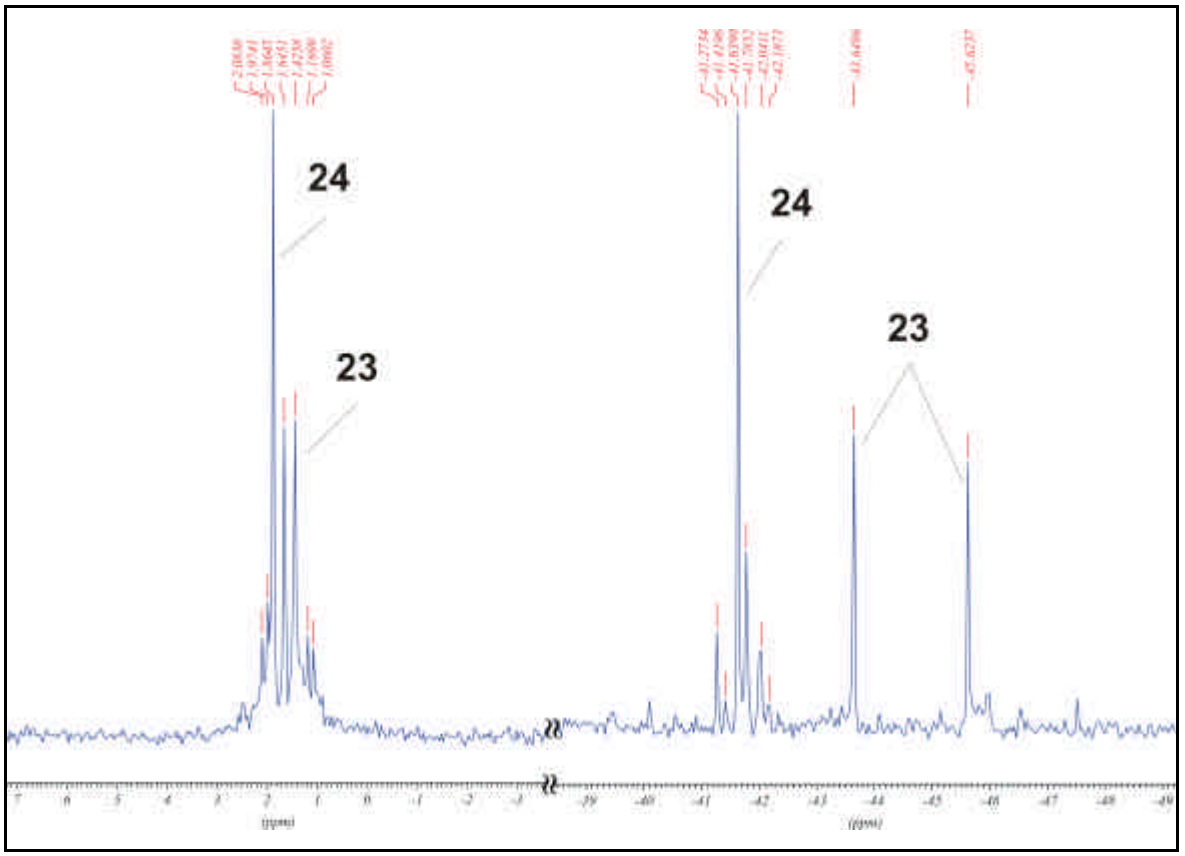


Abbildung 5.7: ^{29}Si-NMR Rohproduktspektrum von **24** (60 %) und **23** (40 %).

Die Daten der ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR Spektren sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.3: ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR Daten der Verbindung **24** in $CDCl_3$ bei 30 °C.

Kern	**24**
^{29}Si	1.86 [26][a], -41.6 [44][b], -41.8 [44][b]
	1.43, -43.7 [47][b], -45.6 (**23**) (Int.: 2:1)
^{119}Sn	-90.9
	-96.4 (**23**)

[a] = ^2J(^{29}Si-$^{117/119}$Sn) (in Hz); [b] = ^2J($^{117/119}$Sn-^{29}Si) (in Hz)

Die entsprechende Reaktion des Diorganozinndichlorids 3-Thiophenoxypropyl-trimethylsilylmethylzinndichlorid (**17**) mit zwei Äquivalenten Diphenylsilandiol zeigt keine Bildung des erwarteten *cyclo*-1,5-Bis(3-thiophenoxypropyl)-1,5-bis((trimethylsilyl)methyl)-3,3,7,7-tetraphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,7-disila-1,5-distannacyclooctan, sondern lediglich die Bildung des Achtrings **26**.

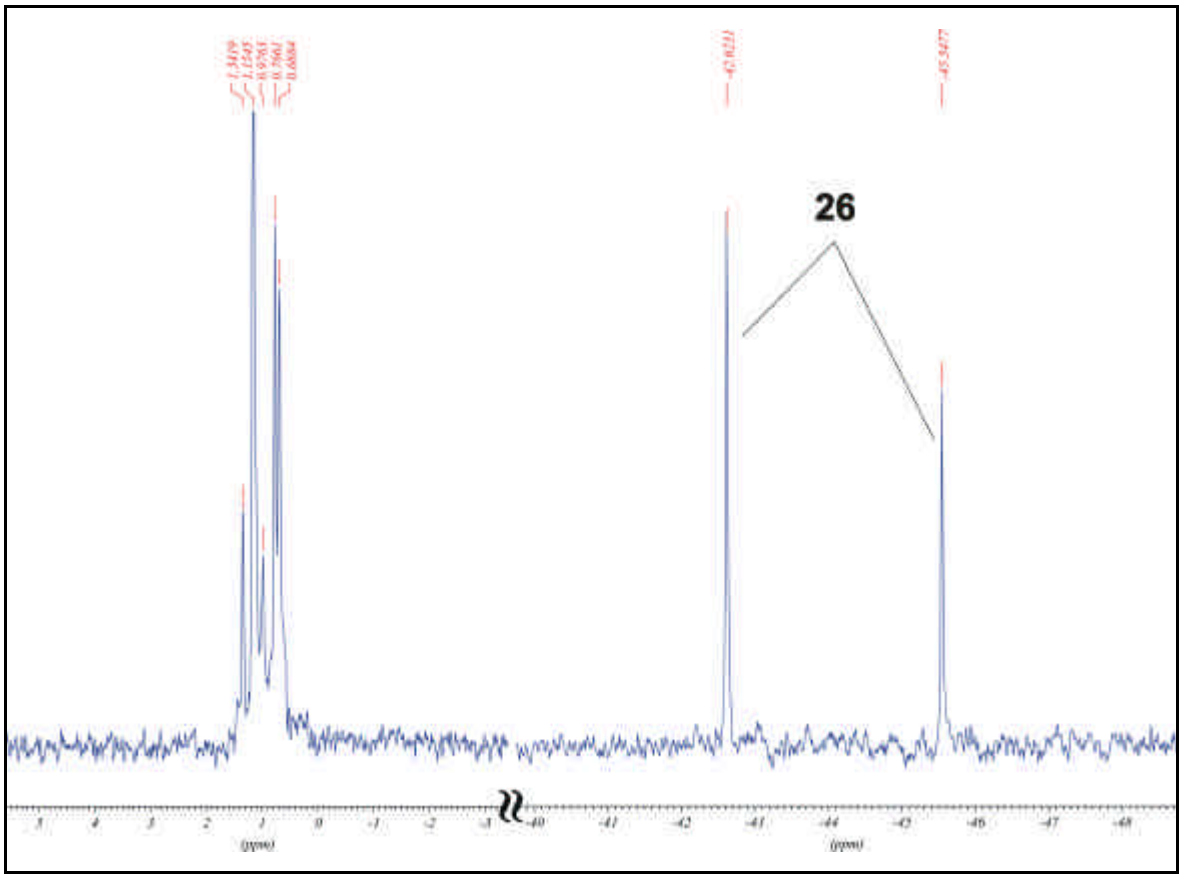


Abbildung 5.8: ^{29}Si-NMR Rohproduktspektrum, Bildung von **26**.

Bei den oben geschilderten Reaktionen erkennt man sehr deutlich, dass die Bildung von Nebenprodukten bei Verwendung der Diorganozinndichloride mit Sauerstoff oder Schwefel als Donoratom vermehrt auftritt. Die Bildung von Nebenprodukten ist bei den Reaktionen mit Trimethylsilylmethyl-[(3-dimethylamino)propyl]zinndichlorid (**14**) (Donor = N) nur im Falle des Sechsrings **19** (5 %) zu beobachten (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4 : Bildung von Nebenprodukten bei der Synthese der Stannasiloxane **19** bis **26**.

Bei der Bildung von:	Bildung des Achtrings Si_3SnO_4 [%]		
	Donor = N	Donor = O	Donor = S
Sechsring Si_2SnO_3	5	20	36
Achtring $Si_2Sn_2O_4$	0	40	100

Aufgrund der vorliegenden Daten können diese Beobachtungen zur Zeit noch nicht eindeutig erklärt werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen bezüglich der unterschiedlichen Einflussfaktoren notwendig. Es kann jedoch festgehalten werden, dass bei den hier vorgestellten zyklischen Stannasiloxanen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei *cyclo*-$[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(O\ SiPh_2)_2O$ [19] keinerlei Anzeichen für eine Polymerisation zu erkennen war.

5.3 Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen der ringförmigen Stannasiloxane 19, 20 und 21

Durch Kristallisation aus *n*-Hexan konnten von den Verbindungen **19** bis **21** geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse hergestellt werden. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **19** bis **21** sind in den Abbildungen 5.1 bis 5.4 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 5.5 zusammengefasst. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen bestätigen die im vorherigen Kapitel durch NMR-Untersuchungen postulierten Strukturen dieser Verbindungen.

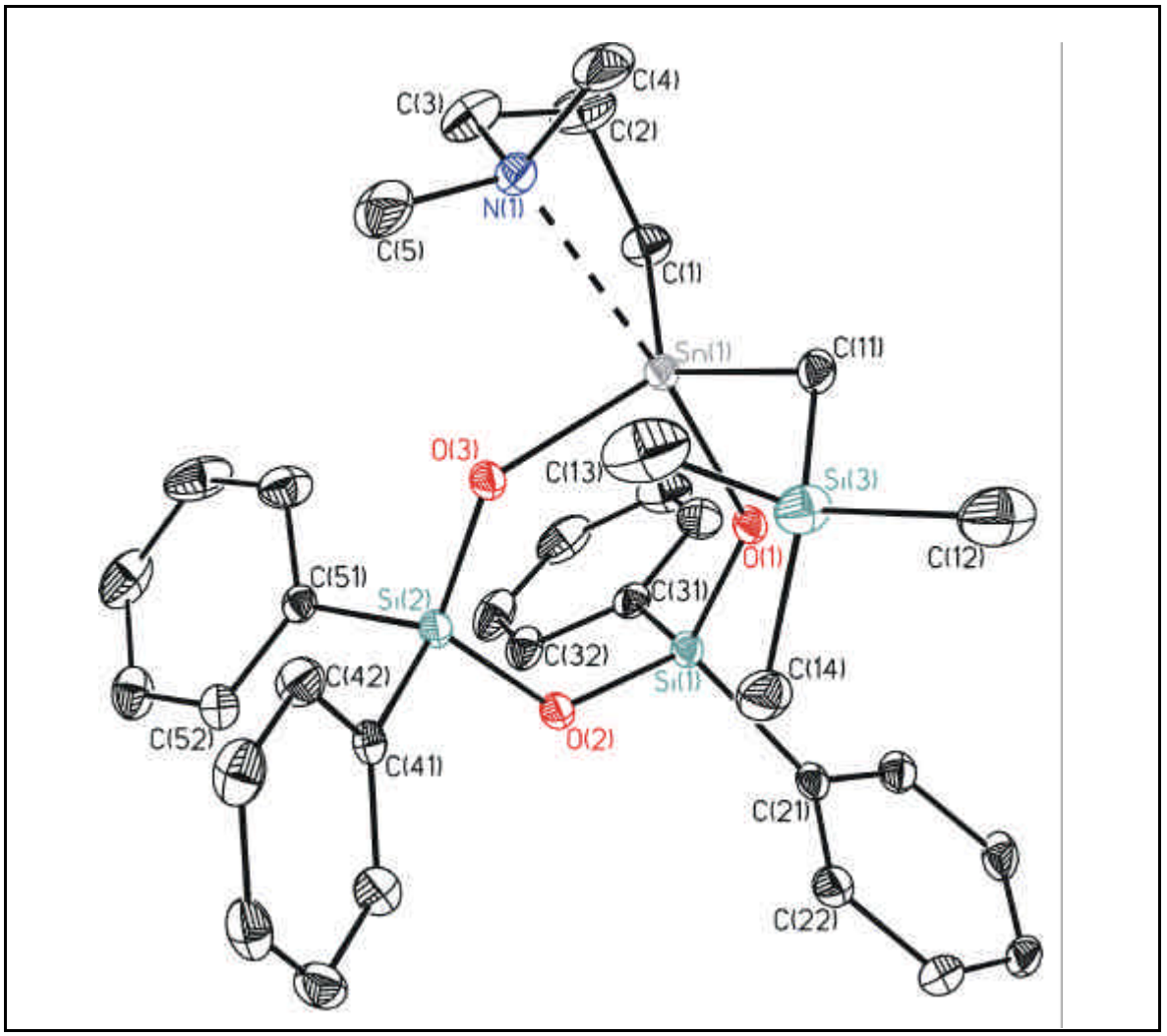


Abb. 5.1: Molekülstruktur von **19**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Verbindung **19** liegt im Festkörper als sechsgliedriger Ring vor und kann formal von der Verbindung *cyclo*-$(Ph_2SiO)_3$ abgeleitet werden, [100] in der eine Ph_2Si-Einheit durch eine $Sn\{[(CH_2)_3NMe_2]CH_2SiMe_3\}$-Einheit ersetzt wurde. Analog leiten sich die Stannasiloxanringe **20** und **21** von *cyclo*-$(Ph_2Si)_4$ ab, [101] in dem eine (Verbindung **20**) bzw. zwei Ph_2Si-Einheiten durch $Sn\{[(CH_2)_3NMe_2]CH_2SiMe_3\}$-Einheiten (Verbindung **21**) ersetzt wurden.

Die Si-O Bindungslängen in **19** bis **21** von 1.603(3) - 1.649(1) Å sind vergleichbar mit denen in *cyclo*-$(Ph_2SiO)_n$ (n = 3, n = 4) [100, 101] und in dem achtgliedrigen Stannasiloxanring *cyclo*-$(Ph_2SiOSn$-*t*-$Bu_2O)_2$. [102]

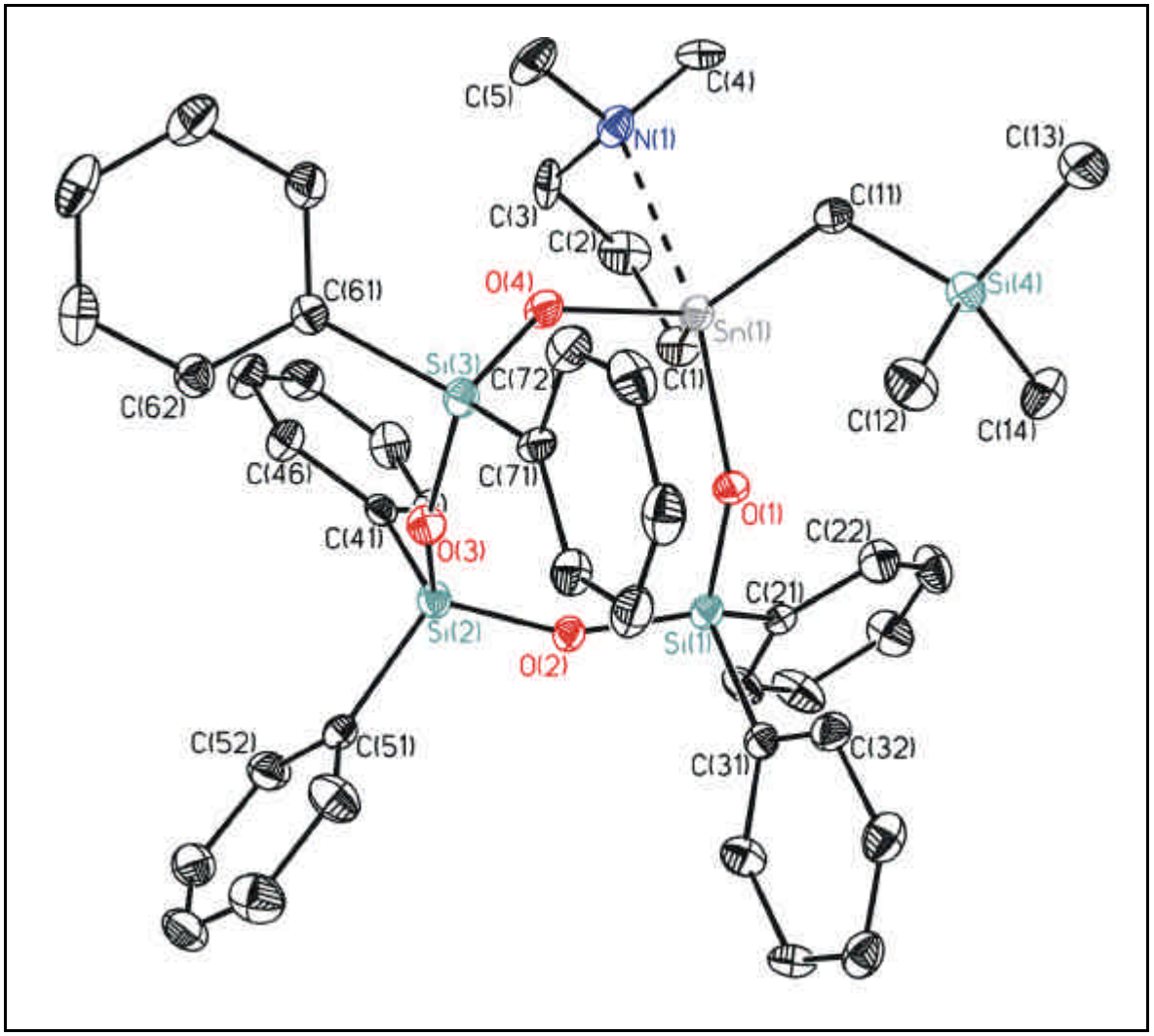


Abb. 5.2: Molekülstruktur von **20**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

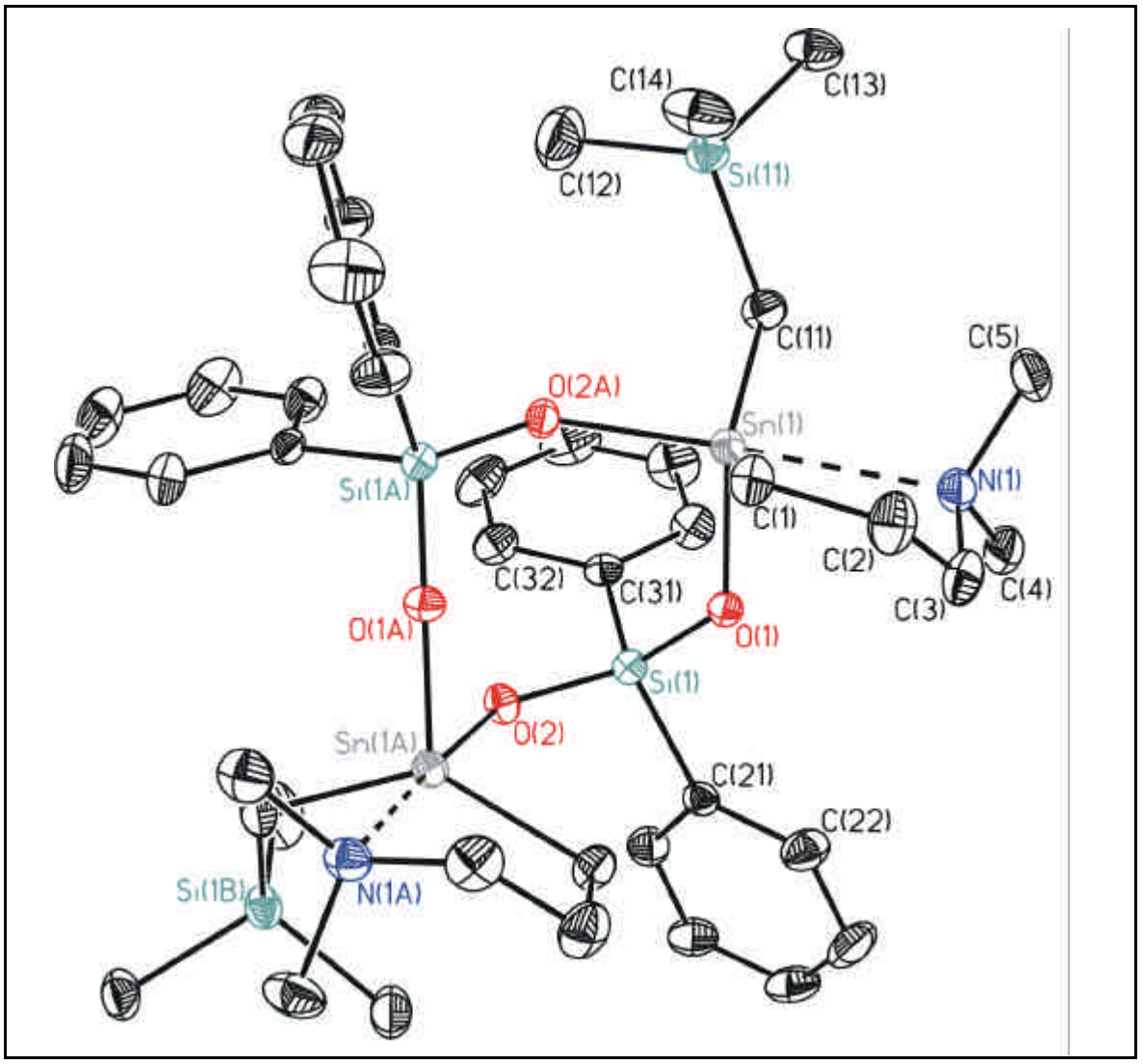


Abb. 5.3: Molekülstruktur von **21**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Sn-O Bindungslängen von **19** bis **21** variieren zwischen 1.984(2) – 2.058(2) Å, und ähneln denen in den verwandten *cyclo*-Stannasiloxanen.

In den Verbindungen **19** bis **21** sind die Zinnatome jeweils pentakoordiniert durch ein Stickstoffatom, zwei Kohlenstoff- und zwei Sauerstoffatome und nehmen eine verzerrte trigonal bipyramidale Konfiguration mit dem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom in axialer Position und den Kohlenstoffatomen und dem zweiten Sauerstoffatom in äquatorialer Position ein. Die Verzerrung der trigonalen Bipyramide wird durch die Abweichung der *trans*-Winkel N(1)-Sn(1)-O(X) (X = 1 für **19** und **20**, X = 2A für **21**) von 169.41(5) für **19**, 167.1(1) für **20** und 175.85(7) für **21** vom Idealwert von 180° deutlich. Die Sn(1)-N(1) Abstände von 2.487(2) für

19, 2.510(3) für **20** und 2.507(2) Å für **21** sind vergleichbar mit denen im sechsgliedrigen cyclo-Stannasiloxan *cyclo*-{[$(CH_2)_3N(Me)(CH_2)]_2SnO(Ph_2SiO)_2$, [41] aber kürzer als der Sn(1)-N(1) Abstand in *cyclo*-{[$NMe_2(CH_2)_3]_2SnO\}(Ph_2SiO)_2$[41] mit 2.621(4) und 2.638(5) Å.

Der sechsgliedrige Stannasiloxanring **19** zeigt eine maximale Auslenkung von 0.405(2) Å aus der idealen Ebene (Abbildung 5.4). Dies steht im Gegensatz zu den sechsgliedrigen Ringsystemen *cyclo*-{[$(CH_2)_3NMe_2]_2SnO\}(Ph_2SiO)_2$ und *cyclo*-{[$(CH_2)_3N(Me)(CH_2)]_2SnO\}(Ph_2SiO)_2$, die ein nahezu planares Ringgerüst aufweisen. [41]

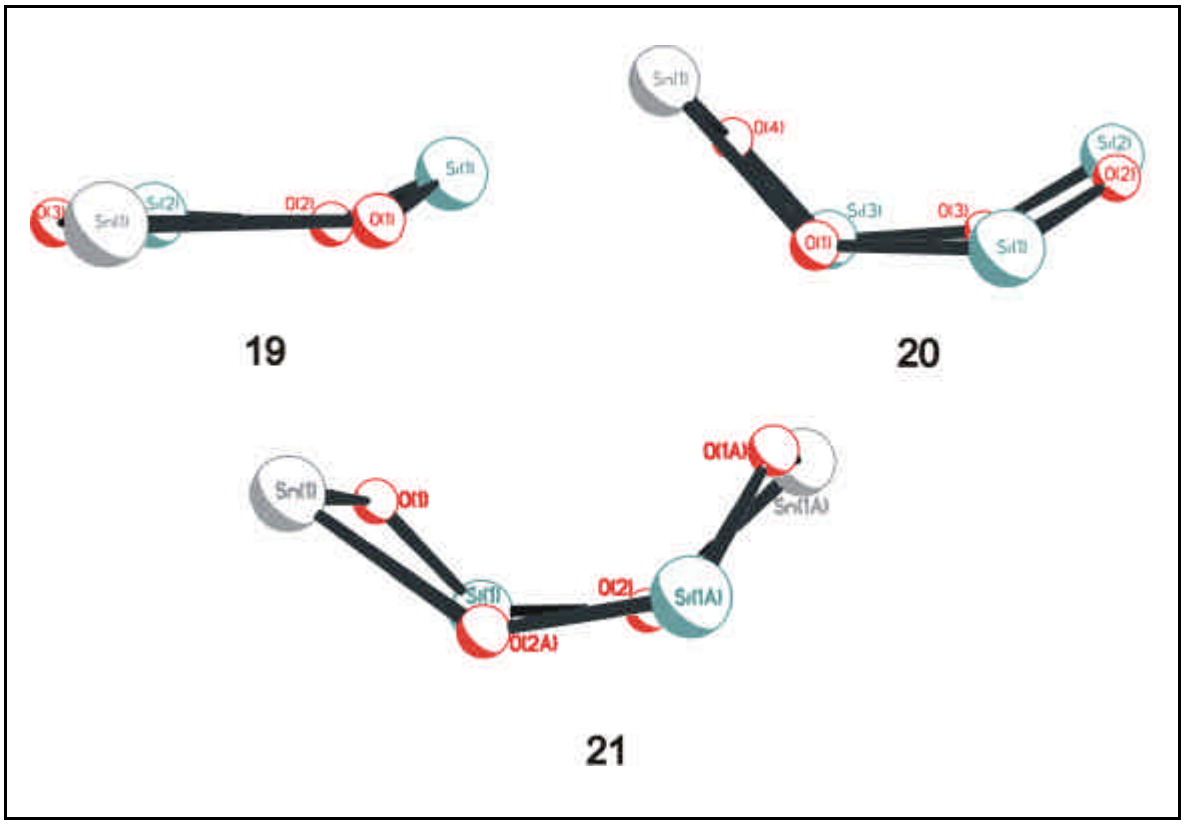


Abbildung 5.4: Seitenansicht der sechs- (**19**) und achtgliedrigen (**20**, **21**) Stannasiloxanringe.

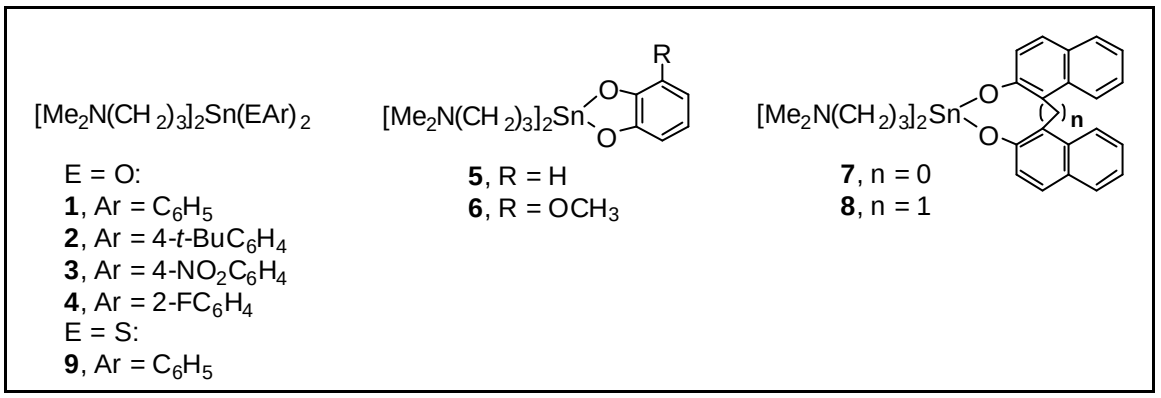
Gemäß der von Puff et al. eingeführten Klassifizierung („Ebenen-Methode“) von achtgliedrigen Ringsystemen besitzen die Verbindungen **20** und **21** Ringe des Typs **G** (Abbildung 5.4). [103]

Tabelle 5.5: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] der ringförmigen Stannasiloxane **19** bis **21**.

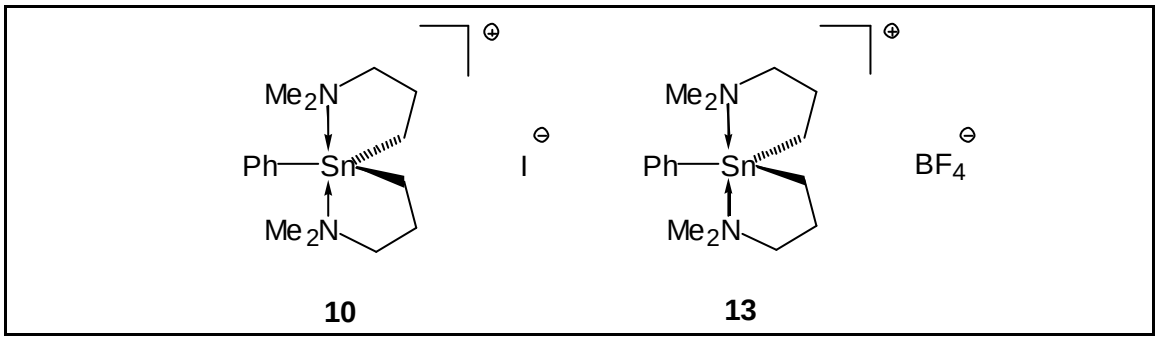
	19 **X = 3**	**20** **X = 4**	**21** **X = 2°**
Sn(1)-O(1)	2.045(1)	2.058(2)	1.986(1)
Sn(1)-O(X)	1.993(1)	1.984(2)	2.023(2)
Sn(1)-C(1)	2.133(2)	2.140(3)	2.132(3)
Sn(1)-C(11)	2.123(2)	2.133(4)	2.114(2)
Sn(1)-N(1)	2.487(2)	2.510(3)	2.507(2)
Si(1)-O(1)	1.603(1)	1.603(3)	1.622(2)
Si(1)-O(2)	1.649(1)	1.640(2)	1.605(1)
Si(1)-C(21)	1.873(1)	1.869(4)	1.881(2)
Si(1)-C(31)	1.873(1)	1.864(3)	1.862(3)
Si(2)-O(2)	1.648(1)	1.627(2)	
Si(2)-O(3)	1.611(2)	1.623(3)	
Si(3)-O(3)		1.633(3)	
Si(3)-O(4)		1.605(2)	
O(1)-Sn(1)-O(X)	92.95(5)	92.72(8)	97.21(6)
O(1)-Sn(1)-C(1)	94.60(7)	95.56(11)	105.83(8)
O(X)-Sn(1)-C(1)	112.45(7)	115.60(12)	98.36(8)
O(1)-Sn(1)-C(11)	95.05(7)	102.50(11)	111.75(8)
O(X)-Sn(1)-C(11)	116.34(7)	108.55(12)	94.60(9)
C(1)-Sn(1)-C(11)	129.54(9)	131.10(14)	138.17(10)
O(1)-Sn(1)-N(1)	169.41(5)	167.07(11)	82.40(6)
O(X)-Sn(1)-N(1)	82.59(5)	80.83(9)	175.85(7)
C(1)-Sn(1)-N(1)	78.39(7)	77.44(12)	77.83(8)
C(11)-Sn(1)-N(1)	95.54(7)	90.21(12)	89.37(9)
O(1)-Si(1)-O(2)	110.48(7)	113.35(12)	115.51(9)
O(2)-Si(2)-O(3)	111.99(7)	110.54(14)	
O(3)-Si(3)-O(4)		113.76(13)	
Sn(1)-O(1)-Si(1)	131.35(7)	136.30(3)	131.13(10)
Si(1)-O(2)-Si(2)	128.34(9)	143.75(17)	
Si(1)-O(2)-Si(1A)			137.07(11)
Si(2)-O(3)-Si(3)		147.83(15)	
Sn(1)-O(X)-Si(X-1)	135.04(8)	138.99(13)	

6 Zusammenfassung

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, Molekülstruktur und Stereochemie in Lösung von intramolekular koordinierten Diorganozinndiphenolaten, Diorganostannaindanen, Diorganozinnbinaphtholen, einem Diorganozinndithiophenolat und einem Triorganozinnkation (Abbildung 7.1).



Es konnte gezeigt werden, dass die Diorganozinndiphenolate **1** bis **4** und das Triorganozinnkation **10** in Lösung über eine fünfstufige Berry-Pseudorotation, bei der ein trigonal-bipyramidaler Übergangszustand durchlaufen wird, enantiomerisieren. Dabei kommt es bei den Verbindungen **1** bis **4** zur Abspaltung eines Phenolat-Liganden. Das Triorganozinnkation **10** repräsentiert eine reale Struktur der fünfstufigen Berry-Pseudorotation.



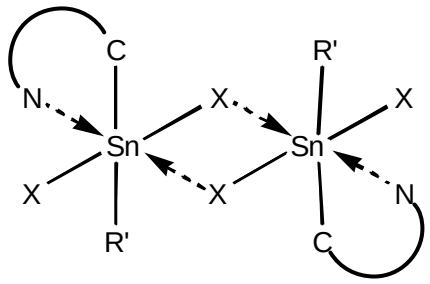
Die intramolekular koordinierten Diorganostannaindane **5** und **6** enantiomerisieren auch über eine fünfstufige Berry-Pseudorotation. Jedoch wird durch den chelatisierenden Effekt des Indan-Liganden eine Sn-O Bindungsspaltung

vermieden. Stattdessen findet bei diesen Verbindung die Enantiomerisierung über eine Sn-N Bindungsspaltung statt.

Das Diorganozinndithiophenolat **9** liegt bei Raumtemperatur überwiegend als pentakoordinierte Verbindung vor. Bei Tieftemperatur existiert **9** überwiegend als [4+2]-koordinierte Spezies, was durch eine Signalverschiebung im ^{119}Sn-NMR von 1,7 ppm zu -45.3 ppm nachgewiesen wurde. Verbindung **9** enantiomerisiert ebenfalls über eine intramolekulare Sn-N-Bindungsspaltung, bei der ein achiraler, tetrakoordinierter Übergangszustand durchlaufen wird. Der Mechanismus einer fünfstufigen Berry-Pseudorotation ist hier nicht wahrscheinlich. Das unterschiedliche Verhalten der Diorganozinndiphenolate **1** bis **4** und des Diorganozinndithiophenolats **9** kann auf den ionogeneren Charakter der Sn-O Bindung zurückgeführt werden. Dadurch wird diese kinetisch labiler.

Im dritten Abschnitt werden die in *Kapitel 2* vorgestellten Triorganozinnkationen eingehender untersucht. Das Tetrafluoroborat-Derivat **13** kristallisiert aus *n*-Hexan und DMSO als Konglomerat. Es gelang jedoch nicht eine spontane Enantiomerentrennung durch verschiedene Kristallisationsarten zu erzielen. Die katalytische Aktivität dieser Verbindungen ist sehr gering. Dies kann zum einen in der Verwendung des harten Stickstoffdonors und zum anderen am Vorhandensein eines Kontaktionenpaars in Lösung liegen. Hier könnte die Substitution des harten Stickstoffdonors durch weichere Donoratome (Sauerstoff, Schwefel) eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften bewirken.

Das vierte Kapitel handelt von neuen intramolekular koordinierten Diorganozinndihalogeniden mit Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefeldonoratomen. Das Diorganozinndichlorid **14** mit einem 3-Dimethylaminopropylliganden liegt bei Raumtemperatur in Lösung als Monomer vor. Bei Tieftemperatur deuten die Beobachtungen in den NMR Spektren auf die Bildung einer dimeren Spezies hin. Im Festkörper konnte für **14** eine über Sn-Cl Bindungen verknüpfte dimere Struktur nachgewiesen werden.



14, X = Cl

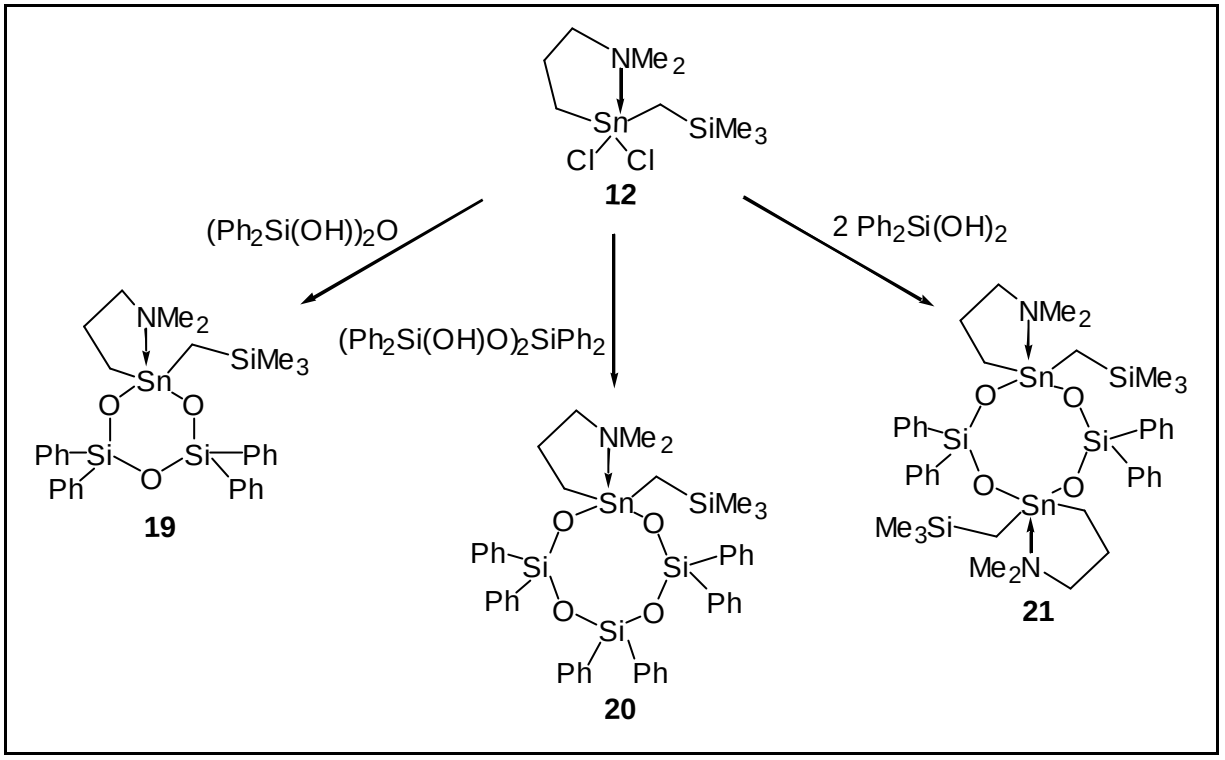
15, X = F

R' = CH_2SiMe_3

Das Diorganozinndifluorid **15** ist in Lösung ein Dimer. Durch Kristallisation aus *n*-Hexan konnten zwei unterschiedliche Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden. Verbindung **15** kristallisiert zum einen, als über Sn-F Bindungen verknüpftes Trimer in einer netzartigen Struktur. Zum anderen als Wasseraddukt mit einem Molekül Wasser in der Elementarzelle. Letztere realisiert eine Struktur über O···H···F Wasserstoffbrückenbindungen vernetzte Schichten. Die Diorganozinndichloride **17** und **18** mit intramolekular koordinierenden sauerstoff-, bzw. schwefelhaltigen Donoratomen liegen in Lösung als pentakoordinierte, monomere Spezies vor.

Die in *Kapitel 4* vorgestellten Diorganozinndichloride **14**, **17** und **18** werden im folgenden Abschnitt zu sechs- und achtgliedrigen *cyclo*-Stannasiloxanen mit intramolekular koordinierten Zinnatomen umgesetzt. Der Einfluss der intramolekularen Koordination verhindert eine Polymerbildung im Festkörper.

Bei der Bildung der Stannasiloxane mit intramolekularer Sauerstoff-, und Schwefelkoordination kommt es zur Bildung von Nebenprodukten, was mit der stärkeren Lewisacidität der Zinnatome in den Diorganozinndichloriden **17** und **18** erklärt werden kann.


NMe2
Sn
SiMe3
Cl
Cl
12
(Ph2Si(OH))2O
2 Ph2Si(OH)2
(Ph2Si(OH)O)2SiPh2
19
20
21
Ph
Si
O
Me3Si
Me2N

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Darstellung und Handhabung oxidations- und hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte in einer Inertgasatmosphäre. Als Schutzgas diente Stickstoff, das in einer Gasreinigungsapparatur mit Molekularsieb 4 Å getrocknet wurde. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt[104] und getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert.

7.2 Spektroskopische und analytische Untersuchungsmethoden

Die ^{1}H-, ^{13}C-, ^{19}F-, ^{29}Si- und ^{119}Sn-NMR-Spektren wurden mit Spektrometern DPX 300 und DRX 400 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm angegeben, wobei Me_4Si, $CFCl_3$, und Me_4Sn als externe Standards zur Kalibrierung bei δ 0.00 verwendet wurden. Die Angaben der spektroskopischen Daten beziehen sich auf Messungen bei Raumtemperatur (295-298 K). Wurden Messungen bei anderen Temperaturen durchgeführt, so wird die Temperatur angegeben. Die Kopplungen *J* werden in Hz angegeben. Die ^{119}Sn-MAS-NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer MSL 400 der Firma Bruker aufgenommen. Dabei diente Cy_4Sn als sekundäre Standardreferenz und zur Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingungen für die Kreuzpolarisation (Recycle-Delay 8.0 s, 90° Puls 5.0 υs, Kontaktzeit 3.5 ms). Die Rotationsfrequenzen wurden so gewählt, dass ca. 15 intensive Rotationsseitenbanden auftreten. Die Messungen wurden bei mindestens zwei unabhängigen Rotationsfrequenzen durchgeführt, um die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} zu ermitteln. Elementaranalysen zur Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte wurden mit einem Elemental Analyzer MOD 1106 der Firma Carlo Erba Strumentatione durchgeführt. Die

Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem Bruker IFS 28 Spektrometer im Bereich von 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}.
Massenspektren wurden mit einem MAT 8230 der Firma Finnigan aufgenommen. Bei Spektren mit elementspezifischem Isotopenmuster wird dieses zum intensivsten Peak angegeben. Die Aufnahme der ESMS-Spektren erfolgte im positiven und negativen Modus auf einem Thermoquest-Finnigan Gerät mit Acetonitril als mobiler Phase. Die Spektren wurden relativ zum intensivsten angegebenen Peak kalibriert. Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein Büchi 510 der Firma Büchi verwendet. Die beobachteten Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Dichte kristalliner Substanzen wurde mit einem Micromeritics AccuPyc 1330 und die Molekulargewichte osmometrisch mit einem Knauer Dampfdruckosmometer bestimmt. Einkristallröntgenstrukturanalysen erfolgten auf dem Diffraktometer KappaCCD.

7.3 Synthese der neuen Verbindungen

Der im experimentellen Teil dieser Arbeit nicht näher beschriebene Ausgangsstoff $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnPh_2$ wurde nach in der Literatur beschriebenen Verfahren dargestellt. [29, 41] $[Me_2N(CH_2)_3]_2Sn(OPh)_2$ (**1**) wurde von Frau N. Pieper im Rahmen ihrer Dissertation synthetisiert und vollständig charakterisiert. [41] Alle weiteren im experimentellen Teil erwähnten Edukte waren kommerziell erhältlich (Aldrich, Fluka, Gelest, Merck).

Synthese der Bis(3-dimethylaminopropyl)zinndiphenolat-Derivative (1 - 4)

Eine Lösung von Bis(3-dimethylaminopropyl)diphenylzinn (1.50 g, 3.37 mmol) und einem Überschuss des entsprechenden Phenols (13.49 mmol) werden in Toluol unter Rückfluss 6.5 h erhitzt. Unter vermindertem Druck werden das Toluol, das überschüssige Phenol und das bei der Reaktion entstandene Benzol entfernt und der resultierende Feststoff aus dem entsprechenden Lösungsmittel umkristallisiert.

2: 2.03 g p-*t*-Butylphenol, Ausbeute 1.29 g (65 %), farblose Kristalle (aus *n*-Hexan), Schmp. 79°C.

^{1}H NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 7.09 (m, 4H, *o*-Ph), 6.85 (m, 4H, *m*-Ph), 2.39 (s + m, 16H, NMe_2, NCH_2), 1.83 (m, 4H, CH_2), 1.47 (m, 4H, $SnCH_2$), 1.27 (s, 18H, *t*-Bu). **^{13}C NMR** (62.93 MHz, CD_2Cl_2): δ 160.9 (C_i), 139.5 (C_p), 126.7 (C_m), 119.2 (C_o), 60.7 ($^{3}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 55, (NCH_2), 46.4 (NCH_3), 34.1 (CCH_3), 31.9 (CCH_3), 22.4 ($^{2}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 38, CH_2), 17.9 ($^{1}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 829/791, $SnCH_2$). **^{13}C CP-MAS NMR** (100.6 MHz): δ 162.5, 138.1, 126.2, 119.1 (Phenyl-Kohlenstoffe), 60.7 (NCH_2), 48.4, 41.9 (NCH_3), 34.7(CCH_3), 33.1 (CCH_3), 22.4 (CH_2), 18.0 ($SnCH_2$). **^{119}Sn NMR** (111.92 MHz, $CHCl_3/D_2O_{ext}$): δ -233.4. ^{117}Sn NMR (89.15 MHz, CD_2Cl_2): -240.8. **^{119}Sn CP-MAS NMR** (149.21 MHz): δ - 251.8. **MS:** M/z 441 ($C_{20}H_{37}N_2OSn^+$, 100%), 355 ($C_{15}H_{25}NOSn^+$, 3%), 292 ($C_{10}H_{24}N_2Sn^+$, 3%), 292 ($C_{10}H_{24}N_2Sn^+$, 3%), 269 ($C_{10}H_{13}OSn^+$, 3%), 206 ($C_5H_{12}NSn^+$, 26%), 84 ($C_5H_{12}N^+$, 68%). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{30}H_{50}N_2O_2Sn$ (589.48): C 61.13, H 8.55, N 4.75, gef.: C 61.3, H 8.4, N 4.7 %.

3: 1.87 g p-Nitrophenol, Ausbeute 1.15 g (60 %), farblose Kristalle (aus *n*-Hexan/Dichlormethan (2:1)), Schmp. 192°C.

^{1}H NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 7.96 (d, 4H, *m*-Ph), 6.70 (d, 4H, *o*-Ph), 2.45 (s, 4H, NCH_2), 2.36 (s, 12H, NMe_2), 1.89 (s, 4H, CH_2), 1.52 (s, 4H, $SnCH_2$). **^{13}C NMR** (62.93 MHz, CD_2Cl_2): δ 170.7 (C_i), 138.4 (C_p), 126.5 (C_m), 119.6 (C_o), 60.3 ($^{3}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 64, NCH_2), 46.2 (NCH_3), 22.1 ($^{2}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 42, CH_2), 19.4 ($^{1}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 862/816, $SnCH_2$). **^{13}C CP-MAS NMR** (100.6 MHz): δ 172.1, 138.7, 126.4, 121.0 (Phenyl-Kohlenstoffe), 56.4 (NCH_2), 44.9 (NCH_3), 21.3 (CH_2), 18.2 ($SnCH_2$). **^{119}Sn NMR** (111.92 MHz**,** $CHCl_3/D_2O_{ext}$): δ -271.1. **^{119}Sn CP-MAS NMR** (149.22 MHz): - 279.1. **MS:** M/z 430 ($C_{16}H_{28}N_3O_3Sn^+$, 21%), 378 ($C_{12}H_8N_2O_5Sn^+$, 5%), 206 ($C_5H_{12}NSn^+$, 26%), 139 ($C_6H_4NO_3Sn^+$, 40%), 84 ($C_5H_{12}N^+$, 50%). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{22}H_{32}N_4O_6Sn$ (567.26): C 46.58, H 5.69, N 9.88, gef.: C 46.5, H 5.7, N 10.1 %.

4: 1.51 g 2-Fluorophenol, Ausbeute 1.23 g (71 %), farblose Kristalle (aus *n*-Hexan), Schmp. 184°C.

^{1}H NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 7.03 (dd, 2H), 6.90 (dd, 2H), 6.77 (dd, 2H), 6.52 (d, 2H), 2.43 (t, 4H, NCH_2), 2.31 (s, 12H, NMe_2), 1.86 (q, 4H, CH_2), 1.49 (t, 4H, $SnCH_2$). **^{13}C NMR** (62.93 MHz, CD_2Cl_2): δ 151.1 (^{2}J(^{13}C-^{19}F) 11, C_1), 155.1 (^{1}J(^{13}C-^{19}F) 239, C_2), 115.7 (^{2}J(^{13}C-^{19}F) 20, C_3), 116.6 (^{4}J(^{13}C-^{19}F) 7, C_5), 124.5 und 122.0 (^{3}J(^{13}C-^{19}F) 3, und ^{3}J(^{13}C-^{19}F) 3, C_4 und C_6), 60.4 (^{3}J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) 62, N*C*H_2), 46.1 (N*C*H_3), 22.2 (^{2}J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) 40, *C*H_2), 18.6 (^{1}J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) 830/788, Sn*C*H_2). **^{13}C CP-MAS NMR** (100.63 MHz): δ 156.8, 154.1, 152.0, 124.4, 122.7, 117.6 (Phenyl-Kohlenstoffe), 59.0 (N*C*H_2), 47.3, 43.0 (N*C*H_3), 22.9 (*C*H_2), 14.3 (Sn*C*H_2). **^{119}Sn NMR** (111.92 MHz**,** $CHCl_3$/D_2O_{ext}): δ -254.3. **^{117}Sn NMR** (89.15 MHz, CD_2Cl_2): δ -253.9. **^{19}F NMR** (235.35 MHz, CD_2Cl_2): δ -137.6. **^{119}Sn CP-MAS NMR** (149.22 MHz): δ - 259.7. **MS:** M/z 403 ($C_{16}H_{28}N_2OFSn^+$, 87%), 317 ($C_{12}H_{16}NOFSn^+$, 2%), 206 ($C_5H_{12}NSn^+$, 53%), 84 ($C_5H_{12}N^+$, 68%). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{22}H_{32}F_2N_2O_2Sn$ (513.19): C 51.49, H 6.28, N 5.46, gef.: C 51.5, H 6.4, N 5.5 %.

Synthese der 2,2-Bis(3-Dimethylaminopropyl)-1,3-dioxa-2-stanna-indan-Derivate (5, 6)

Eine Lösung von Bis(3-dimethylaminopropyl)diphenylzinn (1.50 g, 3.37 mmol) und des entsprechenden Katechols (3.37 mmol) in Toluol wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelviolett. Das Toluol und das bei der Reaktion entstandene Benzol werden bei vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird aus *n*-Hexan umkristallisiert und man erhält violette Kristalle.

5: 0.37 g Katechol, Ausbeute 0.83 g (62 %), Schmp. 145°C.

^{1}H NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 6.63 (m, 2H), 6.40 (m, 2H), 2.43 (t, 4H, NCH_2), 2.27 (s, 12H, NMe_2), 1.85 (q, 4H, CH_2), 0.98 (t, 4H, $SnCH_2$). **^{13}C NMR** (62.93 MHz, CD_2Cl_2): δ 154.6 (C_i), 116.2 (C_{m+p}), 113.8 (^{3}J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) 28, (C_o), 60.3 (^{3}J(^{13}C-

$^{119/117}$Sn) 63/60, (N*C*H$_2$), 45.2 (N*C*H$_3$), 22.1 (^2J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) 36/34, *C*H$_2$), 18.1 (^1J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) 750/718, Sn*C*H$_2$). **^{13}C CP-MAS NMR** (100.6 MHz): δ 155.9, 116.1, 112.7, 111.8 (Phenyl-Kohlenstoffe), 59.9 (N*C*H$_2$), 46.2 (N*C*H$_3$), 43.4 (N*C*H3), 22.1, 20.5, 17.5 (*C*H$_2$, Sn*C*H$_2$). **^{119}Sn NMR** (111.92 MHz**,** CHCl$_3$/D$_2$O$_{ext}$): δ -184.9. **^{119}Sn CP-MAS NMR** (149.21 MHz): δ -185.5. **MS:** M/z 400 ($C_{16}H_{28}N_2O_2Sn^+$, 40%), 314 ($C_{11}H_{16}NO_2Sn^+$, 2%), 228 ($C_6H_4O_2Sn^+$, 7%), 206 ($C_5H_{12}NSn^+$, 20%), 164 ($C_3H_8Sn^+$, 3%), 86 ($C_5H_{12}N^+$, 61%). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{16}H_{28}N_2O_2Sn$ (399.09): C 48.15, H 7.07, N 7.02, gef.: C 48.2, H 7.1, N 7.0 %.

6: 0.47 g *o*-Methoxykatechol, Ausbeute 1.05 g (73 %), Schmp. 159°C.
^{1}H NMR (400.13 MHz, CDCl$_3$): δ 6.44 - 6.21 (aromatische Protonen), 3.80 (s, 3H, O-CH$_3$), 2.48 (t, 4H, NCH$_2$), 2.32 (s, 12H, NMe$_2$), 1.88 (q, 4H, CH$_2$), 1.08 (t, 4H, SnCH$_2$).
^{13}C NMR (62.93 MHz, CD$_2$Cl$_2$): δ 155.4 (C$_1$), 143.9 (C$_2$), 148.3 (^3J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) 31, C$_3$ = *C*-OCH$_3$), 103.5 (C$_4$), 114.4 (C$_5$), 108.8 (^3J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) 28, C$_6$), 60.4 (^3J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) 63, N*C*H$_2$), 56.9 (O*C*H$_3$), 45.2 (N*C*H$_3$), 22.1 (^2J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) 35, *C*H$_2$), 18.2 (^1J(^{13}C-$^{119/117}$Sn) 745/711, Sn*C*H$_2$). **^{13}C CP-MAS NMR** (100.6 MHz): δ 156.8, 156.3, 147.5, 146.0, 116.0, 112.9, 111.6, 110.0 (Phenyl-Kohlenstoffe), 61.2, 59.6, 58.9 (N*C*H$_2$), 48.4, 47.1, 43.6, 42.8 (N*C*H$_3$), 21.7, 19.0 (*C*H$_2$), 17.1 (Sn*C*H$_2$). **^{119}Sn NMR** (111.92 MHz**,** CHCl$_3$/D$_2$O$_{ext}$): δ -179.7. **^{119}Sn CP-MAS NMR** (149.21 MHz): δ -193.0, -199.8. **MS:** M/z 430 ($C_{17}H_{30}N_2O_3Sn^+$, 100%), 344 ($C_{12}H_{18}NO_3Sn^+$, 3%), 258 ($C_7H_6O_3Sn^+$, 23%), 206 ($C_5H_{12}NSn^+$, 17%), 164 ($C_3H_8Sn^+$, 2%), 86 ($C_5H_{12}N^+$, 76%). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{17}H_{30}N_2O_3Sn$ (427.17): C 47.58, H 7.05, N 6.53, gef.: C 47.6, H 7.1, N 6.5 %.

Synthese der 1,1-Bis(3-Dimethylaminopropyl)-stannabinaphthol-Derivate (7, 8)

Eine Lösung von Bis(3-dimethylaminopropyl)diphenylzinn (1.50 g, 3.37 mmol) und des entsprechenden Binaphthols (3.37 mmol) wird in Toluol 12 h unter Rückfluss

erhitzt. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelviolett und es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Das Toluol und das bei der Reaktion entstandene Benzol werden durch Filtration vom Feststoff abgetrennt. Der zurückbleibende Feststoff wird aus DMSO umkristallisiert und man erhält farblose Kristalle.

7: 0.96 g 1,1'-Bi-2-naphthol, Ausbeute 1.75 g (90 %), Schmp. 260°C.

^{1}H NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ 7.73 (m, 4H), 7.15 (m, 8H), 2.45 (s, 16H, NCH_2 und NMe_2), 1.80 (s, 4H, CH_2), 1.10 (t, 4H, $SnCH_2$). **^{13}C NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 134.7, 128.1, 127.6, 127.4, 126.8, 124.8, 124.2, 122.9, 121.4 (Phenyl-Kohlenstoffe), 59.7 ($^{3}J(^{13}C\text{-}^{119}Sn)$ 58, NCH_2), 45.7 (NCH_3), 21.8 (CH_2), 15.8 ($SnCH_2$). **^{119}Sn NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ -205.5. **MS:** M/z 576 ($C_{30}H_{36}N_2O_2Sn^+$, 4%), 491 ($C_{25}H_{24}NO_2Sn^+$, 5%), 405 ($C_{20}H_{12}O_2Sn^+$, 11%), 268 ($C_{20}H_8OSn^+$, 17%), 206 ($C_5H_{12}NSn^+$, 4%). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{30}H_{36}N_2O_2Sn$ (575.33): C 62.6, H 6.31, N 4.87, gef.: C 62.6, H 6.2, N 4.8.

8: 1.01 g 1,1'-Methylendi-2-naphthol, Ausbeute 1.85 g (93 %), Schmp. 246°C.

^{1}H NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ 7.53 – 6.98 (aromatische Protonen), 4.72 (s, 2H, CH2), 2.43 (s, 16H, NCH_2 und NMe_2), 1.85 (m, 4H, CH_2), 1.37 (t, 4H, $SnCH_2$). **^{13}C NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 158.3, 134.1, 128.3, 126.7, 125.3, 124.0, 123.0, 122.9, 121.0 (Phenyl-Kohlenstoffe), 60.0 ($^{3}J(^{13}C\text{-}^{119}Sn)$ 58, NCH_2), 46.0 (NCH_3), 23.7 (CH_2), 22.0 (CH_2), 17.0 ($SnCH_2$). **^{119}Sn NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ -232.2. **MS:** M/z 590 ($C_{31}H_{38}N_2O_2Sn^+$, 28%), 505 ($C_{26}H_{26}NO_2Sn^+$, 9%), 419 ($C_{21}H_{14}O_2Sn^+$, 10%), 349 ($C_{12}H_{24}N_2O_2Sn^+$, 10%), 292 ($C_{10}H_{24}N_2Sn^+$, 35%), 206 ($C_5H_{12}NSn^+$, 38%). **Elementaranalyse:** ber. für: $C_{31}H_{38}N_2O_2Sn$ (589.36): C 63.2, H 6.50, N 4.75, gef.: C 63.0, H 6.4, N 4.6 %.

Synthese von Bis(3-dimethylaminopropyl)zinndithiophenolat (9)

Eine Mischung von Bis(3-dimethylaminopropyl)zinndiphenolat **(1)** (0.50 g, 1.04 mmol) und Thiophenol (0.34 g, 3.12 mmol) in Toluol (25 ml) wird unter Rückfluss 12 h erhitzt. Das Toluol und das überschüssige Thiophenol werden abdestilliert und man erhält einen öligen Rückstand, aus dem das bei der Reaktion entstandene Phenol mittels Kugelrohrdestillation entfernt wird. Der Rückstand wird

aus *n*-Hexan umkristallisiert und man erhält **9** als farblose Kristalle (Ausbeute 81%, Schmp. 76°C).

^{1}H NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 7.48 (m, 4H, *o*-Ph), 7.13 (m, 6H, *m,p*-Ph), 2.21 (s, 12H, NMe_2), 2.17 (t, 4H, NCH_2), 1.67 (q, 4H, CH_2), 1.26 (t, 4H, $SnCH_2$). **^{13}C NMR** (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 135.4 (C_i), 134.9 (C_o), 128.3 (C_m), 125.5 (C_p), 61.5 ($^{3}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 57, NCH_2), 45.9 (NCH_3), 22.7 ($^{2}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 33, CH_2), 18.3 ($^{1}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 520/497, $SnCH_2$). **^{13}C CP-MAS NMR** (149.21 MHz): δ 139.2, 135.2, 129.0, 126.5 (Phenyl-Kohlenstoffe), 60.6 (NCH_2), 49.5 (NCH_3), 24.0 (CH_2), 19.6 ($SnCH_2$). **^{117}Sn NMR** (186.50 MHz, C_7D_8): δ -1.7 ($^{1}J(^{117}Sn\text{-}^{13}C)$ 493). **^{119}Sn CP-MAS NMR** (149.21 MHz): δ - 37.3 ppm. **MS:** M/z 423 ($C_{17}H_{22}NS_2Sn^+$, 8%), 400 ($C_{16}H_{29}N_2SSn^+$, 33%), 314 ($C_{11}H_{17}NSSn^+$, 3%), 292 ($C_{10}H_{24}N_2Sn^+$, 2%), 229 ($C_6H_5S_2Sn^+$, 12%), 206 ($C_5H_{12}NSn^+$, 26%). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{22}H_{34}N_2S_2Sn$ (509.39): C 51.87, H 6.73, N 5.50, gef.: C 52.1, H 7.0, N 5.5 %.

Synthese von Bis(3-dimethylaminopropyl)phenylzinniodid (10)

Iod (0.86 g, 3.37 mmol) wird unter Eiskühlung zu einer gerührten Lösung von Bis(3-dimethylaminopropyl)diphenylzinn (1.50 g, 3.37 mmol) in CH_2Cl_2 gegeben. Nach einer Stunde werden das Dichlormethan und das bei der Reaktion entstandene Iodbenzol unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird aus heißem *n*-Hexan/CH_2Cl_2 (1:1) umkristallisiert. Man erhält Bis(3-dimethylaminopropyl) phenylzinniodid (**10**) als farblosen kristallinen Feststoff (Ausbeute 65 %, Schmp. 218 °C).

^{1}H NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 1.74 (m, 2H, $SnCH_2$), 1.81 (s, 6H, NCH_3), 1.97 (m, 2H, $SnCH_2$), 2.32 – 2.53 (m, 4H,CH_2), 2.56 (s, 6H, NCH_3), 7.40-7.59 (m, 5H, aromatische Protonen). **^{13}C NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): δ 10.7 ($^{1}J(^{119/117}Sn\text{-}^{13}C)$ 518/490, $SnCH_2$), 21.8 ($^{2}J(^{119/117}Sn\text{-}^{13}C)$ 33, CCH_2), 46.4/46.9 (NCH_3); 61.3 ($^{3}J(^{119/117}Sn\text{-}^{13}C)$ 61, NCH_2); 138.0 (C_i); 135.2 ($^{2}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 39, C_o); 129.0 ($^{3}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 51, C_m); 129.3 (C_p). **^{13}C CP-MAS NMR** (100.63 MHz): δ 141.4, 137.2, 135.6, 133.0, 131.7, 129.5 (Phenyl-Kohlenstoffe), 62.9, 60.2 (NCH_2), 50.3, 48.9, 46.2, 45.0 (NCH_3), 23.1, 21.2 (CH_2), 9.95 ($SnCH_2$). **^{119}Sn NMR** (149.21 MHz,

$CDCl_3$): δ -9.2. **^{119}Sn CP-MAS NMR** (149.21 MHz): δ -6.3. **MS:** M/z 410 ($C_{11}H_{17}NSnI^+$, 18%), 369 ($C_{16}H_{29}N_2Sn^+$, 35%), 284 ($C_{11}H_{17}NSn^+$, 9%), 206 ($C_5H_{12}NSn^+$, 4%). **Molare Leitfähigkeit:** (T = 20°C): 2.55 Scm^2/mol (CH_2Cl_2), 12.34 Scm^2/mol (CH_3CN). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{16}H_{29}N_2SnI$ (495.06): C 38.82, H 5.90, N 5.66, gef.: C 38.7, H 5.7, N 5.7 %.

Synthese von Bis(3-dimethylaminopropyl)phenylzinnbromid (11)

Brom (0.36 g, 2.25 mmol) wird unter Eiskühlung zu einer gerührten Lösung von Bis(3-dimethylaminopropyl)diphenylzinn (1.00 g, 2.25 mmol) in CH_2Cl_2 gegeben. Nach einer Stunde entfernt man das Dichlormethan und das bei der Reaktion entstandene Brombenzol unter reduziertem Druck. Der Rückstand wird aus heißem *n*-Hexan/CH_2Cl_2 (1:1) umkristallisiert. Man erhält Bis(3-dimethylaminopropyl)phenylzinnbromid (**11**) als farblosen kristallinen Feststoff (Ausbeute 71 %, Schmp. 135 °C).

^{1}H NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 1.74 (m, 2H, $SnCH_2$), 1.81 (s, 6H, CH_2, NMe_2), 1.97 (m, 2H, $SnCH_2$), 2.15 – 2.45 (m, 6H, NCH_2, CH_2), 2.50 (s, 6H, NMe_2), 2.84 (s, 2H, NCH_2), 7.38-7.55 (m, 5H, aromatische Protonen). **^{13}C NMR**(100.63 MHz, $CDCl_3$): δ 12.1 (Sn*C*H_2), 22.2 (*C*CH_2), 46.8 (N*C*H_3); 61.5 (N*C*H_2); 129.2 (C_p); 130.0 (C_m); 135.2 (C_o); 135.4 (C_i). **^{13}C CP-MAS NMR** (100.63 MHz): δ 146.6, 141.3, 139.8, 131.1, 127.4, (Phenyl-Kohlenstoffe), 65.36 (N*C*H_2), 47.0, 44.4, 42.7 (N*C*H_3), 30.2 (*C*H_2). **^{119}Sn NMR** (149.21 MHz, $CDCl_3$): δ -9.7. **^{119}Sn CP-MAS NMR** (149.21 MHz): δ -11.4. **MS:** M/z 369 ($C_{16}H_{29}N_2Sn^+$, 10%), 361 ($C_{11}H_{17}NSnBr^+$, 45%), 284 ($C_{11}H_{17}NSn^+$, 3%), 206 ($C_5H_{12}NSn^+$, 2%). **Molare Leitfähigkeit**: (T = 20°C): 2.23 Scm^2/mol (CH_2Cl_2), 12.17 Scm^2/mol (CH_3CN). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{16}H_{29}N_2SnBr$ (448.03): C 42.90, H 6.52, N 6.25, gef.: C 42.5, H 6.4, N 6.3 %.

Synthese von Bis(3-dimethylaminopropyl)phenyl-zinnhexafluorophosphat (12)

Silberhexafluorophosphat (0.51 g, 2.02 mmol) wird zu einer gerührten Lösung von **10** (1.00 g, 2.02 mmol) in Acetonitril gegeben. Nach 2 h unter Rühren entfernt man das Lösungsmittel unter reduziertem Druck und der Rückstand wird aus heißem *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält Bis(3-dimethylaminopropyl)-phenylzinn-hexafluorophosphat (**12**) als farblosen, kristallinen Feststoff (Ausbeute 80 %, Schmp. 200 °C).

^{1}H NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 1.73 (m, 2H, $SnCH_2$), 1.81 (s, 8H, CH_2, NMe_2), 1.99 (m, 2H, $SnCH_2$), 2.14 (m, 2H, CH_2), 2.34 – 2.39 (m, 8H, NMe_2, NCH_2), 2.57 (s, 2H, NCH_2), 7.38-7.55 (m, 5H, aromatische Protonen). **^{13}C NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): δ 8.78 (Sn*C*H_2), 22.2 (C*C*H_2), 46.1, 47.2 (N*C*H_3); 61.8 (N*C*H_2); 129.9 (C_p); 130.9 (C_o); 135.6 (C_m); 138.5 (C_i). **^{13}C CP-MAS NMR** (100.63 MHz): 140.9, 137.2, 135.6, 131.2, 129.3 (Phenyl-Kohlenstoffe), 61.6, 60.4 (N*C*H_2), 48.4, 46.3, 44.8, 43.9 (N*C*H_3), 22.2 (*C*H_2), 8.52 (Sn*C*H_2). **^{119}Sn NMR** (149.21 MHz, $CDCl_3$): δ -3.8. **^{119}Sn CP-MAS NMR** (149.21 MHz): δ 5.3. **MS:** M/z 369 ($C_{16}H_{29}N_2Sn^+$, 1%), 326 ($C_{14}H_{25}NSn^+$, 15%), 275 ($C_9H_{22}N_2Sn^+$, 8%). **Molare Leitfähigkeit**: (T = 20°C): 3.17 Scm^2/mol (CH_2Cl_2), 12.06 Scm^2/mol (CH_3CN). **Elementaranalyse:** ber. für. $C_{16}H_{29}N_2SnPF_6$ (513.09): C 37.45, H 5.70, N 5.46, gef.: C 37.6, H 5.7, N 5.5 %.

Synthese von Bis(3-dimethylaminopropyl)phenyl-zinntetrafluoroborat (13)

Silbertetrafluoroborat (0.39 g, 2.02 mmol) wird zu einer gerührten Lösung von **10** (1.00 g, 2.02 mmol) in Acetonitril gegeben. Nach 2 h unter Rühren entfernt man das Lösungsmittel unter reduziertem Druck und der Rückstand wird aus heißem *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält Bis(3-dimethylaminopropyl)phenyl-zinnhexafluoroborat (**13**) als farblosen, kristallinen Feststoff (Ausbeute 83 %, Schmp. 215 °C).

^{1}H NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 1.72 (m, 2H, $SnCH_2$), 1.80 (s, 8H, CH_2, NMe_2), 1.97 (m, 2H, $SnCH_2$), 2.16 (m, 2H, CH_2), 2.33 – 2.38 (m, 8H, NMe_2, NCH_2), 2.58 (s, 2H, NCH_2), 7.38-7.54 (m, 5H, aromatische Protonen). **^{13}C NMR** (100.63 MHz,

$CDCl_3$): δ 8.87 (Sn*C*H_2), 21.9 (C*C*H_2), 47.0, 46.0 (N*C*H_3); 61.4 (N*C*H_2); 129.5 (C_p); 130.4 (C_o); 135.2 (C_m). **^{119}Sn NMR** (149.21 MHz, $CDCl_3$): δ -4.0. **MS:** M/z 369 ($C_{16}H_{29}N_2Sn^+$, 4%), 302 ($C_{11}H_{24}N_2Sn^+$, 42%), 282 ($C_{11}H_{17}NSn^+$, 6%), 206 ($C_5H_{13}NSn^+$, 3%). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{16}H_{29}N_2SnBF_4$ (454.93): C 42.24, H 6.43, N 6.16, gef.: C 42.2, H 6.4, N 6.2 %.

Synthese von Trimethylsilylmethyl-[(3-dimethylamino)propyl]zinndichlorid (14)

Zu einer gerührten Lösung von Trimethylsilylmethyl-[(3-dimethylamino) propyl]diphenylzinn (10.03 g, 22.5 mmol), gelöst in 10 ml Aceton, wird unter Eiskühlung Quecksilber(II)chlorid (12.21 g, 45 mmol) in 5 ml Aceton durch einen Tropftrichter zugegeben. Die Reaktionslösung wird 12 h gerührt. Man filtriert das entstandene Phenylquecksilberchlorid ab und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Rückstand wird aus heißem *n*-Hexan umkristallisiert und man erhält **14** als farblosen Feststoff (Ausbeute 41 %, Schmp. 80 °C).

^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 0.23 (s, 9H, -$SiMe_3$), 0.76 (s, 2H, Si-CH_2-), 1.81 (t, 2H, Sn-CH_2), 1.94 (m, 2H, CH_2), 2.34 (s, 6H, NMe_2), 2.51 (t, 2H, CH_2-N). **^{13}C-NMR** (200.13 MHz ,$CDCl_3$): δ 0.03 (^1J(^{13}C-^{29}Si) 30.3, $SiMe_3$), 11.40 (CH_2), 19.25 (^2J(^{13}C-^{119}Sn) 40.7, Si-CH_2), 23.84 (CH_2-NMe_2), 43.85 (NMe_2), 58.09 (^1J(^{13}C-^{119}Sn) 85.6, Sn-CH_2). **^{29}Si-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 22.59 (^2J(^{13}C-^{29}Si) 39.6, $SiMe_3$). **^{119}Sn-NMR** (186.46 MHz, CD_2Cl_2, 203 K): δ -118.8, -145.0, -188.0. **^{119}Sn-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ -51.1. **^{117}Sn CP-MAS NMR** (89.12 MHz): δ -84.7. **ESMS** (Negativer Modus, 313 K): M/z (%) 397 (65, $[M+Cl]^-$), (Positiver Modus, 313 K) 328 (85, $[M-Cl]^+$), 364 (100, $[M+H]^+$), 707 (50, $[2M+OH-Cl]^+$). **IR** (Nujol) $\tilde{\nu}$ ($CH_{aliphat.}$) 2906 cm^{-1}. **Elementaranalyse:** ber. für $C_9H_{23}Cl_2NSiSn$ (362.99): C 29.78, H 6.39, N 3.86, gef.: C 29,3, H 6,8, N 3,7 %. **Molekulargewichtsbestimmung:** ber. für $C_9H_{23}Cl_2NSiSn$: *M* = 362.99 g mol^{-1}, gef. (CH2Cl2, 16 mg, 312 K): *M* = 431.0 g mol^{-1}.

Komplexierungsuntersuchungen von 14 mit Bu_4NCl

Verhältnis **14** : Bu_4NCl: 1:1.
^{119}Sn-NMR (186.46 MHz, CD_2Cl_2, 303 K): δ -175.1. **^{119}Sn-NMR** (186.46 MHz, CD_2Cl_2, 203 K): δ -122.2, -253.9.

Verhältnis **14** : Bu_4NCl: 1:1.3.
^{119}Sn-NMR (186.46 MHz, CD_2Cl_2, 303 K): δ -196.3. **^{119}Sn-NMR** (186.46 MHz, CD_2Cl_2, 203 K): δ -120.9, -253.2.

Synthese von Trimethylsilylmethyl-[(3-dimethylamino)propyl]zinndichlorid (triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (15)

Eine Lösung von Trimethylsilylmethyl-[(3-dimethylamino)propyl]zinndichlorid (**14**) (0.5 g, 1.37 mmol) und Bis(triphenylphosphoranyliden)-ammoniumchlorid (0.79 g, 1.37 mmol) in 10 ml Dichlormethan wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man Trimethylsilylmethyl-[(3-dimethylamino)propyl]zinndichlorid (triphenylphos-phoranyliden)ammoniumchlorid (**16**) als kristallinen, farblosen Feststoff (Ausbeute 100 %, Schmp. 178°C).
^{1}H-NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 0.17 (s, 9H, $SiMe_3$), 0.85 (s, 2H, Si-CH_2), 1.77 (t, 2H, Sn-CH_2), 1.93 (q, 2H, CH_2), 2.38 (s, 6H, NMe_2), 2.50 (t, 2H, CH_2-NMe_2), 7.64 (t, 6H), 7.44 (24H). **^{13}C-NMR** (125.77 MHz, $CDCl_3$): δ 1.51 ($SiMe_3$), 10.73 (CH_2), 18.0 (Si-CH_2), 21.22 (CH_2-NMe_2), 46.0 (NMe_2), 59.7 (Sn-CH_2), 133.8 – 126.4 (aromatische Protonen). **^{29}Si-NMR** (59.63 MHz, $CH_2Cl_2/D_2O_{ext.}$): δ 2.35. **^{119}Sn-NMR** (111.90 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ -110.5 . **Elementaranalyse:** ber. für $C_{45}H_{53}Cl_3N_2P_2SiSn$ (937.02): C 57.68, H 5.70,N 2.99, gef.: C 57.4, H 5.6, N 2.9 %.

Synthese von Trimethylsilylmethyl-b-carbmethoxyethylzinndichlorid (16)

Zu einer gerührten Lösung von Trimethylsilylmethyl-β-carbmethoxyethyl-diphenlylzinn (5.00 g, 11.2 mmol), gelöst in 10 ml Aceton, wird unter Eiskühlung Quecksilber(II)chlorid (6.07 g, 22.4 mmol) in 5 ml Aceton durch einen Tropftrichter zugegeben. Das Rühren der Reaktionslösung wird 12 h fortgerührt. Man filtriert das entstandene Phenylquecksilberchlorid ab und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird destilliert (83 °C, 10^{-3} Torr). In *n*-Hexan bilden sich unterhalb 10 °C farblose Kristalle (Ausbeute 32 %, Schmp. 10 °C).

^{1}H-NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 0.17 (s, 9H, -$SiMe_3$), 0.98 (s, 2H, Si-CH_2-), 1.77 (t, 2H, Sn-CH_2), 2.88 (m, 2H, CH_2), 3.83 (s, 3H, OMe). **^{13}C-NMR** (125.77 MHz, $CDCl_3$): δ 0.84 ($SiMe_3$), 13.8 ($SnCH_2$), 21.4 (Si-CH_2), 28.3 (CH_2-CO), 54.1 (OMe), 181.1 (CO). **^{29}Si-NMR** (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ 2.05 ($^{2}J(^{13}C\text{-}^{29}Si)$ 42.5, $SiMe_3$). **^{119}Sn-NMR** (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ 25.37 . **Elementaranalyse:** ber. für $C_8H_{18}O_2Cl_2SiSn$ (363.93): C 26.40, H 4.99, gef.: C 26.4, H 4.9 %.

Synthese von 3-Thiophenoxypropyl-trimethylsilylmethylzinndichlorid (17)

Zu einer gerührten Lösung von Trimethylsilylmethyl-(3-thiophenoxypropyl)-diphenylzinn (5.00 g, 11.7 mmol), gelöst in 10 ml Aceton, wird unter Eiskühlung Quecksilber(II)chlorid (6.34 g, 23.4 mmol) in 5 ml Aceton durch einen Tropftrichter zugegeben. Nach 12 h magnetischem Rühren filtriert man das entstandene Phenylquecksilberchlorid ab und destillert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird destilliert (95 °C, 10^{-3} Torr) und man erhält **18** als gelbliches Öl (Ausbeute 33 %).

^{1}H-NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 0.14 (s, 9H, -$SiMe_3$), 0.94 (s, 2H, Si-CH_2-), 1.85 (t, 2H, Sn-CH_2), 2.21 (m, 2H, CH_2), 3.10 (s, 2H, CH_2-S), 7.31 – 7.24 (m, 5H,). **^{13}C-NMR** (100.63 MHz, $CDCl_3$): δ 1.02 ($SiMe_3$), 13.7 (CH_2), 23.8 (Si-CH_2), 27.4 (CH_2), 36.1 (CH_2S), 128.9 - 125.6 (Phenyl-Kohlenstoffe). **^{29}Si-NMR** (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D2O_{ext}: δ 2.54 ($^{2}J(^{13}C\text{-}^{29}Si)$ 41.0, $SiMe_3$). **^{119}Sn-NMR** (111.92 MHz,

CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ 42.8. **Elementaranalyse:** ber. für $C_{13}H_{22}Cl_2SSiSn$ (428.08): C 36.47, H 5.17, gef.: C 39.2, H 5.4%.

Synthese von Trimethylsilylmethyl-[(3-dimethylamino)propyl]-zinndifluorid (18)

Zu einer gerührten Lösung von KF (6.4 g, 110.1 mmol) in 12 ml H_2O fügt man eine Lösung von Trimethylsilylmethyl-[(3-dimethylamino)propyl]-zinndichlorid (**14**) (0,5 g, 1,38 mmol) in 12 ml Dichlormethan durch einen Tropftrichter zu. Das Rühren wird für 24 h bei Raumtemperatur fortgesetzt. Man trennt die organische Phase ab und nach Trocknung über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird aus heißem *n*-Hexan umkristallisiert und man erhält **18** als farblose Kristalle (Ausbeute 90 %, Schmp. 110 °C).

^{1}H-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ 0.11 (s, 9H, -$SiMe_3$), 0.38 (s, 2H, Si-CH_2), 1.31 (t, 2H, Sn-CH_2), 1.85 (q, 2H, CH_2), 2.32 (s, 6H, NMe_2), 2.46 (t, 2H, CH_2-NMe_2). **^{13}C-NMR** (62.9 MHz, $CDCl_3$, 303 K): δ 1.57 ($^{3}J(^{13}C\text{-}^{119}Sn)$ 26.6, $^{1}J(^{13}C\text{-}^{29}Si)$ 50.3, $SiMe_3$), 5.72 ($^{1}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 525/500, Si-CH_2), 16.3 ($^{1}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 688/722, Sn-CH_2), 20.6 ($^{2}J(^{13}C\text{-}^{119}Sn)$ 35.4, CH_2), 45.3 (NMe_2), 60.6 ($^{3}J(^{13}C\text{-}^{119}Sn)$ 81.4, CH_2-NMe_2). **^{13}C-NMR** (125.77 MHz, $CDCl_3$, 223 K): δ 1.24 ($^{1}J(^{13}C\text{-}^{29}Si)$ 193, $SiMe_3$), 10.8 ($^{1}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 772, Si-CH_2), 20.6 (CH_2), 22.5 ($^{1}J(^{13}C\text{-}^{119/117}Sn)$ 998, Sn-CH_2), 45.0, 44. (NMe_2), 59. (CH_2-NMe_2). **^{19}F-NMR** (89.10 MHz, CD_2Cl_2, 303 K): δ -162.2, -188. **^{19}F-NMR** (89.10 MHz, CD_2Cl_2, 203 K): δ -96.5 ($^{1}J(^{19}F\text{-}^{119}Sn)$ 2682.8, $^{1}J(^{19}F\text{-}^{119}Sn)$ 1590, $F_{verbr.}$), -141.2 ppm ($^{1}J(^{19}F\text{-}^{119}Sn)$ 2850, $F_{nicht\ verbr.}$). **^{29}Si-NMR** (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ 2.09 ($^{1}J(^{29}Si\text{-}^{13}C)$ 38.7, $SiMe_3$). **^{117}Sn-NMR** (89.11 MHz, CD_2Cl_2, 303 K): δ -180.7. **^{117}Sn-NMR** (89.11 MHz, CD_2Cl_2, 203 K): δ -322.5. **ESMS** (Negativer Modus, 313 K): M/z (%) 350 (100, [M+F]$^-$), (Positiver Modus, 313 K) 310 (90, [M-2F+OH]$^+$), 328 (75, [M-F+H_2O]$^+$), 619 (100, [2M+O-3Fl]$^+$), 635 (80, M+3OH, -4F). **IR (15a)** (Nujol) $\tilde{\nu}$ ($CH_{aliphat.}$) 2924 cm^{-1}. **IR (15b)** (Nujol) $\tilde{\nu}$ (OH) 3440 cm^{-1}. **Elementaranalyse:** ber. für $C_9H_{23}F_2NsiSn$ (330.08): C 32.8, H 7.0, N 4.2, gef.: C 33.4, H 8.5, N: 4.0 %. **Molekulargewichtsbestimmung:** ber.

für $C_9H_{23}F_2NSiSn$: *M* = 330.08 g mol^{-1}, gef. (CH2Cl2, 16 mg, 312 K): *M* = 356.2 g mol^{-1}.

Komplexierungsuntersuchungen von 18 mit Bu_4NF

Verhältnis **18** : Bu_4NF: 0.3:1.

^{19}F-NMR (235.33 MHz, CD_2Cl_2, 203 K): δ -85.5 -128.9. **^{117}Sn-NMR** (186.46 MHz, CD_2Cl_2, 203 K): δ -345.4 (dt).

Verhältnis **18** : Bu_4NF: 1:1.

^{19}F-NMR (235.33 MHz, CD_2Cl_2, 203 K): δ -111.6 (^1J(^{19}F-^{119}Sn) 2673), -130.4 (^1J(^{19}F-^{119}Sn) 2842). **^{117}Sn-NMR** (186.46 MHz, CD_2Cl_2, 203 K): δ -366.2 (^1J(^{19}F-^{117}Sn) 2600, ^1J(^{19}F-^{117}Sn) 2751). **^{117}Sn-NMR** (186.46 MHz, CD_2Cl_2, 193 K): δ -367.4 (^1J(^{19}F-^{117}Sn) 2598, ^1J(^{19}F-^{117}Sn) 2758).

Verhältnis **18** : Bu_4NF: 1:2.

^{19}F-NMR (235.33 MHz, CD_2Cl_2, 203 K): δ -111.3 (^1J(^{19}F-^{119}Sn) 2687), -114.3, -131.3 (^1J(^{19}F-^{119}Sn) 2828). **^{117}Sn-NMR** (186.46 MHz, CD_2Cl_2, 203 K): δ -367.4 (^1J(^{19}F-^{117}Sn) 2598, ^1J(^{19}F-^{117}Sn) 2758).

Verhältnis **18** : Bu_4NF: 1:3.

^{19}F-NMR (235.33 MHz, CD_2Cl_2, 203 K): δ -111.3 (^1J(^{19}F-^{119}Sn) 2687), -114.3, -131.3 (^1J(^{19}F-^{119}Sn) 2828). **^{117}Sn-NMR** (186.46 MHz, CD_2Cl_2, 203 K): δ -368.2 (^1J(^{19}F-^{117}Sn) 2598, ^1J(^{19}F-^{117}Sn) 2758).

Synthese von *cyclo*-1-(3-(Dimethylamino)propyl)-1-((trimethylsilyl)methyl)-3,5-tetraphenyl-2,4,6-trioxa-3,5-disila-stannacyclohexan (19)

Zu einer gerührten Lösung von $(Ph_2SiOH)_2O$ (1.14 g, 2.75 mmol) und NEt_3 (0.56 g, 5.5 mmol) in Diethylether (50 ml) wird eine Lösung von Trimethylsilylmethyl-[(3-dimethylamino)propyl]zinndichlorid (**14**) (1.0 g, 2.75 mmol)

in Diethylether (50 ml) langsam durch einen Tropftrichter zugegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich ein Niederschlag von $[HNEt_3]Cl$. Die Reaktionslösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert $[HNEt_3]Cl$ ab und das entfernt Lösungsmittel bei reduziertem Druck. Man erhält **19** als farblose Kristalle (Ausbeute 85 %, Schmp. 101 °C).

^{1}H-NMR (500.13 MHz, $CDCl_3$): δ 0.06 (s, 9H, -$SiMe_3$), 0.29 (s, 2H, Si-CH_2), 1.24 (t, 2H, Sn-CH_2), 1.71 (q, 2H, CH_2), 2.28 (t, 2H, CH_2-NMe_2), 2.30 (s, 6H, R-NMe_2), 7.30 (m, 12H, Ph), 7.70 (m, 8H, Ph). **^{13}C-NMR** (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ 1.57 (^1J(^{13}C-^{29}Si) 50.9, $SiMe_3$), 5.86 (Me_3Si-CH_2), 17.38 (Sn-CH_2), 20.60 (CH_2), 45.61 (Me_2N), 60.13 (CH_2-NMe_2), 127.24 (C_{para}), 128.89 (C_{meta}), 134.33 (C_{ortho}), 139.20 (C_{ipso}). **^{13}C-NMR** (125.8 MHz, $CDCl_3$, 193 K): δ 1.74 (^1J(^{13}C-^{29}Si) 52, $SiMe_3$), 6.30 (Me_3Si-CH_2), 17.71 (Sn-CH_2), 20.91 (CH_2), 45.81 (Me_2N), 60.45 (CH_2-NMe_2), 127.8 (C_{para}), 129.43 (C_{meta}), 134.6 (C_{ortho}), 139.8 (C_{ipso}). **^{13}C CP-MAS NMR** (99.31 MHz): δ 2.01, 20.10, 46.34, 60.93, 128.94, 134.47, 140.79. **^{29}Si-NMR** (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}, 295 K): δ -38.66 (^2J(^{29}Si-$^{117/119}$Sn) 29, ^1J(^{29}Si-^{13}C) 93, Ph_2Si), 1.66 (^2J(^{29}Si-$^{117/119}$Sn) 20, ^1J(^{29}Si-^{13}C) 49, $SiMe_3$). **^{29}Si-NMR** (79.49 MHz, CD_2Cl_2, 193 K): δ -38.15 (^2J(^{29}Si-$^{117/119}$Sn) 23, Ph_2Si), -39.91(Ph_2Si), 1.66 ($SiMe_3$). **^{29}Si CP-MAS NMR** (99.31 MHz): δ 2.43, -37.45, -39.78. **^{119}Sn-NMR** (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ –143.27. **^{119}Sn-NMR** (149.19 MHz, CD_2Cl_2, 193 K): δ –147.9. **^{119}Sn CP-MAS NMR** (186.39 MHz): δ -143. **MS:** M/z 704 ([M^+], 1%), 689 ([M^+ - CH_3], 2%), 617 ([M^+ - $C_5H_{12}N$], 24%), 453 ([M^+ -$C_{15}H_{28}NSi$], 8%), 376 ([M^+ - $C_{21}H_{33}NSi$], 8%), 197 ([M^+ - $C_{33}H_{43}NSi_2$], 6%). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{33}H_{43}NO_3Si_3Sn$ (704.67): C 56.3, H 6.2, N 2.0, gef.: C 56.5, H 6.2, N 2.0.

Synthese von *cyclo*-1-(3-(Dimethylamino)propyl)-1-((trimethylsilyl)methyl)-3,3,5,5,7,7-hexaphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,5,7-trisila-1-stannacyclooctan (20)

Zu einer gerührten Lösung von 1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-2,4-dioxa-1,3,5-trisila-pentan-1,5-diol (0.84 g, 2.75 mmol) und NEt_3 (0.56 g, 5.5 mmol) in Diethylether (50 ml) wird eine Lösung von Trimethylsilylmethyl-[(3-dimethylamino)propyl]zinndichlorid (**14**) (1.0 g, 2.75 mmol) in Diethylether (50 ml)

langsam durch einen Tropftrichter zugegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich ein Niederschlag von $[HNEt_3]Cl$. Die Reaktionslösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert das entstandene $[HNEt_3]Cl$ ab und entfernt das Lösungsmittel bei reduziertem Druck. Man erhält **20** als farblose Kristalle (Ausbeute 83 %, Schmp. 128 °C).

^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 0.02 (s, 9H, $SiMe_3$), 0.17 (s, 2H, Me_3Si-CH_2), 0.88 (t, 2H, Sn-CH_2), 1.48 (m, 2H, CH_2), 2.08 (s, 6H, NMe_2), 2.10 (m, 2H, CH_2-NMe_2), 7.30 (m, 20H, Ph),?7.55 (m, 10H, Ph). **^{13}C-NMR** (50.32 MHz, $CDCl_3$, 303 K): δ 1.77 ($SiMe_3$), 5.98 (Me_3Si-CH_2), 17.80 (Sn-CH_2), 20.35 (CH_2), 45.28 (NMe_2), 59.69 (CH_2-NMe_2), 127.60 (C_{para}),?129.00 (C_{meta}), 136.88 (C_{ortho})?138.60 (C_{ipso}). **^{13}C-NMR** (125.8 MHz, $CDCl_3$, 193 K): δ 1.93 ($^1J(^{13}C$-$^{29}Si)$ 51, $SiMe_3$), 6.40 (Me_3Si-CH_2), 18.19 (Sn-CH_2), 20.82 (CH_2), 45.53, 45.80 (Me_2N), 60.05 (CH_2-NMe_2), 127.5 – 139.7(aromatische Kohlenstoffe). **^{13}C CP-MAS NMR** (125.68 MHz): δ 2.15, 20.10, 43.77, 47.41, 59.20, 128.32, 134.15, 135.81, 140.93, 142.76. **^{29}Si-NMR** (79.49 MHz, $CDCl_3$): δ -44.56 (Sn-O-$Si(Ph)_2$), -45.49 (O-$Si(Ph)_2$-O), 1.49 ($^1J(^{29}Si$-$^{13}C)$ 51, $^2J(^{29}Si$-$^{117/119}Sn)$ 16.5, $SiMe_3$). **^{29}Si-NMR** (79.49 MHz, CD_2Cl_2, 193 K): δ -45.70, 1.96 ($SiMe_3$). **^{29}Si CP-MAS NMR** (99.31 MHz): δ 1.43, -43.76, -45.20. **^{119}Sn-NMR** (149.21 MHz, $CDCl_3$): δ -156.23. **^{119}Sn-NMR** (149.19 MHz, CD_2Cl_2, 193 K): δ –161.4. **^{119}Sn CP-MAS NMR** (186.39 MHz): δ -146.8. **MS:** M/z 815 ($[M^+ - C_5H_{12}N]$, 8%), 652 ($[M^+ - C_{15}H_{28}NSi]$, 7%), 574 ($[M^+ - C_{21}H_{33}NSi]$, 2%), 438 ($[M^+ - C_{36}H_{30}]$, 6%), 197 ($[M^+ - C_{45}H_{53}NOSi_3]$, 6%). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{45}H_{53}NO_4Si_4Sn$ (902.96): C 59.9, H 5.9, N 1.6, gef.: C 59.7, H 5.9, N 1.5 %.

Synthese von *cyclo*-1,5-Bis(3-(dimethylamino)propyl)-1,5-bis((trimethylsilyl)-methyl)-3,3,7,7-tetraphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,7-disila-1,5-distannacyclooctan (21)

Zu einer gerührten Lösung von Diphenylsilandiol (0.30 g, 1.37 mmol) und NEt_3 (0.28 g, 2.74 mmol) in Diethylether (50 ml) wird eine Lösung von Trimethylsilylmethyl-[(3-dimethylamino)-propyl]zinndichlorid (**14**) (0.5 g, 1.37 mmol) in Diethylether (50 ml) langsam durch einen Tropftrichter zugegeben.

Nach kurzer Zeit beobachtet man einen Niederschlag von $[HNEt_3]Cl$. Die Reaktionslösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert das entstandene $[HNEt_3]Cl$ ab und entfernt das Lösungsmittel bei reduziertem Druck. Man erhält **21** als farblose Kristalle (Ausbeute 80 %, Schmp. 150 °C).

^{1}H-NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ 0.02 (s, 9H, $SiMe_3$), 0.17 (s, 2H, Me_3Si-CH_2), 0.88 (t, 2H, Sn-CH_2), 1.48 (m, 2H, CH_2), 2.08 (s, 6H, NMe_2), 2.10 (m, 2H, CH_2-NMe_2), 7.30 (m, 20H, Ph),?7.55 (m, 10H, Ph). **^{13}C-NMR** (50.32 MHz, $CDCl_3$): δ 0.10 ($SiMe_3$), 4.07 (Me_3Si-CH_2), 16.61 (Sn-CH_2), 19.11 (CH_2), 43.72 (NMe_2), 58.26 (CH_2-NMe_2). **^{13}C-NMR** (125.8 MHz, $CDCl_3$, 193 K): δ 1.84, 2.00 ($SiMe_3$), 5.74, 6.14 (Me_3Si-CH_2), 18.74 (Sn-CH_2), 21.08, 21.15 (CH_2), 45.56, 45.69 (Me_2N), 60.31 (CH_2-NMe_2), 127.0 – 143.3 (aromatische Kohlenstoffe). **^{13}C CP-MAS NMR** (125.68 MHz): δ 2.61, 20.3, 42.79, 45.71, 60.2, 127.12, 135.1, 136.9, 143.3, 145.5). **^{29}Si-NMR** (79.49 MHz, $CDCl_3$): δ -44.27 ($SiPh_2$), 1.22 ($SiMe_3$), 1.51 ($SiMe_3$). **^{29}Si-NMR** (79.49 MHz, CD_2Cl_2, 193 K): δ -1.57, 1.86, 2.42 (Ph_2Si), -35.66, -37.67, -39.76 ($SiMe_3$). **^{29}Si CP-MAS NMR** (99.31 MHz): δ 0.80, -42.91. **^{119}Sn-NMR** (149.21 MHz, $CDCl_3$): δ -145.71, -144.85. **^{119}Sn-NMR** (149.19 MHz, CD_2Cl_2, 193 K): δ –123.1, -129.4, -154.0. **^{119}Sn CP-MAS NMR** (186.39 MHz): δ -149.2. **MS:** M/z 922 ($[M^+ - C_4H_{14}Si]$, 9%), 839 ($[M^+ - C_9H_{23}NSi]$, 3%), 727 ($[M^+ - C_{17}H_{34}NSi]$, 3%), 642 ($[M^+ - C_{21}H_{45}NSi_2]$, 3%), 618 ($[M^+ - C_{29}H_{33}N]$, 8%), 508 ($[M^+ - C_{30}H_{56}N_2Si_2]$, 5%), 370 ($[M^+ - C_{41}H_{64}N_2Si_2]$, 6%), 197 ($[M^+ - C_{30}H_{56}N_2O_3Si_3Sn_2]$, 3%). **Elementaranalyse:** ber. für $C_{42}H_{66}N_2O_4Si_4Sn_2$ (1012.75): C: 48.81, H 6.57, N2.77, gef.: C 49.7, H 6.6, N2.8 %.

Synthese von *cyclo*-1-(β-Carbmethoxyethyl)-1-((trimethylsilyl)methyl)-3,5-tetraphenyl-2,4,6-trioxa-3,5-disila-stannacyclohexan (22)

Zu einer gerührten Lösung von $(Ph_2SiOH)_2O$ (1.14 g, 2.75 mmol) und NEt_3 (0.56 g, 5.5 mmol) in Diethylether (50 ml) wird eine Lösung von Trimethylsilylmethylpropyl-β-carbmethoxyethylzinndichlorid (**16**) (1.0 g, 2.75 mmol) in Diethylether (50 ml) langsam durch einen Tropftrichter zugegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich ein Niederschlag von $[HNEt_3]Cl$. Die Reaktionslösung wird 24 h bei

Raumtemperatur gerührt. Man filtriert das entstandene $[HNEt_3]Cl$ ab und entfernt das Lösungsmittel bei reduziertem Druck. Man erhält **22** als gelbliches Öl (Ausbeute 80 %).
^{29}Si-NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ -37.2, 1.86 ($^2J(^{29}Si\text{-}^{117/119}Sn)$ 26, $SiMe_3$). **^{119}Sn-NMR** (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ -78.8.

Synthese von *cyclo*-1-(β-Carbmethoxyethyl)-1-((trimethylsilyl)methyl)-3,3,5,5,7,7-hexaphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,5,7-trisila-1-stannacyclooctan (23)

Zu einer gerührten Lösung von 1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-2,4-dioxa-1,3,5-trisila-pentan-1,5-diol (0.84 g, 2.75 mmol) und NEt_3 (0.56 g, 5.5 mmol) in Diethylether (50 ml) wird eine Lösung von Trimethylsilylmethylpropyl-β-carbmethoxyethylzinndichlorid (**16**) (1.0 g, 2.75 mmol) in Diethylether (50 ml) langsam durch einen Tropftrichter zugegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich ein Niederschlag von $[HNEt_3]Cl$. Die Reaktionslösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert das entstandene $[HNEt_3]Cl$ ab und entfernt das Lösungsmittel bei reduziertem Druck. Man erhält **23** als gelbliches Öl (Ausbeute 100 %).
^{29}Si-NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ -43.6 ($^2J(^{29}Si\text{-}C\text{-}^{119}Sn)$ 47, $Sn\text{-}O\text{-}SiPh_2$), -45.6 ($O\text{-}Si(Ph)_2\text{-}O$), 1.65 ($^2J(^{29}Si\text{-}^{119}Sn)$ 24, $SiMe_3$). **^{119}Sn-NMR** (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ -96.0.

Synthese von *cyclo*-1-(β-Carbmethoxyethyl)-1-((trimethylsilyl)methyl)-3,3,5,5,7,7-hexaphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,5,7-trisila-1-stannacyclooctan (24)

Zu einer gerührten Lösung von Diphenylsilandiol (0.30 g, 1.37 mmol) und NEt_3 (0.28 g, 2.74 mmol) in Diethylether (50 ml) wird eine Lösung von Trimethylsilylmethylpropyl-β-carbmethoxyethylzinndichlorid (**16**) (0.5 g, 1.37 mmol) in Diethylether (50 ml) langsam durch einen Tropftrichter zugegeben. Nach kurzer Zeit beobachtet man einen Niederschlag von $[HNEt_3]Cl$. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert das entstandene $[HNEt_3]Cl$

ab und entfernt das Lösungsmittel bei reduziertem Druck. Man erhält **24** als gelbliches Öl (Ausbeute 60 %).

^{29}Si-NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ -41.6 ppm ($^2J(^{119}Sn\text{-}^{29}Si)$ 44, $SiPh_2$), -41.8 ($^2J(^{119}Sn\text{-}^{29}Si)$ 44, $SiPh_2$), 1.86 ($^2J(^{29}Si\text{-}^{117/119}Sn)$ 26.2, $SiMe_3$). **^{119}Sn-NMR** (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ -90.9, - 96.4.

Synthese von *cyclo*-1-(3-Thiophenoxypropyl)-1-((trimethylsilyl)methyl)-3,5-tetraphenyl-2,4,6-trioxa-3,5-disila-stannacyclohexan (25)

Zu einer gerührten Lösung von $(Ph_2SiOH)_2O$ (0.97 g, 2.33 mmol) und NEt_3 (0.47 g, 4.66 mmol) in Diethylether (50 ml) wird eine Lösung von 3-Thiophenoxypropyl-trimethylsilylmethyl-zinndichlorid (**17**) (1,0 g, 2.33 mmol) in Diethylether (50 ml) langsam durch einen Tropftrichter zugegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich ein Niederschlag von $[HNEt_3]Cl$. Die Reaktionslösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert das entstandene $[HNEt_3]Cl$ ab und entfernt das Lösungsmittel bei reduziertem Druck. Man erhält **25** als gelbliches Öl (Ausbeute 80 %).

^{29}Si-NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ -36.2, 1.83 ($SiMe_3$). **^{119}Sn-NMR** (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ -39.8.

Synthese von *cyclo*-1-(3-Thiophenoxypropyl)-1-((trimethylsilyl)methyl)-3,3,5,5,7,7-hexaphenyl-2,4,6,8-tetraoxa-3,5,7-trisila-1-stannacyclooctan (26)

Zu einer gerührten Lösung von 1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-2,4-dioxa-1,3,5-trisila-pentan-1,5-diol (0,84 g, 2,75 mmol) und NEt_3 (0,56 g, 5,5 mmol) in Diethylether (50 ml) wird eine Lösung von 3-Thiophenoxypropyl-trimethylsilylmethyl-zinndichlorid (**17**) (1,0 g, 2,75 mmol) in Diethylether (50 ml) langsam durch einen Tropftrichter zugegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich ein Niederschlag von $[HNEt_3]Cl$. Die Reaktionslösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert das entstandene $[HNEt_3]Cl$ ab und entfernt das Lösungsmittel bei reduziertem Druck. Man erhält **26** als gelbliches Öl (Ausbeute 100 %).

^{29}Si-NMR (59.63 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ -41.7 ($^2J(^{29}Si\text{-}C\text{-}^{119}Sn)$ 50, Sn-O-$SiPh_2$), -44.7 (O-$Si(Ph)_2$-O), 1.61 ($^2J(^{29}Si\text{-}^{119}Sn)$ 18.8, $SiMe_3$). **^{119}Sn-NMR** (111.92 MHz, CH_2Cl_2/D_2O_{ext}): δ -41.2.

Synthese von Bis(1H,1H,2H,2H-Perfluoroctan)-zinndichlorid (27)

In eine gerührte Lösung von Bis(1H,1H,2H,2H-Perfluoroctan)-diphenylzinn (4.00 g, 4.13 mmol) in Diethylether wird über einen Tropftrichter etherische HCl-Lösung (3.06 ml, c = 5.4 $moll^{-1}$) gegeben. Man rührt die Lösung 3 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel und das bei der Reaktion entstandene Benzol werden bei vermindertem Druck entfernt. Es resultiert **27** als bräunlicher Feststoff (Ausbeute 85%, Schmp. 87 °C).

^{19}F-NMR (282.4 MHz, CD_2Cl_2, 295 K): δ -82.0 (3F, CF_3), -116.4 (2F, CF_2), -122.5 (2F, CF_2), -123.5 (2F, CF_2), -124.1 (2F, CF_2), -126.9 (2F, CF_2). **^{119}Sn-NMR** (111.92 MHz, $Et_2O/D_2O_{ext.}$, 295 K): δ 91.8. **Elementaranalyse:** ber. für $C_{16}H_8Cl_2F_{26}Sn$ (883.81): C 21.74, H 0.91, gef.: C 21.6, H 1.0%.

Synthese von Bis(1H,1H,2H,2H-Perfluoroctan)-zinnoxid (28)

In eine gerührte Lösung von NaOH (1.81 g, 45.2 mmol) in Wasser (20 ml) wird über einen Tropftrichter eine methanolische Lösung (10 ml) von Bis(1H,1H,2H,2H-Perfluoroctan)-zinndichlorid (**27**) (2.00 g, 2.26 mmol) unter Eiskühlung langsam zugegeben. Nach erfolgter Zugabe erwärmt man langsam auf Raumtemperatur und die Lösung wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das unlösliche Diorganozinnoxid **28** fällt aus und wird mittels Filtration abgetrennt. Es resultiert **28** als farbloser Feststoff (Ausbeute 73%, Schmp. > 250 °C).

^{19}F-NMR (282.4 MHz, CD_2Cl_2, 295 K): δ -82.3 (3F, CF_3), -117.1 (2F, CF_2), -117.4 (2F, CF_2), -122.8 (2F, CF_2), -123.8 (2F, CF_2), -127.3 (2F, CF_2). **^{119}Sn-NMR** (111.92 MHz, $C_6F_{14}/D_2O_{ext.}$, 295 K): δ -0.39. **Elementaranalyse:** ber. für $C_{16}H_8F_{26}OSn$ (828.90): C 23.18, H 0.97, gef.: C 23.2, H ~1.0%.

Synthese von 1,3-Bis(Chloro)tetra-(1H,1H,2H,2H-perfluoroctan)-distannoxan (29)

Bis(1H,1H,2H,2H-Perfluoroctan)-zinndichlorid (**27**) (1.07 g, 1.21 mmol) und Bis(1H,1H,2H,2H-Perfluoroctan)-zinnoxid (**28**) (1.00 g, 1.21 mmol) werden in Perfluorhexan 24 h bei 50 °C unter Rühren erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion entfernt man das Lösungsmiittel unter vermindertem Druck und es resultiert **29** als bräunlicher Feststoff (Ausbeute 82%, Schmp. 69 °C).

^{19}F-NMR (282.4 MHz, CD_2Cl_2, 295 K): δ -82.1 (3F, CF_3), -116.7 (2F, CF_2), -122.6 (2F, CF_2), -123.6 (2F, CF_2), -124.2 (2F, CF_2), -127.1 (2F, CF_2). **^{119}Sn-NMR** (111.92 MHz, $C_6F_{14}/D_2O_{ext.}$, 295 K): δ -101.9, -169.7. **Elementaranalyse:** ber. für $C_{64}H_{32}Cl_4F_{104}O_2Sn_4$ (3425.42): C 22.44, H 0.94, gef.: C 22.5, H 1.0%.

8 Literatur

[1] Jastrzebski, J. T. B. H., van Koten, G., *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, *35*, 241.

[2] Musher, J. I., *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 68.

[3] Zickgraf, A., Beuter, M., Kolb, U., Drager, M., Tozer, R., Dakternieks, D., Jurkschat, K., *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *275-276*, 203.

[4] Willem, R., Delmotte, A., De Borger, I., Biesemans, M., Gielen, M., Kayser, F., *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 255.

[5] Lee, D. Y., Martin, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5745.

[6] Holmes, R. R., *Chem. Rev* **1996**, *96*, 927.

[7] Suzuki, M., Son, I.-H., Noyori, R., Masuda, H., *Organometallics* **1990**, *9*, 3043.

[8] Kolb, U., Beuter, M., Dräger, M., *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4522.

[9] Jurkschat, K., Kalbitz, J., Dargatz, M., Kleinpeter, E., Tzschach, A., *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 41.

[10] Jurkschat, K., Pieper, N., Seemeyer, S., Schürmann, M., Biesemans, M., Verbruggen, I., Willem, R., *Organometallics* **2001**, *20*, 868.

[11] Kalikhman, I., Krivonos, S., Lameyer, L., Stalke, D., Kost, D., *Organometallics* **2001**, *20*, 1053.

[12] Kalikhman, I., Kost, D., Raban, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1253.

[13] Kost, D., Kalikhman, I., Raban, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11512.

[14] Beuter, M., Kolb, U., Zickgraf, A., Bräu, E., Bletz, M., Dräger, M., *Polyhedron* **1997**, *16*, 4005.

[15] Kolb, U., Beuter, M., Gerner, M., Dräger, M., *Organometallics* **1994**, *13*, 4413.

[16] Schumann, H., Wassermann, B. C., Hahn, F. E. C., *Organometallics* **1992**, *11*, 2803.

[17] Schumann, H., Herrmann, K., Demtschuk, J., Mühle, S. H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1107.

[18] Pieper, N., Schurmann, M., Jurkschat, K., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *C54*, 1097.

[19] Beckmann, J., Jurkschat, K., Kaltenbrunner, U., Pieper, N., Schuermann, M., *Organometallics* **1999**, *18*, 1586.

[20] Akiba, K., *Chemistry of hypervalent Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1999**.

[21] Holmes, R. R., *Chem. Rev* **1990**, *90*, 17.

[22] Chuit, C., Corriu, R. J. P., Reye, C., Young, J. C., *Chem. Rev* **1993**, *93*, 1371.

[23] Stille, J. K., *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504.

[24] Caruso, F., Gianini, M., Giuliani, A. M., Rivarola, E., *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 69.

[25] Smith, P. J., *Chemistry of Tin*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, U.K., **1998**.

[26] Jastrzebski, J. T. B. H., Grove, D. M., Boersma, J., van Koten, G., Ernsting, J.-M., *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, S25.

[27] Kolb, U., Draeger, M., Dargatz, M., Jurkschat, K., *Organometallics* **1995**, *14*, 2827.

[28] Hoppe, S., Weichmann, H., Jurkschat, K., Schneider-Koglin, C., Draeger, M., *J. Organomet. Chem.* **1995**, *505*, 63.

[29] Pieper, N., Klaus-Mrestani, C., Schuermann, M., Jurkschat, K., Biesemans, M., Verbruggen, I., Martins, J. C., Willem, R., *Organometallics* **1997**, *16*, 1043.

[30] Dakternieks, D., Jurkschat, K., van Dreumel, S., Tiekink, E. R. T., *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2023.

[31] Jurkschat, K., Gielen, M., *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, 69.

[32] Ovchinnikov, Y. E., Podozhikh, S. A., Razumovskaya, I. V., Bylikin, S. Y., *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1964.

[33] Bylikin, S. Y., Pogozhikh, S. A., Shipov, A. G., Negrebetskii, V. V., Ovchinnikov, Y. E., Baukov, Y. I., *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 755.

[34] Schwarzkopf, K., Blumenstein, M., Hayen, A., Metzger, J. O., *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *177*, 7.

[35] Dakternieks, D., Dunn, K., Perchyonok, V. T., Schiesser, C. H., *Chem. Commun.* **1999**, 1665.

[36] Colton, R., Dakternieks, D., *Inorg. Chim. Acta* **1985**, L17.

[37] van Koten, G., Jastrzebski, J. T. B. H., Noltes, J. G., *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, 283.

[38] Dakternieks, D., Dyson, G., Jurkschat, K., Tozer, R., Tiekink, E. R. T., *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 29.

[39] Jastrzebski, J. T. B. H., van der Schaaf, P. A., Boersma, J., van Koten, G., de Wit, M., Wang, Y., Heijdenrijk, D., Stam, C. H., *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 301.

[40] Jastrzebski, J. T. B. H., van der Schaaf, P. A., Boersma, J., van Koten, G., *Organometallics* **1992**, *11*, 1521.

[41] Pieper, N., *Dissertation* **1998**.

[42] Balasubramanian, R., Chohan, Z. H., Doidge-Harrison, S. M. S. V., Howie, R. A., Wardell, J. L., *Polyhedron* **1997**, *16*, 4283.

[43] Jurkschat, K., Van Dreumel, S., Dyson, G., Dakternieks, D., Bastow, T. J., Smith, M. E., Draeger, M., *Polyhedron* **1992**, *11*, 2747.

[44] Schollmeyer, D., Hartung, H., Klaus, C., Jurkschat, K., *Main Group Met. Chem.* **1991**, *14*, 27.

[45] Kumar Das, V. C., Keong, Y. C., Wie, C., Smith, P. J., Mak, T. C. W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 129.

[46] Bent, H. A., *Chem. Rev* **1961**, *61*, 275.

[47] Berry, R. S., *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.

[48] De Groot, S. R., Mazur, P., *Non Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, Netherlands, **1962**.

[49] Burwell, R. G., Pearson, R. G., *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 300.

[50] Stanton, R. E., McIver, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *102*, 4883.

[51] Pechukas, P., *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1516.

[52] Nourse, J. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4883.

[53] Willem, R., *Prog. NMR Spectrosc.* **1987**, *20*, 1.

[54] Brocas, J., Willem, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2217.

[55] Brocas, J., Gielen, M., Willem, R., *The Permutational Approach to Dynamic Stereochemistry, 14*, McGraw-Hill, New York, USA, **1983**.

[56] Stevenson, W. H., III, Wilson, S., Martin, J. C., Farnham, W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6340.

[57] Krüger, C., Thiele, K.-H., Meunier-Piret, J., Dargatz, M., Jurkschat, K., Unveröffentlichte Ergebnisse.

[58] Kost, D., Kalikhman, I., Raban, M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11512.

[59] Wrackmeyer, B., Kehr, G., Boese, R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1370.

[60] Wrackmeyer, B., Kehr, G., Sebald, A., Kümmerlen, J., *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1597.

[61] Wirth, A., Moers, O., Blaschette, A., Jones, P. G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 982.

[62] van Koten, G., Noltes, J. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5393.

[63] Jambor, R., Cisarova, I., Ruzicka, A., Holecek, J., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, *C57*, 373.

[64] Durand, S., Sakamoto, K., Fukuyama, T., Orita, A., Otera, J., Duthie, A., Dakternieks, D., Schulte, M., Jurkschat, K., *Organometallics* **2000**, *19*, 3220.

[65] Collet, A., Brienne, M.-J., Jaques, J., *Chem. Rev* **1980**, *80*, 215.

[66] Jaques, J., Leclercq, M., Brienne, M.-J., *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1727.

[67] Jaques, J., Collet, A., Wilen, S. H., *Wiley, New York* **1981**.

[68] McBride, J. M., Carter, R. L., *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 298.

[69] Kondepudi, D. K., Kaufman, R. J., Singh, N., *Science* **1990**, *250*, 975.

[70] Havinga, E., *Biochim. Biophys. Acta* **1954**, *13*, 171.

[71] Lahav, M., Leiserowitz, L., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2691.

[72] Hakansson, M., Vestergren, M., Gustafsson, B., Hilmersson, G., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2336.

[73] Pincock, R. E., Wilson, K. R., *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 455.

[74] Pincock, R. E., Perkins, R. R., Ma, A. S., Wilson, K. R., *Science (Washington, D. C., 1883-)* **1971**, *174*, 1018.

[75] Inaki, M., *Chem. Pharm. Bull.* **1977**, *25*, 2497.

[76] Wynberg, H., Groen, M. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5339.

[77] Pettinari, C., Lorenzotti, A., Scalvi, G., Cingolani, A., Rivarola, E., Colapietro, M., Cassetta, A., *J. Org. Chem.* **1995**, *496*, 69.

[78] Giacovazzo, C., *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, **1992**.

[79] Jameson, G. B., *Acta Cryst.* **1982**, *A38*, 817.

[80] Pratt, C. S., Coyle, B. A., Ibers, J. A., *J. Chem. Soc.J. Chem. Soc.* **1971**, 2146.

[81] Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., *Inorganic Chemistry-Principles of Structure and Reactivity*, Harper Collins College Publishers, New York, USA, **1993**.

[82] Feringa, B. L., van Delden, R. A., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3624.

[83] Knof, U., von Zelewsky, A., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 312.

[84] Addadi, L., Van Mil, J., Lahav, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3422.

[85] Feng, X. W., McBride, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6151.

[86] Kolb, U., Beuter, M., Dräger, M., *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4522.

[87] Corriu, R. J. P., *J. Org. Chem.* **1990**, *400*, 81.

[88] Corriu, R. J. P., Guerin, C., Henner, B. J. L., Wong Chi Mang, M. C., *Organometallics* **1988**, *7*, 237.

[89] Cole, R. B., *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, **1997**.

[90] Schulte, M., Schürmann, M., Jurkschat, K., *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 347.

[91] Elschenbroich, C., Salzer, A., *Organometallchemie, 3rd edition*, Teubner, Stuttgart, Germany, **1993**.

[92] Merzweiler, K., Weisse, L., Kraus, H. Z., *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 425.

[93] Schlemper, E. O., Hamilton, W. C., *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 995.

[94] Steiner, T., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50.

[95] Nedez, C., Choplin, A., Lefebre, F., Basset, J. M., *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1099.

[96] Sigwalt, P., *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *94*, 161.

[97] Manners, I., *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712.

[98] Kaltenbrunner, U., *Dissertation* **2001**.

[99] Beckmann, J., *Dissertation* **1999**.

[100] Tomlins, P. E., Lydon, J. E., Akrigg, D., Sheldrick, B., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *C41*, 292.

[101] Braga, D., Zanotti, G., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, *B36*, 950.

[102] Beckmann, J., Mahieu, B., Nigge, W., Schollmeyer, D., Schuermann, M., Jurkschat, K., *Organometallics* **1998**, *17*, 5697.

[103] Puff, H., Schuh, W., Akkurt, M., Kök, T. R., Faleschini, P., Randaccio, L., *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 59.

[104] Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York, USA, **1988**.

[105] Fish, R. H., *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1677.

[106] Hope, E. G., Stuart, A. M., *J. Fluorine Chem.* **1999**, *100*, 75.

[107] Bracon, F., Guittard, F., Taffin de Givenchy, E., Cambon, A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4487.

[108] Dyson, P. J., Ellis, D. J., Welton, T., *Platinum Metals Rev.* **1998**, *42*, 135.

[109] Curran, D. P., *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1230.

[110] Diederichsen, U., in *Nachr. Chem. Lab., Vol. 47*, **1999**, pp. 805.

[111] Endres, A., Maas, G., *Chiuz* **2000**, *34*, 382.

[112] Cornils, B., *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 21472149.

[113] Barthel-Rosa, L., P., Gladysz, J. A., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 587.

[114] Seyferth, D., Richter, F., *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 131.

[115] Curran, D. P., Hadida, S., Kim, S.-Y., Zhiyong, L., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6607.

[116] Curran, D. P., Ferritto, R., Hua, Y., *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4937.

[117] Richter, B., de Wolf, E., van Koten, G., Deelman, B.-J., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3885.

[118] Boutevin, B., Guida-Pietrasanta, F., Ratsimihety, A., Caporiccio, G., Gornowitz, G., *J. Fluorine Chem.* **1993**, *60*, 211.

[119] Studer, A., Jeger, P., Wipf, P., Curran, D. P., *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2917.

[120] Horvath, I. T., Rabai, J., *Science* **1994**, *266*, 72.

[121] Horvath, I. T., Kiss, G., Cook, R. A., Bond, J. E., Stevens, P. A., Rabai, J., Mozeleski, E., J., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3133.

[122] Juliette, J. J. J., Rutherford, D., Horvath, I. T., Gladysz, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2696.

[123] Juliette, J. J. J., Horvath, I. T., Gladysz, J. A., *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1682.

[124] Ravikumar, K. S., Barbier, F., Begue, J.-P., Bonnet-Delpon, D., *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7457.

[125] Quici, S., Cavazzini, M., Ceragioli, S., Montanari, F., Pozzi, G., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3647.

[126] Pozzi, G., Cinato, F., Montanari, F., Quici, S., *Chem. Commun.* **1998**, 877.

[127] Pozzi, G., Montanari, F., Quici, S., *Chem. Commun.* **1997**, 69.

[128] Klement, I., Lütjens, H., Knochel, P., *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1605.

[129] Pozzi, G., Cavazzini, M., Quici, S., Fontana, S., *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7605.

[130] Bucher, B., Curran, D., *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9617.

[131] Hoshino, M., Degenkolb, P., Curran, D. P., *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8341.

[132] Xiang, J., Toyoshima, S., Orita, A., Otera, J., *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3782.

[133] Hatada, K., Ute, K., Oka, K.-I., Pappas, S. P., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 3019.

[134] Houghton, R. P., Mulvaney, A. W., *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 21.

[135] Majumdar, K. K., Kundu, A., Das, I., Roy, S., *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 79.

[136] Flack, H. D., *Acta Cryst.* **1983**, *A39*, 876.

[137] Sheldrick, G. M., *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467.

[138] Sheldrick, G. M., *SHELXTL-Plus*, Release 4.1 Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison Wisconsin, USA, **1991**.

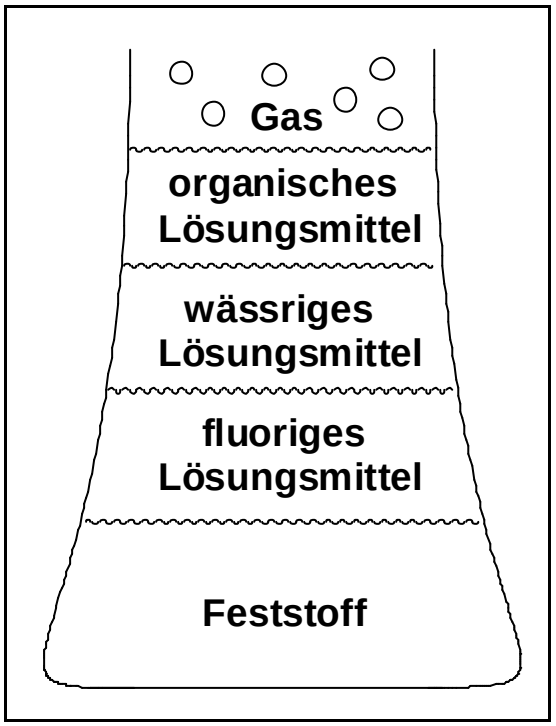
[139] Sheldrick, G. M., **1993**, University of Göttingen.

9 Anhang

9.1 Ein neues Tetraorganodistannoxan mit perfluorierten Seitenketten

9.2 Einleitung

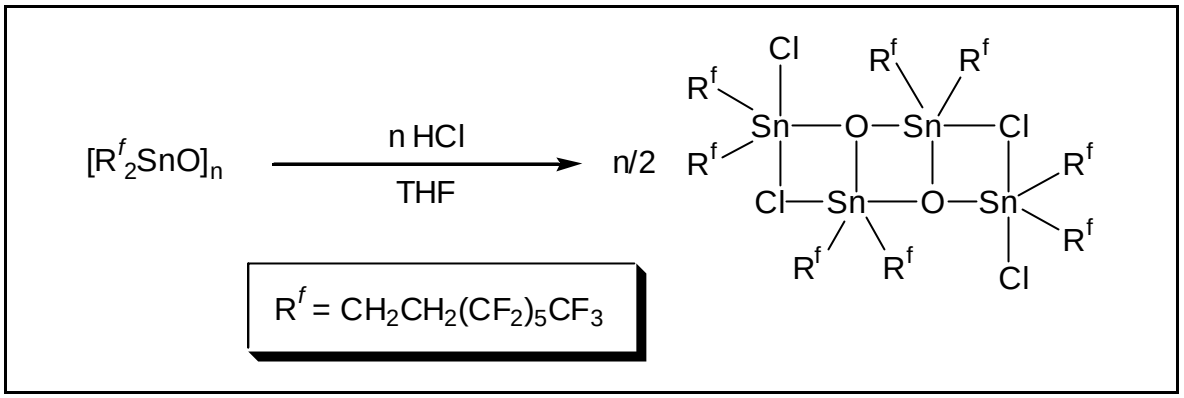
Heutzutage sind viele chemische Reaktionen ohne spezifische und meist teure Katalysatoren nicht mehr denkbar. Oft ist aber der Katalysator schlecht aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Dies bedeutet zum einen eine Verunreinigung des Produkts, zum anderen einen hohen Kostenfaktor. Viele Zinnverbindungen werden als Katalysatoren in diversen organischen Reaktionen eingesetzt. Da diese Verbindungen zum Teil gesundheitsschädliche Eigenschaften haben, ist die Vermarktung dieser Produkte in einigen Bereichen erschwert.



Seit Mitte der neunziger Jahre verspricht eine neuartige Synthesemethode hier Abhilfe. [105-112] Die Chemie mit Fluorphasen beruht auf dem in der oben gezeigten

Abbildung dargestellten Prinzip der „orthogonalen“ Phasen. Da hochfluorierte Lösungsmittel (Perfluorhexan, Perfluormethylcyclohexan) eine hohe Hydrophobie, sowie eine temperaturabhängige Unmischbarkeit mit vielen organischen Lösungsmitteln aufweisen, bieten sich hier neue Synthesemöglichkeiten. [113] In der fluorigen Phase lösen sich keine Salze oder organische Moleküle, es sei denn sie sind durch hochfluorhaltige Gruppen löslich gemacht worden. So sind bei Raumtemperatur Katalysatoren mit hochfluorierten Ketten in einem perfluorierten Lösungsmittel gut löslich, jedoch nicht die organischen Reaktanden, die sich in einer zweiten, organischen Phase befinden. Erhöht man die Temperatur bis zu einer lösungsmittelabhängigen Mischtemperatur (z.B. Perfluormethylcyclohexan / Chloroform: einphasig ab 50.1 °C) mischen sich die organische und die fluorige Phase vollständig und der Katalysator kann mit den Reaktanden in Kontakt treten. Nach Ende der Reaktion kühlt man das Gemisch wieder ab und die Phasen trennen sich wieder. Durch einfache Phasentrennung kann jetzt der Katalysator von der organischen Phase und den darin enthaltenen Produkten vollständig abgetrennt und wieder verwendet werden. Die Fluoralkylreste, mit denen die Katalysatoren modifiziert werden, sind aufgrund ihrer hohen Elektronegativität stark elektronenziehend. Dies erschwert die Synthese und beeinflusst die katalytischen Eigenschaften. [114] Daher wird der Fluoralkylrest über eine Ethylen-, Propylen- oder $-CH_2CH_2SiMe_2$-Brücke am Zentralatom verankert. [110, 115-119] Auf diese Weise modifizierte Katalysatoren werden heute schon unter anderem bei Hydroformylierungen von Olefinen, [120, 121] Hydroborierungen, [122, 123] Oxidationen[124-128] sowie Friedel-Crafts Acylierungen, Diels-Alder Reaktionen[129] und anderen Synthesen[121, 123, 130, 131] erfolgreich eingesetzt.

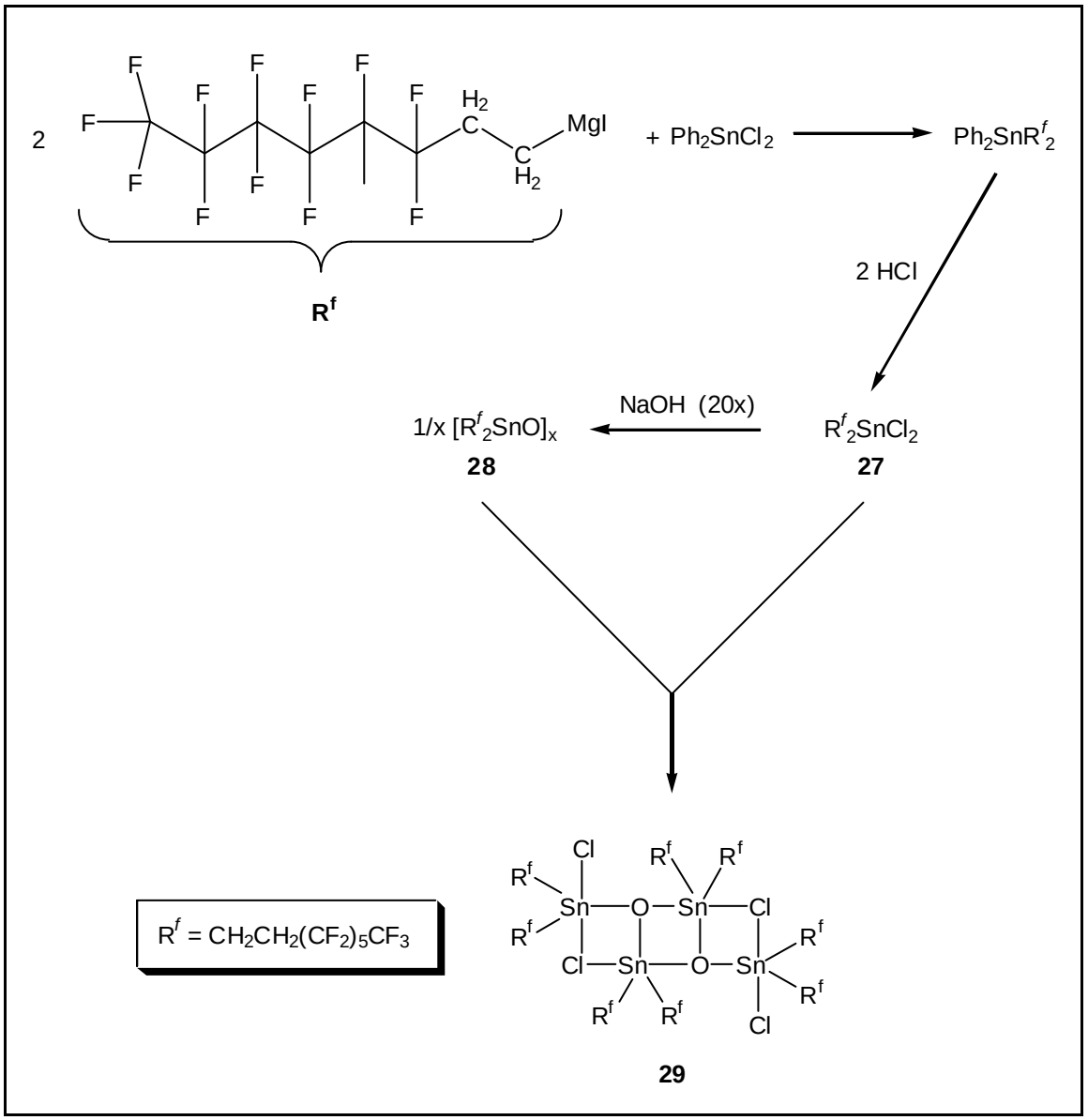
Im folgenden Kapitel wird die Synthese eines fluoralkylsubstituierten Tetraorganodistannoxan-Katalysators beschrieben. Zeitgleich entwickelten Otera et al. die gleiche Verbindung auf unterschiedlichem Syntheseweg und testeten ihn mit großem Erfolg an Transesterfizierungsreaktionen.



Der Katalysator weist eine hohe Effektivität auf, indem er verschiedenste Transesterfizierungen nahezu quantitativ (>99 %) katalysiert. Anschließend gelang die Rückgewinnung des Katalysators quantitativ und nach dem zwanzigsten Zyklus war kein Rückgang der katalytischen Eigenschaften zu beobachten. [132]

9.3 Synthese und Struktur in Lösung

Die Herstellung der in Schema 9.1 dargestellten Verbindungen **27** bis **29** erfordert einige spezielle Reaktionsbedingungen. Diese Verbindungen lösen sich sehr schlecht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, so dass die Verwendung von perfluorierten Lösungsmitteln, wie z.B. Perfluorhexan oder Perfluormethylcyclohexan, unumgänglich ist. [113]



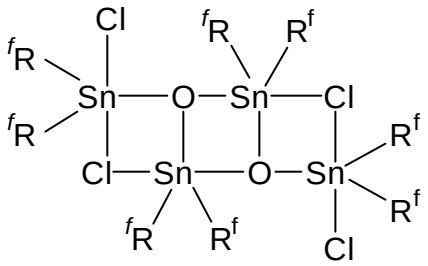
Schema 9.1: Herstellung der Zinnverbindungen **27** bis **29** mit perfluorierten Liganden.

Durch die Umsetzung von zwei molaren Äquivalenten des Grignardreagenz $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2MgI$ mit Diphenylzinndichlorid in THF erhält man Bis(1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyl)-diphenylzinn (δ (^{119}Sn) -63.1 ppm).

Bis(1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyl)-zinndichlorid (**27**) wird durch Abspaltung zweier Phenylgruppen mit HCl hergestellt. Das ^{119}Sn-NMR Spektrum von **27** zeigt ein Signal bei 91.8 ppm. Das ^{19}F-NMR Spektrum der gleichen Lösung zeigt alle erwarteten Signale für die CF_3- und CF_2-Gruppen. Ausgehend von **27** wird das polymere Diorganozinnoxid **28** $\{[CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2]_2SnO\}_n$ durch basische Hydrolyse in Methanol/Wasser (1:1) hergestellt. Es fällt als farbloser Feststoff aus der Lösung aus. Im ^{119}Sn-NMR Spektrum wird ein Signal bei -0.39 ppm beobachtet. Anschließend werden das Diorganozinndichlorid **27** und das Diorganzinnoxid **28** in Perfluorhexan bei 60 °C zur Reaktion gebracht und es resultiert das Tetraorganodistannoxan **29**. Das ^{119}Sn-NMR Spektrum in Perfluorhexan zeigt zwei Signale im Verhältnis 1:1 bei -101 und -169 ppm. Das ^{19}F-NMR Spektrum zeigt ein Signal für die CF_3-Gruppe bei -82.1 ppm und fünf Signale für die CF_2-Gruppen bei -115, -116, -122, -123, -124 und -127 ppm. Zusätzlich bestätigt eine Elementaranalyse die Reinheit der Verbindung. Versuche, aus mehreren Lösungsmitteln für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **29** zu erhalten waren bis jetzt erfolglos. Ebenfalls scheiterte der Versuch mittels einer Pulveraufnahme die Struktur des Tetraorganodistannoxans zu bestimmen.

9.4 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität des Tetraorgano-distannoxans mit perfluorierten Seitenketten (29)

Die Verbindung Isophorondiisocynat (IPDI) besitzt eine primäre und eine sekundäre NCO-Gruppe. Durch geeignete Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat (DBTDL) und 1,4-Diazobicyclo[2.2.2]octan (DABCO) kann bei der Urethanisierungsreaktion mit einem Alkohol die Reaktivität der einzelnen NCO-Gruppen gesteuert werden. [133-135] Der Katalysator DBTDL vermag die Reaktion an der sekundären NCO-Gruppe zu 85 % zu bevorzugen.
Es soll anhand einer geeigneten Testreaktion überprüft werden, ob es gelingt mittels der Verbindung **29** die oben geschilderte Diskriminierung einer NCO-Gruppe in einem Perfluorphasensystem durchzuführen.



$R^f = CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3$

Abbildung 9.2: Abbildung des verwendeten Katalysators mit perfluorierten Seitenketten **29**.

Die Reaktionslösung besteht aus einer organischen Phase (Toluol/*n*-Hexan (1:2) und einer fluorierten Phase (Perfluormethylcyclohexan). Bei Raumtemperatur liegt ein Zweiphasengemisch vor. IPDI und *n*-BuOH sind in der organischen Phase gelöst, der Perfluorketten enthaltende Katalysator ist in der fluorigen Phase gelöst. Wird das Gemisch auf über 80°C erhitzt, so bildet sich eine Phase, so dass Katalysator und Reaktanden in Wechselwirkung treten können. Nach Beendigung der Reaktion lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und es bildet sich das Zweiphasengemisch zurück. Somit kann der Katalysator mittels Phasentrennung vom Produkt isoliert werden. Durch eine Testreaktion wurde festgestellt, dass von

100 mg etwa 2 mg des Katalysators in der organanischen Phase zurückbleiben. Die Analytik erfolgt hier ebenfalls mittels quantitativer ^{13}C-NMR Untersuchungen. Das Verhältnis zwischen *n*-Butanol und IPDI beträgt in der ersten Reaktion 1:2 und bei der zweiten Reaktion 1:4. Die Katalysatormenge beträgt in beiden Fällen 1 mol%.

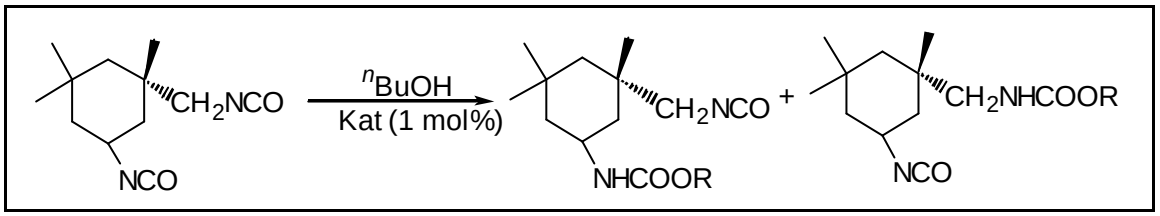


Abbildung 9.3: Darstellung des verwendeten Testsystems.

Tabelle 9.1: Ergebnisse zur katalytischen Reaktivität der Verbindung **29**.

Verhältnis	prim. NCO [%]	sec. NCO [%]	Diurethan [%]
1:4	5	92	3
1:2	11.6	82.7	5.7

Der bei der Fluorphasenkatalyse eingesetzte Katalysator **29** zeigt bei einem 1:4 Verhältnis zwischen *n*-Butanol und IPDI eine höhere Selektivität als DBTDL. Zu 92 % erfolgt die Urethanisierung an der sekundären NCO-Gruppe.

9.5 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Die Beugungsdaten der Kristalle der Verbindungen **1** bis **16** und **19** bis **21** wurden mit einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer mit Graphitmonochromator mit Mo-Kα-Strahlung (0.71069 Å) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS97) [136-139] und sukzessive Differenzfouriersynthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL97) [136-139] gegen F^2 verfeinert.

Alle Wasserstoffatome wurden an den geometrisch berechneten Positionen nach dem Reitermodel eingefügt und mit allgemeinen isotropen Temperaturfaktoren der Typen (C-$H_{prim.}$ 0.96 Å, U_{iso} 0.125(7) $Å^2$; C-$H_{aryl.}$ 0.93 Å, U_{iso} 0.103(4) $Å^2$; O-H 0.82 Å, U_{iso} 0.03(1) $Å^2$) verfeinert.

Allgemeine Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in den Tabellen 9.2 bis 9.9 zusammengefaßt.

Tabelle 9.2: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung der Verbindungen **1** bis **3**.

	1	**2**	**3**
Summenformel	$C_{52}H_{112}Cl_8O_4Sn_8$	$C_{30}H_{50}N_2O_2Sn$	$C_{22}H_{32}N_4O_6Sn$
Molekulargewicht	477.20	589.41	567.21
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Kristallgröße, mm	0.40 x 0.30 x 0.30	0.25 x 0.15 x 0.15	0.18 x 0.15 x 0.15
Raumgruppe	*Fdd*2	*C2/c*	*Fdd2*
a, Å	13.267(1)	25.123(1)	22.525(1)
b, Å	35.456(1)	9.222(1)	23.433(1)
c, Å	9.389(1)	16.935(1)	9.371(1)
β, deg		129.108(1)	90
V, Å^3	4416.5(6)	3044.5(4)	4946.3(6)
Z	8	4	8
s_{ber}, Mg/m^3	1.435	1.286	1.523
m, mm^{-1}	1.175	0.866	1.077
F(000)	1968	1240	2320
q Meßbereich, grad	4.82 to 25.65	3.10 to 27.51	3.48 to 27.55
h,k,l-Werte	$-15 \le h \le 16$ $-42 \le k \le 42$ $-11 \le l \le 11$	$-32 \le h \le 32$ $-11 \le k \le 11$ $-20 \le l \le 17$	$-29 \le h \le 29$ $-29 \le k \le 30$ $-12 \le l \le 12$
gemessene Reflexe	13369	19593	15829
Vollständigkeit zu q_{max}	100.0	98.5	99.3
unabhängige Reflexe/R_{int}	2024 / 0.044	3439 / 0.041	2780 / 0.033
Reflexe mit ($I > 2s(I)$)	1688	2512	2356
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
T_{max}/T_{min}			
Verfeinerungsparameter	126	166	154
GooF (F^2)	0.955	0.918	0.958
*R*1 (*F*) ($I > 2s(I)$)	0.0240	0.0513	0.0214
*wR*2 (F^2) (alle Daten)	0.0460	0.0549	0.0438
$(D/s)_{max}$	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Restelektronendichte ,e/Å^3	0.222 / -0.476	0.482 / -0.305	0.384 / -0.385

Tabelle 9.3: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung der Verbindungen **4** bis **6**.

	4	**5**	**6**
Summenformel	$C_{22}H_{32}F_2N_2O_2Sn$	$C_{16}H_{28}N_2O_2Sn$	$C_{17}H_{30}N_2O_3Sn$
Molekulargewicht	513.19	399.09	429.12
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Kristallgröße, mm	0.25 x 0.23 x 0.10	0.24 x 0.08 x 0.08	0.20 x 0.17 x 0.15
Raumgruppe	*Fdd2*	*P-1*	*P2(1)/c*
a, Å	13.468(1)	8.779(1)	18.187(1)
b, Å	35.097(1)	8.773(1)	13.247(1)
c, Å	9.469(1)	11.689(1)	18.365(1)
β, deg	90	86.018(1)	118.339(1)
V, Å^3	4475.9(6)	868.03(16)	3894(4)
Z	8	2	8
s_{ber}, Mg/m^3	1.523	1.527	1.464
m, mm^{-1}	1.178	1.478	1.327
F(000)	2096	408	1760
q Meßbereich, grad	3.15 to 27.47	3.01 to 25.34	2.97 to 25.42
h,k,l-Werte	$-17 \le h \le 17$ $-45 \le k \le 45$ $-12 \le l \le 12$	$-10 \le h \le 10$ $-10 \le k \le 10$ $-11 \le l \le 12$	$-21 \le h \le 21$ $-16 \le k \le 16$ $-22 \le l \le 19$
gemessene Reflexe	13257	9964	44614
Vollständigkeit zu q_{max}	99.9	93.0	93.6
unabhängige Reflexe/R_{int}	2504 / 0.037	2952 / 0.031	6710 / 0.043
Reflexe mit ($I > 2s(I)$)	1972	2568	3620
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
T_{max}/T_{min}			
Verfeinerungsparameter	136	196	427
GooF (F^2)	0.933	0.999	0.882
*R*1 (*F*) ($I > 2s(I)$)	0.0235	0.0214	0.0296
*wR*2 (F^2) (alle Daten)	0.0414	0.0469	0.0503
$(D/s)_{max}$	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Restelektronendichte ,e/Å^3	0.387 / -0.338	0.551 / -0.310	0.348 / -0.340

Tabelle 9.4: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung der Verbindungen **7a** bis **8**.

	7a	**7b**	**8**
Summenformel	$C_{30}H_{36}N_2O_2Sn$	$C_{30}H_{36}N_2O_2Sn$	$C_{31}H_{38}N_2O_2Sn$
Molekulargewicht	575.30	575.30	589.32
Kristallsystem	monoklin	tetragonal	monoklin
Kristallgröße, mm	0.10 x 0.08 x 0.07	0.15 x 0.15 x 0.13	0.20 x 0.18 x 0.18
Raumgruppe	*P2(1)/n*	*I4(1)*	*P2(1)/c*
a, Å	10.6582(3)	12.2137(3)	10.3675(1)
b, Å	14.2604(4)	12.2137(3)	21.9001(3)
c, Å	17.7530(5)	17.1524(4)	12.0733(2)
β, deg	103.483(2)	90	101.4731(6)
V, Å^3	2623.9(3)	2558.7(1)	2686.46(4)
Z	4	4	4
s_{ber}, Mg/m^3	1.456	1.493	1.457
m, mm^{-1}	1.003	1.029	0.982
F(000)	1184	1184	1216
q Meßbereich, grad	3.05 to 27.46	3.34 to 27.45	3.01 to 27.47
h,k,l-Werte	$-13 \le h \le 13$ $-18 \le k \le 18$ $-22 \le l \le 22$	$-15 \le h \le 15$ $-11 \le k \le 11$ $-18 \le l \le 22$	$-13 \le h \le 13$ $-28 \le k \le 28$ $-15 \le l \le 15$
gemessene Reflexe	16927	7843	28735
Vollständigkeit zu q_{max}	95.3	99.5	98.3
unabhängige Reflexe/R_{int}	5719 / 0.050	2728 / 0.031	6064 / 0.039
Reflexe mit ($I > 2s(I)$)	3288	2378	4223
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
T_{max}/T_{min}			
Verfeinerungsparameter	329	161	343
GooF (F^2)	0.939	1.004	0.996
*R*1 (*F*) ($I > 2s(I)$)	0.0456	0.0222	0.0339
*wR*2 (F^2) (alle Daten)	0.0772	0.0420	0.0654
$(D/s)_{max}$	0.000	0.001	0.001
Restelektronendichte ,e/Å^3	0.773 / -0.599	0.516 / -0.248	0.588 / -0.485

Tabelle 9.5: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung der Verbindungen **9** bis **11**.

	9	**10**	**11**
Summenformel	$C_{22}H_{34}N_2S_2Sn$	$[C_{16}H_{29}N_2Sn]^+$ $[I]^-$	$[C_{16}H_{29}N_2Sn]^+[Br]^-$
Molekulargewicht	509.32	495.00	513.07
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Kristallgröße, mm	0.20 x 0.13 x 0.12	0.15 x 0.13 x 0.13	0.12 x 0.10 x 0.10
Raumgruppe	*C2/c*	*Cc*	*Cc*
a, Å	22.710(1)	13.360(1)	13.1728(3)
b, Å	8.844(1)	12.931(1)	12.0237(3)
c, Å	14.406(1)	11.555(1)	11.9933(3)
β, deg	123.19(3)	102.825(1)	103.9145(10)
V, Å^3	2421(1)	1946(3)	1843.83(8)
Z	4	4	4
s_{ber}, Mg/m^3	1.397	1.689	1.614
m, mm^{-1}	1.237	2.894	3.547
F(000)	1048	968	896
q Meßbereich, grad	3.36 to 27.47	3.63 to 25.69	3.39 to 27.45
h,k,l-Werte	$0 \le h \le 29$ $0 \le k \le 11$ $-18 \le l \le 15$	$-16 \le h \le 16$ $-15 \le k \le 15$ $-11 \le l \le 11$	$-16 \le h \le 17$ $-12 \le k \le 15$ $-15 \le l \le 15$
gemessene Reflexe	2846	12994	5886
Vollständigkeit zu q_{max}	99.8	91.7	95.9
unabhängige Reflexe/R_{int}	2779 / 0.0185	3320 / 0.021	3043 / 0.041
Reflexe mit ($I > 2s(I)$)	2349	3132	2789
Absorptionskorrektur	Psi-Scan	keine	keine
T_{max}/T_{min}	1.000 / 0.898		
Verfeinerungsparameter	155	188	208
GooF (F^2)	1.035	1.040	0.968
*R*1 (*F*) ($I > 2s(I)$)	0.0352	0.0209	0.0254
*wR*2 (F^2) (alle Daten)	0.0944	0.0488	0.0496
$(D/s)_{max}$	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Restelektronendichte ,e/Å^3	0.534 / -0.584	0.341 / -0.351	0.504 / -0.590

Tabelle 9.6: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung der Verbindungen **12a/b** bis **13a**.

	12a/b	**12c**	**13a**
Summenformel	$[C_{16}H_{29}N_2Sn]^+[PF_6]^-$	$[C_{16}H_{29}N_2Sn]^+[PF_6]^-$	$[C_{16}H_{29}N_2Sn]^+[BF_4]^-$
Molekulargewicht	513.07	513.07	454.91
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Kristallgröße, mm	0.25 x 0.12 x 0.10	0.25 x 0.12 x 0.10	0.15 x 0.13 x 0.13
Raumgruppe	*P-1*	$P2_1$	$P2_1$
a, Å	10.183(1)	8.9495(2)	8.7237(2)
b, Å	14.483(1)	11.5522(2)	11.3015(3)
c, Å	15.005(1)	10.0493(2)	9.7056(2)
β, deg	86.361(1)	94.3792(8)	92.2042(11)
V, Å^3	2193.4(3)	1035.93(4)	956.18(4)
Z	4	2	2
s_{ber}, Mg/m^3	1.554	1.645	1.580
m, mm^{-1}	1.289	1.365	1.373
F(000)	1032	516	460
q Meßbereich, grad	3.22 to 25.53	3.17 to 27.48	3.57 to 27.49
h,k,l-Werte	$-12 \le h \le 12$ $-17 \le k \le 17$ $-17 \le l \le 18$	$-11 \le h \le 11$ $-14 \le k \le 14$ $-12 \le l \le 12$	$-11 \le h \le 11$ $-13 \le k \le 14$ $-12 \le l \le 12$
gemessene Reflexe	25448	6686	7185
Vollständigkeit zu q_{max}	92.3	94.5	96.5
unabhängige Reflexe/R_{int}	7567 / 0.0380	4010 / 0.025	3591 / 0.029
Reflexe mit ($I > 2s(I)$)	3662	3734	3304
Absorptionskorrektur T_{max}/T_{min}	keine	keine	keine
Verfeinerungsparameter	562	239	221
GooF (F^2)	0.827	0.967	0.988
*R*1 (*F*) ($I > 2s(I)$) *wR*2 (F^2) (alle Daten) $(D/s)_{max}$	0.0378 0.0937 < 0.001	0.0215 0.0430 < 0.001	0.0236 0.0470 < 0.001
Restelektronendichte ,e/Å^3	0.571 / -0.586	0.466 / -0.447	0.584 / -0.543

Tabelle 9.7: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung der Verbindungen **13b** bis **15a**.

	13b	**14**	**15a**
Summenformel	$[C_{16}H_{29}N_2Sn]^+[BF_4]^-$	$C_9H_{23}Cl_2NSiSn$	$C_{27}H_{70}F_6N_3Si_3Sn_3$
Molekulargewicht	454.91	362.96	999.20
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Kristallgröße, mm	0.17 x 0.17 x 0.12	0.12 x 0.10 x 0.10	0.20 x 0.20 x 0.18
Raumgruppe	*P2₁*	*P2₁/n*	*P-1*
a, Å	8.7295(2)	7.2195(1)	10.4438(3)
b, Å	11.3135(3)	17.2823(4)	16.4407(4)
c, Å	9.7113(2)	12.5463(3)	16.5682(5)
β, deg	92.09432(11)	90.277(1)	89.383(2)
V, Å^3	958.46(4)	1565.38(6)	2500.6(1)
Z	2	4	2
s_{ber}, Mg/m^3	1.576	1.540	1.327
m, mm^{-1}	1.370	2.022	1.599
F(000)	460	728	1006
q Meßbereich, grad	2.95 to 27.45	3.06 to 27.47	3.38 to 27.48
h,k,l-Werte	$-11 \le h \le 11$ $-12 \le k \le 14$ $-12 \le l \le 12$	$-9 \le h \le 9$ $-22 \le k \le 22$ $-16 \le l \le 16$	$-13 \le h \le 13$ $-21 \le k \le 21$ $-21 \le l \le 21$
gemessene Reflexe	7802	16695	27730
Vollständigkeit zu q_{max}	98.0	99.9	99.1
unabhängige Reflexe/R_{int}	3923 / 0.040	3596 / 0.044	11368 / 0.052
Reflexe mit ($I > 2s(I)$)	3665	2522	5569
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
T_{max}/T_{min}			
Verfeinerungsparameter	221	132	402
GooF (F^2)	1.095	0.848	0.860
*R*1 (*F*) ($I > 2s(I)$)	0.0249	0.0238	0.0428
*wR*2 (F^2) (alle Daten)	0.0565	0.0399	0.0866
$(D/s)_{max}$	< 0.001	< 0.001	0.001
Restelektronendichte ,e/Å^3	0.610 / -0.522	0.466 / -0.390	0.830 / -0.839

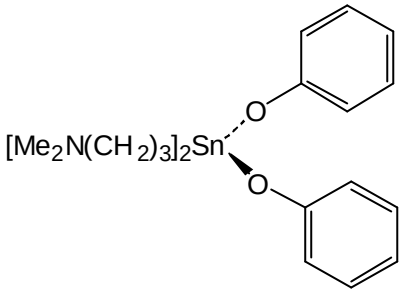
Tabelle 9.8: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung der Verbindungen **15b** bis **19**.

	15b	**16**	**19**
Summenformel	$C_9H_{25}F_2NOSiSn$	$C_{45}H_{53}Cl_3N_2P_2SiSn$	$C_{33}H_{43}NO_3Si_3Sn$
Molekulargewicht	348.08	936.96	704.64
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Kristallgröße, mm	0.10 x 0.06 x 0.06	0.25 x 0.23 x 0.23	0.12 x 0.10 x 0.10
Raumgruppe	*Pbcs*	*P2(1)/n*	*P-1*
a, Å	12.0439(3)	13.9974(3)	10.8736(2)
b, Å	12.4553(4)	9.0612(2)	11.1451(2)
c, Å	20.4172(6)	35.704(2)	15.0561(3)
β, deg	90	96.597(1)	74.8192(8)
V, Å^3	3062.8(2)	4498.4(2)	1700.77(6)
Z	8	4	2
s_{ber}, Mg/m^3	1.510	1.383	1.376
m, mm^{-1}	1.749	0.877	0.889
F(000)	1408	1928	728
q Meßbereich, grad	3.09 to 27.46	2.93 to 27.47	3.03 to 27.49
h,k,l-Werte	$-150 \le h \le 15$ $-16 \le k \le 16$ $-25 \le l \le 25$	$-18 \le h \le 18$ $-11 \le k \le 11$ $-46 \le l \le 46$	$0 \le h \le 14$ $-13 \le k \le 14$ $-18 \le l \le 19$
gemessene Reflexe	3476	33598	14491
Vollständigkeit zu q_{max}	99.2	98.2	95.8
unabhängige Reflexe/R_{int}	3476 / 0.032	10126 / 0.061	7473 / 0.024
Reflexe mit ($I > 2s(I)$)	2318	4672	5715
Absorptionskorrektur T_{max}/T_{min}	keine	keine	keine
Verfeinerungsparameter	146	492	375
GooF (F^2)	1.150	0.868	0.914
*R*1 (*F*) ($I > 2s(I)$)	0.0453	0.0468	0.0279
*wR*2 (F^2) (alle Daten)	0.1224	0.0929	0.0509
$(D/s)_{max}$	0.001	0.001	< 0.001
Restelektronendichte ,e/Å^3	1.766 / -0.894	0.563 / -0.800	0.388 / -0.437

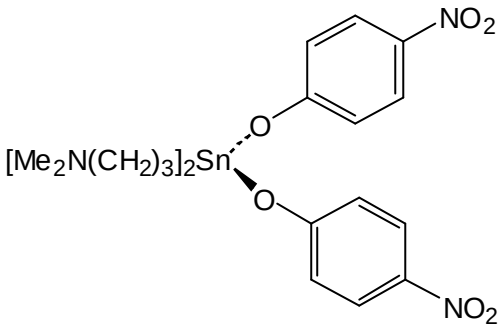
Tabelle 9.9: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung der Verbindungen **20** und **21**.

	20	**21**
Summenformel	$C_{45}H_{53}NO_4Si_4Sn$	$C_{42}H_{66}N_2O_4Si_4Sn_2$
Molekulargewicht	902.93	1012.71
Kristallsystem	triklin	monoklin
Kristallgröße, mm	0.13 x 0.10 x 0.10	0.25 x 0.12 x 0.10
Raumgruppe	*P-1*	*C2/c*
a, Å *b*, Å *c*, Å β, deg *V*, Å^3	9.7785(2) 11.4249(3) 21.7424(6) 88.323(1) 2231.3(1)	14.0681(3) 16.8012(4) 22.0582(5) 105.298(1) 5029.0(2)
Z	2	4
s_{ber}, Mg/m^3	1.344	1.338
m, mm^{-1}	0.722	1.126
F(000)	1032	2080
q Meßbereich, grad	3.09 to 25.41	3.00 to 27.47
h,k,l-Werte	$-11 \le h \le 11$ $-12 \le k \le 13$ $-26 \le l \le 26$	$-18 \le h \le 18$ $-21 \le k \le 21$ $-28 \le l \le 27$
gemessene Reflexe	20100	19173
Vollständigkeit zu q_{max}	99.2	99.3
unabhängige Reflexe/R_{int}	8150 / 0.052	5716 / 0.03
Reflexe mit ($I > 2s(I)$)	4091	3572
Absorptionskorrektur T_{max}/T_{min}	keine	keine
Verfeinerungsparameter	523	249
GooF (F^2)	0.640	0.786
*R*1 (*F*) ($I > 2s(I)$) *wR*2 (F^2) (alle Daten) $(D/s)_{max}$	0.0363 0.0619 < 0.001	0.0291 0.0457 < 0.001
Restelektronendichte, e/Å^3	0.456/ -0.415	0.612 / -0.328

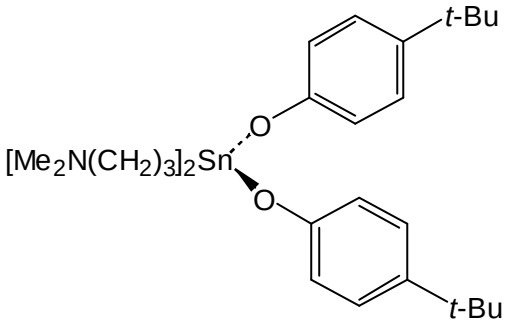
9.6 Verzeichnis der Verbindungen



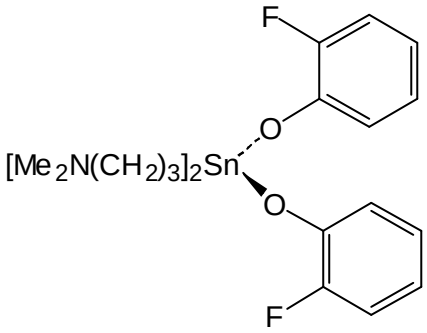
1



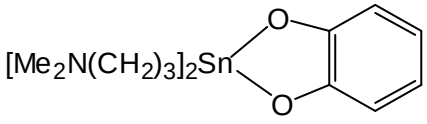
2



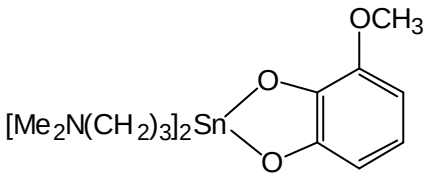
3



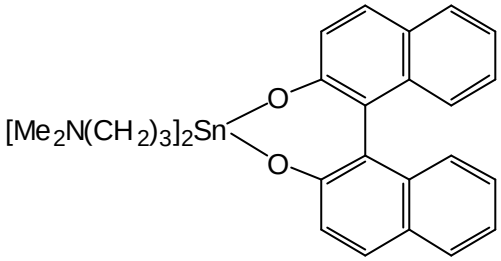
4



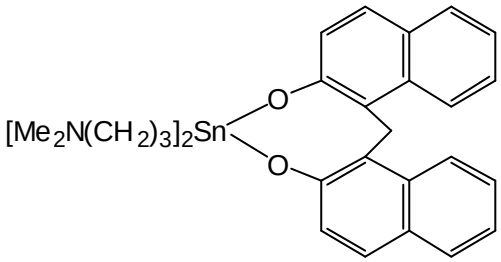
5


OCH3
[Me2N(CH2)3]2Sn
O
O

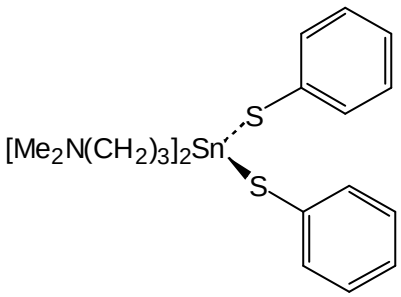
6


[Me2N(CH2)3]2Sn
O
O

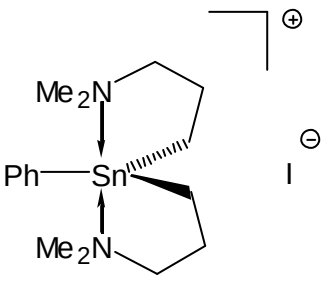
7


[Me2N(CH2)3]2Sn
O
O

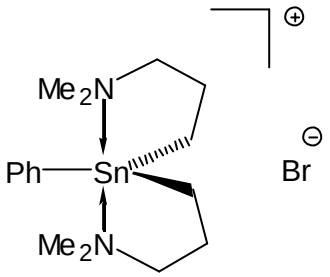
8


[Me2N(CH2)3]2Sn
S
S

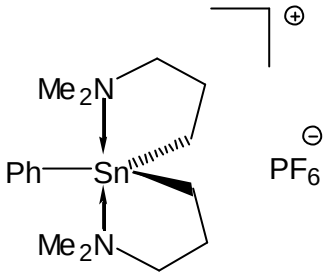
9


Me2N
Ph
Sn
Me2N
I

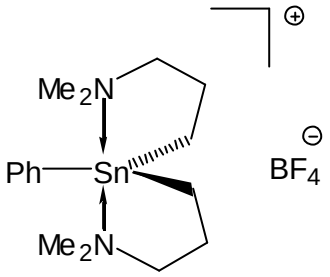
10



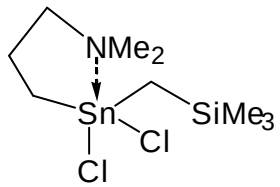
11



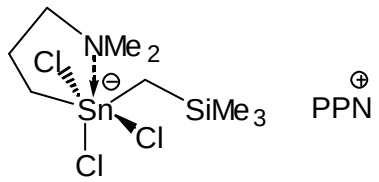
12



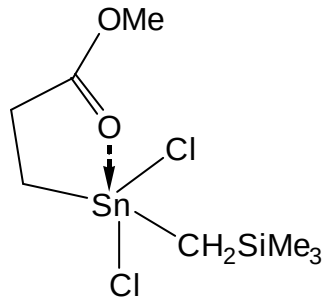
13



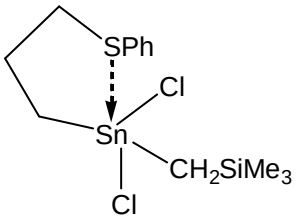
14



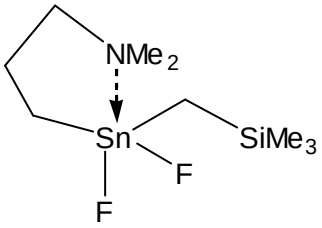
15



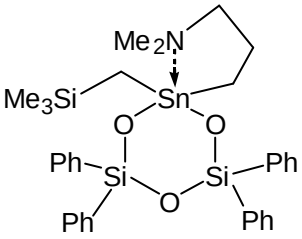
16


SPh
Cl
Sn
CH2SiMe3
Cl

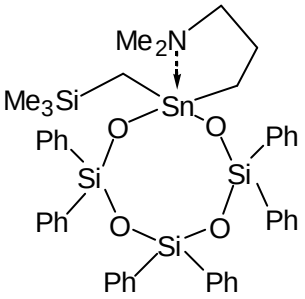
17


NMe2
Sn
SiMe3
F
F

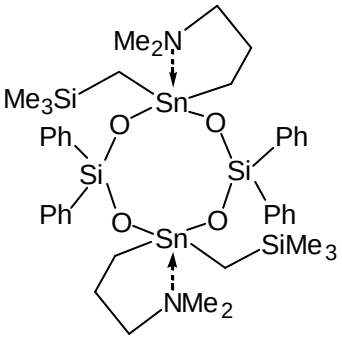
18


Me2N
Me3Si
Sn
O
O
Ph
Si
Si
Ph
O
Ph
Ph

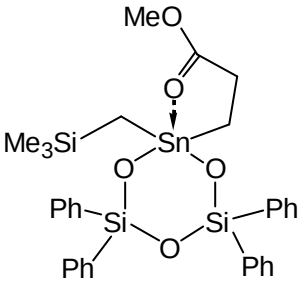
19


Me2N
Me3Si
Sn
O
O
Ph
Ph
Si
Si
Ph
O
Ph
O
Si
O
Ph
Ph

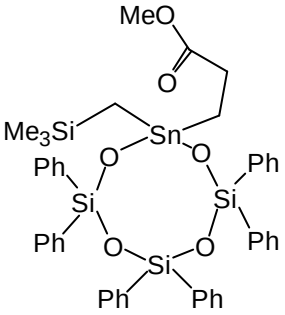
20


Me2N
Me3Si
Sn
O
O
Ph
Ph
Si
Si
Ph
O
Ph
O
Sn
SiMe3
NMe2

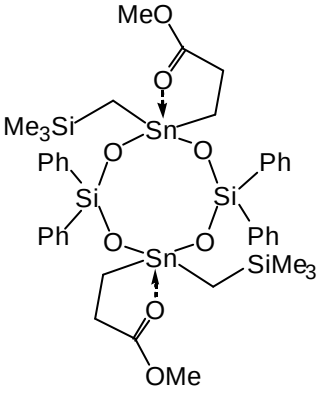
21


MeO
O
Me3Si
Sn
O
O
Ph
Si
Si
Ph
O
Ph
Ph

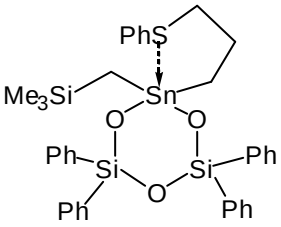
22


MeO
O
Me3Si
Sn
O
O
Ph
Ph
Si
Si
Ph
Ph
O
O
Si
Ph
Ph

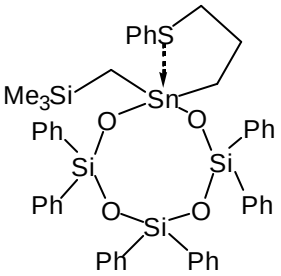
23


MeO
O
Me3Si
Sn
O
O
Ph
Ph
Si
Si
Ph
Ph
O
O
Sn
SiMe3
O
OMe

24


PhS
Me3Si
Sn
O
O
Ph
Si
Si
Ph
O
Ph
Ph

25


PhS
Me3Si
Sn
O
O
Ph
Ph
Si
Si
Ph
O
Ph
Ph
Si
Ph
Ph

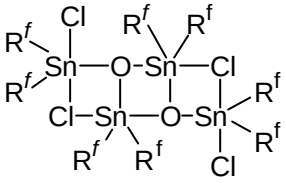
26

$R^f_2SnCl_2$ **27**

$R^f = CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3$

$1/x\ [R^f_2SnO]_x$ **28**

$R^f = CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3$



29

$R^f = CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3$

9.7 Tabellarischer Lebenslauf

Stefan Seemeyer
Am Heisterbach 81a
44265 Dortmund

■ Persönliche Daten

geboren am	28.Oktober 1972
in	Dortmund
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

■ Schulbildung

1979 – 1983	Grundschule Aplerbecker-Mark in Dortmund
1983 – 1992	Goethe-Gymnasium in Dortmund Abschluss: Abitur

■ Ausbildung

Oktober 1992 - Dezember1998	Studium der Chemie an der Universität Dortmund Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. Jurkschat mit dem Thema „Beiträge zur Chemie gemischter Metallasiloxane und hexakoordinierter Organozinnverbindungen“
Seit Januar 1999	Promotion am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. Jurkschat
Januar 1999 - September 2002	Wissenschaftlicher Angestellter im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund

Dortmund, den 16. April 2003