

SYNTHESE LÖSLICHER AGGREGATE DES INDIUMS UND ZINNS
- MODELLVERBINDUNGEN FÜR METALLORGANISCHE
KATALYSATOREN UND FUNKTIONALISIERTE ZINNSYSTEME

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Jörg Janssen
aus
Emden

Göttingen 2003

D 7

Referent: Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. W. Roesky

Korreferent: Prof. Dr. U. Klingebiel

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Mai 2003

Für Frauke und Henning

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Februar 1998 bis April 2003 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky

danke ich sehr herzlich für die anregenden und offenen Diskussionen, sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, den hervorragenden Arbeitsbedingungen und die gewährten Freiheiten, die bei wissenschaftlichen Arbeiten unerlässlich sind.

Bei den Damen und Herren der Spektroskopie- und Serviceabteilungen sowie allen weiteren Institutsangehörigen bedanke ich mich für die Hilfsbereitschaft. Für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen danke ich besonders den Herren Dr. M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, Prof. Dr. J. Magull sowie Dr. T. Labahn.

Herrn J. Schimkowiak und Herrn M. Schlote danke ich für die Bereitstellung der Chemikalien und des Materials.

Meinen Kolleginnen und Kollegen des Institutes danke ich für das gute Arbeitsklima. Besonders freundschaftlicher Dank gebührt Dr. G. Bai, Dr. C. Rennekamp, Dr. J. Prust, Dr. H. Hatop, Dr. C. Kusche, Dr. M. Schiefer, Dr. C. Ackerhans, Dr. P. Neugebauer, Dr. S. Kiel, H. Hohmeister, A. Stasch, T. Blunck und M. Gorol für die immerwährende Bereitschaft zur Diskussion und Hilfestellung. Für das Korrekturlesen dieser Arbeit gilt ein großer Dank an P. Lobinger, G. Haferkamp, F. Janssen sowie Dr. M. Witt. Bei allen anderen Kolleginnen und Kollegen möchte ich mich für das gute Arbeitsklima bedanken.

Für ein Doktorandenstipendium im Rahmen des Graduiertenkollegs „*Kinetik und Selektivität chemischer Prozesse in verdichteter fluider Phase*“ danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Ich danke meiner Familie, besonders meiner Frau Frauke und meinem Sohn Henning, sowie meinen Eltern und meiner Schwester für die liebevolle Unterstützung und Zuwendung, die für die Anfertigung dieser Arbeit unerlässlich waren. Für die Betreuung meines Sohnes während des Schreibens möchte ich mich herzlichst bei meinen Schwiegereltern sowie A. Baack-Bione und G. Hübner bedanken.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

/	Keine Angabe
AIBN	2,2'-Azobis- <i>iso</i> -butyronitril
Äq	Äquivalent(e)
ber.	berechnet
Bis	Bis(trimethylsilyl)methyl (CH(SiMe ₃) ₂)
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
Cp	<i>cyclo</i> -Pentadienyl
Cp*	Pentamethyl- <i>cyclo</i> -pentadienyl
d	Tag(e)
DIBAH	Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl (2,6- <i>i</i> -Pr ₂ C ₆ H ₃)
ee	Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronenstossionisation
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie, gaschromatographisch
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
<i>i</i> -Bu	<i>iso</i> -Butyl
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
M	molar
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
MAO	Methylalumoxan
Me	Methyl
Mes	Mesethyl, 2,4,6-Trimethylphenyl (2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂)
MS	Massenspektrometrie
NacNac	NCMeCHCMeN
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
o.g.	oben genannt(en)
PE	Polyethylen

Abkürzungsverzeichnis

Ph	Phenyl
R	organischer Substituent
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
TBT	Tri- <i>tert</i> -butylzinn
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
Tf	Triflat, CF ₃ SO ₃ ⁻
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl (Me ₃ Si), Tetramethylsilan
Tpsi	Tris(dimethylphenylsilyl)methyl (C(SiMe ₂ Ph) ₃)
Tsi (Trisyl)	Tris(trimethylsilyl)methyl (C(SiMe ₃) ₃)
u.a.	unter anderem
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
1.1.	METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN	1
1.2.	METALLOORGANISCHE KATALYSE UND ORGANISCHE SYNTHESE	2
1.2.1.	Reaktionen unter Beteiligung von Verbindungen der Elemente der 13. Gruppe	3
1.2.1.1.	Verbindungen des Aluminiums in der organischen Synthese	3
1.2.1.2.	Olefinpolymerisation	6
1.2.2.	Reaktionen unter Beteiligung von Verbindungen der Elemente der 14. Gruppe	11
1.2.2.1.	Verbindungen des Siliciums in der organischen Synthese	11
1.2.2.2.	Verbindungen des Zinns in der organischen Synthese	14
1.3.	NEUE MATERIALIEN UNTER BETEILIGUNG VON ELEMENTEN DER 13. UND 14. GRUPPE	20
1.4.	WAHL DES LIGANDENSYSTEMS	23
1.5.	AUFGABENSTELLUNG	24

2.	THEORETISCHER TEIL	25
2.1.	OPTIMIERTE SYNTHESE DES EINGESETZTEN LIGANDENSYSTEMS	25
2.2.	TRISYL-SUBSTITUIERTE VERBINDUNGEN DES INDIUMS	26
2.2.1	Versuchte Synthese von $RInF_2$ ($R = C(SiMe_3)_3$)	27
2.2.2.	Hydrolyse von $RInMeCl$ und $RInMe_2$ ($R = C(SiMe_3)_3$)	28
2.2.2.1.	Versuchte Hydrolyse von $RInMeCl$ ($R = C(SiMe_3)_3$)	30
2.2.2.2.	Hydrolyse von $RInMe_2$ zu $[R_4In_4(\mu-OH)_6(\mu_4-O)]$ (1) ($R = C(SiMe_3)_3$)	31
2.2.2.3.	Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von 1	35
2.3.	TRISYL-SUBSTITUIERTE VERBINDUNGEN DES ZINNS	38
2.3.1.	Trisyltrihalogenstannane	38
2.3.1.1.	Versuchte Synthese von $RSnF_3$ ($R = C(SiMe_3)_3$)	38
2.3.1.2.	Darstellung von $RSnCl_3$ (2) ($R = C(SiMe_3)_3$)	39
2.3.1.3.	Darstellung von $RSnI_3$ (3) ($R = C(SiMe_3)_3$)	40
2.3.2.	Versuche zur Synthese niedervalenter Zinnverbindungen	42
2.3.2.1.	Versuchte Reduktion von 3 mit Natrium-Kalium-Legierung	42
2.3.2.2.	Versuchte Reduktion von 3 mit KC_8	43
2.3.2.3.	Versuche zur Reduktion von $RSnBr_3$ ($R = C(SiMe_3)_3$)	43

2.3.3.	Reaktionen von RSnCl_3 (2) mit $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ in unterschiedlichen molaren Verhältnissen ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	44
2.3.3.1.	Umsetzung von 2 mit $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ im molaren Verhältnis von 1:1 zu $\text{RSn}(\text{CC}t\text{-Bu})\text{Cl}_2$ (4) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	44
2.3.3.2.	Umsetzung von 2 mit $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ im molaren Verhältnis von 1:2 zu $\text{RSn}(\text{CC}t\text{-Bu})_2\text{Cl}$ (5) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	46
2.3.3.3.	Umsetzung von 2 mit $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ im molaren Verhältnis von 1:3 zu $\text{RSn}(\text{CC}t\text{-Bu})_3$ (6) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	49
2.3.4.	Cyclische Zinn-Sauerstoff-Verbindungen	52
2.3.4.1.	Hydrolysereaktionen von RSnBr_3 und RSnCl_3 (2) in Gegenwart von Hilfsbasen ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	53
2.3.4.2.	Umsetzung von 2 mit H_2O in Gegenwart von Anilin zu $(\text{RSn}(\text{Cl})\text{O})_3$ (7) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	54
2.3.4.3.	Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von 7	56
2.3.4.4.	Heterogene Reaktion von 7 mit LiOH zu $(\text{RSn}(\text{OH})\text{O})_3$ (8) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	58
2.3.4.5.	Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von 8 - $t\text{-BuCH}_2\text{NMe}_2$	61
2.3.4.6.	Struktureller Vergleich von 7 und 8 - $t\text{-BuCH}_2\text{NMe}_2$ mit bekannten <i>cyclo</i> -Tristannoxanen	65
2.3.4.7.	Existiert ein Stannatriol $\text{RSn}(\text{OH})_3$? ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	68
2.3.4.8.	Versuche zur weiteren Derivatisierung von 7	71
2.3.4.8.1.	Versuchte Reaktion von 7 mit KReO_4	71
2.3.4.8.2.	Versuchte Hydrierung von 7 mit LiAlH_4	71
2.3.4.8.3.	Versuchte Reaktionen von 7 mit Lithiumalkylen	72

2.3.4.8.4.	Versuchte Fluorierungen von 7	72
2.3.5.	Zinn-Stickstoff-Verbindungen	74
2.3.5.1.	Versuche zur Ammonolyse von TsiSnCl_3 (2) mit NH_3	76
2.3.5.1.1.	Versuchte Umsetzung von 2 mit NH_3 in Gegenwart von Natrium	76
2.3.5.1.2.	Versuchte Umsetzung von 2 mit NH_3 in Gegenwart von <i>n</i> -Butyllithium	77
2.3.5.2.	Umsetzung von 2 mit <i>t</i> -BuNH ₂ in Gegenwart von <i>n</i> -BuLi zu $\text{RSn}(\text{NH}t\text{-Bu})_3$ (10) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	78
2.3.5.3.	Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von 10	80
2.3.5.4.	Versuchte Umsetzung von 10 mit flüssigem NH_3	84
3.	ZUSAMMENFASSUNG	85
4.	EXPERIMENTELLER TEIL	92
4.1.	Allgemeine Arbeitstechniken, Messmethoden und Darstellung der Ausgangsverbindungen	92
4.1.1.	Allgemeine Arbeitstechniken	92
4.1.2.	Messmethoden	92
4.1.3.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	93
4.2.	Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methan ($(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$)	94
4.3.	Darstellung von $[\text{R}_4\text{In}_4(\mu\text{-OH})_6(\mu_4\text{-O})]$ (1) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	95

4.4.	Synthese der Trisylzinntrihalogenide RSnX_3 ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{X} = \text{Cl, I}$)	96
4.4.1.	Darstellung von RSnCl_3 (2) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	96
4.4.2.	Darstellung von RSnI_3 (3) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	97
4.5.	Schrittweise Derivatisierung von RSnCl_3 (2) mit $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	98
4.5.1.	Darstellung von $\text{RSn}(\text{CC}t\text{-Bu})\text{Cl}_2$ (4) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	98
4.5.2.	Darstellung von $\text{RSn}(\text{CC}t\text{-Bu})_2\text{Cl}$ (5) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	99
4.5.3.	Darstellung von $\text{RSn}(\text{CC}t\text{-Bu})_3$ (6) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	100
4.6.	Synthese von <i>cyclo</i> -Tristannoxanen	102
4.6.1.	Darstellung von $(\text{RSn}(\text{Cl})\text{O})_3$ (7) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	102
4.6.2.	Darstellung von $(\text{RSn}(\text{OH})\text{O})_3$ (8) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	103
4.7.	Darstellung von $\text{RSn}(\text{NH}t\text{-Bu})_3$ (10) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)	105
5.	BEHANDLUNG UND ENTSORGUNG DER ABFÄLLE	107
6.	RÖNTGENOGRAPHISCHER ANHANG	108
7.	LITERATURVERZEICHNIS	114

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1. Metallorganische Verbindungen

Die metallorganische Chemie beschreibt das Gebiet zwischen der klassischen anorganischen Chemie einerseits und der modernen organischen Synthesechemie andererseits. Die Abgrenzungen der althergebrachten Trennung dieser zwei chemischen Disziplinen ist aus heutiger Sicht allerdings nicht mehr angebracht, da die Unterschiede zwischen ihnen nahezu tagtäglich kleiner werden. Finden doch gerade metallorganische Verbindungen wie Lithium- und Aluminiumalkyle oder Grignard-Reagenzien als Alkylierungs- und Reduktionsmittel in der organischen Chemie Verwendung.^[1] Wie hätten sich die organische Synthese oder gar die industrielle Gewinnung bestimmter Substanzen ohne Verwendung von Katalysatorsystemen entwickelt? Katalytische Prozesse sind aus der Erzeugung und Veredlung von Benzin sowie der Produktion von Lebensmitteln, pharmazeutischen Produkten und diversen anderen Produktionsgütern nicht mehr wegzudenken.^[2]

Die Niederdruckpolymerisation von Ethen und das Direktverfahren zur Herstellung von Aluminiumtrialkylen in den fünfziger Jahren^[3] führten zu einem sprunghaft wachsenden Interesse an der Erforschung katalytisch aktiver metallorganischer Substanzen durch Wissenschaft und Industrie. Aber nicht nur für industrielle Prozesse sind metallorganische Systeme unerlässlich geworden. Auch in der organischen Laborsynthese finden sie mannigfaltigen Einsatz zum Aufbau neuer organischer Moleküle.^[4] Es mag zunächst überraschend klingen, aber die wenigsten Katalysatorsysteme sind bisher im Detail aufgeklärt bzw. untersucht worden. Allzu häufig werden die katalytisch aktiven Spezies erst im Verlauf der Reaktion gebildet, sodass eine eingehende Charakterisierung dieser Verbindungen nur schwer möglich ist.^[5] Erwähnenswert ist hier die unterschiedliche wissenschaftliche Auffassung von industrieller und akademischer Forschung. Eine eingehende und eindeutige Charakterisierung neuer chemischer Systeme ist zumeist nur in homogenen Lösungen zu realisieren (z.B. NMR-Untersuchungen und das Züchten von Einkristallen); in industriellen Prozessen jedoch werden aus ökonomischen und z.T. auch ökologischen Gründen heterogene Systeme bevorzugt, die oft aus nicht stöchiometrischen Katalysatorsystemen bestehen.^[6] Eine eingehende Untersuchung dieser oft schlecht löslichen oder polymer aufgebauten Verbindungen mit statistisch verteilten aktiven oder aktivierenden Funktionalitäten ist dann oftmals nur mit Hilfe moderner physikalischer

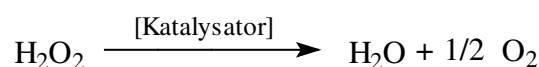
Methoden möglich.^[7] In der chemischen Industrie wird die Tatsache, dass ein System katalytisch aktiv ist, als wichtiger eingestuft als die Frage nach dem „warum“.^[8] In der akademischen Forschung ist es zur Aufklärung solcher Systeme unerlässlich, durch die Wahl geeigneter Liganden dafür Sorge zu tragen, dass die Verbindungen eine mäßige oder gar gute bis sehr gute Löslichkeit aufweisen. Allerdings gehen bei der Synthese solcher Modellverbindungen oft die katalytischen Eigenschaften verloren, da große organische Liganden zwar die Löslichkeit und Stabilität von ungewöhnlichen chemischen Verbindungen nachhaltig positiv beeinflussen, jedoch aufgrund ihrer Sperrigkeit aktive Zentren, die für einen katalytischen Prozess benötigt werden, räumlich abschirmen. Trotz der eingeschränkten Befähigung zur Katalyse von chemischen Prozessen stellt die Synthese solcher Modellverbindungen eine große Herausforderung an die Wissenschaft dar, weil oft nur auf diese Weise die Bindungsverhältnisse und die aktiven Zentren in solchen Molekülen beschrieben werden können.

1.2. Metallorganische Katalyse und organische Synthese

Ein Katalysator erhöht die Geschwindigkeit einer thermodynamisch möglichen Reaktion durch Eröffnung eines Weges niedriger Aktivierungsenergie. Existieren mehrere Reaktionswege, so kann ein Katalysator erhöhte Produktspezifität bewirken, indem er nur eine der konkurrierenden Reaktionsfolgen beschleunigt. In der Katalyse können prinzipiell zwei verschiedene Verfahren unterschieden werden: die heterogene und die homogene Katalyse. In der heterogenen Katalyse liegt die freie Koordinationsstelle an einer Phasengrenze, d.h. nur die Oberflächenatome bzw. Moleküle sind katalytisch wirksam. Hauptvorteil der heterogenen Katalyse ist die leichte Rückgewinnung des Katalysators. Als Nachteile sind die geringe Spezifität, relativ hohe Temperaturen und die Schwierigkeiten des mechanistischen Studiums zu nennen. Bei der homogenen Katalyse kann der Katalysator durch Ligandvariation maßgeschneidert werden; somit lässt sich eine hohe Spezifität erzielen, und die Verfahren können im Allgemeinen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden. Im Idealfall ist der Katalysatorkomplex in mehreren Koordinationszahlen stabil und durch eine feine Abstufung der Bindungsverhältnisse durch Variation der Liganden in der Lage, ein Substratmolekül selektiv, aber nicht zu fest zu binden. Der Wirkungsmechanismus der homogenen Katalyse lässt sich besser studieren als

bei heterogenen Systemen, die Rückgewinnung des Katalysators bereitet allerdings oftmals Schwierigkeiten.^[9]

Ohne näher auf die aus biologischer Sicht für das Leben außerordentlich wichtigen katalytischen Prozesse zur Energiegewinnung der Lebewesen einzugehen, sei hier nur exemplarisch die katalytische Spaltung von Wasserstoffperoxid durch das Enzym Katalase (Wasserstoffperoxid-Oxidoreduktase) erwähnt.^[10] Eine vergleichbare Zersetzung von H_2O_2 kann im Labormaßstab durch katalytische Mengen von Braunstein MnO_2 erzielt werden (Schema 1).^[11]



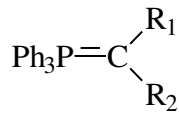
Schema 1

Darüber hinaus gibt es vielfältige Einsatzgebiete für metallorganische Systeme in der chemischen Synthese. Im folgenden sollen die wichtigsten Verfahren unter Beteiligung von Verbindungen mit Elementen der 13. und 14. Gruppe kurz erläutert werden.

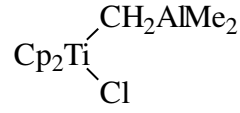
1.2.1. Reaktionen unter Beteiligung von Verbindungen der Elemente der 13. Gruppe

1.2.1.1. Verbindungen des Aluminiums in der organischen Synthese

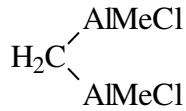
Die Verwendung von aluminiumorganischen Verbindungen sowie Aluminiumhalogeniden spielt in der organischen Synthese eine außerordentlich große Rolle. So finden sie mannigfaltigen Einsatz bei C-C-Knüpfungsreaktionen. Aus der präparativen Chemie ist Aluminiumtrichlorid AlCl_3 als Katalysator für Friedel-Crafts-Alkylierungen und -Acylierungen nicht mehr wegzudenken. Die Natur dieser Reaktion ist in der Lewis-Acidität des AlCl_3 zu suchen, sodass Halogenalkane oder auch Säurechloride heterogen gespalten werden können.^[12] Alternativen zum Wittig-Reagenz (**a**)^[12] zur Synthese von Alkenen aus Aldehyden oder Ketonen stellen sowohl das Tebbe-Reagenz (**b**)^[13] als auch das Eisch-Piotrowski-Reagenz (**c**)^[14] dar. Cyclopropanierungen von Alkenen oder auch Alkinen lassen sich mit dem sogenannten Hoberg-Reagenz (**d**)^[15] realisieren.



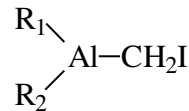
a



b

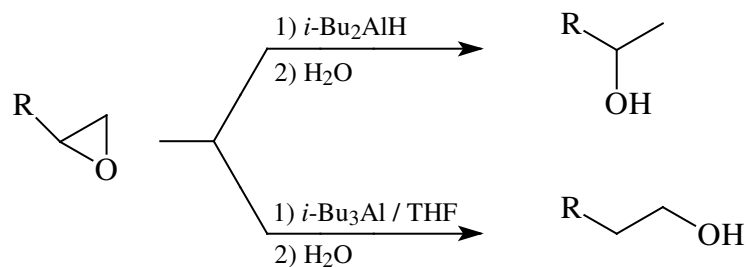


c

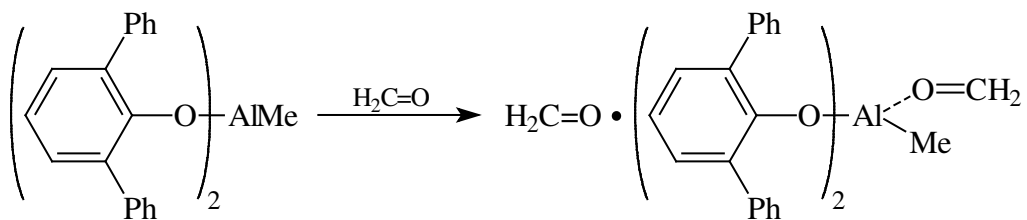


d

Auch organische Alkohole können unter Verwendung von aluminiumorganischen Substanzen erhalten werden. Hier sind die regiospezifische Epoxidöffnung mit Diisobutylaluminiumhydrid *i*-Bu₂AlH (DIBAH) oder Triisobutylalan *i*-Bu₃Al in Tetrahydrofuran (THF) unter anschließender Hydrolyse zur Synthese verzweigter oder unverzweigter Alkohole (Schema 2)^[16] sowie die Insertion von Formaldehyd in Kohlenstoff-Metall-Bindungen unter Verwendung des sogenannten Yamamoto-Reagenzes (Schema 3)^[17] zu nennen.

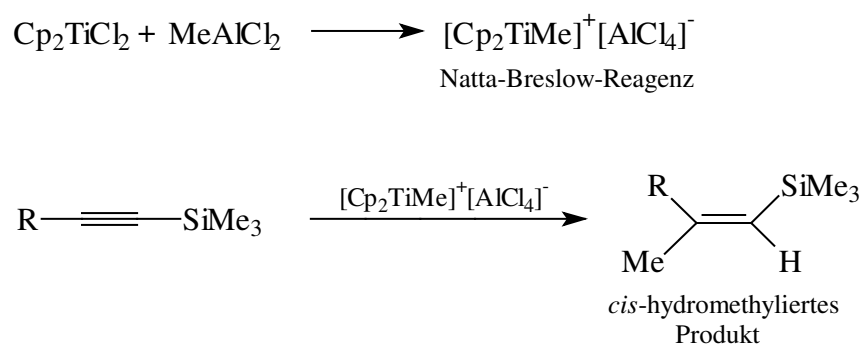


Schema 2

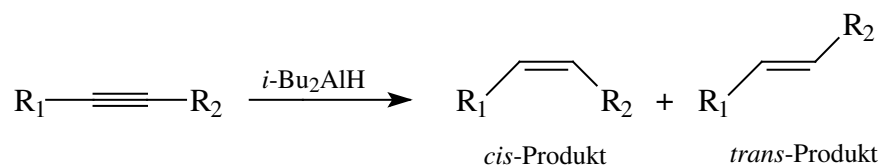


Schema 3

Weit verbreitet ist in der organischen Synthesechemie die Verwendung von Alkylaluminiumdichloriden als Alkylierungsreagenzien in Konkurrenz zu dem auf Magnesium basierenden Grignard-Reagenz. Bei dieser Reaktion werden in einer Metathesereaktion Chloratome gegen den organischen Substituenten ausgetauscht. Das entstehende AlCl_3 kann zumeist durch Hydrolyse beseitigt werden.^[18] Darüber hinaus sind reduktive Umsetzungen von Aldehyden und Ketonen mit $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ zu entsprechenden Alkoholen^[19] oder DIBAH und AlBr_3 zu gesättigten Alkanen erwähnenswert.^[20] Auch sind Hydroalkylierungen und Hydrierungen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen möglich. Durch Verwendung des Natta-Breslow-Reagenz, welches durch Umsetzung von Dichlortitanocen Cp_2TiCl_2 mit MeAlCl_2 entsteht, sind reine *cis*-Hydroalkylierungen an Alkinen möglich (Schema 4).^[21] Hydrierungen von Alkanen und Alkinen werden mit DIBAH durchgeführt. Hier führt die Umsetzung von Alkinen naturgemäß zu den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Hydrierung von Alkinen des Typs RCCR mit $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ liefert zwei Isomere. Die Ausbeute des jeweiligen Isomers kann dabei durch unterschiedliche Reaktionstemperaturen gesteuert werden. So liefert die Reaktion bei erhöhter Temperatur bevorzugt das *trans*-Isomer. Reaktion bei tiefer Temperatur führt zu dem *cis*-Isomer (Schema 5).^[22]



Schema 4

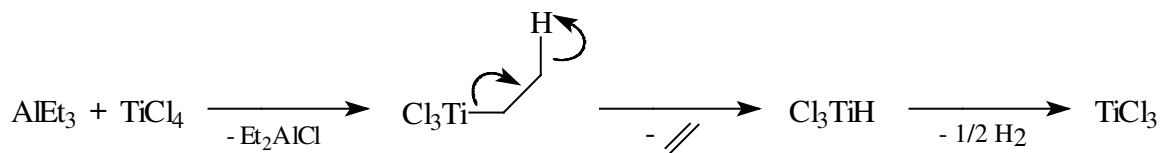


Schema 5

Die bei tiefen Temperaturen durchgeführte Esterspaltung mit Diisobutylaluminiumhydrid zu Aldehyden sei hier der Vollständigkeit halber nur am Rande erwähnt.^[23]

1.2.1.2. Olefinpolymerisation

Die sowohl aus industrieller Sicht als auch für den menschlichen Wohlstand bedeutendste chemische Reaktion unter Beteiligung von Katalysatorsystemen ist die bereits kurz angesprochene *Ziegler-Natta-Polymerisation* von Ethen und seinen Derivaten zu Polyethylenen.^[3] In den Anfängen dieser Katalysertechnik wurde zunächst Titan-tetrachlorid TiCl_4 mittels Triethylalan AlEt_3 aktiviert. Die wichtigste Erkenntnis des 1955 von Ziegler *et al.* entwickelten sogenannten *Mülheimer-Normaldruck-Polyethylen-Verfahrens* ist die Tatsache, dass die Polymerisationsreaktionen bereits bei Normaldruck einsetzen. Bei der Ziegler-Natta-Polymerisation handelt es sich um eine heterogene Katalyse. Als eigentlich katalytisch wirksame Spezies zur Polymerisation wird dabei oberflächlich alkyliertes faseriges Titan(III)chlorid, welches im Verlauf der Aktivierung durch eine β -H-Eliminierung entsteht, angenommen (Schema 6).^[24]



Schema 6

Im weiteren Verlauf der wissenschaftlichen Arbeiten zur katalytischen PE-Gewinnung, die auf den seit 1985 gewonnenen Erkenntnissen von Sinn und Kaminsky basieren,^[25,26] wurden Dimethylmetallocene bzw. Dichlormetallocene der 4. Gruppe Cp_2MMe_2 bzw. Cp_2MCl_2 ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5, \text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) zunächst durch eine starke Lewis-Säure^[9] wie z.B. Methylalumoxan (MAO) oder anderen Aluminiumalkyl- bzw. -halogenverbindungen aktiviert, wodurch die eigentlich aktive Spezies Cp_2MMe^+ gebildet wird (Schema 7).

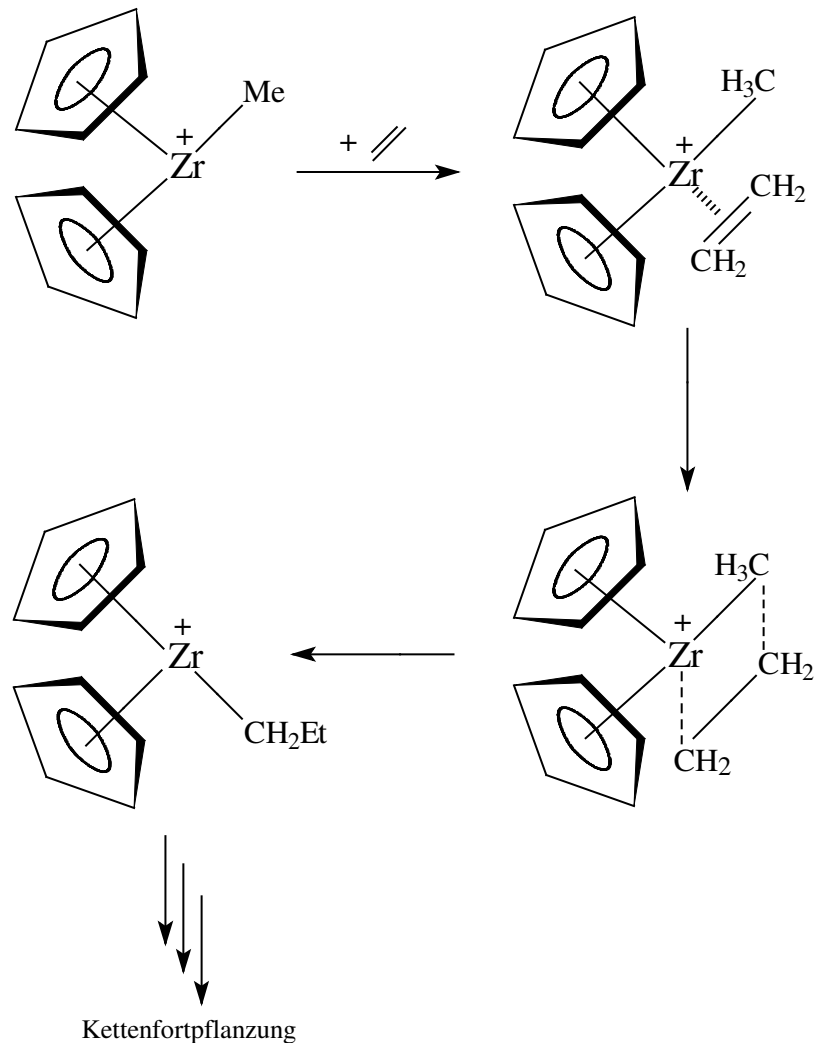


Cp = C₅H₅, C₅Me₅

M = Ti, Zr, Hf

Schema 7

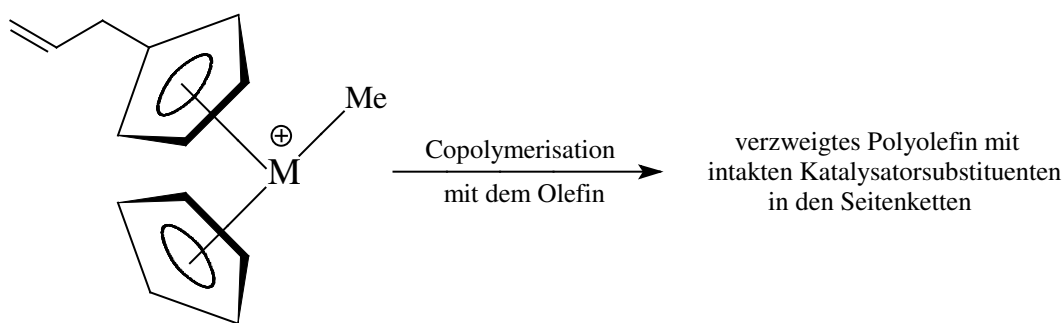
Metallocenkomplexe mit Metallen der vierten Gruppe in Verbindung mit Methylalumoxan (MAO) haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation gewonnen.^[27] Der genaue Mechanismus der Aktivierung des Übergangsmetallzentrums durch MAO ist trotz der wirtschaftlichen Bedeutung der Olefinpolymerisation bis heute ungeklärt. Obwohl für die kokatalytischen Eigenschaften mechanistische Überlegungen angestellt wurden,^[28] sind strukturelle Informationen über den Aufbau des Methylalumoxans und seine aktivierenden Eigenschaften rar.^[29] Diese Tatsache erschwert die Weiterentwicklung dieser Systeme außerordentlich. Methylalumoxan ist eine den klassischen Alkoxiden R¹_nAl(OR²)_{3-n} verwandte polymere Substanz. Dieser Katalysator ist eine metastabile Mischung aus MAO-Ketten und Ringen, die durch kontrollierte partielle Hydrolyse von AlMe₃ entsteht. Das übliche MAO enthält dabei noch bis zu 30 % Trimethylalan. Obwohl der molekulare Aufbau dieser hervorragenden Lewis-Säure bisher unbekannt ist, stellt [MeAl-(μ-O)]_n den Kokatalysator der Wahl in den meisten Ziegler-Natta-Systemen dar.^[30] Die katalytische Polymerisation von Ethen verläuft im Anschluss an die Aktivierung des TiCl₄ (oder des Metallocens) durch den Kokatalysator in Form von Insertionsreaktionen. Zur Kettenfortpflanzung wurde bereits 1964 von Cossee *et al.* ein plausibler Mechanismus vorgeschlagen, der allerdings bisher nicht endgültig bewiesen werden konnte.^[31] 1988 wurde dieser Reaktionsverlauf von Jordan *et al.* auch für Katalysatoren auf Zirconocenbasis angenommen. Als entscheidende Schritte für die Aktivierung des Katalysators durch aluminiumorganische Systeme werden dabei sowohl die Alkylierung des Metallocendichlorids als auch die Polarisierung durch Addition des Katalysators an die Lewis-sauren Aluminiumzentren angesehen.^[32] Als eigentlicher Katalysator wird dabei ein dem TiCl₃ ähnliches koordinativ ungesättigtes 14 Valenzelektronen-Kation vom Typ [Cp₂ZrMe⁺] angenommen, welches in einer Folge von π-Koordinations- und Insertionsschritten die Olefinpolymerisation bewirkt (Schema 8). Im Gegensatz zur klassischen Ziegler-Natta-Polymerisation verläuft eine Olefinpolymerisation auf Metallocenbasis homogen.^[33]



Schema 8

Gerade mit homogenen Katalysatoren der vierten Gruppe stehen im Gegensatz zu herkömmlichen, heterogenen Katalysatoren definierte molekulare Spezies („single-site“-Katalysatoren) zur Verfügung, die sich zur Untersuchung der Beziehungen zwischen Katalysatorstruktur und den resultierenden Katalysator- und Polymereigenschaften eignen. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge erlaubt es, die verwendeten Metallocenkomplexe nach Maß zu schneiden und so die Eigenschaften der resultierenden Polymere gezielt zu optimieren. Während der homogene Charakter dieser Katalysatoren das Verständnis der Zusammenhänge bei der Olefinpolymerisation gefördert hat, ist es gerade die homogene Natur dieser Katalysatoren, die einer industriellen Anwendung in konventionellen Polymerisationsprozessen entgegensteht. Da sich bei der homogen katalysierten Polymerisation das gebildete Polyolefin an den Reaktorwänden mitunter niederschlägt und auch die Morphologie der erhaltenen Polyolefine nicht kontrolliert werden kann, ist abzusehen, dass sich die Metallocentechnologie erst dann endgültig durchsetzen wird,

wenn effiziente Methoden zur Heterogenisierung verfügbar sind.^[34-40] Aus diesem Grund seien an dieser Stelle selbstimmobilisierende Katalysatorsysteme erwähnt, die im Verlauf der Polymerisationsreaktion heterogenisieren. Dabei werden Zirconocendichloridkomplexe oder vergleichbare Verbindungen des Titansiums und Hafniums verwendet, die Alkenyl- oder Alkynylsubstituenten enthalten. Diese Komplexe werden nach der Aktivierung mit MAO während der Polymerisation mit ihren Substituenten als Comonomere in das gebildete Polyolefin eingebaut. Die homogenen Metallocenkatalysatoren immobilisieren sich dadurch selbst, und die weitere Polymerisation ist heterogen katalysiert (Schema 9).^[41]



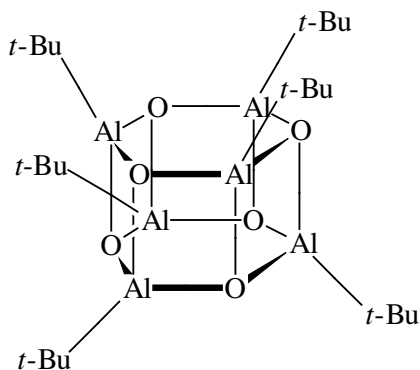
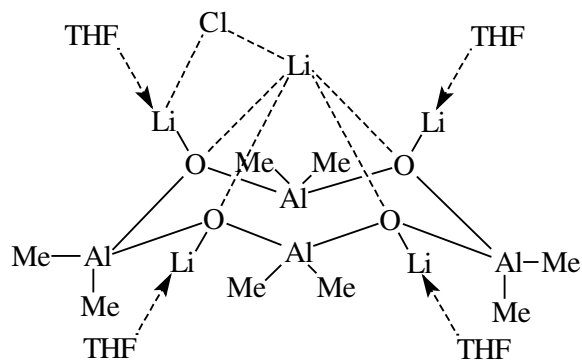
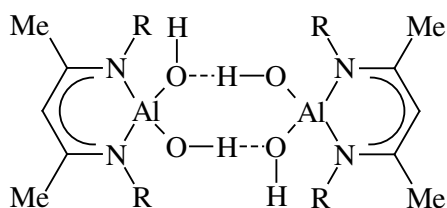
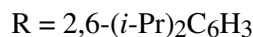
M = Ti, Zr, Hf

Schema 9

An dieser Stelle soll nochmals der Grundgedanke zur Synthese molekular aufgebauter Modellverbindungen aufgenommen werden. Die hier besprochenen Methoden zur Olefinpolymerisation basieren heutzutage nahezu ausschließlich auf der Verwendung von Methylalumoxan als Cokatalysator. Doch welche Struktur besitzt diese Verbindung? Welche Bindungsverhältnisse liegen in $[\text{MeAl}(\mu\text{-O})]_n$ vor? Wie erfolgt die Aktivierung des eigentlichen Katalysators und welche Rolle spielen die statistisch vorhandenen Hydroxigruppen des Methylalumoxans? Alle diese Fragestellungen sind in Bezug auf das Verständnis der cokatalytischen Eigenschaften sowie der Optimierung der Katalysatorsysteme von größter Wichtigkeit. Gerade die bedingte Haltbarkeit von MAO-Lösungen^[42] und die Tatsache, dass das molare Verhältnis zwischen dem eigentlichen Katalysatorsystem (M = Ti, Zr, Hf) und Methylalumoxan zum Erzielen optimaler Aktivitäten zwischen 1 : 500 und 1 : 2000 liegt,^[43] stellen die größten Nachteile der katalytischen PE-Gewinnung dar.

Um Einblicke in die Hydrolysemechanismen und Wirkungsweisen des MAO zu gewinnen, stellt die Synthese von Modellverbindungen eine große Herausforderung an die moderne Wissenschaft dar. So sind hier exemplarisch das schwach cokatalytisch aktive hexamere

tert-Butylaluminumoxan ($t\text{-BuAlO}$)₆ (**e**)^[44] und das von Roesky *et al.* dargestellte tetramere Ringsystem $[\text{Me}_2\text{AlOLi}(\text{THF})_4\text{LiCl}]$ (**f**)^[45] zu erwähnen. Ein weiterer Durchbruch zur Klärung nach der Funktion der im MAO enthaltenen Hydroxigruppen konnte kürzlich durch die Synthese des ersten verbrückten „Alandiols“ $[\text{Dipp}_2\text{NacNacAl}(\text{OH})_2]_2$ (**g**), welches eine außerordentliche cokatalytische Aktivität aufweist, erreicht werden.^[46]

**e****f****g**

Ein anderer, hauptsächlich in der industriellen Forschung betriebener Zweig der Erforschung des Methylaluminumoxans befasst sich nicht mit der Aufklärung der strukturellen und mechanistischen Fragen, sondern dient der Verbesserung der Aktivität von auf MAO basierenden Katalysatorsystemen durch Zusatz von Additiven.^[47]

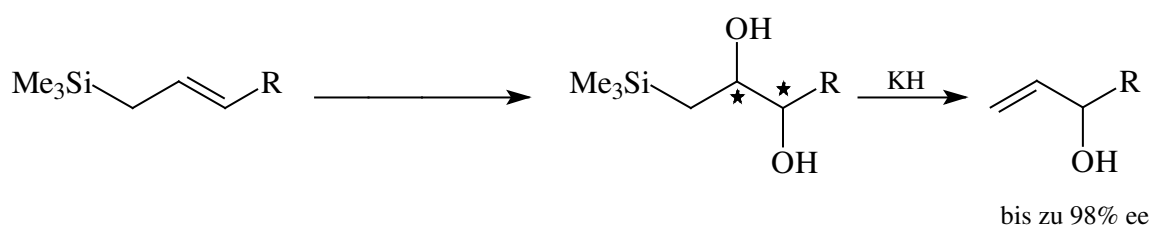
Die Untersuchung der schweren Homologen der 13. Gruppe erfolgte im Unterschied zum Aluminium vergleichsweise spät, hat aber aufgrund ihrer Anwendung in der Halbleiterindustrie in den letzten Jahren stark zugenommen.^[48]

1.2.2. Reaktionen unter Beteiligung von Verbindungen der Elemente der 14. Gruppe

1.2.2.1. Verbindungen des Siliciums in der organischen Synthese

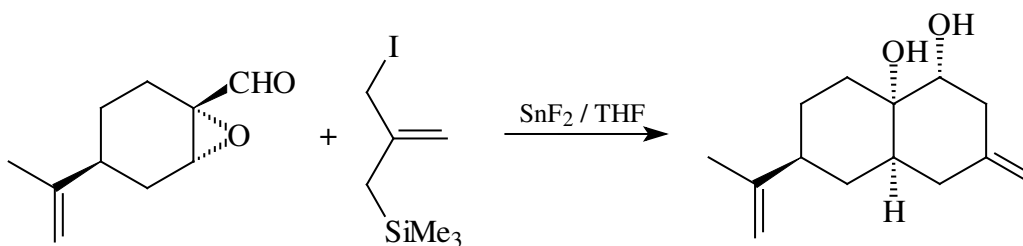
Die Verwendung von siliciumorganischen Verbindungen findet im Gegensatz zu den Verbindungen des Aluminiums - trotz gewisser chemischen Ähnlichkeiten^[49] - vornehmlich Anwendung in der organischen Synthesechemie. Großindustrielle Anwendungen sind bisher weitgehend unbekannt, wenn man von siliciumgetragerten Katalysatoren absieht.^[9] Im Allgemeinen kann nicht von einer echten Katalyse gesprochen werden, sondern vielmehr von dem sogenannten „Silyl-Effekt“, sodass zunächst siliciumorganische Verbindungen aufgebaut werden, die dann in einem zweiten Reaktionsschritt hochselektiv das entsprechende Produkt liefern.^[12]

So gelingt es z.B. durch Verwendung von Allylsilanen optisch aktive silylsubstituierte Diole zu synthetisieren, die durch anschließende Umsetzung mit Kaliumhydrid gemäß einer *syn*-Eliminierung mit sehr großen Enantiomerenüberschüssen optisch aktive Allylalkohole liefern (Schema 10). Die Allylsilane werden dafür in einer nickelkatalysierten Grignard-Reaktion aus 1,2-Dichlorethen gewonnen.^[50, 51]



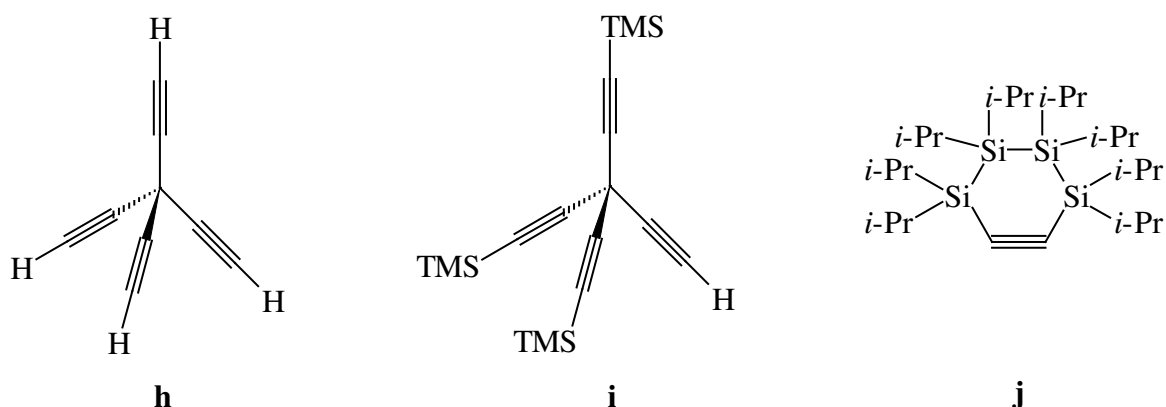
Schema 10

Bereits 1987 konnten Molander und Shubert unter Verwendung von 3-Iod-2-[(trimethylsilyl)methyl]propen die verschiedensten carbocyclischen Systeme in einer durch Zinndifluorid eingeleiteten Reaktion synthetisieren (Schema 11).^[52]

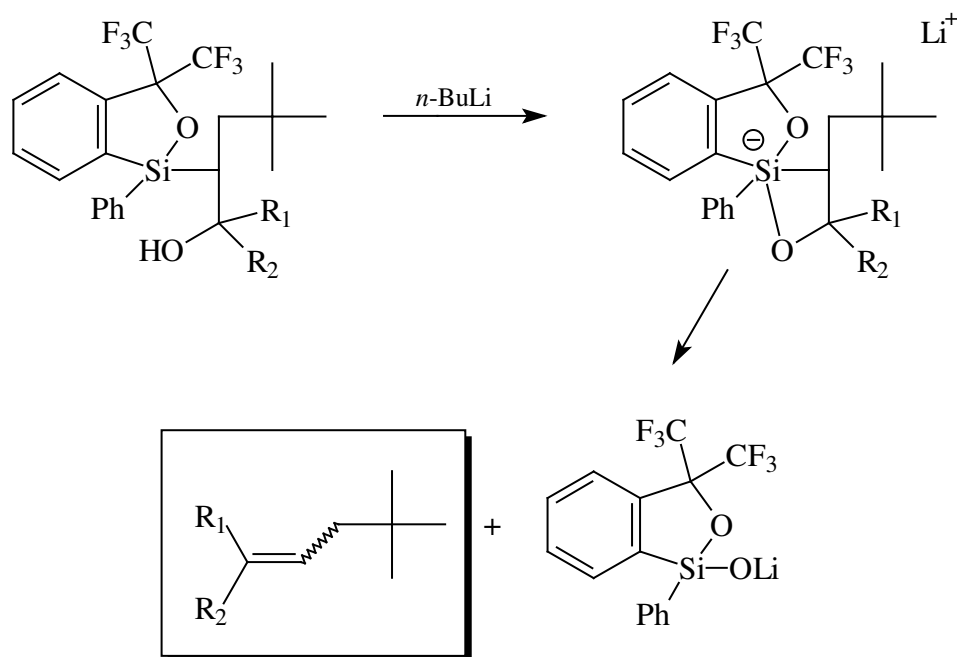


Schema 11

Eine kurzzeitig stabile Laboratoriumskuriosität stellt das freie Tetraalkin (**h**) dar, welches nach durchgeführter Desilylierung mit $\text{Na}(\text{OMe})_3\text{BH}$ und H_2O ^[53] aus der zugrundeliegenden dreifach silylierten Spezies (**i**) entsteht.^[54] Als ebenso ungewöhnlich kann der sechsgliedrige Heterocyclus eines Tetrasilacyclohexins (**j**)^[55] angesehen werden, der röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnte.

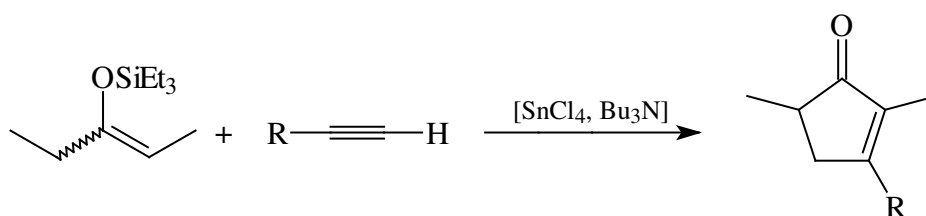


Eine gewisse Analogie zur Wittig-Reaktion zur Synthese von substituierten Alkenen stellt die Peterson-Alkenierung dar. Dabei wird das Alken aus einem β -Hydroxysilan mittels n -Butyllithium über einen Zwischenzustand abgespalten, in dem das Siliciumatom in fünffacher Koordination vorliegt (Schema 12).^[56]



Schema 12

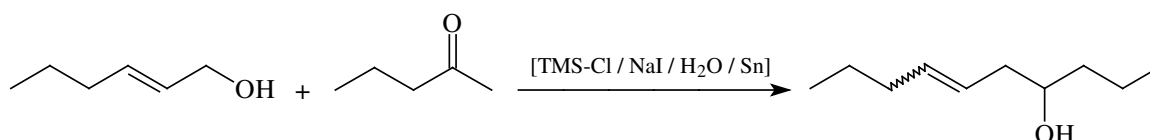
Silylenolether können zur Synthese von funktionalisierten *Cyclopentanen* eingesetzt werden. Diese Reaktionen werden in der Regel durch SnCl_4 katalysiert.^[57] Die schrittweise, ebenfalls Sn(IV) -katalysierte, [3 + 2]-*cyclo*-Addition von Silylethern mit terminalen Alkinen liefert substituierte *Cyclopentenone* (Schema 13).^[58]



Schema 13

Darüber hinaus sind selektive Oxidationen von Silylenolethern in α -Position von präparativem Interesse, insbesondere bei der Darstellung von komplexen, makrocyclischen Verbindungen oder Naturstoffen.^[59]

Die Tatsache, dass TMSCl mit Wasser in Gegenwart von Natriumiodid *in situ* HI bildet, kann in der organischen Synthese ausgenutzt werden. Dabei werden Alkine *cis*-selektiv in Vinyljodide überführt. Durch zusätzliche Beigabe von metallischem Zinn zu diesem Reagenz werden Allylalkohole mit Aldehyden zu linearen homoallylischen Alkoholen umgesetzt (Schema 14).^[60]



Schema 14

Weitere erwähnenswerte Synthesemethoden unter Verwendung von siliciumorganischen Verbindungen stellen die TMS-Triflat katalysierte Darstellung von 1,2-Dioxanen aus 1,4-*endo*-Peroxiden^[61] und die von Triphenylsilanthiol (Ph_3SiSH) induzierte Epoxid-Ringöffnung zu β -Hydroximercaptanen,^[62] dar. Ein wässriges System von Triethoxysilan $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ in THF reduziert ungesättigte organische Verbindungen zu siliciumfreien Produkten.^[63] Gerade aus ökologischer Sicht soll hier noch das wesentlich weniger gesundheitsschädliche Tris(trimethylsilyl)silan $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ Erwähnung finden, da es ein ähnlich effektives Reduktionsmittel wie TBTH (Tri-*tert*-butylzinnhydrid) darstellt.^[64]

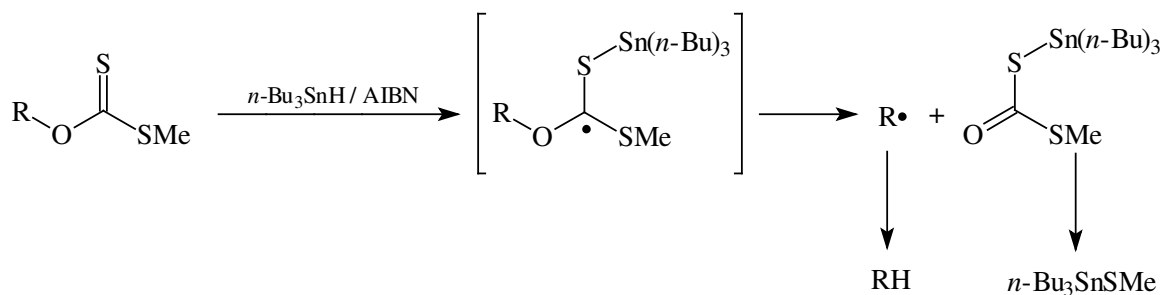
1.2.2.2. Verbindungen des Zinns in der organischen Synthese

Seit Einführung von Bor- (Hydroborierung) und Phosphorsystemen (Wittig-Reaktion) in der organischen Synthese wurden die Eigenschaften anderer elementorganischer Verbindungen hinsichtlich ihrer Selektivität zum Aufbau organischer Verbindungen und ihrer katalytischen Aktivität untersucht. Tetravalenten Organozinnverbindungen mit sp^3 -Elektronenverteilung kommt dabei eine herausragende Bedeutung zu. Divalente Stannylene wurden bezüglich ihrer Eignung in der Synthesechemie bis auf wenige Ausnahmen bisher kaum untersucht. Ist das Zinnatom in seinen Verbindungen von stark elektronenziehenden Substituenten (O, S, Halogene, usw.) umgeben, so nimmt die Lewis-Acidität am Zentralatom deutlich zu, sodass elektronenreiche Systeme unter Umhybridisierung auf sp^3d (trigonal bipyramidal) oder sp^3d^2 (oktaedrisch) koordiniert und dadurch aktiviert werden können. Die Anzahl der in der Synthese verwendeten Zinnverbindungen ist groß. Prinzipiell können sie in zwei Klassen unterteilt werden, einerseits in homolytische (Trialkylzinnhydride) und andererseits in heterolytische (ionische Zinnverbindungen) Systeme. Die Zinn-Kohlenstoff-Bindung in Organozinnverbindungen ist sehr stabil, sodass sie zunächst aktiviert werden muss. Dabei können unterschiedlichste Aktivierungen durchgeführt werden. Es hat sich herausgestellt, dass die Einführung von Vinyl- oder Allylgruppen als eine der erfolgreichsten Methoden

angesehen werden kann. Eine Alternative zur Aktivierung des Zinnzentrums stellt die Substitution durch Hydroxigruppen dar. Einen großen Vorteil im Gegensatz zu den bereits besprochenen Siliciumsystemen stellt die deutlich größere Stabilität der zinnorganischen Verbindungen gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit dar, sodass zinnsubstituierte organische Moleküle mit in der organischen Chemie üblichen Reinigungsmethoden (Destillation und Chromatographie) aufgearbeitet werden können. Üblicherweise anfallende Nebenprodukte sind Trialkylzinnchloride (R_3SnCl) oder Tetraalkylstannane (R_4Sn), die problemlos mittels Vakuumdestillation entfernt werden können. Der jedoch große Nachteil bei der Verwendung von Organozinnverbindungen ist ihre zumeist starke Toxizität.^[65]

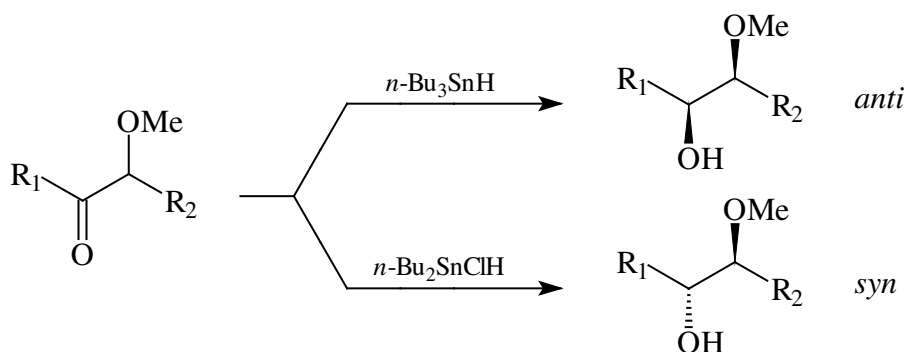
Wie schon bei den aluminiumorganischen Vertretern erwähnt, findet genau wie $AlCl_3$ auch das entsprechende Zinntetrachlorid $SnCl_4$ Verwendung als Katalysator zur heterogenen Spaltung von Halogenkohlenwasserstoffen in der Friedel-Crafts-Alkylierung zur Substitution von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit organischen Substituenten. Die Aktivität dieser analogen Zinnverbindung ist allerdings aufgrund der geringeren Lewis-Acidität deutlich abgeschwächt.^[12]

Die in der Synthese zumeist verwendeten Zinnverbindungen stellen die Organozinnhydride dar. Die Tatsache, dass Verbindungen des Typs R_3SnH in Gegenwart von 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) genauso wie die thermische Zersetzung von Hexaalkyldistannanen^[66] (R_3SnSnR_3) Radikale bilden, wird in mannigfaltigen Reduktionsprozessen ausgenutzt. So können Halogenatome nicht nur in aliphatischen, sondern auch in aromatischen Kohlenwasserstoffen gegen Wasserstoffatome ausgetauscht werden.^[65] Der schonende und selektive Austausch von Hydroxigruppen gegen H-Atome stellt eine sehr wichtige Reaktion in der organischen Chemie dar. Obwohl der direkte Austausch nicht möglich ist, kann die Reduktion des Alkohols durchgeführt werden, indem er zunächst in das entsprechende Xanthat überführt wird und aus diesem mittels $n-Bu_3SnH$ der gewünschte Kohlenwasserstoff abgespalten wird (Schema 15). Der zugrundeliegende Mechanismus dieser Reaktion ist zwar noch nicht völlig aufgeklärt, allerdings wird davon ausgegangen, dass das Zinnradikal am Schwefelatom der C=S-Bindung addiert wird und somit ein Thioketylradikal bildet, welches für die Spaltung der C-O-Bindung verantwortlich gemacht wird.^[67]



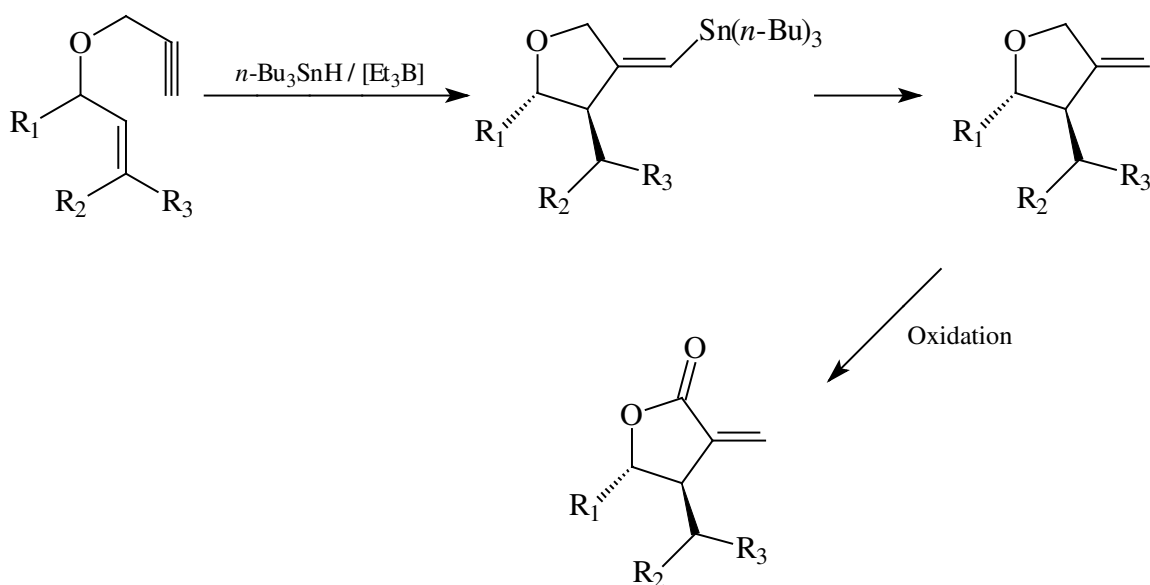
Schema 15

Die Reduktion von Ketonen zu den entsprechenden Alkoholen führt durch Umhybridisierung des Carbonylkohlenstoffes von sp^2 nach sp^3 naturgemäß zu zwei unterschiedlichen Produkten. Bei der Reduktion von α -Alkoxiketonen hat sich gezeigt, dass $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ das *anti*-Reduktionsprodukt liefert. Die Verwendung von $n\text{-Bu}_2\text{SnClH}$ hingegen liefert das *syn*-Produkt (Schema 16).^[68]



Schema 16

Zinnhydride addieren nach erfolgter Bildung von Radikalen durch z.B. AIBN sehr leicht an eine Vielzahl von Doppelbindungen. Dabei stellt die Addition an Alkene die häufigste Anwendung dar. Allerdings können auch Alkine, Carbonyle, Imine und aromatische Ringsysteme als Radikalakzeptoren dienen.^[69] Die Additionsreaktion von $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ wird u.a. zum Aufbau von cyclischen Verbindungen, insbesondere zur Darstellung von α -Methylen- γ -butyrolactonen genutzt (Schema 17).^[70]

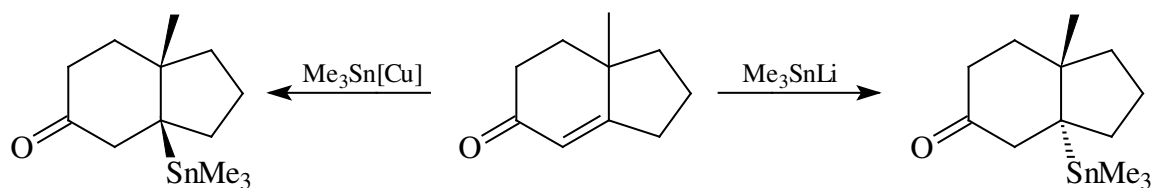


Schema 17

Carben-Komplexe inserieren in die Sn-H σ -Bindung. Aliphatische Fischer-Carben-Komplexe mit einem prochiralen Zentrum am α -Atom inserieren hierbei diastereoselektiv.^[71]

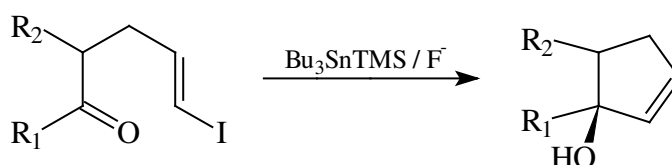
Neben den radikalischen Prozessen spielen anionische Zinnreagenzien in der organischen Chemie eine große Rolle. Dabei wird zumeist Tributylstannyl- oder Trimethylstannyl-Lithium eingesetzt. Triphenylzinnlithium findet allerdings nur selten Verwendung. Zur Synthese dieser Zinnverbindungen stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung. Das weitverbreitetste Herstellungsverfahren stellt dabei die Deprotonierung von $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ mit Lithiumdiisopropylamid $\text{LiN}(i\text{-Pr})_2$ dar.^[72] Stannylanionen R_3Sn^- gehen Substitutionsreaktionen an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffen mit geeigneten Abgangsgruppen ein. Diese Reaktion stellt ein relativ seltenes Beispiel dafür dar, dass ein Reaktionsmechanismus unter Beteiligung von metallorganischen Verbindungen intensiv untersucht und aufgeklärt worden ist. Dabei wird die Reaktion mit organischen Halogenverbindungen durch einen Elektronentransfer eingeleitet.^[73]

Außer den erwähnten Lithiumstannylen werden auch Stannylcuprate in der Synthese eingesetzt. Dabei ist zu beobachten, dass das Gegenion (Li^+ bzw. Cu^+) die Stereochemie der Hydrostannylierung an cyclischen Alkenen deutlich beeinflusst. Diese Tatsache soll hier kurz am Beispiel der Reaktion von Trimethylstannyllithium bzw. -kupfer mit einem bicyclischen Enon verdeutlicht werden. Dabei wird unter Verwendung der Lithiumspezies das *cis*-Produkt erhalten. Das Cuprat hingegen liefert das entsprechende *trans*-stannylierte bicyclische Keton (Schema 18).^[74]



Schema 18

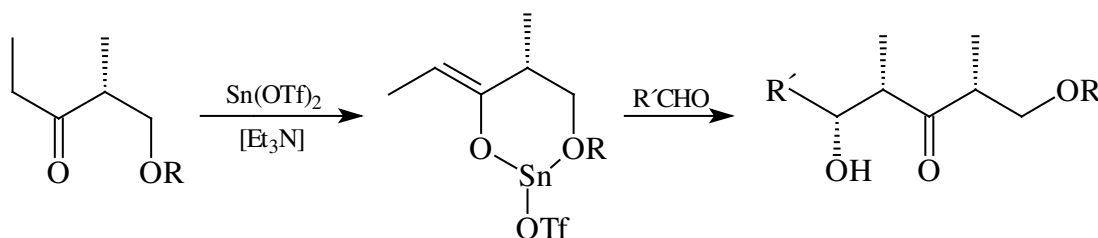
Stannylianionen werden aus $n\text{-Bu}_3\text{SnTMS}$ in Gegenwart von Fluoriden *in situ* gebildet. Die treibende Kraft dieser Reaktion stellt die Bildung des stabilen Trimethylfluorsilans Me_3SiF dar. Die auf diese Weise erzeugten Anionen reagieren an Vinylhalogenen sehr selektiv. So wird nicht wie bei der Reaktion mit „normalen“ Alkenen eine Addition an die Doppelbindung, sondern die Abstraktion des Halogenatoms beobachtet. Wird diese Reaktion an ungesättigten Ketonen durchgeführt, können Cyclisierungen erreicht werden. Bemerkenswert ist, dass das aus $n\text{-Bu}_3\text{SnTMS}$ gebildete Stannylianion nicht an den Carbonylkohlenstoff addiert (Schema 19).^[75]



Schema 19

Neben den bereits besprochenen Zinnhydriden und Stannylianionen sind gerade Zinn-Sauerstoff-Verbindungen, in denen das Zinnatom aufgrund des -I-Effektes des O-Atoms positiv polarisiert vorliegt, also als kationisch bezeichnet werden kann, hervorzuheben. Aufgrund der dadurch gesteigerten Lewis-Acidität des Zinns in Verbindungen dieses Typs, vermag es mit Lewis-Basen hypervalente Komplexe zu bilden, sodass selektive Reaktionen ermöglicht werden. 1,3-Disubstituierte Tetrabutyl-distannoxane erwiesen sich als effektive Katalysatoren für Veresterungen unter sehr milden Bedingungen.^[76] Reaktionen, die durch Zinnalkoxide eingeleitet werden, zeigen eine sehr hohe Chemoselektivität. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, dass das Lewis-saure Zinnatom an benachbarte funktionelle Gruppen koordinieren kann und auf diese Weise die Reaktion intramolekular dirigiert.^[77] Neben den Alkoxiden des Zinns findet gerade oligomeres Dibutylzinnoxid ($n\text{-Bu}_2\text{SnO}$)_n Anwendung in der organischen Synthese sowie in der Herstellung von Pharmazeutika.^[78] Weitere Erwähnung verdient die Sn(II)-katalysierte asymmetrische Aldolreaktion. Dabei dient als Katalysator Zinn(II)bistriflat,

welches das β -Alkoxiketon durch Ausbildung eines heterocyclischen Übergangszustandes, der formal als Zinn(II)enolat aufgefasst werden kann, unter Triflatabspaltung aktiviert. Dieser Zinn(II)komplex reagiert anschließend sehr selektiv unter Abspaltung der Zinneinheit mit einem Aldehyd zu β -Hydroxiketonen (Schema 20). Prinzipiell lassen sich diese Aldolreaktionen auch in Gegenwart von Bor- oder Titanenolaten durchführen. Allerdings weisen diese bei weitem nicht die Selektivität des $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ auf.^[79]

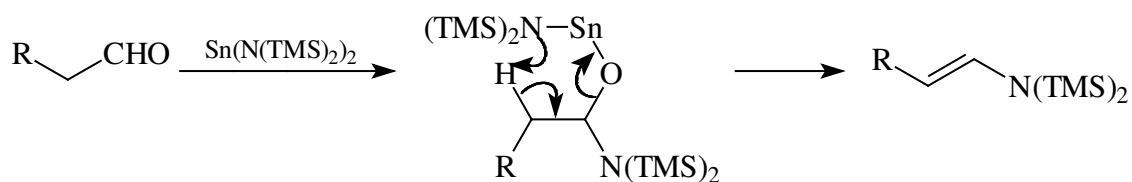


Schema 20

Besondere Erwähnung soll an dieser Stelle die sogenannte „Butylzinnsäure“ $n\text{-BuSn}(\text{O})\text{OH}$ finden. Obwohl einige Ansätze zum Verständnis des Aufbaus dieser Verbindung aus den sechziger Jahren stammen,^[80] ist die eigentliche Struktur dieser in vielen Reaktionen genutzten Verbindung bis heute unbekannt. So wird $n\text{-BuSn}(\text{O})\text{OH}$ u.a. als Katalysator in Transesterifikations-Reaktionen, in patentierten Herstellungsverfahren zu Polyestern und zur Gewinnung von Vitamin E (Tocopherol) aus natürlichen Ölen eingesetzt.^[81]

In Analogie zu den Sauerstoffverbindungen liegt das Zinnatom auch in Organohalogenverbindungen des Typs $\text{R}_{4-n}\text{SnX}_n$ positiv polarisiert vor. So können auch diese Lewis-Basen koordinieren, sodass organische Reaktionen eingeleitet werden. Als Beispiele für präparative Anwendungen seien hier durch $n\text{-BuSnCl}_3$ eingeleitete Cyclisierungsreaktionen von 1,n-Diolen zu cyclischen Ethern und 1,4-Diketonen zu Furanen genannt.^[82]

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Systemen finden Zinn-Stickstoffverbindungen in der organischen Synthese keine verbreitete Anwendung. Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle jedoch die Umsetzung von primären Aldehyden mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ zu *trans*-Enaminen genannt (Schema 21).^[83]



Schema 21

Wie die aufgeführten Anwendungsbeispiele belegen, ist die Verwendung von metallorganischen Verbindungen der 13. und 14. Gruppe aus der Synthese organischer Moleküle nicht mehr wegzudenken. An dieser Stelle soll die Wichtigkeit der Synthese von Modellverbindungen nochmals hervorgehoben werden, da sie das Verständnis der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen verdeutlichen können. Denn Optimierungen solcher zumeist komplexen Reaktionen sind nur dann praktikabel, wenn der Weg, der zur Bildung des Produktes führt, verstanden werden kann.

1.3. Neue Materialien unter Beteiligung von Elementen der 13. und 14. Gruppe

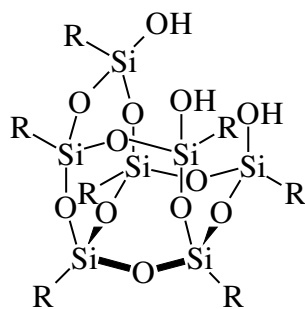
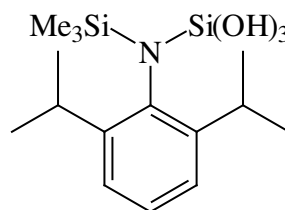
Neue Materialien und Werkstoffe beeinflussen die Entwicklung der Menschheit seit jeher. So sind neben der industriellen Kunststoffherstellung, die für einen nicht mehr zu stoppenden Wirtschaftsschub gesorgt hat, besonders neue – vor allem sehr harte und widerstandsfähige – Materialien Gegenstand der heutigen Forschung. Neben den ausführlich diskutierten Anwendungen von metallorganischen Verbindungen in der Labor- und Industriesynthese, spielen Verbindungen der 13. und 14. Gruppe eine immer größer werdende Rolle zur Erzeugung neuer Materialien. Neben klassischen Werkstoffen auf Basis des reinen Metalls oder Legierungen haben sich Gläser und Keramiken immer mehr durchgesetzt. Keramiken auf Basis von Si₃N₄ oder Al₂O₃ spielen bereits eine große industrielle Rolle und finden aufgrund ihrer Hitzebeständigkeit Verwendung im Motorenbau.^[84] Ein weiterer viel beachteter Forschungszweig ist die Erzeugung dünner Schichten auf zumeist Al₂O₃ oder SiO₂-Trägern. Hier wird von leicht flüchtigen „Precursoren“ ausgegangen, die mittels eines Gasstroms (N₂ oder NH₃) in einer evakuierten Apparatur zu der eigentlichen Reaktionszone transportiert werden. Bei dieser Heißwandabscheidung zersetzt sich die Substanz unter Bildung sehr dünner, aber definierter Schichten zu den entsprechenden Oxiden oder Nitriden. Darüber hinaus finden

Abscheidungen aus metastabilen flüssigen oder kolloiden Phasen zu den Oxiden eine immer größere Bedeutung. Die große Schwierigkeit stellt hier die zumeist schlechte Löslichkeit der Ausgangsverbindungen in leicht flüchtigen Lösungsmitteln dar.^[85]

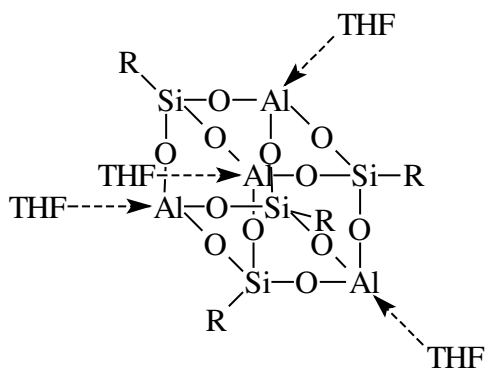
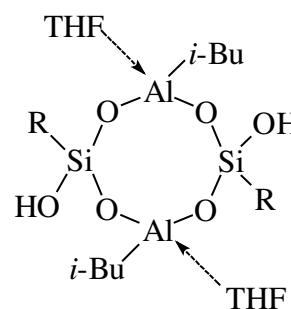
Neue Keramiken auf Basis von Silicium und Stickstoff wurden in den letzten Jahren von den Arbeitsgruppen Schnick, Riedel und Jansen veröffentlicht. Herausragendes Merkmal dieser Verbindungen ist der durch die Einführung des Stickstoffs höhere Vernetzungsgrad gegenüber vergleichbaren Festkörpern auf Sauerstoffbasis.^[86]

Solche neuen Materialien finden in der Industrie jedoch nicht nur aufgrund ihrer mechanischen und thermischen Eigenschaften eine immer größer werdende Beachtung. So werden z.B. Alumosilicate als Crack-Katalysatoren verwendet.^[87] Zeolithe kommen bei vielen heterogenen Prozessen als (Oberflächen)-Katalysatoren zum Einsatz. Hierzu zählen u.a. Olefinpolymerisationen, Dehydrocyclisierung und der MTG (methanol to gasoline)-Prozess.^[88] Zeolithartige Materialien besitzen vernetzte Raumstrukturen von SiO_4 - bzw. AlO_4 -Tetraedern.^[49] Die Struktur dieser Systeme lässt sich allerdings durch gängige Oberflächenanalysen wie Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie oder Rastertunnel-Elektronen-Mikroskopie aufgrund ihrer Komplexität oftmals nur unzureichend beschreiben.^[89]

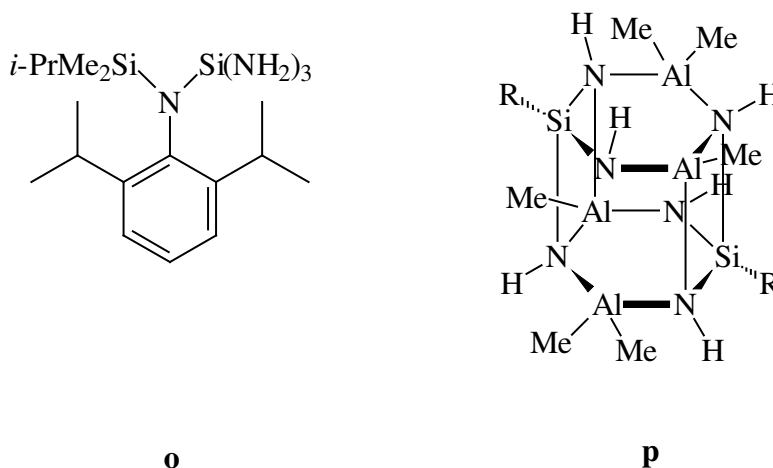
Um das Verständnis für den strukturellen Aufbau dieser zeolithartigen Systeme zu vertiefen und die Wirkungsweise solcher neuen Materialien in katalytischen Prozessen untersuchen zu können, müssen auch hier Wege gefunden werden, stöchiometrische, molekulare Verbindungen herzustellen. Diese können dann als Modellverbindungen untersucht und die gewonnenen Kenntnisse auf komplexere Systeme übertragen werden. Als erste modellhafte Systeme können das von Feher *et al.* eingesetzte, nicht vollständig kondensierte Trisilanol $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ ($\text{R} = \textit{c}\text{-C}_6\text{H}_{11}$) (**k**)^[90] und das vom Arbeitskreis Roesky dargestellte und kristallographisch aufgeklärte Silantriol $\text{RSi}(\text{OH})_3$ ($\text{R} = 2,6\text{-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3$) (**l**)^[91] angesehen werden, welche als Ausgangsmaterialien zur Synthese einer Vielzahl von löslichen Heterosiloxanen dienen.

**k****l**

Solche Heterosiloxane weisen dabei unterschiedlichste zwei- oder dreidimensionale Strukturelemente auf. So konnten sowohl kubische (**m**) als auch ringförmige (**n**) Einheiten charakterisiert werden.^[92]

**m****n**

In Analogie zu den OH-substituierten Verbindungen des Siliciums wurde 1993 von Power *et al.* ein entsprechendes Triaminosilan vorgestellt.^[93] In der Folgezeit konnten durch den Arbeitskreis Roesky weitere Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse hergestellt werden (z.B. $\text{RSi}(\text{NH}_2)_3$, $\text{R} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_2i\text{-Pr}$) (**o**), die durch Reaktion mit AlMe_3 kubische Heterosilazane bilden (**p**), die als Modell für stickstoffhaltige Zeolithe aufgefasst werden können.^[94]



Den Silantriolen oder Triaminosilanen vergleichbare Verbindungen des schweren Homologen Zinns sind bisher allerdings nicht bekannt, sodass molekulare Systeme des Zinns, in denen es zeolithartige Bindungen mit Sauerstoff, Stickstoff oder Aluminium eingeht, nicht untersucht werden konnten. Es existieren zwar einige Triaminostannane des Typs $\text{RSn}(\text{NR}'_2)_3$, wie z.B. das Phenylsubstituierte Derivat $\text{PhSn}(\text{NMe}_2)_3$,^[95] welche allerdings aufgrund des Fehlens von stickstoffgebundenen Protonen für einen Aufbau zeolithartiger Verbindungen nicht in Frage kommen. Naturgemäß stellen die entsprechenden Trialkoxistannane $\text{RSn}(\text{OR}')_3$, wie zum Beispiel das bereits 1964 in der Literatur erwähnte $\text{MeSn}(\text{OMe})_3$ ^[96] auch keine geeigneten „Precursoren“ zum Aufbau von Heterostannoxanen dar.

1.4. Wahl des Ligandensystems

Nachdem 1963 von Merker und Scott eine neue Methode zur Synthese von Trimethylsilylsubstituierten Kohlenwasserstoffen gefunden wurde, in der sie u. a. durch Umsetzung von Tribrommethan mit Chlortrimethylsilan über eine *in situ* Lithium-Grignard-Reaktion Tris(trimethylsilyl)methan $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ erhielten,^[97] wurde schon bald das Interesse geweckt, diesen sogenannten „Trisyl-Rest“ aufgrund seiner Sperrigkeit in metallorganische Systeme einzuführen. Bereits seit 1970 beschäftigt sich der Arbeitskreis Eaborn mit der (metallorganischen) Chemie dieses Liganden. Der größte Teil dieser Verbindungen - mit Ausnahme derer der ersten Gruppe - konnte durch Umsetzungen von z. B. Me_3MCl ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) mit $\text{LiTsi}\cdot 2\text{THF}$ ^[98] ($\text{Tsi} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$) erhalten werden. An dieser Stelle seien nur noch kurz das erste Silantriol $\text{TsiSi}(\text{OH})_3$ ^[99] und das gegenüber hydrolytischer

Zersetzung unerwartet resistente Trichlorsilan TsiSiCl_3 ^[100] erwähnt. Die außergewöhnliche Stabilität dieser Spezies wird dabei durch die von dem großen organischen Rest hervorgerufene Abschirmung des Metallzentrums verständlich.

Die Darstellung der Lithiumverbindung erfolgt normalerweise *in situ* durch Reaktion von TsiH mit Methyllithium in Tetrahydrofuran^[101] oder, indem TsiH mit *n*-BuLi in *n*-Hexan und in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin (tmeda) als starkem Komplexbildner umgesetzt wird.^[102] Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von LiTsi ist die Reaktion von TsiCl oder auch TsiBr mit elementarem Lithium in einem Lösungsmittelgemisch von THF und Diethylether.^[101a,101b] Wird als Solvens Toluol gewählt, so fällt das Produkt nicht als Diorganolithat $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{LiTsi}_2]$,^[98,102a] sondern als adduktfreies und an der Atmosphäre äußerst pyrophores Dimer $[\text{LiTsi}]_2$ an.^[103] Außer dem Diorganometallat des Lithiums sind noch weitere Verbindungen dieses Typs bekannt. So erhält man durch Reaktion von TsiH mit Methylnatrium in Gegenwart von tmeda das entsprechende Diorganonatriat $[\text{Na}(\text{tmeda})_2(\text{Et}_2\text{O})][\text{NaTsi}_2]$.^[104a] Neben den erwähnten Diorganometallaten sind auch polymere Tris(trimethylsilyl)methyl-substituierte Verbindungen der Elemente Kalium^[104b] und Rubidium^[104c] bekannt. Außer den ionisch aufgebauten Metallaten der ersten Gruppe wurden verwandte Komplexe des einwertigen Kupfers^[104d] und Silbers^[104e] $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{MTsi}_2]$ erhalten, indem MI mit $\text{LiTsi} \cdot 2\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) in Tetrahydrofuran umgesetzt wurde.

Darüber hinaus konnten mit diesem und auch mit leicht abgeänderten Varianten dieses Ligandensystems etliche neue Verbindungen mit außergewöhnlichen Eigenschaften und guten bis sehr guten Löslichkeiten in polaren und apolaren organischen Lösungsmitteln synthetisiert werden.^[105]

1.5. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, zunächst die im Verlauf der Anfertigung der Diplomarbeit gewonnenen Erkenntnisse zur Darstellung und zum Reaktionsverhalten trisylsubstituierter Indiumverbindungen in der Oxidationsstufe drei zu vertiefen.

Darüber hinaus sollte versucht werden, die erhaltenen Ergebnisse auf das schwere Homologe der 14. Gruppe – das Zinn – zu übertragen. Besondere Aufmerksamkeit sollte hier der Hydrolyse sowie der Ammonolyse von Trisylzinntrihalogeniden zuteil werden.

2. Theoretischer Teil

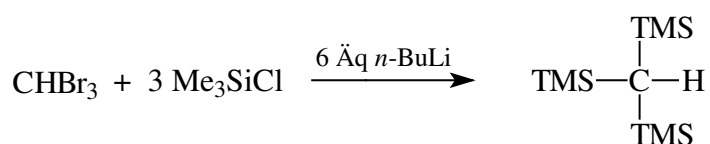
2.1. Optimierte Synthese des eingesetzten Ligandensystems

In der Einleitung wurde bereits kurz auf die Synthese von Tris(trimethylsilyl)methan $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ hingewiesen. Zur Synthese dieser Verbindung wurde bisher eine sogenannte *in situ* Lithium-Grignard-Reaktion durchgeführt. Dazu wurde eine Mischung aus Tribrommethan CHBr_3 und drei Teilen Trimethylchlorsilan Me_3SiCl mit sechs Äquivalenten elementarem Lithium vier Wochen lang am Rückfluss erhitzt.^[97] Diese Reaktion zeichnet sich einerseits durch die sehr lange Reaktionszeit und andererseits durch z.T. sehr schlechte Ausbeuten aus, die auf die Bildung des zweifach substituierten Produkts Bis(trimethylsilyl)methan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ zurückzuführen sind.

Die anschließende destillative Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes gestaltete sich in Anwesenheit von BisH (Bis = $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$) aufgrund der geringen Unterschiede in den Siedepunkten dieser beiden Verbindungen als außerordentlich schwierig. So waren Reinheiten von mehr als 95 %, die zu einer Metallierung des protonierten Ligandensystems mit Methyllithium notwendig sind,^[101] erst nach mehrmaliger Destillation unter Zuhilfenahme einer Vigreux-Kolonnen zu erreichen. Die Gesamtausbeute betrug bei dieser Syntheseroute oftmals weniger als 50 %.

Die sehr lange Reaktionszeit, die aufwendige Aufarbeitung sowie die schlechte Gesamtausbeute waren der Anreiz zur Entwicklung einer geeigneteren Synthese des benötigten Ligandensystems.

Um die o.g. organische, silylsubstituierte Verbindung zu erhalten, wurde eine Lösung von CHBr_3 in Tetrahydrofuran (THF) mit 4.75 Äquivalenten Me_3SiCl versetzt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss langsam mit einem sechsfachen Überschuss an *n*-BuLi (2 M, *n*-Hexan), ebenfalls auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, versetzt (Schema 22).



Schema 22

Im Verlauf der Reaktion trübte die Reaktionslösung durch entstandenes LiCl stark ein. Nach der beendeten Zugabe des Metallierungsreagenzes wurde die Reaktionsmischung weitere sechs Stunden unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur und zur Vervollständigung der Umsetzung für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde die Lösung zur Zerstörung von überschüssigem *n*-BuLi am Rückfluss mit H₂O versetzt, bis alles ausgefallene LiCl in der wässrigen Phase vorlag. Im Verlauf der Wasserzugabe wurde die Reaktionsmischung am gelinden Sieden gehalten.

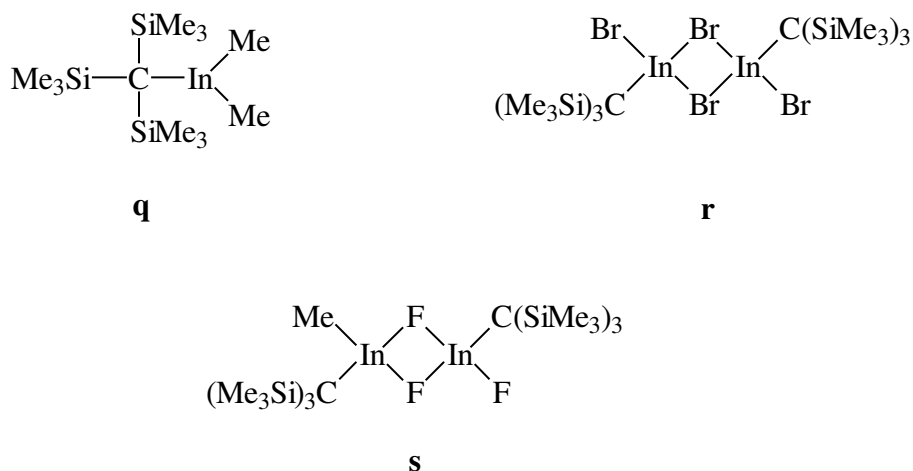
Nach abgeschlossener Hydrolyse wurden die organische und die wässrige Phase separiert, die H₂O-Phase dreimal mit *n*-Hexan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet.

Es wurde vom Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel sowie weitere flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Aus dem hinterbliebenen, blassgelben Öl konnte die Zielverbindung durch einmalige fraktionierende Destillation im Vakuum (10⁻² bar) in 97 %iger Reinheit (GC) und einer Gesamtausbeute von 95 % erhalten werden. Die NMR-spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit den veröffentlichten Werten^[97] und sollen an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden.

2.2. Trisyl-substituierte Verbindungen des Indiums

Erfolge auf dem Gebiet der Tsi-substituierten (Tsi = (Me₃Si)₃C) Verbindungen des Aluminiums und Galliums^[105a,105b] ließen eine Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf das schwere Homologe Indium erwarten. Bereits während der Anfertigung der Diplomarbeit konnten lösliche, Trisyl-substituierte Verbindungen des Indiums dargestellt werden. So gelang in einer „Eintopfreaktion“ die Synthese des gemischten monomeren Indans TsiInMe₂ (**q**) aus Dimethylindiumchlorid Me₂InCl und LiTsi₂·2THF. Dieses Indan konnte mittels elementarem Broms unter Abspaltung von Methyljodid zur Dibromspezies (**r**) mit dimerem Aufbau und *trans*-Anordnung der organischen Liganden derivatisiert werden. Die entsprechende Umsetzung mit elementarem Iod verlief allerdings erfolglos. Durch Reaktion von **q** mit Me₃SnCl als Chlorierungsreagenz in den unterschiedlichsten Konzentrationsverhältnissen konnte jedoch lediglich das einfach halogenierte Produkt (TsiInMeCl)₂ isoliert werden. Umsetzungen von **q** mit dem Fluorierungsmittel Me₃SnF lieferten weder das erwartete einfach halogenierte (TsiInMeF)_n noch das Difluorid

(TsiInF₂)_n. Bei allen Reaktionen von TsiInMe₂ mit Me₃SnF in verschiedenen Stöchiometrien wurde ausnahmslos das Sesquifluorid Tsi₂In₂MeF(μ-F)₂ (**s**) erhalten.^[105d]



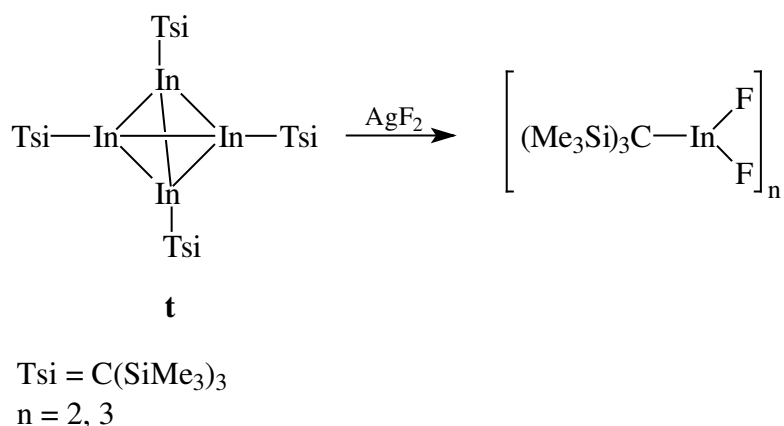
Entsprechende Derivatisierungen der gemischten Alane TsiAlMe₂ und Gallane TsiGaMe₂ führten zu der gesamten denkbaren Palette der einfach und zweifach halogenierten Verbindungen (TsiMMeX)_n und (TsiMX₂)_n (M = Al, Ga; X = F, Cl, Br, I; n = 2, 3).^[105a]

Zu diesem Zeitpunkt zeichnete sich folgerichtig schon ab, dass eine direkte Anwendung der für die Elemente Aluminium und Gallium gefundenen Erkenntnisse zur Derivatisierung der gemischten Metallane auf das schwere Homologe Indium nicht direkt übertragbar waren.

2.2.1. Versuchte Synthese von RInF₂ (R = C(SiMe₃)₃)

Aufgrund der deutlich stärkeren Befähigung zur Polarisierung der Metall-Halogen-Bindung von Fluor im Vergleich zu Chlor sollte durch dessen Einführung in metallorganische Systeme eine deutliche Steigerung der Lewis-Acidität^[49] am zentralen Indiumatom bewirkt werden, sodass Lewis-Säure-induzierte Aktivierungen an Metallocenen in homogener Phase untersucht werden können. Bereits 1993 konnte von der Arbeitsgruppe Cowley das niedervalente tetramere (TsiIn)₄ (**t**) vorgestellt werden, welches 1995 von Uhl *et al.* strukturell charakterisiert werden konnte.^[106] Aufgrund der Tatsache, dass sich das Indan TsiInMe₂ (**q**) nicht direkt mit Me₃SnF zum entsprechenden Difluorid umsetzen liess, wurde überlegt, ob es möglich sei, die tetramere Indium(I)-Spezies unter oxidativen Bedingungen zu fluorieren. Dabei sollte (TsiIn)₄ unter Ausschluss von

Sauerstoff, um die Bildung von Indiumoxiden zu verhindern, mit Silberdifluorid AgF_2 zu $(\text{TsiInF}_2)_n$ oxidiert werden (Schema 23).



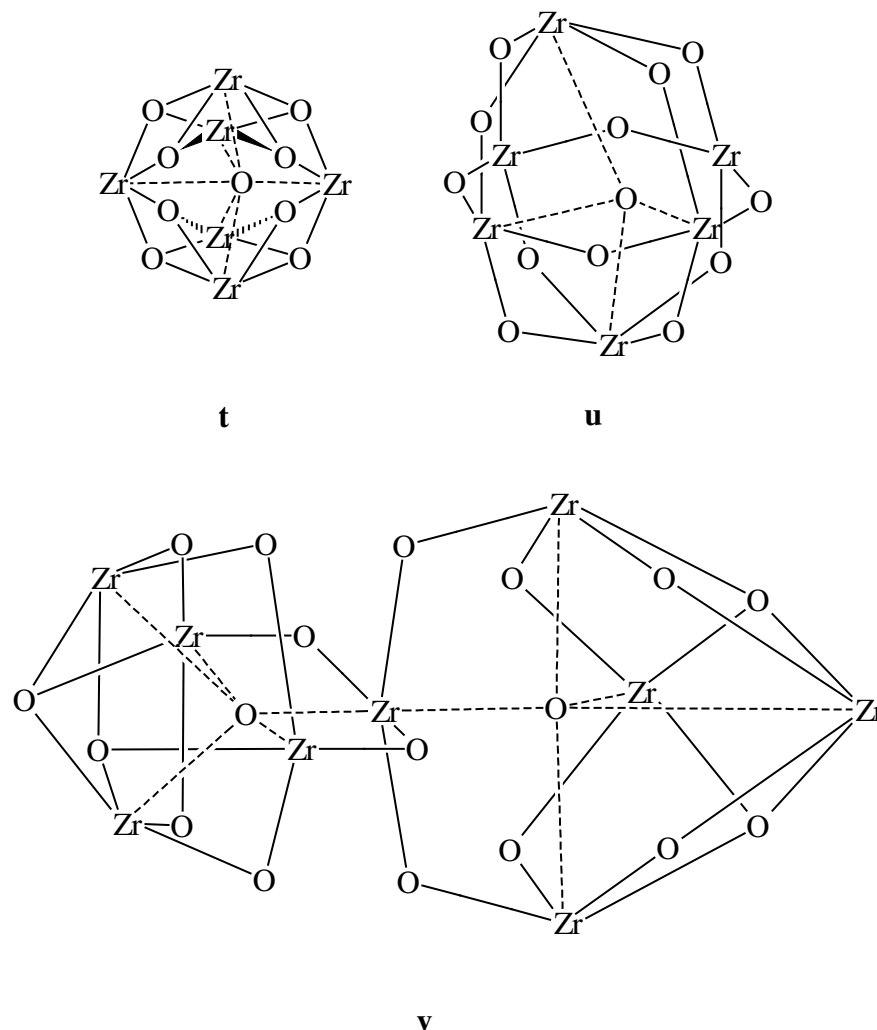
Schema 23

Obwohl die oxidative Halogenierung von niedervalenten Systemen des Indiums mit AgF_2 einen vielversprechenden Ansatz zur Synthese von Monoorganodifluorindanen darstellte, musste diese Versuchsreihe in Ermangelung der Reproduzierbarkeit der Ausbeuten zu der vom Arbeitskreis Uhl publizierten Darstellung der Indium(I)-Verbindung eingestellt werden. Es konnte zwar das violette $(\text{TsiIn})_4$ rein isoliert werden, allerdings nur in Ausbeuten zwischen fünf und neun Prozent. Diese Tatsache ließ eine Folgechemie in größerem Maßstab leider nicht zu.

2.2.2. Hydrolyse von RInMeCl und RInMe_2 ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

Durch die Einführung von oxidischem ($\mu\text{-O}$) bzw. hydroxidischem Sauerstoff (OH bzw. $\mu\text{-OH}$) in metallorganische Systeme der 13. Gruppe können wichtige Erkenntnisse über den Aufbau dieser Verbindungsklasse bezüglich der Wirkungsweise von Methylalumoxan in der heterogenen Polyethylenpolymerisation gewonnen werden. Darüber hinaus stellen diese Verbindungen wichtige molekulare und somit lösliche Oxide, Hydroxide und Hydroxidoxide dar, sodass das Verständnis der Bildung von neuen oxidischen Materialien, die sich durch besondere mechanische und thermische Stabilität auszeichnen, vertieft werden kann. An dieser Stelle sollen noch einmal die bereits in Kapitel 1.2.1.2. besprochenen Modellverbindungen zum Verständnis der Wirkungsweise von MAO ($t\text{-BuAlO}$)₆ (**e**),^[44] $[\text{Me}_2\text{AlOLi}(\text{THF})_4\text{LiCl}]$ (**f**)^[45] und $[\text{Dipp}_2\text{NacNacAl}(\text{OH})_2]_2$ (**g**)^[46] Erwähnung finden. Neben diesen für die Aufklärung der Mechanismen bei der Synthese

von PE hilfreichen Systemen konnten in jüngster Zeit in unserem Arbeitskreis molekulare Sauerstoffverbindungen synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden. Dabei stellt **g** eine nicht nur wichtige Modellverbindung zur Aufklärung der PE-Synthese, sondern darüber hinaus eine außerordentlich interessante Verbindung zum Verständnis der Ausbildung von Metall-Sauerstoff-Bindungen in Metalloxiden aus den Hydroxiden dar. Außerdem konnten in der Vergangenheit eine Reihe von Zirconium-Sauerstoff-Clustern dargestellt und kristallographisch untersucht werden, die einen Einblick in die Bindungsverhältnisse zwischen den Metallzentren einerseits und den Sauerstoffatomen andererseits erlauben. Eine besondere Bedeutung kommt hier den Verbindungen $[\{(EtMe_4C_5)Zr\}_6(\mu_6-O)(\mu_3-O)_8]$ (**t**),^[107a] $[(Cp^*Zr)_6(\mu_4-O)(\mu-O)_4(\mu-OH)_8]$ (**u**)^[107b] und $[\{(Cp^*Zr)_4(\mu_5-O)(\mu_3-O)_2(\mu-OH)_4\}_2Zr(\mu-O)_4]$ (**v**)^[107c] zu. Um eine bessere Übersicht zu gewährleisten, sind die *cyclopentadienyl*-Liganden der Systeme **t** – **v** weggelassen worden. Die sauerstoffgebundenen Protonen der Verbindung **v** sind nicht wiedergegeben, da sie nicht eindeutig zuzuordnen sind.^[107d]



Das formale Monoorganobishydroxiindan $[\text{TsiIn}(\text{OH})_2]_n$ sollte durch eine einfache Hydrolysereaktion sowohl aus TsiInMeCl als auch TsiInMe_2 erhältlich sein.

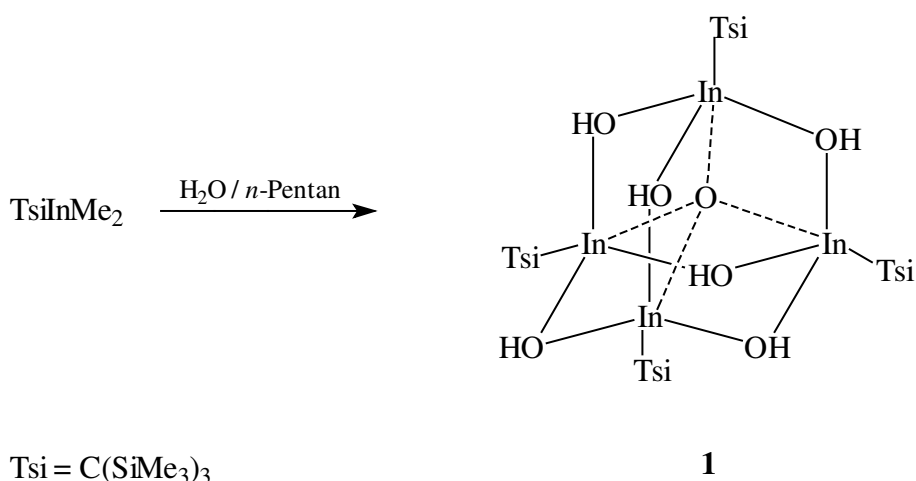
2.2.2.1. Versuchte Hydrolyse von RInMeCl ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

Bei Hydrolysen von Verbindungen der 13. Gruppe ist es wichtig, auf koordinierende Lösungsmittel zu verzichten. Durch Verwendung von Diethylether oder THF werden in der Regel sp^3 -hybridisierte Koordinationsprodukte erhalten, die zumeist keinen Rückschluss auf die Bindungsverhältnisse in solvensfreien Systemen zulassen^[105a].

Eine Lösung von TsiInMeCl in *n*-Pentan wurde bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten Wasser, in *n*-Pentan suspendiert, versetzt und anschließend gerührt. Eine zu erwartende Gasentwicklung durch Methanabspaltung konnte nicht beobachtet werden. Nach 48-stündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt. Ein farbloser Feststoff blieb zurück, der sich mittels durchgeführter MS als nicht umgesetztes Edukt charakterisieren ließ. Auf eine weitere Aufarbeitung des Rückstandes wurde verzichtet.

2.2.2.2. Hydrolyse von RInMe_2 zu $[\text{R}_4\text{In}_4(\mu\text{-OH})_6(\mu_4\text{-O})]$ (1) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

Da sich TsiInMeCl als außerordentlich stabil gegenüber Wasser erwiesen hat, wurde die Hydrolyse mit TsiInMe_2 , das sich als sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff gezeigt hat,^[105d] wiederholt (Schema 24).



Schema 24

Zur Synthese von **1** wurde TsiInMe_2 in *n*-Pentan gelöst, mit einer Suspension von etwa zwei Äquivalenten H_2O in *n*-Pentan versetzt und anschließend bei Raumtemperatur gerührt. In Analogie zu 2.2.2.1. konnte keine spontane Gasentwicklung erkannt werden, wie sie z.B. bei der Hydrolyse von aluminiumorganischen Verbindungen beobachtet werden kann.^[94c] Nach 48 h wurde der Reaktionslösung eine kleine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht (C_6D_6). Neben den Resonanzen bei δ 0.15 und δ 0.24 ppm im Intensitätsverhältnis 6 : 27, die dem noch nicht vollständig umgesetzten Edukt zuzuordnen sind, konnten weitere Resonanzen zwischen δ 0.29 und 0.43 ppm beobachtet werden, sodass von einer einsetzenden Reaktion ausgegangen werden konnte. Die farblose Reaktionsmischung wurde für weitere 28 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation langsam im Vakuum eingengt. Durch Lagerung der gesättigten Lösung bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisierte die Hydroxiverbindung (**1**) in Form großer farbloser Kristalle mit einer Ausbeute von 75 % aus. Auf diesem Wege konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt überraschenderweise für die Protonen des Liganden nicht ein scharfes Singulett, sondern bei δ 0.29, 0.32, 0.41 und 0.43 ppm vier Resonanzen identischer Intensität. Die sechs verbrückenden OH-Gruppen erzeugen bei δ 1.25 bis 1.38 ppm eine breite Resonanz.

Im Gegensatz zum ^1H -NMR-Spektrum kann im ^{29}Si -NMR-Spektrum lediglich eine Resonanz bei δ - 1.65 ppm für die 12 Siliciumatome gefunden werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich im Bereich von δ 5.63 bis 6.13 ppm eine Vielzahl an Resonanzen, die den siliciumgebundenen Methyl-Kohlenstoffatomen des Trisyl-Substituenten zugeordnet werden können. Die Resonanzen der vier ternären, indiumgebundenen Kohlenstoffatome können wiederum nur als ein Singulett bei δ 30.17 ppm gefunden werden.

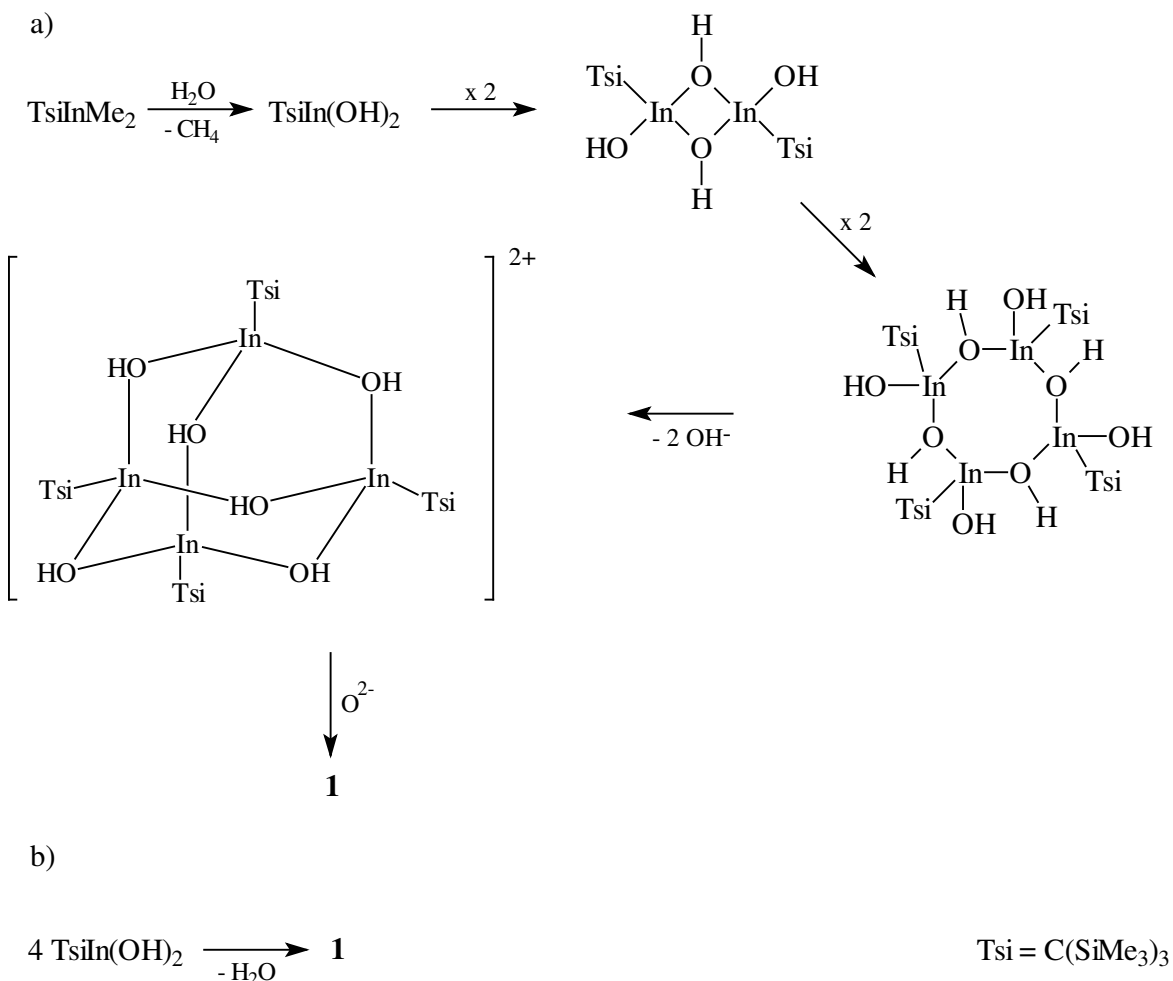
Die durchgeführte IR-spektroskopische Untersuchung von **1** liefert ein Spektrum, in dem eine charakteristische, intensitätsstarke OH-Bande bei 3671 cm^{-1} erkennbar ist. Weitere Schwingungsbanden können bei 392 (s), 479 (w), 524 (s), 571 (s), 616 (s), 659 (s), 674 (s), 722 (s), 772 (vs), 859 (vs), 1031 (w), 1079 (w), 1169 (w), 1253 (vs), 1260 (vs), 1575 (w), 1860 (w) und 1921 cm^{-1} beobachtet werden.

Die Auswertung der massenspektrometrischen Analyse von **1** zeigt eindeutige Signale bei m/z 1503 (3 %) [M], 1488 (40 %) [M - Me] und 1473 (35 %) [M - 2 Me].

Auch die durchgeführte Elementaranalyse des Hydroxiindans (**1**) bestätigt die korrekte Zusammensetzung.

Die heteroadamantanartige Indium-Verbindung **1** stellt ein wichtiges System dar, durch das Einblick in die Bindungsverhältnisse von Hydroxiden der 13. Gruppe gewonnen werden können. **1** kann als molekulares Hydroxidoxid des Indiums bezeichnet werden. Überraschend ist allerdings die Stabilität der OH-Gruppen gegenüber intermolekularen Kondensationsreaktionen. Ein möglicher Grund dafür könnte die energetisch stabile Struktur des In_4O_6 -Grundgerüsts sein. Das tetramere Hexahydroxitetraindanoxid könnte durch zunächst erfolgte Dimerisierung des intermediär entstehenden $\text{TsiIn}(\text{OH})_2$ zu $[\text{TsiIn}(\text{OH})_2]_2$ und anschließender Tetramerisierung zu $[\text{TsiIn}(\text{OH})_2]_4$ entstanden sein. Die Abspaltung von zwei OH^- -Ionen würde in dem Dikation $[\text{Tsi}_4\text{In}_4(\text{OH})_6]^{2+}$ resultieren. Das zentral angeordnete, tetrahedrale Sauerstoff-Dianion wird wahrscheinlich während der Abspaltung der Hydroxigruppen zum Ladungsausgleich eingelagert (Schema 25a). Formal kann die Bildung von **1** als Dehydratisierungsreaktion angesehen werden. Dabei wird aus

vier Molekülen $\text{TsiIn}(\text{OH})_2$ ein Molekül H_2O unter Ausbildung von **1** eliminiert (Schema 25b).



Schema 25

Unglücklicherweise ergab eine durchgeführte Literaturrecherche, dass das $\text{Tsi}_4\text{In}_4(\mu\text{-OH})_6(\mu_4\text{-O})$ (**1**) bereits 1986 kristallographisch untersucht und publiziert worden ist.^[108a] Auffällig ist jedoch die Tatsache, dass dieses selten zitierte System niemals weiteren spektroskopischen Untersuchungen unterzogen worden ist. So existieren keine NMR-, IR- oder MS-Ergebnisse. Auch die nicht eindeutig reproduzierbare Darstellungsmethode sowie die überraschende Tatsache, dass **1** in einem anderen Kristallsystem anfällt und mit einem deutlich besseren endgültigen *R*-Wert verfeinert werden konnte^[108b], rechtfertigt die Erwähnung und Diskussion von **1** an dieser Stelle. So stellt **1** unseres Wissens nach wie vor die einzige strukturell aufgeklärte „Käfigverbindung“ des Indiums mit eingelagertem Sauerstoff dar. Darüber hinaus kann **1** als eine der Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$ verwandte Modellverbindung des schweren Homologen

Indium angesehen werden. Trotz gewisser Ähnlichkeiten zu dem kürzlich strukturell aufgeklärten Aluminiumdihydroxid $[\text{Dipp}_2\text{NacNacAl}(\text{OH})_2]_2$ (**g**)^[46] ist der große Unterschied dieser beiden Systeme nicht zu übersehen: Während **g** über Wasserstoff-Brücken-Bindungen dimerisiert, erfolgt die Stabilisierung von **1** über koordinative Rückbindungen der OH-Gruppen zu weiteren Indiumatomen unter Ausbildung eines Heterokubans. Eine Erklärung dieser großen strukturellen Differenzen ist in der unterschiedlichen Befähigung zur räumlichen Abschirmung der Liganden zu suchen. Die bedeutendsten Gemeinsamkeiten dieser beiden hydroxidsubstituierten Systeme von Elementen der 13. Gruppe sind jedoch ihre überraschend gute Löslichkeit in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und die Tatsache, dass die metallgebundenen OH-Gruppen stabil gegenüber Kondensation sind, und somit einen Einblick in die M-OH-Bindung erlauben (M = Al, In).

2.2.2.3. Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von 1

Die bei $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhaltenen Einkristalle von **1** waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

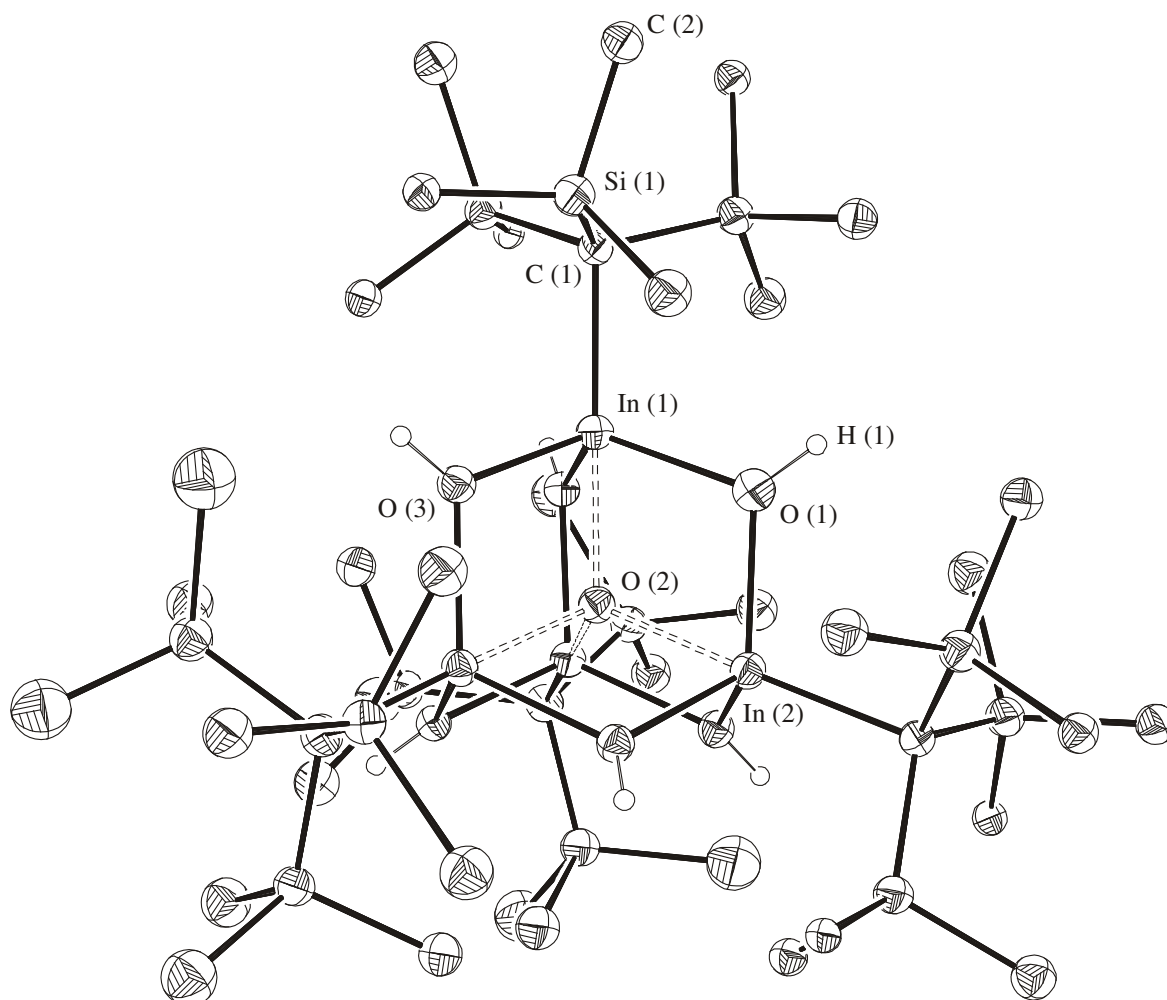


Abb. 1: Struktur von **1** im Kristall, ORTEP,^[109] 30 %-Ellipsoide, die Methylprotonen der Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

In (1) – C (1)	2.231(8)	In (1) – C (1) – Si (1)	107.3(2)
In (1) – O (1)	2.159(3)	In (1) – O (1) – In (2)	107.2(2)
In (1) – O (2)	2.092(4)	In (1) – O (2) – In (2)	109.5(2)
C (1) – Si (1)	1.818(10)	O (1) – In (1) – C (1)	108.4(2)
C (2) – Si (1)	1.939(8)	O (1) – In (1) – O (2)	70.2(2)
C (1) – Si (1) – C (2)	115.7(3)	O (1) – In (1) – O (3)	113.0(14)
C (1) – In (1) – O (2)	177.9(18)	Si (1) – C (1) – Si (2)	115.5(3)

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1**

Sowohl aus der in Abbildung 1 wiedergegebenen Strukturdarstellung von **1** als auch bei der Interpretation der verschiedenen Bindungswinkel wird schnell ersichtlich, dass es sich bei $[\text{Tsi}_4\text{In}_4(\mu\text{-OH})_6(\mu_4\text{-O})]$ um eine hochsymmetrische Verbindung handelt. Der besseren Übersicht halber ist das kubische Grundgerüst von **1** in Abbildung 2 nochmals ohne jegliche Substituenten aus verschiedenen Perspektiven wiedergegeben.

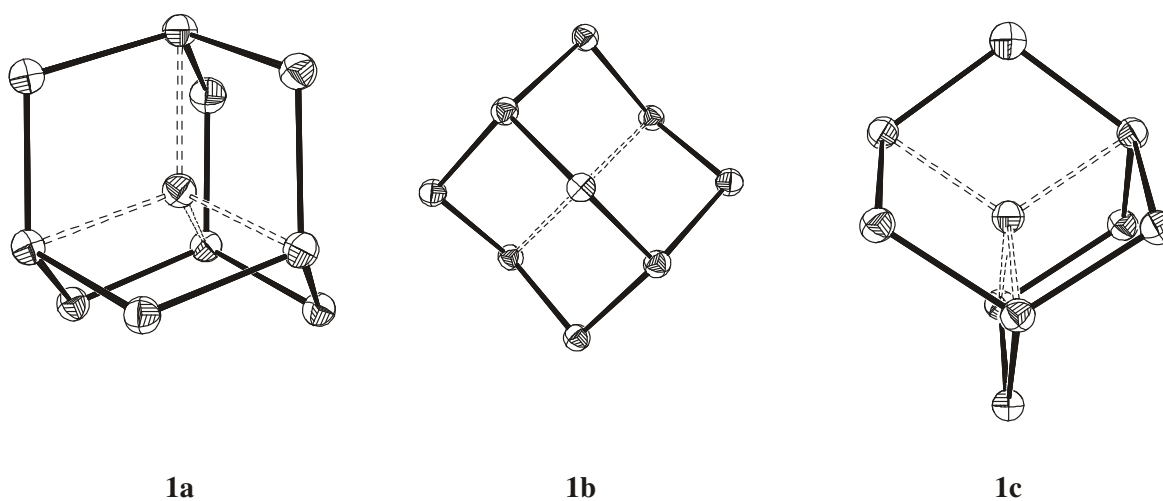


Abb. 2: Heteroadamantanartiges In₄O₆-Grundgerüst von **1** ohne Substituenten. ORTEP,^[109] 30 %-Ellipsoide. 1a: Ansicht als kubisches Gerüst; 1b: Sicht über eine O-O-O-Achse; 1c: Tetrahedrale Umgebung des zentralen Sauerstoffatoms.

Das In₄O₆-Grundgerüst in **1** besitzt einen heteroadamantanartigen Aufbau. Die betreffenden Bindungswinkel innerhalb dieses tetrameren Gerüsts weichen nur geringfügig von idealen Tetraederwinkeln ab. Der zwischen einem terminalen Kohlenstoff-, einem Indium- und dem zentralen Sauerstoffatom aufgespannte Winkel

weicht bei der vorliegenden Geometrie des Grundgerüsts erwartungsgemäß kaum von 180° ab. Die elektronische Umgebung am zentralen Sauerstoffatom kann ebenfalls als tetraedrisch bezeichnet werden. Die gefundenen Bindungswinkel stimmen nahezu mit idealen Winkeln für diese räumliche Anordnung überein. Auffällig für die gefundene Formation des Grundkörpers mit einem eingelagerten Sauerstoff-Dianion ist allerdings die durchgängig fünffache Koordination aller Indiumatome. Der sehr kleine $O(1) - In(1) - O(2)$ Bindungswinkel von ungefähr 70° widerspricht einer sp^3d -Hybridisierung der Indiumatome. Das heteroadamantanartige Grundgerüst scheint eine energetisch außerordentlich stabile Formation darzustellen.

2.3. Trisyl-substituierte Verbindungen des Zinns

2.3.1. Trisyltrihalogenstannane

Verbindungen des Zinns mit Tris(trimethylsilyl)methan oder vergleichbaren silylierten organischen Substituenten als Ligandensystem sind nicht neu. Erste Erwähnung in der Literatur fand TsiSnCl_3 bereits 1979.^[110a] 1998 wurden von dem Arbeitskreis Eaborn die Monoorganotrichlorstannane TsiSnCl_3 sowie TpsiSnCl_3 ($\text{Tpsi} = \text{C}(\text{SiPhMe}_2)_3$) vorgestellt. Erstaunlich ist, dass die beschriebene Röntgenkristallstrukturanalyse des phenylsubstituierten Trisyl-Systems die zu dem Zeitpunkt das Erste Monoorganotrichlorstannan darstellte. Die Synthese der Tsi-substituierten Zinn-Chlor-Verbindungen erfolgt allerdings durch eine komplizierte Mehrstufenreaktion über Methylstannane, die abschließend mit ICl chloriert werden.^[110b] Die entsprechende Tribrom-Verbindung wurde zwar bereits 1980 in der Literatur erwähnt, jedoch konnten keine Synthesen oder Charakterisierungen für diese Spezies gefunden werden.^[111] Eine Methode zur Herstellung von TsiSnBr_3 stellt die Umsetzung von SnBr_4 mit $\text{LiTsi}\cdot 2\text{THF}$ in Diethylether dar.^[112] Die entsprechenden dreifach fluorierten bzw. iodierten Stannane TsiSnF_3 sowie TsiSnI_3 sind bis heute jedoch nicht literaturbekannt. Gerade das zuletzt genannte stellt ein potenzielles Reagenz zur Synthese von niedervalenten Verbindungen des Zinns dar.

2.3.1.1. Versuchte Synthese von RSnF_3 ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

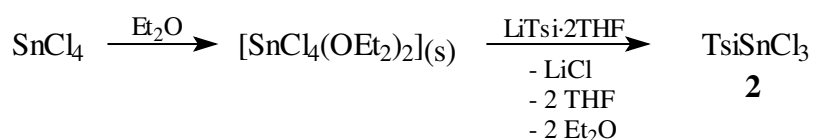
Aufgrund der stark polarisierenden Eigenschaften des Fluors handelt es sich bei löslichen Fluoriden in der metallorganischen Chemie um eine außerordentlich interessante Verbindungsklasse.

Es wurde versucht, das gewünschte Produkt durch Reaktion von SnF_4 mit $\text{LiTsi}\cdot 2\text{THF}$ unter Abspaltung von LiF zu erhalten. Dazu wurde SnF_4 in Diethylether suspendiert und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von $\text{LiTsi}\cdot 2\text{THF}$, gelöst in Diethylether, langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 48 h gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, erfolgte Extraktion mit *n*-Pentan. Erneute Vakuumdestillation zeigte jedoch, dass keine in *n*-Pentan

löslichen Verbindungen des Zinns entstanden waren. Auf eine weitere Verfolgung dieses Reaktionsweges wurde verzichtet, da das gewünschte Produkt über eine ausreichende Löslichkeit in unpolaren organischen Solventien hätte verfügen sollen.

2.3.1.2. Darstellung von RSnCl_3 (**2**) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

Bereits 1979 fand TsiSnCl_3 (**2**) Erwähnung in der Literatur.^[110a] Eine besser zu reproduzierende Synthese wurde allerdings erst 19 Jahre später veröffentlicht.^[110b] Im Gegensatz zu der von Eaborn et al. publizierten Darstellungsmethode von TsiSnCl_3 (**2**) ist es gelungen, die Zielverbindung in einer unkomplizierten „Eintopfreaktion“ zu erhalten (Schema 26).



Schema 26

Zunächst wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine frische Suspension von SnCl_4 -Etherat in Diethylether hergestellt. Dazu wurde das SnCl_4 langsam und unter starkem Rühren zu dem heruntergekühlten Lösungsmittel gegeben. Während der Zugabe fiel das SnCl_4 -Etherat sofort als farbloser, feinverteilter Feststoff an. Danach wurde eine vorgekühlte Lösung von $\text{LiTsi} \cdot 2\text{THF}$, ebenfalls in Diethylether gelöst, tropfenweise zu der Suspension von $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ in Et_2O gegeben. Nach der beendeten Zugabe wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gebracht und für weitere fünf Stunden gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in *n*-Pentan aufgenommen. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und die erhaltene farblose Lösung unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Dabei fiel **2** in hochkristalliner Form in 91 %iger Ausbeute an. Aufgrund der guten Löslichkeit in polaren und apolaren organischen Lösungsmitteln, die aus der Einführung des großen Liganden resultiert, sollte **2** als Ausgangsmaterial für Untersuchungen der anscheinend sehr stabilen Sn-Cl-Bindung in diesem Molekül dienen, da sich in der Literatur keine weiteren Funktionalisierungsreaktionen an diesem System finden ließen.

Besonderes Interesse fanden in der Folgezeit Reaktionen von **2** mit LiCC*t*-Bu sowie Hydrolyse- und Ammonolyse-Reaktionen.

Das in CDCl₃ aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein erwartetes scharfes Singulett bei δ 0.42 ppm, welches eindeutig den ligandengebundenen Methylprotonen zuzuordnen ist.

Im ²⁹Si-NMR-Spektrum (CDCl₃) wird bei δ 1.41 ppm eine Resonanz, die durch die chemisch äquivalenten Siliciumatome des Tris(trimethylsilyl)methyl-Liganden hervorgerufen wird, beobachtet.

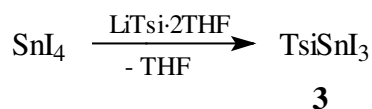
Die durchgeführte ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung von **2** (CDCl₃) zeigt eine Resonanz bei δ 4.38 ppm, die den siliciumgebundenen Kohlenstoffatomen der Methylgruppen zugewiesen werden kann. Eine weitere Resonanz findet man bei δ 32.25 ppm. Diese chemische Verschiebung ist charakteristisch für das ternäre Kohlenstoffatom des Ligandensystems.

Auf eine weitergehende Charakterisierung von **2** konnte verzichtet werden, da die gefundenen Daten mit den von Eaborn *et al.* veröffentlichten Werten konform sind.

2.3.1.3. Darstellung von RSnI₃ (**3**) (R = C(SiMe₃)₃)

Erste durchgeführte Versuche zur Synthese von TsiSnI₃ (**3**) verliefen schwierig. Die gewünschte Eliminierung von Lithiumiodid bei der Umsetzung von SnI₄ mit LiTsi·2THF unter Ausbildung des monoorganosubstituierten Zinn(IV)iodids TsiSnI₃ konnte zwar erreicht werden, jedoch erwiesen sich die Reaktanden als außerordentlich empfindlich gegenüber Licht, wodurch nur mäßige Ausbeuten (<10 %) erhalten werden konnten. Unter Einwirkung von Licht konnten erstaunliche Farbveränderungen, die stark temperaturabhängig waren, beobachtet werden. So zeigte eine Lösung von **3** (mit Zersetzungsprodukten) bei Raumtemperatur eine hellgelbe Färbung. Durch vierstündige Lagerung bei 2 °C verfärbte sich die Lösung stark orange. Nach weiterer Lagerung dieser Lösung für 12 Stunden bei –26 °C verfärbte sich diese tiefviolett, was auf eine Zersetzungsreaktion unter Bildung von molekularem Iod hindeutete. Die deutlich zu erkennende Zersetzung von **3** unter Bildung von I₂ bei thermischer Belastung stützt diese u.a. licht- und wärmeinduzierte intramolekulare Redoxreaktion, die für viele „harte“ Metalle, die mit „weichen“ Liganden substituiert sind, bekannt ist. Das bekannteste Beispiel ist die Zersetzung von Kupfer(II)iodid zu Kupfer(I)iodid unter Abspaltung von

Iod.^[49] Erst bei tiefen Temperaturen und unter Lichtausschluss durchgeführte Umsetzungen von SnI_4 mit $\text{LiTsi}\cdot 2\text{THF}$ lieferte **3** in guten Ausbeuten (Schema 27).



Schema 27

Zur Synthese von **3** wurde SnI_4 in trockenem Ether gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Lichtausschluss mit einer Lösung von $\text{LiTsi}\cdot 2\text{THF}$, gelöst in Et_2O , versetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich nach der Zugabe nur weniger Tropfen des Alkylierungsreagenzes sofort tieforange. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung 12 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde sie langsam bis auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der beigefarbene Rückstand wurde mit *n*-Pentan extrahiert und anschließend von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Durch Kristallisation einer gesättigten Lösung von **3** in *n*-Pentan bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ fiel die Zielverbindung in 60 %iger Ausbeute als hellgelber Feststoff aus.

Das in C_6D_6 aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum weist lediglich eine Resonanz bei δ 0.39 ppm auf. Dieses Singulett kann eindeutig den Methylprotonen des Ligandensystems zugeordnet werden.

Ebenso findet sich im ^{29}Si -NMR-Spektrum (C_6D_6) lediglich eine Resonanz (δ 1.95 ppm), welche die chemisch äquivalenten Si-Atome widerspiegelt.

Zwei Signale für die chemisch unterschiedlichen Kohlenstoffatome des Ligandensystems können im ^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6) beobachtet werden. Die Resonanz bei δ 6.82 ppm entspricht den Si-gebundenen Methyl-Kohlenstoffatomen. Ein weiteres Signal bei δ 36.41 ppm lässt sich dem ternären, zinngebundenen Kohlenstoffatom zuordnen.

Ein Molekülpeak kann im Massenspektrum (EI, 70 eV) nicht beobachtet werden. Allerdings finden sich aussagekräftige Signale bei m/z 717 (4 %) [$\text{M} - \text{Me}$] und m/z 605 (44 %) [$\text{M} - \text{I}$]. Typische Fragmente des Liganden finden sich bei m/z 73 (40 %) [Me_3Si] und m/z 201 (100 %) [$\text{TMS}_3\text{C} - 2\text{Me}$]. Die Elementaranalyse bestätigt die korrekte Zusammensetzung von **3**.

2.3.2. Versuche zur Synthese niedervalenter Zinnverbindungen

Wie bereits erwähnt, stellt das (Tris(trimethylsilyl)methyl)triiodstannan TsiSnI_3 ein potenzielles Reagenz zur Synthese niedervalenter Zinnverbindungen dar. Ziel dieser Überlegungen war die Erzeugung von Zinnclustern in der formalen Oxidationsstufe +I. Dazu sollte **3** und später auch TsiSnBr_3 mit verschiedenen Reduktionsmitteln umgesetzt werden, um durch eine dreifache Abstraktion der Halogenatome käfigartige Verbindungen mit Zinn-Metallbindungen zu synthetisieren.

2.3.2.1. Versuchte Reduktion von **3** mit Natrium-Kalium-Legierung

Eine Natrium-Kalium-Legierung im molaren Verhältnis von 1 : 1,9 wurde mit Toluol überschichtet und bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von **3**, gelöst in Toluol, versetzt. Dabei wurde das Reduktionsmittel in einem sechsfachen Überschuss eingesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Die resultierende hellbraune Lösung wurde im Vakuum vom Solvens befreit und der verbleibende beigefarbene Rückstand massenspektrometrisch untersucht.

So werden im MS (EI, 70 eV) im Massenbereich bis etwa m/z 800 eine Vielzahl von Signalen beobachtet, die aufgrund ihres Isotopenmusters durchaus zinnhaltige Polymere darstellen könnten. Bei m/z 350 (10 %) findet sich ein Signal, das formal dem monomeren TsiSn zuzuordnen wäre. Ein Peak bei m/z 461 (20 %) zeigt das ionisierte Fragment $[\text{TsiSnI} - \text{Me}]$. Weitere Signale mit Intensitäten von fünf bis 30 Prozent finden sich bei m/z 355, 369, 429, 503, 619 und 693. Typische Fragmente des eingesetzten Liganden können bei m/z 73 (60 %) $[\text{Me}_3\text{Si}]$ und m/z 201 (35 %) $[\text{TMS}_3\text{C} - 2 \text{Me}]$ gefunden werden. Aufgrund des entstandenen sehr komplexen Produktgemisches wurde auf eine weitere Aufarbeitung und Charakterisierung verzichtet.

2.3.2.2. Versuchte Reduktion von **3** mit KC_8

In Analogie zu 2.3.2.1. wurde versucht, **3** mit KC_8 zu reduzieren. Dazu wurde ein Überschuss des Reduktionsmittels in Toluol vorgelegt und bei Raumtemperatur eine Lösung von **3** in Toluol langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h lang gerührt, vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der leicht bräunliche Feststoff wurde mittels Massenspektrometrie (EI, 70 eV) untersucht. Das erhaltene Spektrum erwies sich als ebenso uneinheitlich wie unter 2.3.2.1. beschrieben. Auf weitere Reduktionsversuche von TsiSnI_3 (**3**) wurde verzichtet.

2.3.2.3. Versuche zur Reduktion von RSnBr_3 ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

Wie in den Kapiteln 2.3.2.1. und 2.3.2.2. beschrieben, wurde versucht, anstelle von TsiSnI_3 das verwandte TsiSnBr_3 mit einem Überschuss des jeweiligen Reduktionsmittels in eine Sn(I)-Spezies zu überführen. Durchgeführte MS-Untersuchungen (EI, 70 eV) zeigten allerdings auch hier, dass eine Vielfalt an Produkten entstanden ist.

Auf weitere Versuche, die Zinn(IV)halogenide zu reduzieren, wurde im weiteren Fortgang dieser Arbeit verzichtet.

2.3.3. Reaktionen von RSnCl_3 (**2**) mit $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ in unterschiedlichen molaren Verhältnissen ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

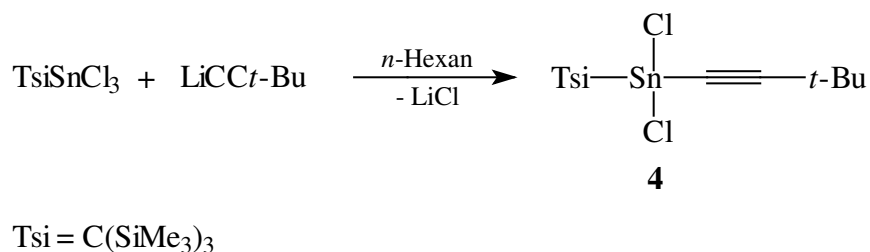
Die breite Anwendung von zinnorganischen Verbindungen in der modernen Synthesechemie wurde bereits erläutert. So insertieren Sn-Systeme leicht in ungesättigte Verbindungen.^[69,70] Aus diesem Grund erschien es interessant, ungesättigt organisch substituierte Verbindungen des Zinns zu synthetisieren und diese spektroskopisch zu untersuchen, sodass diese als Modellverbindungen zur Aufklärung der zugrunde liegenden Mechanismen herangezogen werden können.

2 ist relativ reaktionsträge und sogar kurzfristig an Luft stabil. Trotzdem sollte eine Sn-C-Knüpfungsreaktion unter LiCl-Abspaltung aufgrund der hohen Bindungsenthalpie zwischen diesen beiden Elementen möglich sein.

So gelang durch Reaktion von TsiSnCl_3 (**2**) mit $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ in unterschiedlichen molaren Verhältnissen die schrittweise Substitution der Chloratome gegen die Alkin-Einheiten.

2.3.3.1. Umsetzung von **2** mit $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ im molaren Verhältnis von 1:1 zu $\text{RSn}(\text{CC}t\text{-Bu})\text{Cl}_2$ (**4**) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

Zur Darstellung von $\text{TsiSn}(\text{CC}t\text{-Bu})\text{Cl}_2$ (**4**) wurden äquimolare Mengen von TsiSnCl_3 (**2**) und $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ in *n*-Hexan vereinigt und fünf Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt (Schema 28).



Schema 28

Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde die Reaktionsmischung abschließend zwei Stunden auf 40 °C erwärmt.

Nach beendeter Reaktion wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand 15 Stunden lang mit *n*-Pentan extrahiert. Die unlöslichen Bestandteile

wurden abfiltriert und die erhaltene farblose Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt. Nach 24-stündiger Lagerung dieser Lösung bei $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisierte **4** in Form dünner Nadeln in 90 %iger Ausbeute aus.

Die durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die einfache Substitution eines Chloratoms durch eine $\text{CC}t\text{-Bu}$ -Einheit.

In dem angefertigten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) können erwartungsgemäß zwei Resonanzen beobachtet werden. So erzeugen die Methylprotonen des Trisyl-Liganden bei δ 0.38 ppm ein scharfes Singulett. Den Wasserstoffatomen der *tert*-Butylgruppe kann die Resonanz bei δ 1.03 ppm zugeordnet werden.

Die drei chemisch äquivalenten Siliciumatome werden im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) durch die Resonanz bei δ 0.74 ppm eindeutig wiedergegeben.

Die durchgeführte $^{13}\text{C-NMR}$ -Untersuchung (C_6D_6) liefert ein Spektrum, in dem die sechs unterschiedlichen Kohlenstoffatome charakteristische Resonanzen erzeugen. So werden die Methyl-Kohlenstoffatome des siliciumhaltigen Ligandensystems bei δ 4.57 ppm im Hochfeld gefunden. Das ternäre C-Atom des Trisyl-Liganden erzeugt eine Resonanz bei δ 19.99 ppm. Die chemisch identischen Methyl-Kohlenstoffatome des *tert*-Butyl-Substituenten werden durch das intensitätsstarke Singulett bei δ 30.05 ppm wiedergegeben, während sich das ternäre C-Atom (*t*-Bu) durch die intensitätsschwache Resonanz bei δ 31.92 ppm beschreiben lässt. Die zwei Alkin-Kohlenstoffatome finden sich stark tieffeldverschoben wieder. So erzeugt das Sn-gebunden C-Atom der ungesättigten organischen Einheit ein Signal bei δ 84.87 ppm. Das *tert*-Butyl-gebundene C-Atom wird durch die dazu deutlich tieffeldverschobene Resonanz bei δ 121.14 ppm beschrieben. Der starke Unterschied der chemischen Verschiebungen dieser Alkin-Kohlenstoffatome kann durch die deutlich verschiedene elektronische Umgebung, die aus dem C-gebundenen Zinnatom resultiert, erklärt werden, sodass dieses durch eine geringere Elektronendichte einen Hochfeldshift verursacht.

Das angefertigte $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) zeigt nur eine einzige Resonanz bei δ - 70.3 ppm und lässt auf eine vierfache Koordination des Zinnatoms schließen.

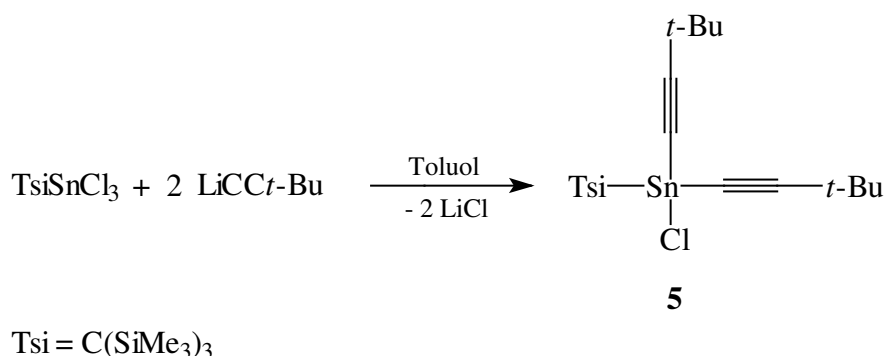
Die durchgeführte IR-spektroskopische Untersuchung (Nujol) zeigt bei Wellenzahlen von 2175 und 2143 cm^{-1} die charakteristischen Schwingungen der C-C-Dreifachbindung. Darüber hinaus finden sich weitere Schwingungsbanden bei 342 (vs), 466 (w), 617 (w), 629 (w), 663 (s), 679 (s), 714 (s), 744 (s), 755 (s), 799 (vs), 852 (vs), 913 (w), 1030 (w), 1099 (w), 1170 (w), 1205 (w), 1258 (vs), 1301 (w), 1416 (s), 1867 (w) und 1935 cm^{-1} .

Ein Molekülionen-Peak kann in der massenspektrometrischen Untersuchung (EI, 70 eV) von **4** nicht beobachtet werden. Allerdings findet sich bei m/z 487 (100 %) $[M - Me]$ ein aussagekräftiges Isotopenmuster korrekter Zusammensetzung. Des Weiteren können bei m/z 73 (50 %) [TMS] und 201 (35 %) $[TMS_3C - 2 Me]$ die typischen Fragmente des Trisyl-Liganden gefunden werden.

Die Elementaranalyse bestätigt ebenso die korrekte Zusammensetzung von **4** wie die spektroskopischen Untersuchungen.

2.3.3.2. Umsetzung von **2** mit LiCC*t*-Bu im molaren Verhältnis von 1:2 zu $R\text{Sn}(\text{CC}i\text{t}\text{-Bu})_2\text{Cl}$ (**5**) ($R = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

Zur Synthese des zweifach alkinsubstituierten Derivats des Zinns wurden zwei molare Anteile LiCC*t*-Bu mit einem molaren Anteil TsiSnCl_3 (**2**) in Toluol gelöst und fünf Stunden lang bei einer Temperatur von etwa 25 °C gerührt (Schema 29).



Schema 29

Die erhaltene Reaktionsmischung wurde zur Vervollständigung der Reaktion anschließend weitere zwei Stunden lang auf 50 °C erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das Solvens unter vermindertem Druck entfernt, der farblose Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und 16 Stunden lang extrahiert. Nachdem unlösliche Bestandteile abfiltriert worden waren, wurde die klare Lösung auf die Hälfte des Volumens eingengt und für 48 h bei -26 °C gelagert. Bei dieser Temperatur fällt **5** als kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 92 % an.

Die durchgeführten Analysen bestätigen den Austausch von zwei Cl-Atomen gegen zwei Alkin-Gruppierungen in **5**.

Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) entspricht den Erwartungen. So erzeugen die Methylprotonen des Tris(trimethylsilyl)methyl-Ligandensystems ein Singulett bei δ 0.49 ppm und sind im Vergleich zu **4** leicht tieffeldverschoben. Die Protonen der zwei chemisch äquivalenten *tert*-Butyl-Liganden in **5** erzeugen eine, verglichen mit **4**, nahezu identische Resonanz bei δ 1.06 ppm.

Das angefertigte ^{29}Si -NMR-Spektrum (C_6D_6) zeigt für die drei chemisch identischen Si-Atome eine Resonanz bei δ 0.71 ppm. Die chemische Verschiebung liegt in einem mit **4** vergleichbaren Bereich.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die unterschiedlichen Kohlenstoffatome sechs Signale auf. So charakterisiert die Resonanz bei δ 4.64 ppm die siliciumgebundenen Methyl-Kohlenstoffatome des Trisyl-Systems. Das dreifach siliciumsubstituierte, ternäre C-Atom des Liganden ergibt ein Singulett bei δ 28.43 ppm. Die intensitätsstarke Resonanz bei δ 30.29 ppm kann den chemisch gleichwertigen Methyl-Kohlenstoffatomen des *tert*-Butyl-Systems zugeordnet werden. Die intensitätsschwache Resonanz bei δ 30.55 ppm resultiert aus dem alkingebundenen ternären C-Atom. Ähnlich zu dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** werden die Resonanzen der Alkin-Kohlenstoffatome deutlich tieffeldverschoben gefunden. Sie ergeben Resonanzen bei δ 82.95 und 120.43 ppm.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum kann analog zu **4** nur ein einziges Signal bei δ - 149.6 ppm beobachtet werden. Durch den Austausch eines weiteren Chloratoms gegen einen organischen Liganden findet sich diese Resonanz, verglichen mit **4**, aufgrund der erhöhten Elektronendichte am Sn-Atom deutlich weiter im Tieffeld.

Das aufgenommene IR-Spektrum (Nujol) zeigt bei Wellenzahlen von 2170 sowie 2139 cm^{-1} die auffälligen Schwingungen der C-C-Dreifachbindung. Weitere Schwingungsbanden können bei 466 (w), 551 (w), 628 (w), 665 (s), 678 (s), 721 (s), 742 (s), 787 (s), 802 (s), 855 (vs), 912 (w), 1030 (w), 1099 (w), 1205 (w), 1254 (vs), 1264 (vs) und 1301 cm^{-1} beobachtet werden.

Der Peak im Massenspektrum (EI, 70 eV) zeigt bei m/z 533 (100 %) das korrekte Isotopenmuster für $[\text{M} - \text{Me}]$. Typische Signale, die aus der Fragmentierung des Liganden resultieren, werden bei m/z 73 (50 %) $[\text{TMS}]$ und 201 (20 %) $[\text{TMS}_3\text{C} - 2\text{ Me}]$ beobachtet. Die angefertigte Elementaranalyse bestätigt die korrekte Zusammensetzung von **5** ebenso deutlich.

Durch Lagerung einer Lösung von $\text{TsiSn}(\text{CC}t\text{-Bu})_2\text{Cl}$ (**5**) in *n*-Pentan bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ konnten Einkristalle gewonnen werden, die für eine kristallographische Untersuchung geeignet

waren. Allerdings sollte sich herausstellen, dass der erhaltene Datensatz aufgrund einer sehr starken Restelektronendichte am Zinnatom nicht zufriedenstellend verfeinert werden konnte. Die Struktur von **5** im Kristall ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel wird aufgrund der großen Fehlerhaftigkeit der ermittelten Werte verzichtet.

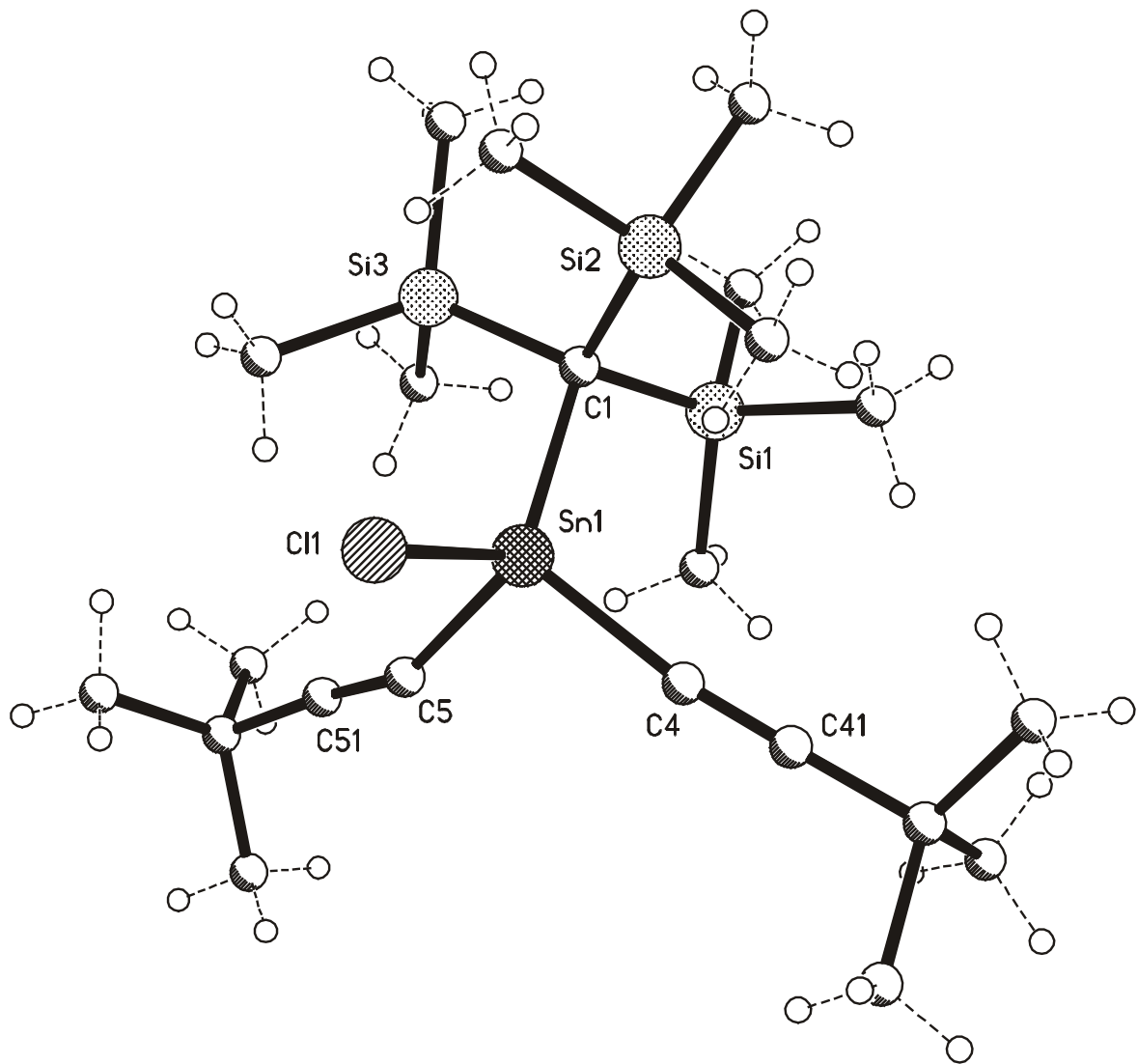


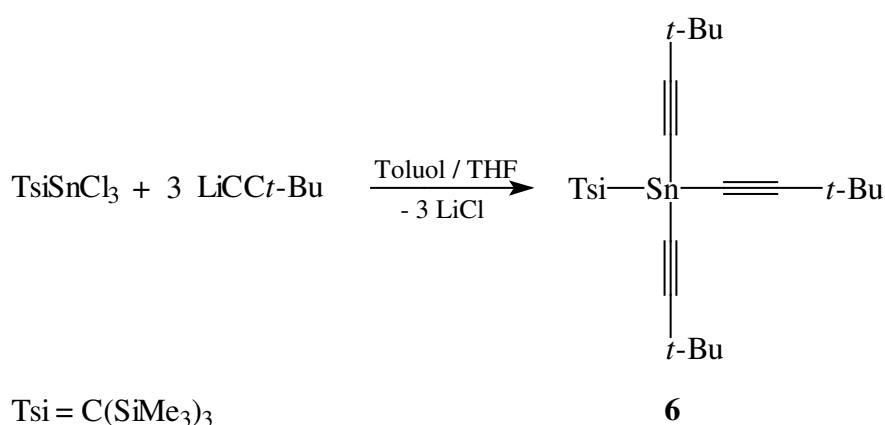
Abb. 3: Struktur von **5** im Kristall.

2.3.3.3. Umsetzung von **2** mit LiCC*t*-Bu im molaren Verhältnis von 1:3 zu RSn(CC*t*-Bu)₃ (**6**) (R = C(SiMe₃)₃)

Da die Umsetzungen von TsiSnCl₃ (**2**) mit LiCC*t*-Bu in den molaren Verhältnissen 1:1 bzw. 1:2 zu den ein- und zweifach alkylsubstituierten Zinnsystemen **4** und **5** führten, sollte die Reaktion von **2** mit drei Äquivalenten LiCC*t*-Bu zu einer Verbindung der Zusammensetzung TsiSn(CC*t*-Bu)₃ führen. Dazu wurde in Analogie zu 2.3.3.2. das Monoorganozintrichlorid **2** mit dem lithiierten *tert*-Butylalkin in Toluol gelöst und 10 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für weitere zwei Stunden auf etwa 50 °C erwärmt und einer identischen Aufarbeitung unterzogen.

NMR-spektroskopische (C₆D₆) und massenspektrometrische Untersuchungen der farblosen Substanz zeigten jedoch, dass es sich bei dem isolierten Produkt nicht um das dreifach alkylsubstituierte Produkt, sondern um TsiSn(CC*t*-Bu)₂Cl (**5**) handelte.

Zur Darstellung von TsiSn(CC*t*-Bu)₃ (**6**) wurde **2** mit dem dreifachen molaren Überschuss an LiCC*t*-Bu versetzt und in Toluol gelöst. Um die Löslichkeit des Lithiumalkins zu erhöhen, wurde eine kleine Menge THF zugegeben. Da sich eine Temperatur von 25 °C und anschließendes kurzes Erwärmen auf 50 °C als nicht ausreichende Reaktionsbedingungen zur Umsetzung aller Äquivalente zeigte, wurde die Reaktionsmischung 12 Stunden lang am Rückfluss erhitzt (Schema 30).



Schema 30

Während der Reaktion setzte ein deutlich zu erkennender Gelatisierungsprozess ein. Nach beendeter Reaktion wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene farblose Feststoff in *n*-Pentan aufgenommen und 15 Stunden lang extrahiert.

Nachdem von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert worden war, wurde die resultierende Lösung unter vermindertem Druck auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und 48 h lang bei einer Temperatur von $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Dabei kristallisierte **6** in einer Ausbeute von 89 % aus.

Die korrekte Stöchiometrie von **6** konnte durch spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden.

So können im angefertigten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) zwei Resonanzen in einem relativen Intensitätsverhältnis von 1:1 beobachtet werden. Die Resonanz bei δ 0.56 ppm wird durch die Protonen des eingesetzten Ligandensystems verursacht und ist im Vergleich zu **4** und **5** durch die unterschiedliche elektronische Umgebung des Zinnatoms leicht tieffeldverschoben. Die Protonen der alkingebundenen *tert*-Butylgruppe können der Resonanz bei δ 1.07 ppm zugeordnet werden, welches in einem mit **4** und **5** vergleichbaren Bereich liegt.

Das aufgenommene $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) zeigt erwartungsgemäß lediglich eine Resonanz bei δ 0.79 ppm, die den chemisch gleichwertigen Siliciumatomen des Liganden zuzuordnen ist. Auch dieses Signal ist im Vergleich zu **4** und **5** leicht tieffeldverschoben.

Die sechs chemisch unterschiedlichen Kohlenstoffatome von **6** erzeugen im angefertigten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) charakteristische Resonanzen. So lassen sich die siliciumgebundenen Methyl-Kohlenstoffatome des Ligandensystems durch die Resonanz bei δ 4.86 ppm beschreiben. Das zugehörige ternäre Kohlenstoffatom (Tsi) erzeugt eine Resonanz bei δ 28.40 ppm und ist im Vergleich zu **4** und **5** deutlich tieffeldverschoben. Dieser Sachverhalt ist durch die deutlich erhöhte Elektronendichte am Zinnatom zu erklären. Die intensitätsstarke Resonanz bei δ 30.49 ppm wird durch die Methyl-Kohlenstoffatome des *tert*-Butyl-Liganden erzeugt. Das alkingebundene ternäre C-Atom findet sich bei einer chemischen Verschiebung von δ 30.51 ppm. Die Kohlenstoffatome der ungesättigten Alkineinheit erzeugen zwei Resonanzen im Tieffeld. Das an das Zinnatom gebundene Kohlenstoffatom wird durch die Resonanz bei δ 80.94 ppm beschrieben. Das in β -Stellung zum Zinn befindliche C-Atom erzeugt eine charakteristische Resonanz bei δ 119.06 ppm.

In dem aufgenommenen $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) kann ein Signal bei δ -268.9 ppm, das verglichen mit **4** und **5** erwartungsgemäß deutlich tieffeldverschoben ist, beobachtet werden.

Das angefertigte IR-Spektrum (Nujol) zeigt auch für **6** die erwarteten Schwingungen der C-C-Dreifachbindung (2169 und 2141 cm^{-1}). Weitere Schwingungsbanden

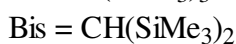
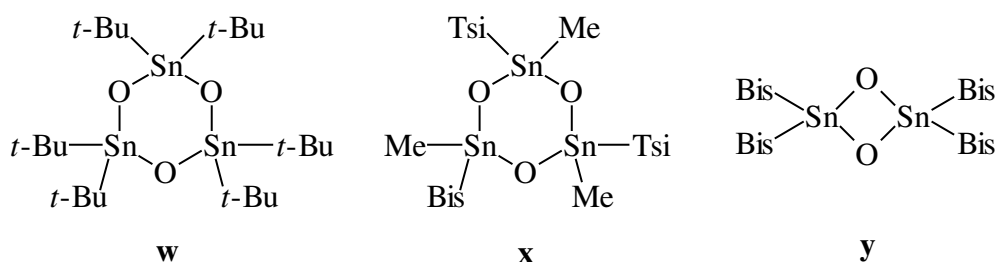
unterschiedlichster Intensität finden sich bei Wellenzahlen von 463 (w), 549 (w), 631 (w), 667 (s), 681 (s), 724 (s), 743 (s), 789 (s), 800 (s), 857 (vs), 909 (w), 1029 (w), 1101 (w), 1204 (w), 1253 (vs), 1265 (vs) und 1302 (w) cm^{-1} .

Das aus der massenspektrometrischen Untersuchung (EI, 70 eV) resultierende Spektrum zeigt in Analogie zu **4** und **5** keinen Molekülionen-Peak. Bei m/z 579 (100 %) [M – Me] findet sich das zugehörige Isotopenmuster. Die Signale bei m/z 73 (30 %) [TMS] sowie 201 (10 %) [TMS₃C – 2 Me] resultieren aus den typischen Fragmentierungen des eingesetzten Trisyl-Systems.

Wie beschrieben, konnte hier die schrittweise und selektive Derivatisierung von TsiSnCl₃ (**2**) mit LiCC*t*-Bu in unterschiedlichen molaren Verhältnissen durch Variation der Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel zu den Verbindungen **4** – **6** realisiert werden.

2.3.4. Cyclische Zinn-Sauerstoff-Verbindungen

Die Hydrolyse von Diorganozinndihalogeniden und Monoorganozinntrihalogeniden stellt seit langem einen mit regem Interesse verfolgten Forschungsbereich der Zinnchemie dar. So entstehen z.B. durch basische Hydrolyse von Verbindungen des Typs R_2SnX_2 ($R = \text{org. Substituent}$, $X = \text{Cl, Br, OR}^{\prime}$, $R^{\prime} = \text{Me, Et}$) cyclische Zinn-Sauerstoff-Verbindungen, sogenannte *cyclo*-Stannoxane. Der am häufigsten auftretende Oligomerisationsgrad dieser Heterocyclen ist drei. Bei diesen Systemen wird von *cyclo*-Tristannoxanen gesprochen.^[113] Als Beispiele seien das trimere Di-*tert*-butylzinnoxid (**w**)^[113a] und das asymmetrisch substituierte trimere Zinnoxid (**x**),^[113b] welches aus $TsiSnMeCl_2$ durch Umsetzung mit wässriger KOH in Toluol dargestellt wurde, angegeben. Die asymmetrische Substitution lässt sich als Folge einer KOH eingeleiteten Zersetzungsreaktion am Liganden erklären. Nur selten finden sich Beispiele für *cyclo*-Distannoxane, so z.B. das (Bis(trimethylsilyl)methyl)-substituierte dimere Zinnoxid (**y**).^[114]



Einen ausgesprochen großen Nachteil weist die Synthese von Zinn-Sauerstoff-Heterocyclen aus diorganosubstituierten Zinnverbindungen auf. Naturgemäß können nur zwei Halogenatome oder Alkoxigruppierungen gegen OH-Gruppen ausgetauscht werden, die dann unter Ausbildung des Ringsystems intermolekular kondensieren. Dabei verbleiben am Zinnatom lediglich zwei organische Substituenten, die aufgrund der sehr stabilen Zinn-Kohlenstoff-Bindung^[115] nur schwer zu derivatisieren sind. Versuche, Monoorganozinntrihalogenide $RSnX_3$ in die entsprechenden „Zinnsäuren“ $RSn(OH)_3$ oder $[RSn(OH)O]_n$ zu überführen, sind nicht neu. So wurde die „Methylzinnsäure“ $MeSn(OH)O$ bereits 1922 in der Literatur erwähnt.^[116] Obwohl „*n*-Butylzinnsäure“ breite Anwendung in

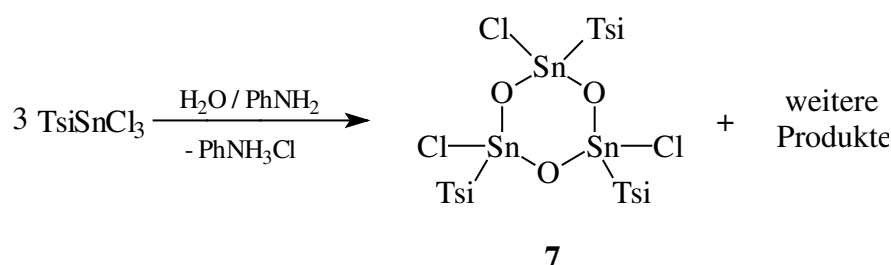
der chemischen Industrie findet,^[81] ist ihre Struktur bis heute nicht aufgeklärt worden, da die Hydrolyse von *n*-BuSnCl₃ amorphe Produkte liefert. In erster Annahme wurde eine polymere Struktur der Zusammensetzung [*n*-BuSn(OH)O]_n mit ausschließlich vierfach koordinierten Zinnatomen angenommen.^[80] Die im Arbeitskreis Davis durchgeführten Mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen bestätigten zunächst die tetraedrische Koordination der Zinnatome in [*n*-BuSn(OH)O]_n.^[117] Neuere ¹¹⁹Sn-MAS-NMR Messungen zeigten jedoch, dass die Sn-Atome in „*n*-Butylzinnssäure“ nur zu etwa 80 % vierfach koordiniert vorliegen. Nahezu 20 % liegen hingegen auch in pentagonal-bipyramidaler Koordination vor.^[118] Aus diesem Grund erschien es uns wichtig, Versuche zu unternehmen, eine Modellverbindung zu synthetisieren, um die Bindungsverhältnisse in sogenannten „Zinnsäuren“ aufzuklären.

2.3.4.1. Hydrolysereaktionen von RSnBr₃ und RSnCl₃ (2) in Gegenwart von Hilfsbasen (R = C(SiMe₃)₃)

Die Hydrolyse von TsiSnBr₃ bzw. TsiSnCl₃ erwies sich zunächst als schwierig. Wurde die Hydrolyse ohne Hilfsbase zum Binden des freiwerdenden HBr bzw. HCl durchgeführt, so konnten nur uneinheitliche Produkte isoliert werden. Als Säure-bindende Systeme kamen prinzipiell Amine in Frage, doch war die Wahl der geeigneten Base und des Lösungsmittels schwierig. Zunächst wurden die Hydrolysen aufgrund der relativ guten Befähigung, Wasser zu lösen, in Toluol durchgeführt. Wurde als Hilfsbase Triethylamin verwendet, so konnte zwar die Abscheidung von Et₃N·HCl beobachtet werden, aber die angefertigten Spektren erwiesen sich als nicht aussagekräftig, da sich trotz mehrtägigen Reaktionszeiten hauptsächlich nicht umgesetztes Edukt isolieren ließ. Wurde NEt₃ durch das schwächer basische Anilin ersetzt, um *in situ* verlaufende Komplexierungsreaktionen am Lewis-sauren Zinnatom zu umgehen, erwies sich Toluol als nicht geeignetes Solvens, da die Löslichkeit von anfallendem Anilin-Hydrochlorid in diesem aromatischen Reaktionsmedium zu gut war. Die Reaktion zeigte zwar eine chemische Umsetzung, aber die Abtrennung des Hydrochlorids erschwerte die Aufarbeitung des Produktes außerordentlich. Erst das System Anilin / Wasser / *n*-Pentan ermöglichte eine glatte Umsetzung von TsiSnCl₃. Die ebenfalls in diesem Reaktionsmedium durchgeführte Hydrolyse von TsiSnBr₃ lieferte keine reproduzierbaren Ergebnisse.^[119]

2.3.4.2. Umsetzung von 2 mit H₂O in Gegenwart von Anilin zu (RSn(Cl)O)₃ (7) (R = C(SiMe₃)₃)

Überraschend ergab die Hydrolyse von TsiSnCl₃ nicht das erwartete Stannatriol TsiSn(OH)₃ oder die kondensierte „Zinnsäure“ (TsiSn(OH)O)₃, sondern das „Zinnsäurechlorid“ (TsiSn(Cl)O)₃ (7) (Schema 31). Die „Zinnsäure“ konnte lediglich NMR-spektroskopisch als kleine Verunreinigung (ca. 2 %) nachgewiesen werden. Weitere bei der Hydrolyse entstehende Verbindungen konnten anhand der Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum zwar angenommen, allerdings nicht isoliert und komplett charakterisiert werden.



Schema 31

Eine Lösung von TsiSnCl₃ in *n*-Pentan wurde mit einem ungefähr sechsfachen Überschuss Wasser sowie 3.5 Äquivalenten Anilin versetzt. Die erhaltene Reaktionslösung wurde unter deutlich sichtbarer Abscheidung von Anilinhydrochlorid 21 Tage lang am Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert. Anschließend wurde von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt und die erhaltene farblose Lösung unter Schutzgas kontinuierlich eingengt. Dabei konnte **7** in großen farblosen Kristallen in einer Ausbeute von 75 % isoliert werden. Auf diesem Weg konnten Einkristalle von **7** erhalten werden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

In einem bei 300 K aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆) sind zwei scharfe Singulets bei δ 0.47 und δ 0.50 ppm in einem relativen Intensitätsverhältnis von 2:1 zu finden. Diese Resonanzen können den Methylprotonen der organischen Liganden zugeordnet werden, die in unterschiedlicher Konformation an den sechsgliedrigen Heterocyclus gebunden vorliegen. Ein bei 353 K aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum zeigt die identischen chemischen Verschiebungen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass **7** auch bei höheren Temperaturen keine Umlagerungsreaktionen eingeht.

Erwartungsgemäß weist das durchgeführte ^{29}Si -NMR-Spektrum (C_6D_6) ebenfalls zwei Resonanzen auf. So finden sich bei δ 0.61 und 0.76 ppm die durch die Si-Atome hervorgerufenen Singulets für die in unterschiedlicher Konformation an den Sn_3O_3 -Cyclus gebundenen Liganden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6) werden vier Signale für die unterschiedlich gebundenen Liganden gefunden. Die Resonanzen bei δ 5.32 und 5.36 ppm können den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen zugeordnet werden. Die ternären, an die Sn-Atome gebundenen C-Atome erzeugen zwei schwache Singulets bei δ 26.71 sowie 26.99 ppm.

Die zwei chemisch unterschiedlich umgebenen Sn-Atome erzeugen im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei δ - 141.0 und - 133.0 ppm.

Das IR-Spektrum zeigt intensive Banden bei 599 (w), 619 (w), 661 (w), 680 (w), 756 (vs), 768 (vs), 856 (vs) 1023 (w), 1096 (w), 1256 (vs), 1269 (vs), 1867 (w), 1934 (w), 2902 (s), 2951 (s) sowie 2981 (s) Wellenzahlen.

In der angefertigten massenspektrometrischen Analyse (EI, 70 eV) findet sich bei m/z 1205 (1 %) der Molekülionen-Peak, ein weiteres aussagekräftiges Fragment kann bei m/z 1190 (20 %) beobachtet werden ($[\text{M} - \text{Me}]$). Darüber hinaus finden sich in hohen Intensitäten die Ligandfragmente bei m/z 73 (45 %) $[\text{Me}_3\text{Si}]$ und m/z 201 (100 %) $[\text{TMS}_3\text{C} - 2 \text{Me}]$. Die Elementaranalyse bestätigt die korrekte Zusammensetzung von **7**.

2.3.4.3. Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von 7

Durch kontinuierliches Einengen einer Lösung von 7 in *n*-Pentan unter Schutzgasatmosphäre (N_2) konnten bei Raumtemperatur Einkristalle von 7 erhalten werden, die für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignet waren. Abbildung 4 zeigt eine direkte Ansicht des hetrocyclischen Ringsystems von $(TsiSn(Cl)O)_3$ (7).

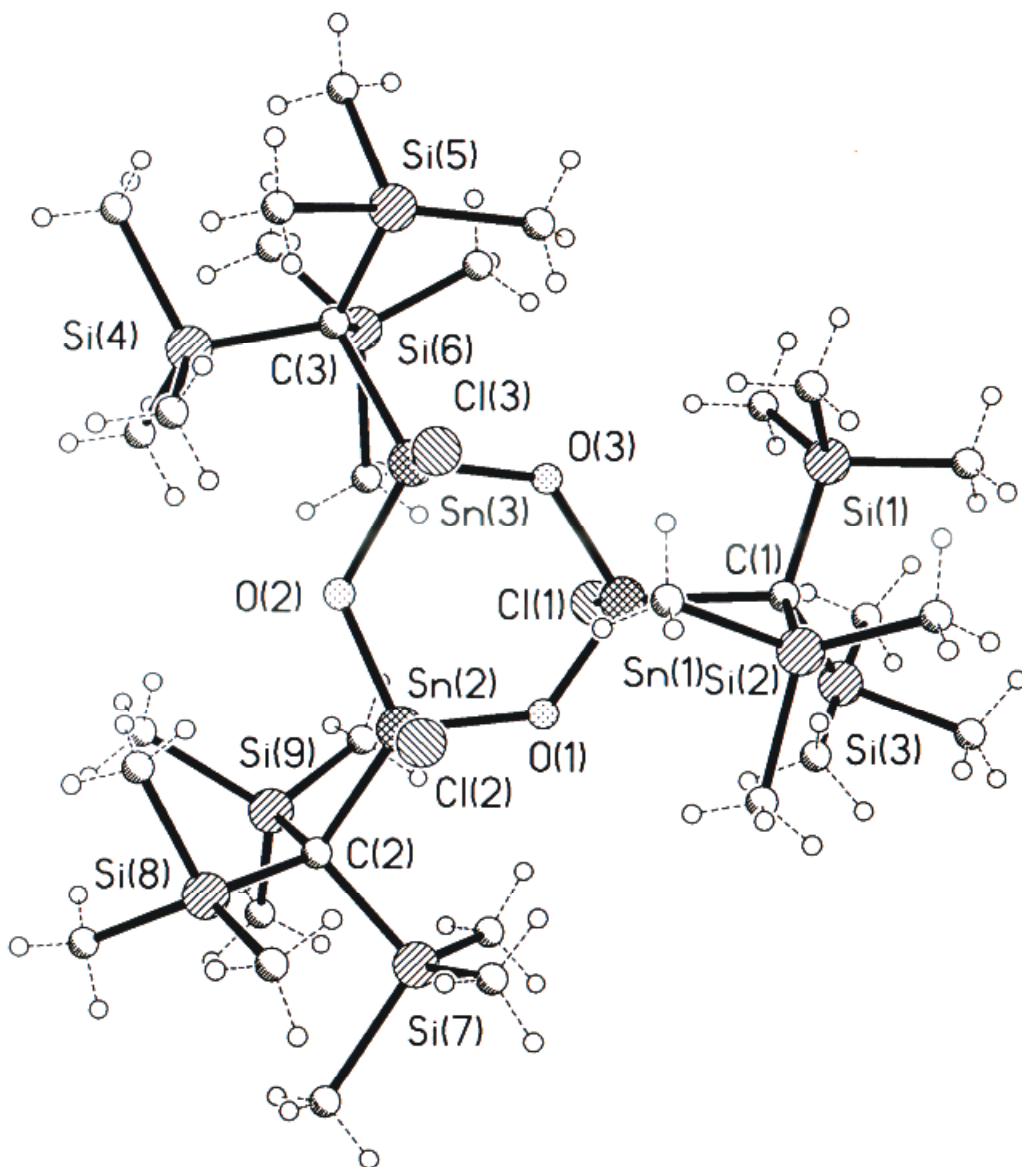


Abb. 4: Struktur von 7 im Kristall.

Auf eine explizite Angabe der Bindungslängen von 7 soll an dieser Stelle verzichtet werden, da die erhaltenen Kristalldaten dieses „Zinnsäurechlorids“ aufgrund einer hohen Restelektronendichte an den Zinnatomen nicht endgültig verfeinert werden konnten. Die

Struktur allerdings kann als gesichert angenommen werden, da es sich hierbei um ein rein kristallographisches Problem handelt, welches mit der verwendeten Software zur Verfeinerung des erhaltenen Datensatzes nicht eindeutig gelöst werden kann.^[120]

Die Zinn-Sauerstoff-Bindungslängen innerhalb des Sn₃O₃-Systems liegen zwischen 1.936 und 1.994 Å. Sie sind somit vergleichbar mit denen in Hexakis-(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)-*cyclo*-tristannoxan) (Dipp₂SnO)₃.^[121a]

Die Bindungsabstände zwischen den Zinn- und Chloratomen liegen in einem Bereich von 2.299 und 2.325 Å und sind somit genauso wie die Bindungslängen zwischen den Zinn- und Kohlenstoffatomen (2.125 – 2.207 Å) mit denen in der strukturell aufgeklärten Verbindung TpsiSnCl₃ (Tpsi = C(SiMe₂Ph)₃) vergleichbar.^[110b] Die O – Sn – O – Winkel liegen zwischen 104.6 und 106.1°. Die Sn – O – Sn – Winkel liegen in einem Bereich von 120.0 bis 130.3°. Die O – Sn – Cl – Winkel liegen zwischen 102.3 und 114.5°. Die gefundenen Winkel zwischen Sauerstoff-, Zinn- und Kohlenstoffatomen liegen in einem Bereich von 113.5 bis 116.1°. Die Winkel zwischen den terminalen Cl- bzw. C- und dem Sn-Atom liegen zwischen 108.4 und 112.2°. Der besseren Übersicht halber sind die geometrischen Daten in Tabelle 2 zusammengefasst.

Sn – O	1.936 – 1.994	Sn – O – Sn	120.0 – 130.3
Sn – Cl	2.299 – 2.325	O – Sn – Cl	102.3 – 114.5
Sn – C	2.125 – 2.207	O – Sn – C	113.5 – 116.1
		O – Sn – O	104.6 – 106.1

Tabelle 2: Ungefähre Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **7**.

Deutlich zu erkennen ist der sechsgliedrige Heterocyclus und die unterschiedliche Konfiguration an den Zinnatomen. So zeigen nicht alle Chloratome bzw. Liganden in eine Richtung, sondern nur jeweils zwei von ihnen zeigen eine *cis*-Anordnung. Das verbleibende Cl-Atom bzw. der Ligand stehen somit in *trans*-Stellung zu den beiden anderen Substituenten. Diese Tatsache erklärt auch die angefertigten NMR-Spektren, in denen jeweils zwei Signale für die entsprechenden Kerne gefunden werden konnten. Da die Substituenten in **7** unterschiedliche Anordnungen zeigen, stellt das Grundgerüst weder ein planares Ringsystem noch eine ideale Sesselanordnung dar. Die cyclische Grundstruktur von **7** kann als „Briefumschlag“-Konformation bezeichnet werden. Um diese zu verdeutlichen, ist die Struktur von **7** im Kristall in Abbildung 5 nochmals ohne die TMS-Gruppen der Liganden wiedergegeben.

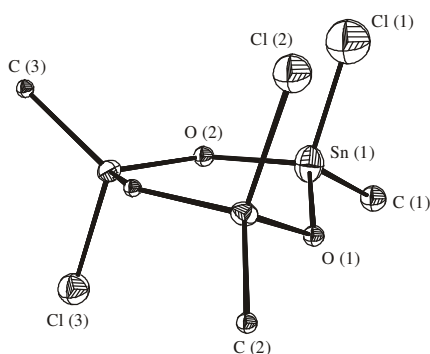
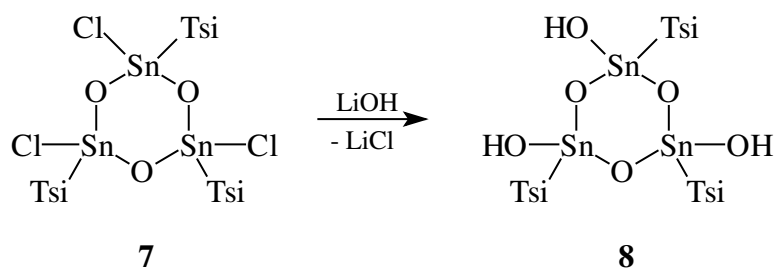


Abb. 5: Struktur von **7** im Kristall, ORTEP,^[109] 10 %-Ellipsoide, die Me₃Si-Einheiten der Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Bei dem hier vorgestellten „Zinnsäurechlorid“ (TsiSn(Cl)O)₃ (**7**) handelt es sich um das erste synthetisierte^[122] und strukturell aufgeklärte trihalogenierte *cyclo*-Tristannoxan und stellt somit den ersten Vertreter einer neuen Substanzklasse dar.

2.3.4.4. Heterogene Reaktion von **7** mit LiOH zu (R₃Sn(OH)O)₃ (**8**) (R = C(SiMe₃)₃)

Die Hydrolyse von TsiSnCl₃ (**2**) hat gezeigt, dass sich nicht das erwartete Stannatriol TsiSn(OH)₃ oder die trimere „Zinnsäure“ (TsiSn(OH)O)₃ bildet, sondern das „Zinnsäurechlorid“ (TsiSn(Cl)O)₃ (**7**). Diese Tatsache deutet auf eine relativ starke Sn-Cl-Bindung in **2**, was seine Begründung in der sehr langen Reaktionszeit zur Bildung von **7** findet, hin Da das OH-substituierte Derivat von **7**, die trimere „Zinnsäure“, die bei der Hydrolyse von **2** nur in Spuren NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, durch eine einfache Hydrolysereaktion nicht erhältlich war, wurde **7** in einer heterogenen Reaktion mit LiOH in siedendem *n*-Hexan umgesetzt (Schema 32).



Schema 32

Zunächst wurde eine frische Suspension von zuvor im Vakuum getrocknetem Lithiumhydroxid in *n*-Hexan hergestellt. Diese Suspension wurde anschließend mit einer Lösung von **7** in *n*-Hexan versetzt und 28 Tage lang am Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktion beendet war, wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand fünf Stunden lang mit *n*-Pentan extrahiert. Anschließend wurden unlösliche Bestandteile abfiltriert und die resultierende farblose Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Fraktionierte Kristallisation bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ liefert **8** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 50 %.

Im Gegensatz zu **7** erzeugt **8** in den durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht zwei, sondern lediglich eine Resonanz, was auf eine unterschiedliche Konfiguration an den Zinnatomen in den Verbindungen **7** und **8** hinweist. Im aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) findet sich ein scharfes Singulett bei δ 0.28 ppm, das von den methylgebundenen Protonen der drei chemisch gleichwertigen Liganden erzeugt wird. Die sauerstoffgebundenen Protonen können im ^1H -NMR-Spektrum aufgrund der geringen Intensität im Vergleich zu den ligandengebundenen Protonen (1:27) nicht eindeutig zugeordnet werden.

Die chemisch äquivalenten Siliciumatome des Ligandensystems erzeugen im ^{29}Si -NMR-Spektrum (C_6D_6) ein Singulett bei δ 0.26 ppm.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6) weist zwei Resonanzen für die beiden unterschiedlichen Kohlenstoffatome auf. So wird bei δ 5.19 ppm die Resonanz der siliciumgebundenen C-Atome gefunden. Das ternäre Kohlenstoffatom erzeugt ein Signal bei δ 26.55 ppm.

Die Resonanz bei $\delta -156.3$ ppm im ^{119}Sn -NMR-Spektrum kann den chemisch identischen Zinnatomen zugeordnet werden.

Obwohl eine charakteristische OH-Bande im aufgenommenen IR-Spektrum nicht beobachtet werden kann, findet sich eine Vielzahl von Schwingungsbanden bei Wellenzahlen von 629 (w), 662 (w), 682 (w), 981 (w), 1013 (s), 1098 (s), 1550 (vs), 1734 (w), 1867 (w), 1936 (w), 2905 (s), 2957 (s), 2986 (s) und 3588 (w).

Die durchgeführte massenspektrometrische Untersuchung (EI, 70 eV) erwies sich allerdings als nicht sehr aussagekräftig. So finden sich hier bei m/z 73 (43 %) $[\text{Me}_3\text{Si}]$ und m/z 201 (100 %) $[\text{TMS}_3\text{C} - 2 \text{Me}]$ zwei charakteristische Fragmente des eingesetzten Liganden wieder, ein Molekülionenpeak konnte jedoch nicht beobachtet werden. Die Elementaranalyse hingegen bestätigt die korrekte Zusammensetzung von **8**.

2.3.4.5. Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $8 \cdot t\text{-BuCH}_2\text{NMe}_2$

Die durch Kristallisation von **8** aus *n*-Hexan erhältlichen Einkristalle waren zwar für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet, jedoch konnten die gefundenen Kristalldaten nicht eindeutig verfeinert werden, da sich in dem eingesetzten Ligandensystem starke Fehlorderungen fanden.

Die Kristallisation der Reaktionsprodukte, die bei der Hydrolyse von TsiSnCl_3 (**2**) in Gegenwart von Anilin, aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Neopentyltrimethylamin $t\text{-BuCH}_2\text{NMe}_2$ (4:1) anfielen, ergab Einkristalle des Amin-Adduktes von **8**, die röntgenographisch erstmalig eindeutig charakterisiert werden konnten.

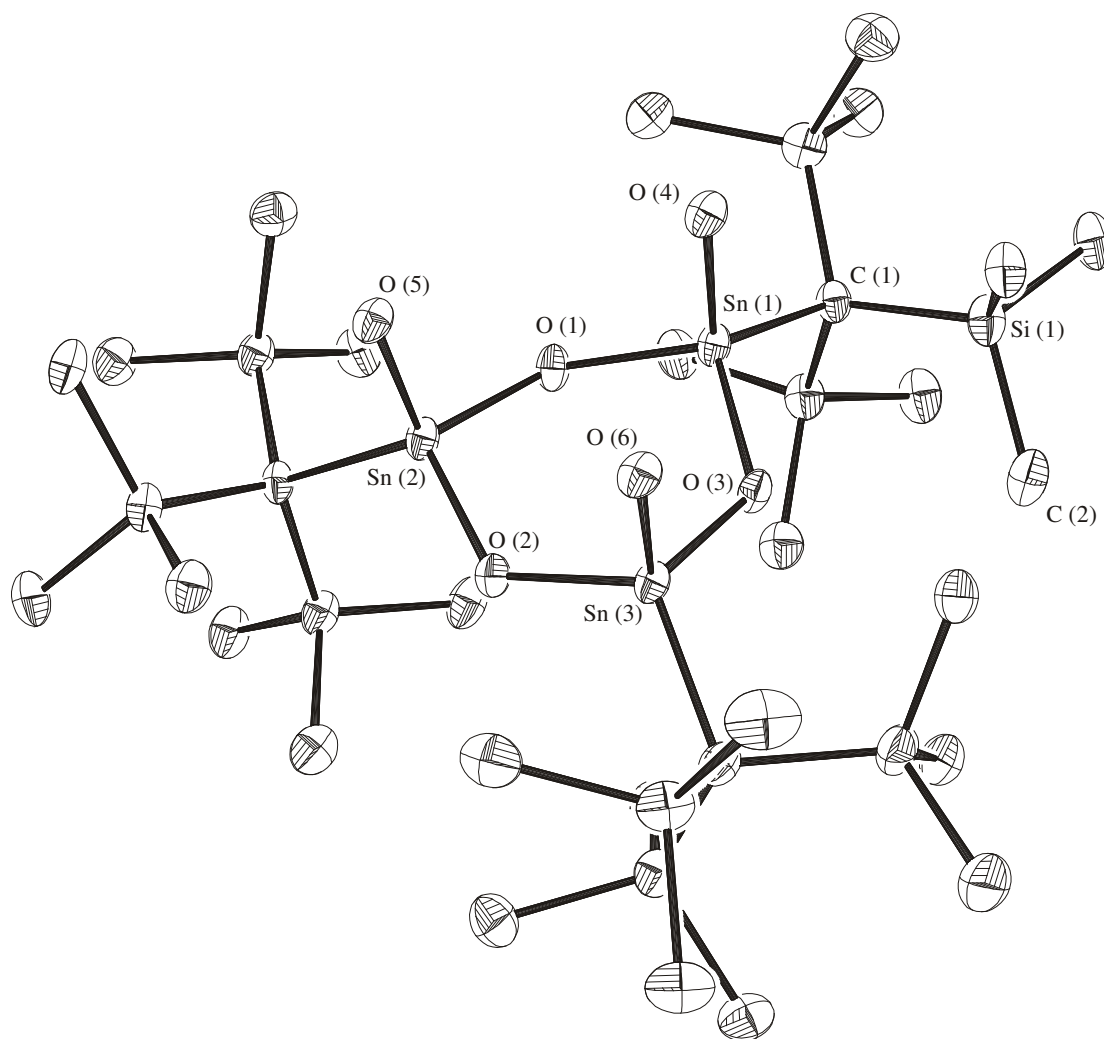


Abb. 6: Struktur von $8 \cdot t\text{-BuCH}_2\text{NMe}_2$ im Kristall, ORTEP,^[109] 30 %-Ellipsoide, die H-Atome und das Amin wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Sn (1) – O (3)	1.965	O (3) – Sn (1) – O (1)	105.0
Sn (1) – O (4)	1.968	O (3) – Sn (1) – O (4)	106.1
Sn (1) – C (1)	2.156	O (3) – Sn (1) – C (1)	114.4
Sn (1) – O (1) – Sn (2)	127.0	O (4) – Sn (1) – C (1)	110.5

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **8**-*t*-BuCH₂NMe₂.

Die äquatorial an den Sn₃O₃-Heterocyclus gebundenen Liganden zeigen bei **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ im Gegensatz zu **7** alle in eine Richtung. Die drei axial gebundenen Hydroxigruppen zeigen dabei eine *cis*-Anordnung. Daraus resultiert, dass die drei Zinnatome chemisch äquivalent sind und erklärt, dass in den durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen jeweils nur eine Resonanz für die betreffenden Kerne gefunden werden konnte.

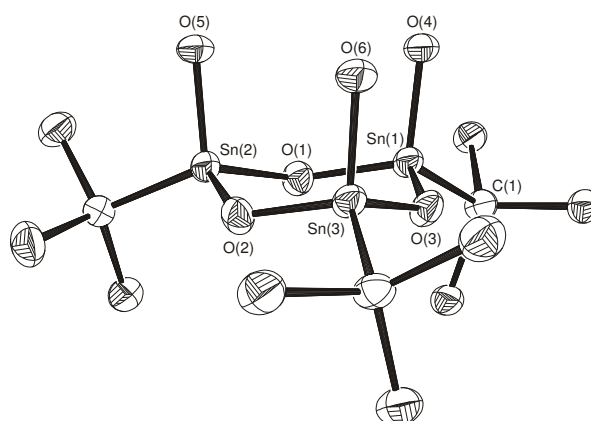


Abb. 7: Struktur von **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ im Kristall, ORTEP,^[109] 50 %-Ellipsoide, die Protonen, die Methylgruppen und das Amin wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Abbildung 7 zeigt das „Zinnsäure“-Amin-Adukt **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ ohne die ligandengebundenen Methylgruppen sowie die sauren Protonen und das Amin. In dieser Darstellung ist die sesselförmige Konformation des cyclischen Grundgerüsts und die *cis*-Anordnung der axialen OH-Gruppen deutlich zu erkennen. Der große strukturelle Unterschied zwischen **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ und **7** („Briefumschlag“-Konformation) wird schnell deutlich, soll aber in Kapitel 2.3.4.6. vertiefend behandelt werden.

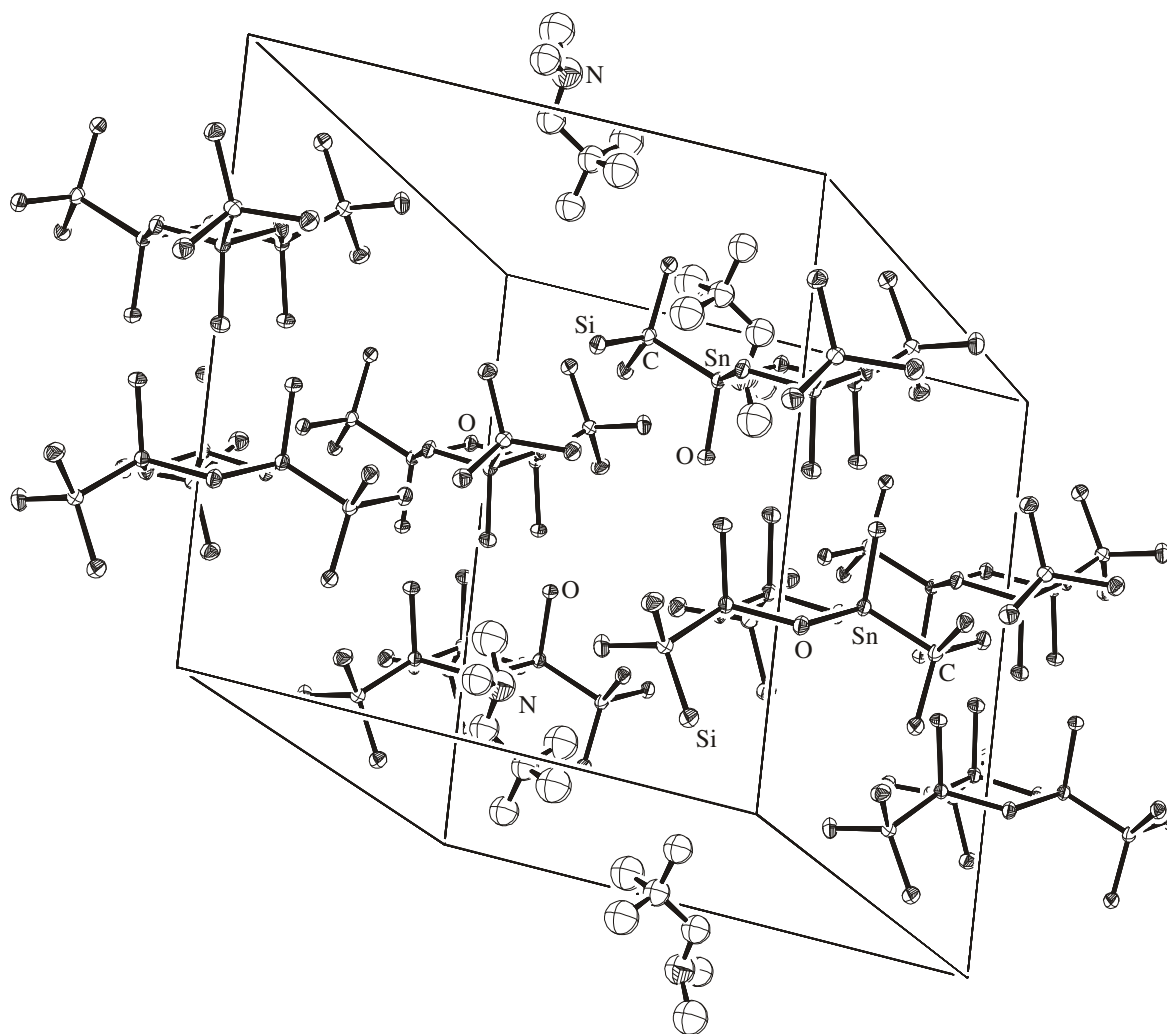


Abb. 8: Anordnung von **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ in der Elementarzelle, ORTEP,^[109] 30 %-Ellipsoide, die Methylgruppen des Liganden sowie alle weiteren Protonen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Wie in Abbildung 8 zu sehen ist, bestehen keinerlei Bindungen zwischen **8** und dem Amin. Weder eine Wechselwirkung zwischen einem Lewis-aciden Zinnatom oder den sauren Protonen mit dem basischen Amin kann beobachtet werden. Das Amin lagert sich vielmehr zwischen den apolaren Liganden von **8** ein.

Die gegenüberliegende Anordnung von jeweils zwei Molekülen **8**, in der sich die exocyclischen Sauerstoffatome entgegenstehen, lässt Wasserstoffbrückenbindungen vermuten. Diese konnten kristallographisch jedoch nicht nachgewiesen werden.

Die ermittelten Zinn-Sauerstoffabstände im sechsgliedrigen Grundgerüst von **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ liegen zwischen 1.958 und 1.970 Å und sind somit mit bekannten Diorganozinnoxiden des Typs (R₂SnO)₃ zu vergleichen.^[113,121] Die Abstände zwischen den terminal gebundenen Sauerstoff- und den Zinnatomen liegen im Bereich zwischen 1.968 und 1.977 Å und lassen sich mit hydroxysubstituierten Zinn-Sauerstoff-Clustern

vergleichen.^[123] Die Bindungslängen zwischen den Zinnatomen und den ternären Kohlenstoffatomen der Liganden liegen zwischen 2.145 und 2.156 Å. Vergleichbare Bindungsabstände werden für Tpsi-Sn-Verbindungen gefunden.^[110b]

Die gefundenen O – Sn – O – Bindungswinkel im heterocyclischen Grundgerüst von **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ von 103.9 bis 105.0° lassen sich mit denen bekannter Verbindungen (101.4 bis 104.7°) vergleichen.^[113,121] Die entsprechenden Sn – O – Sn – Winkel liegen in einem Bereich von 126.4 bis 127.0°. Sie stimmen überein mit anderen strukturell aufgeklärten *cyclo*-Tristannoxanen (120.8 bis 136.1°).^[113,121] Der zwischen den Sauerstoff- und Zinnatomen sowie der terminalen Hydroxigruppe aufgespannte Winkel liegt in einem Bereich von 104.5 bis 106.4°. Da an dieser Stelle Vergleichswerte fehlen, können diese Winkel nur näherungsweise mit entsprechenden O – Sn – C – Winkeln von z.B. (Dipp₂SnO)₃ (104.1 bis 105.0°)^[121a] verglichen werden. Die O_(Ring) – Sn – C – Winkel von 113.7 bis 116.8° liegen in einem für diese Systeme typischen Bereich [(Dipp₂SnO)₃: 115.2 bis 117.3°].^[121a] Die Winkel O_(terminal) – Sn – C bewegen sich zwischen 110.0 und 110.5°. Da vergleichbare Systeme fehlen, kann dieser Winkel ansatzweise mit den C – Sn – C – Winkeln bekannter substituierter Sn₃O₃ Heterocyclen (112.5 bis 119.5°)^[113,121] verglichen werden, fällt aber etwas kleiner aus.

Die hier besprochene „Zinnsäure“ (TsiSn(OH)O)₃ (**8**) stellt das erste Hydrolyseprodukt eines Monoorganozintrichlorids mit molekularem Aufbau und freien Hydroxigruppen dar.^[122]

2.3.4.6. Struktureller Vergleich von **7** und **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ mit bekannten *cyclo*-Tristannoxanen

Wie bereits in Kapitel 2.3.4.5. kurz angedeutet, unterscheiden sich die heterocyclischen Grundgerüste von **7** und **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ deutlich. Während der Sn₃O₃-Cyclus in **7** eine „Briefumschlag“-Konformation ausbildet, liegt dieser in **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ in nahezu idealer Sesselanordnung vor.

Diese Tatsache mag zunächst überraschend sein, da sich **7** und **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ in der elektronischen Umgebung der Zinnatome nur unmerklich voneinander unterscheiden. Lediglich die Chloratome wurden gegen Hydroxigruppen ausgetauscht. Die reine *cis*-Anordnung der axial gebundenen OH-Gruppen könnte dabei ein Hinweis auf vorliegende Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall sein, sodass diese Konformation energetisch bevorzugt wird. In Lösung wird dieser Energievorteil jedoch aufgehoben, was in den durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen jedoch nicht gezeigt werden konnte, da die jeweiligen Konformationen von **7** und **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ auch in Lösung unverändert vorliegen. Diesen energetischen Vorteil kann es in einer rein halogensubstituierten Verbindung naturgemäß nicht geben. Allerdings kann dieser Sachverhalt die deutlich voneinander verschiedene Anordnung der Zinn- und Sauerstoffatome in den Sn₃O₃-Systemen von **7** und **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ nicht erklären.

Ein Literaturvergleich hingegen zeigt, dass neben den gefundenen Konformationen für **7** und **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ weitere Sn₃O₃-Heterocyclen mit Twist-Konformation^[121b] oder nahezu perfekter Planarität^[113a,121a] des zugrundeliegenden sechsgliedrigen Ringsystems existieren.

Das überraschend aus der basischen Hydrolyse von TsiMeSnCl₂ erhältliche (Tsi₂BisMe₃Sn₃O₃), ein gemischt substituiertes Diorganozinnoxid, welches unter Ligandersetzung entsteht, weist eine Boot-Konformation auf.^[113b] Der große strukturelle Unterschied zu **7** wird trotz der nahezu identischen organischen Liganden deutlich. Die für **8**-*t*-BuCH₂NMe₂ gefundene Sessel-Konformation war für sechsgliedrige Zinn-Sauerstoff-Heterocyclen bis heute jedoch in der Literatur unbekannt.^[122]

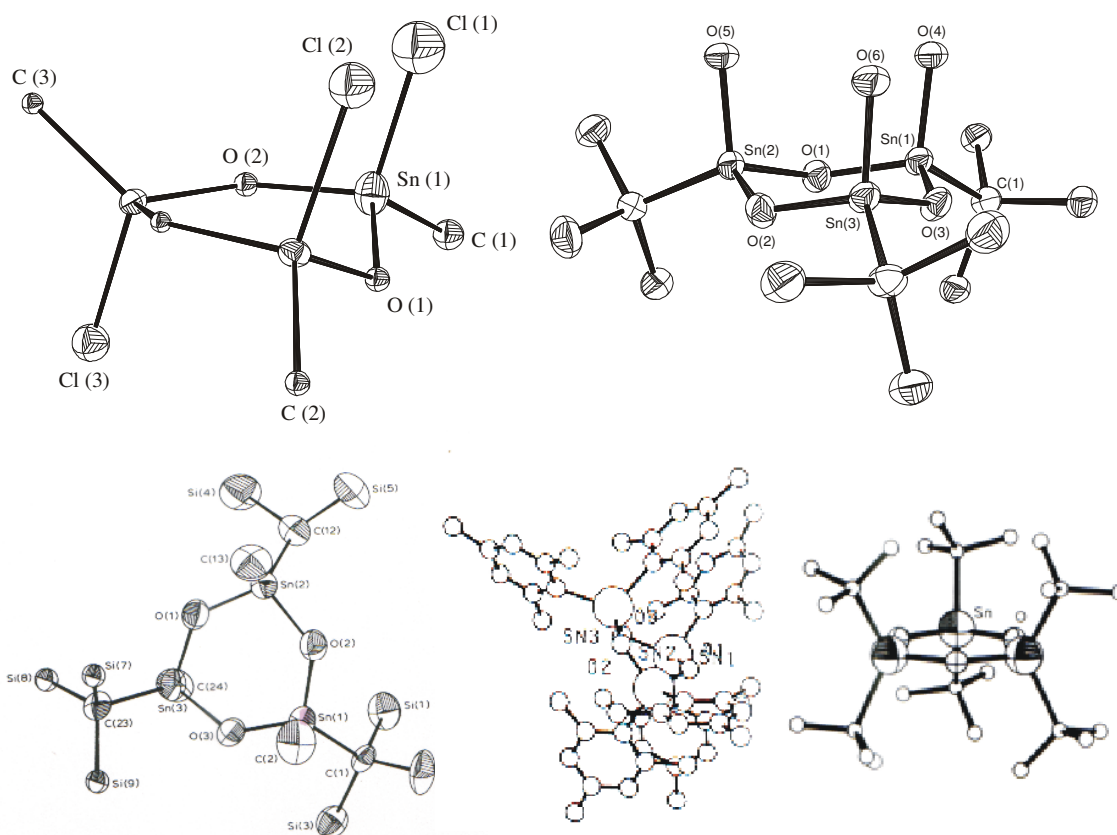


Abb. 9: Räumliche Anordnung des Sn_3O_3 -Grundgerüsts in **7**, **8**· $t\text{-BuCH}_2\text{NMe}_2$, $\text{Tsi}_2\text{BisMe}_3\text{Sn}_3\text{O}_3$, $(\text{Mes}_2\text{SnO})_3$ und $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$.

Die deutlich voneinander verschiedenen Konformationen unterschiedlicher cyclischer Sn_3O_3 -Einheiten sind in Abbildung 9 wiedergegeben. Am auffälligsten ist die Anordnung der Sauerstoff- und Zinnatome in $(\text{Mes}_2\text{SnO})_3$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$, $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$). Der Heterocyclus liegt in dieser Verbindung in einer Twist-Konformation vor. Zu erkennen ist die strukturelle Verwandtschaft von **7** und $\text{Tsi}_2\text{BisMe}_3\text{Sn}_3\text{O}_3$. Während **7** in einer „Briefumschlag“-Konformation vorliegt, entspricht der sechsgliedrige Heterocyclus im auch chemisch relativ verwandten $\text{Tsi}_2\text{BisMe}_3\text{Sn}_3\text{O}_3$ einer Boot-Konformation. Im Gegensatz dazu besitzt $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ einen nahezu planaren Aufbau des cyclischen Grundgerüsts.

Eine große Rolle für den Aufbau spielen Art und räumliche Ausdehnung der jeweils vorliegenden organischen Substituenten. Im Falle des Dimesitylzinnnoxides sind an das Zinnatom jeweils zwei aromatische Liganden gebunden. Allerdings kann das direkt an das Metallzentrum geknüpfte Benzolderivat nicht der einzige Grund für die Twist-Konformation sein, da das entsprechende $(\text{Dipp}_2\text{SnO})_3$ wiederum einen nahezu planaren Sn_3O_3 -Ring ausbildet.^[121a] Im zuletzt Genannten wird der Grund für die ebene Anordnung

der Zinn- und Sauerstoffatome in dem außerordentlich großen sterischen Anspruch des organischen Systems liegen, der aus der Einführung der *iso*-Propylgruppen resultiert, mit dem die Mesityl-Liganden des $(\text{Mes}_2\text{SnO})_3$ nicht konkurrieren können, sodass der Heterocyclus zu der vorliegenden Twist-Konformation „gefaltet“ wird.

In der jüngeren Vergangenheit wurden einige Überlegungen zu dem Zusammenhang zwischen den O – Sn – O bzw. Sn – O – Sn – Bindungswinkeln und den daraus resultierenden zugrundeliegenden Grundstrukturen der entsprechenden sechsgliedrigen Heterocyclen und den ${}^2J({}^{117}\text{Sn} - \text{O} - {}^{119}\text{Sn})$ – Ringkopplungen angestellt.^[121a] Eine endgültige Aussage zu diesem Zusammenhang kann allerdings auch an dieser Stelle in Ermangelung der entsprechenden Daten für ältere Systeme nicht getroffen werden.

	7	8	$\text{Tsi}_2\text{BisMe}_3\text{Sn}_3\text{O}_3$	$(\text{Mes}_2\text{SnO})_3$	$(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$
Sn_3O_3 -Grundstruktur	Briefumschlag	Sessel	Boot	Twist	planar
O-Sn-O [°] (Ring)	105 - 106	104 - 105	104 - 105	100 - 105	107
Sn-O-Sn [°] (Ring)	120 - 130	126 - 127	132 - 134	120 - 122	133
Sn-O [Å]	1.94 – 1.99	1.96 – 1.97	1.93 – 1.97	1.96 – 1.99	1.97
${}^{119}\text{Sn}$ [ppm]	- 141.0; -133.0	-156.3	*/*	*/*	- 84.3
${}^2J({}^{117}\text{Sn}-\text{O}-{}^{119}\text{Sn})$ [Hz]	822 - 829	719	*/*	*/*	369

Tabelle 4: Bindungswinkel, -längen, chemische Verschiebungen (${}^{119}\text{Sn}$), ${}^2J({}^{117}\text{Sn}-\text{O}-{}^{119}\text{Sn})$ -Ringkopplungen sowie die ringförmige Grundstruktur für verschiedene *cyclo*-Tristannoxane.

Wie in Tabelle 4 wiedergegeben liegen die Sn – O – Bindungslängen der verschiedenen Systeme in einem für die Elemente Zinn und Sauerstoff typischen Bereich. Die gemessenen unterschiedlichen Resonanzen für **7** bzw. **8** und $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ in den durchgeführten ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren sind durch die deutlich unterschiedliche elektronische Umgebung der Zinnatome in den entsprechenden Verbindungen zu erklären.

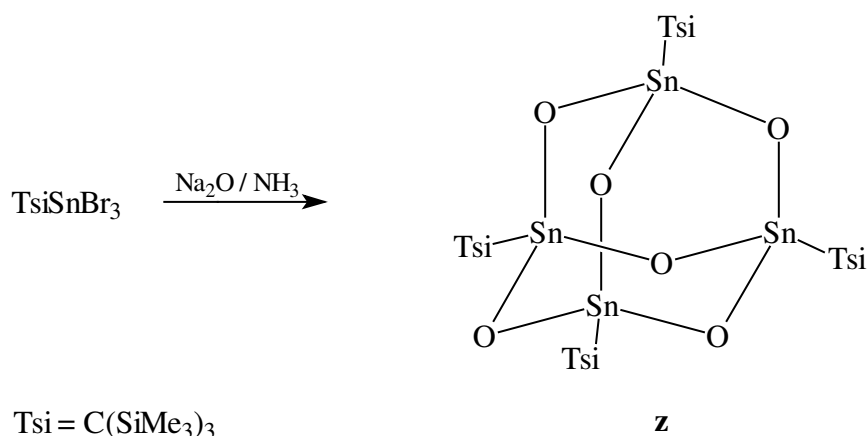
Bedingt durch die verschiedenen zugrunde liegenden cyclischen Strukturen weichen gerade die Sn – O – Sn – Bindungswinkel z.T. deutlich voneinander ab.

Die gemessenen ${}^2J({}^{117}\text{Sn} - \text{O} - {}^{119}\text{Sn})$ Ringkopplungen von **7** und **8** sind signifikant größer als diejenigen in $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$, was auf eine deutlich stärkere Wechselwirkung der Atome innerhalb des Ringsystems hinweist, allerdings im Widerspruch zu den strukturellen Anordnungen der Atome in den sechsgliedrigen Ringsystemen steht.

2.3.4.7. Existiert ein Stannatriol $\text{R}_3\text{Sn}(\text{OH})_3$? ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

Bereits in den Kapiteln 2.3.4.2. und 2.3.4.5. wurde kurz erläutert, dass die Hydrolyse von TsiSnCl_3 (**2**) neben dem erwähnten „Zinnsäurechlorid“ ($\text{TsiSn}(\text{Cl})\text{O}_3$) (**7**) weitere Produkte lieferte, von denen allerdings nur die „Zinnsäure“ ($\text{TsiSn}(\text{OH})\text{O}_3$) (**8**) NMR-spektroskopisch aus dem Rohprodukt in einer Ausbeute von ca. 2 % identifiziert werden konnte.

Im Jahr 1999 konnte vom Arbeitskreis Roesky das formale Hydrolyseprodukt eines Monoorganozinntrihalogenids synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Die Umsetzung von TsiSnBr_3 mit Na_2O in flüssigem Ammoniak lieferte dabei ein Produkt der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Tsi}_4\text{Sn}_4\text{O}_6$ (**z**) mit heteroadamantanartigem Aufbau (Schema 33).^[124]



Schema 33

$\text{Tsi}_4\text{Sn}_4\text{O}_6$ (**z**) kann folglich als Kondensationsprodukt von $\text{TsiSn}(\text{OH})\text{O}_3$ (**8**) mit einem Molekül der Zusammensetzung $\text{TsiSn}(\text{OH})_3$ verstanden werden.

Die angefertigten ^1H -NMR-spektroskopischen Analysen der Hydrolyserückstände von TsiSnCl_3 (**2**) zeigen eindeutig, dass neben dem Hauptprodukt ($\text{TsiSn}(\text{Cl})\text{O}_3$) (**7**) weitere Produkte entstanden sind. Allein die Tatsache, dass die strukturelle Beschaffenheit von **8**·*t*-BuCH₂NMe₂ aus Einkristallen bestimmt werden konnte, die aus dem Reaktionsrückstand der Hydrolyse von **2** erhalten werden konnten, bestätigt die Annahme, dass im Verlauf der Reaktion von TsiSnCl_3 (**2**) mit Wasser neben **7** weitere Produkte gebildet wurden.

Die vier charakteristischen Signale von $\text{Tsi}_4\text{Sn}_4\text{O}_6$ (**z**) (δ 0.13, 0.24, 0.28, 0.51 ppm) für die chemisch nicht äquivalenten Liganden konnten im ^1H -NMR-Spektrum aufgrund der zu geringen Intensität nicht eindeutig zugeordnet werden. Trotzdem kann davon ausgegangen werden, dass sich dieses Hydrolyseprodukt im Verlauf der Reaktion in geringen Mengen bildet.

Obwohl diese Nebenprodukte nicht rein isoliert und spektroskopisch untersucht werden konnten, gelang die kristallographische Untersuchung eines Nebenproduktes (**9**). Dabei handelt es sich um eine Substanz, die als zentrale Einheit ein kubisches System aus fünf Zinn- und neun Sauerstoffatomen besitzt.

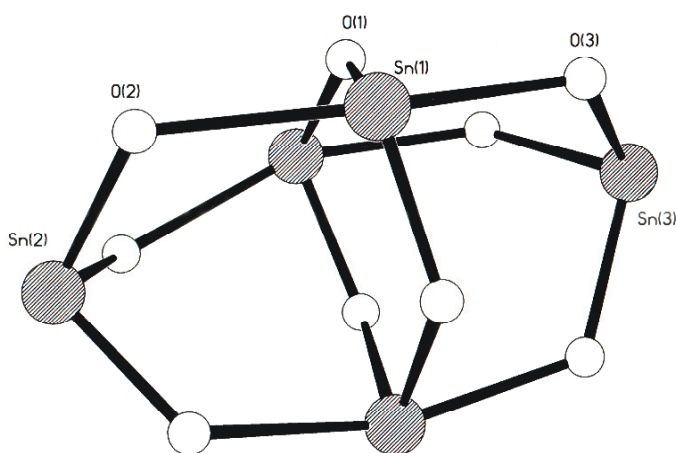
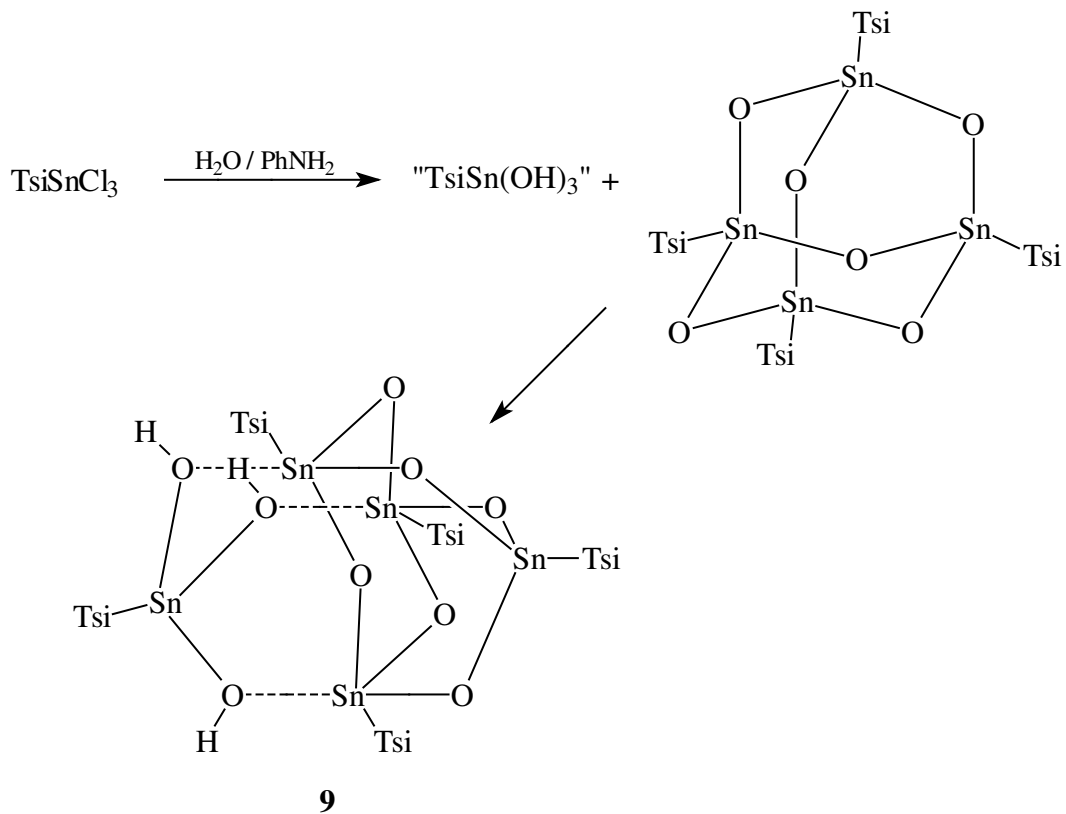


Abb. 10: Zentrale Zinn-Sauerstoff-Einheit von **9**. Die Liganden und die sauerstoffgebundenen Protonen wurden aufgrund ihrer kristallographischen Unsicherheit weggelassen.

Da es sich bei **9** um ein elektronisch neutrales System handelt, muss es der chemischen Zusammensetzung $\text{Tsi}_5\text{Sn}_5\text{O}_6(\text{OH})_3$ entsprechen. Eine Verbindung dieser Summenformel kann nur als Addukt eines Moleküls $\text{Tsi}_4\text{Sn}_4\text{O}_6$ (**z**) mit dem ebenso in geringen Mengen intermediär gebildeten Stannatriol $\text{TsiSn}(\text{OH})_3$ gedeutet werden (Schema 34).

**Schema 34**

Obwohl es für **9** keine spektroskopischen Beweise und auch keine endgültige kristallographische Sicherheit gibt, stellt dieses System jedoch den bisher ersten Anhaltspunkt für die Existenz für Silantrien entsprechenden kondensationsstabilen Stannatriolen des Typs RSn(OH)_3 dar.

Die Tatsache, dass es einen Hinweis auf diese Systeme gibt, mag in der Zukunft Anreiz genug sein, eine Syntheseroute für solche Verbindungen zu entwickeln. Vielversprechend könnte hierfür der Einsatz von sterisch deutlich anspruchsvolleren Ligandensystemen sein, sodass Kondensationsreaktionen zu „Zinnsäuren“ des Typs $(\text{RSn(OH)O})_3$ oder heteroadamantanartigen Käfigverbindungen des Typs $\text{R}_4\text{Sn}_4\text{O}_6$ verhindert werden können.

2.3.4.8. Versuche zur weiteren Derivatisierung von 7

Die erfolgreiche Reaktion unter LiCl-Eliminierung von 7 zum hydroxidsubstituierten Derivat 8 ließ erwarten, dass weitere Reaktionen unter Abspaltung eines in organischen Lösungsmitteln nicht löslichen Salzes durchgeführt werden könnten.

Leider zeigte sich jedoch, dass die bei der Reaktion von 7 mit LiOH in heterogener Phase gewonnenen Ergebnisse nicht auf andere Systeme übertragbar waren.

2.3.4.8.1. Versuchte Reaktion von 7 mit KReO₄

In Analogie zu der Synthese von 8 wurde eine heterogene Mischung des „Zinnsäurechlorids“ (7) mit sechs Äquivalenten KReO₄ in *n*-Hexan vier Wochen lang am Rückfluss erhitzt. Obwohl im aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆) eine Vielzahl von Signalen im Bereich zwischen δ 0.10 und 0.50 ppm beobachtet werden konnten, war das Intensitätsverhältnis der charakteristischen Signale von 7 bei δ 0.47 und 0.50 ppm im Vergleich zu ersteren zu groß. Aufgrund dieser Tatsache wurde auf eine weitere Aufarbeitung in Ermangelung einer lohnenden Ausbeute verzichtet.

2.3.4.8.2. Versuchte Hydrierung von 7 mit LiAlH₄

Um ein hydridisches *cyclo*-Tristannoxan zu erhalten, wurde eine Lösung von LiAlH₄ in Diethylether bei -78 °C mit 7, ebenfalls gelöst in Et₂O, versetzt. Dabei durchlief die Reaktionslösung vielerlei Farbänderungen im blau-violetten Bereich. Nachdem flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert und von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert wurde, blieb ein dunkelgrauer Rückstand zurück. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen in C₆D₆ zeigten eine Vielzahl von Signalen im Bereich zwischen δ 0.10 und 1.50 ppm. Aufgrund der uneinheitlichen Zusammensetzung des Reaktionsrückstandes wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

2.3.4.8.3. Versuchte Reaktionen von 7 mit Lithiumalkylen

7 sollte aufgrund der zinngebundenen Chloratome ein geeignetes Startmaterial zur Synthese asymmetrisch substituierter *cyclo*-Tristannoxane des Typs (TsiRSnO)₃ sein (R = org. Ligand).

Zur Derivatisierung wurde das „Zinnsäurechlorid“ 7 jeweils in *n*-Pentan gelöst und bei tiefer Temperatur (–78 °C) mit den Lithiumalkylen MeLi, *n*-BuLi, *t*-BuLi, *i*-PrLi, gelöst in *n*-Hexan, versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert und von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert.

Da sich die jeweiligen Reaktionslösungen schon nach Zugabe weniger Tropfen des Alkylierungsreagenzes gelb bis tiefrot färbten, konnte davon ausgegangen werden, dass neben den gewünschten Produkten auch eine Vielzahl von Nebenprodukten gebildet worden sein könnten.

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen (C₆D₆) der erhaltenen gelb- bis rotgefärbten Rückstände zeigen neben den Resonanzen bei δ 0.47 und 0.50 ppm, die dem Edukt 7 entsprechen, eine Vielzahl an Signalen, sodass von einer weiteren Aufarbeitung abgesehen werden konnte.

2.3.4.8.4. Versuchte Fluorierungen von 7

Im weiteren Verlauf wurde versucht, aus dem „Zinnsäurechlorid“ 7 durch Reaktion mit verschiedenen Fluorierungsreagenzien ein fluorsubstituiertes *cyclo*-Tristannoxan zu erhalten.

Bei der ansonsten analog zu 2.3.4.4. durchgeführten Reaktion wurde eine Lösung von 7 in *n*-Hexan mit festem Natriumfluorid versetzt und etwa vier Wochen lang am Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte nicht umgesetztes 7.

Da die Reaktion von 7 mit NaF erfolglos verlief, wurde der Versuch unternommen, das „Zinnsäurefluorid“ (TsiSn(F)O)₃ durch Umsetzung von 7 mit BF₃-Etherat zu erhalten. Dazu wurde eine Lösung von 7 in Diethylether mit einem Überschuss an BF₃-Etherat versetzt und zwei Wochen lang bei Raumtemperatur gerührt. Die durchgeführte ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchung (C₆D₆) lieferte ein Spektrum mit einer Vielzahl von Resonanzen. So zeigt sich ein scharfes Singulett bei δ 7.7 ppm, mehrere sich überlagernde,

sehr breite Signale sind im Bereich von δ 9.0 bis 18.0 ppm zu finden. Zwei intensitätsschwache, aber symmetrische Resonanzen sind bei δ 31.8 und 33.2 ppm zu erkennen. Aufgrund der uneinheitlichen Zusammensetzung des Reaktionsrückstandes wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

In weiteren Versuchen zur Fluorierung wurde **7** mit einem Überschuss an Silberfluorid in Toluol zur Reaktion gebracht. Das aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektrum (C_6D_6) zeigt zwischen δ 19.3 und 25.4 ppm sieben durch Fluoratome verursachte Resonanzen, die unterschiedlich fluorierten Zinn-Sauerstoff-Spezies (einfach, zweifach und dreifach fluoriert mit unterschiedlichen *cis*- und *trans*-Anordnungen) zugeordnet werden könnten. Aufgrund der komplexen Natur des Reaktionsrückstandes wurde auch hier auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

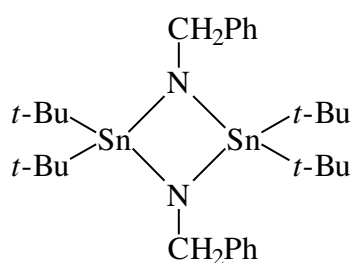
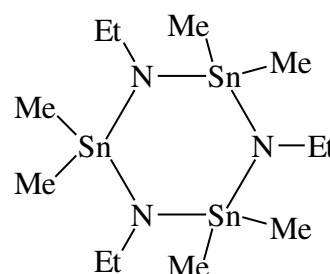
Abschließend wurde **7** mit Cäsiumfluorid in Toluol zusammengegeben und zwei Wochen lang bei einer Temperatur von etwa 50 °C gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Reaktionsrückstand ^{19}F -NMR-spektroskopisch und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^{19}F -NMR-Spektrum (C_6D_6) finden sich die zwei Signale der chemisch nicht gleichartigen Fluoratome bei δ 22.3 und 25.5 ppm in einem relativen Intensitätsverhältnis von eins zu zwei. Dieses Spektrum belegt, dass das gewünschte Produkt, das „Zinnsäurefluorid“ ($\text{TsiSn}(\text{F})\text{O}_3$), durch die Reaktion von **7** mit CsF erhältlich ist. Allerdings erwies sich das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) als weniger einheitlich. Bei δ 0.47 und 0.50 ppm werden die Resonanzen von **7** im korrekten Intensitätsverhältnis wiedergefunden. Darüber hinaus können zwei weitere Protonensignale im Verhältnis 1 : 2 bei δ 0.29 und 0.52 ppm erkannt werden. Diese Signale können zwar dem fluorierten *cyclo*-Tristannoxan zugeschrieben werden, allerdings gelang es aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten dieser zwei Verbindungen, die in etwa zu gleichen Teilen in dem erhaltenen Reaktionsrückstand vorhanden waren, in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nicht, diese voneinander zu trennen.

2.3.5. Zinn-Stickstoff-Verbindungen

In Analogie zu den in Kapitel 2.3.4. beschriebenen Zinn-Sauerstoff-Verbindungen existiert eine Vielzahl an Zinn-Stickstoff-Verbindungen, die aufgrund der Tatsache, dass eine NR_2 -Gruppierung isoelektronisch zu der entsprechenden OR-Einheit ($\text{R} = \text{H}$, org. Ligand) ist, chemisch und strukturell vielerlei Ähnlichkeiten aufweisen.^[49]

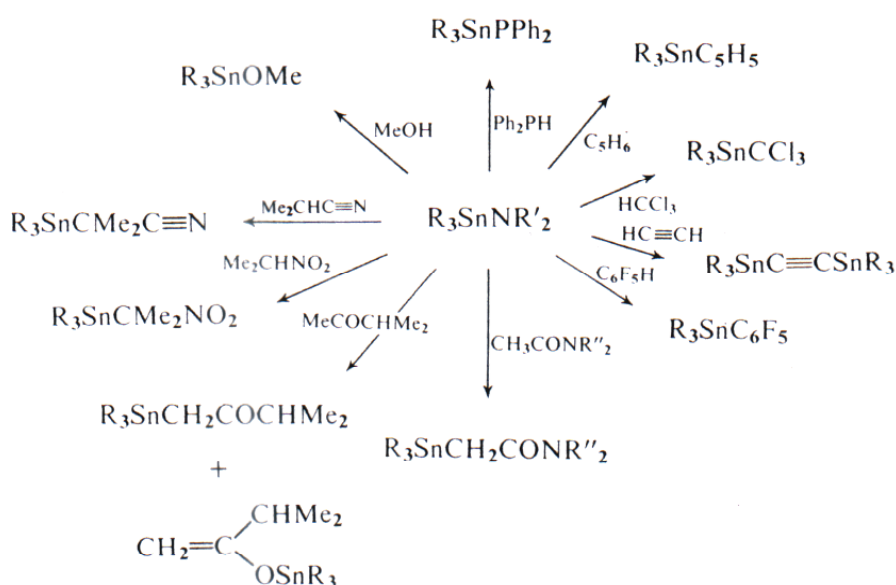
So sind Triorganylstannylamide der Zusammensetzung $\text{R}_3\text{SnNR}'_2$ seit langer Zeit bekannt und können nach gängigen Syntheseverfahren hergestellt werden.^[95,125] Ebenso sind Zinn-Stickstoff-Aggregate des Typs $\text{R}_2\text{Sn}(\text{NR}'_2)_2$ bekannt.^[125a] Aufgrund des Fehlens acider Protonen am Stickstoffatom sind die genannten Vertreter der mannigfaltigen Sn-N-Chemie nicht zum Aufbau von geschlossenen, käfigartigen Verbindungen, wie sie vom leichteren Homologen Silicium bekannt sind,^[94] geeignet.

Neben diesen vergleichsweise einfachen Molekülen existiert eine Reihe von Kondensationsprodukten, die durch formale Ammonolyse-Reaktionen von primären Aminen $\text{H}_2\text{NR}'$ mit Diorganozinndichloriden R_2SnCl_2 erhalten werden konnten. So sind vier- und sechsgliedrige Heterocyclen mit den Elementen Zinn und Stickstoff bekannt. Ein Beispiel für dimere Verbindungen dieser Substanzklasse stellt das *cyclo*-Distannazan ($t\text{-Bu}_2\text{SnNCH}_2\text{Ph}$)₂ (**za**)^[126] dar. Eine trimere Ringstruktur existiert in $(\text{Me}_2\text{SnNEt})_3$ (**zb**).^[126] Die beiden genannten Substanzen werden im Übrigen durch eine sogenannte „Transamidierungsreaktion“ hergestellt. Dabei wird jeweils das Diorganozinnbisdimethylamid $\text{R}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, $t\text{-Bu}$) mit einem primären Amin unter Abspaltung von R_2NH ($\text{R} = \text{Me}$, $t\text{-Bu}$) zu den Verbindungen **za** und **zb** umgesetzt.^[126]

**za****zb**

Neben den bisher erwähnten Substanzklassen sind auch Verbindungen der Stöchiometrie $\text{RSn}(\text{NR}'_2)_3$ bekannt. So konnte bereits 1977 das phenylsubstituierte $\text{PhSn}(\text{NMe}_2)_3$ synthetisiert werden.^[95]

Sn-N-Verbindungen zeigen ein großes Anwendungsfeld in der (metall)organischen Synthesechemie. Sie zeigen sich als außerordentlich reaktiv in Substitutions- und Additionsreaktionen mit polaren Reagenzien. Einige Beispiele für die Anwendung von Aminozinnverbindungen sind in Schema 35 wiedergegeben.^[127]



Schema 35

Trotz der vielfältigen Anwendungsbereiche von Sn-N-Systemen sind Triaminostannane des Typs $\text{RSn}(\text{NHR}')_3$ oder sogar $\text{RSn}(\text{NH}_2)_3$, die noch verbleibende Protonen am Stickstoffatom besitzen, bis heute unbekannt. Ebenso die der „Zinnsäure“ $(\text{TsiSn}(\text{OH})\text{O})_3$ (**8**) entsprechenden Triamino-*cyclo*-tristannazane $(\text{RSn}(\text{NH}_2)\text{NH})_3$ wurden bisher nicht in der Literatur erwähnt.

Die bei den Hydrolysereaktionen von TsiSnCl_3 (**2**) gewonnen Erkenntnisse ließen erwarten, dass auch bei Umsetzungen von **2** mit Ammoniak und seinen Derivaten ungewöhnlich stabile Trisyl-substituierte Zinn-Stickstoff-Systeme erhalten werden könnten.

2.3.5.1. Versuche zur Ammonolyse von TsiSnCl_3 (**2**) mit NH_3

Die bei den durchgeführten Reaktionen mit TsiSnCl_3 (**2**) gewonnenen Erfahrungen zeigen, dass es sich bei **2** um eine relativ reaktionsträge Substanz handelt. Allein die sehr langen Reaktionszeiten bei der Hydrolyse von **2** und die bedingte Stabilität von **2** an der Atmosphäre bestätigen diese Tatsache deutlich.

Aus diesem Grund wurde auf eine „reine“ Ammonolyse-Reaktion von **2** in flüssigem NH_3 verzichtet, sondern die Reaktivität des Ammoniaks durch Zusatz einer starken Base erhöht.

2.3.5.1.1. Versuchte Umsetzung von **2** mit NH_3 in Gegenwart von Natrium

In unserem Arbeitskreis gewonnene Erkenntnisse zur Ammonolyse von Verbindungen des Siliciums haben gezeigt, dass diese in Gegenwart von Natrium besser verlaufen. Eine deutlich leichtere Aufarbeitung wird durch die Bildung von NaCl anstelle von NH_4Cl erreicht.^[128]

Analog dazu wurde Ammoniak bei -34 °C in einen Kolben über Natrium einkondensiert und tropfenweise mit einer Lösung von TsiSnCl_3 (**2**) in Toluol versetzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde fünf Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt und danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem der größte Teil des Ammoniaks entwichen war, wurden alle flüchtigen Anteile im Vakuum entfernt, der zurückgebliebene Rückstand fünf Stunden lang mit *n*-Pentan extrahiert und anschließend von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert.

Der resultierende farblose Rückstand wurde massenspektrometrisch untersucht (EI, 70 eV). Im erstellten Spektrum findet sich im Bereich bis m/z 1000 eine Vielzahl an Signalen. Besonders intensitätsstarke Peaks finden sich bei m/z 735, 751, 825 und 899, die allerdings nicht zugeordnet werden konnten.^[129] Auf eine weitere Aufarbeitung wurde verzichtet.

Ein möglicher Grund, dass die für die Chemie des Siliciums gewonnenen Erkenntnisse nicht auf das verwandte Zinn übertragbar waren, könnte in der Bildung von Stannyl-Anionen zu suchen sein. So wird z.B. aus Me_3SnCl und Natrium in flüssigem Ammoniak das für viele organische Synthesen verwendete salzartige $[\text{Me}_3\text{Sn}]\text{Na}^+$ hergestellt.^[9]

2.3.5.1.2. Versuchte Umsetzung von **2** mit NH₃ in Gegenwart von *n*-Butyllithium

Wie beschrieben, war die Reaktion von TsiSnCl₃ (**2**) mit NH₃ in Gegenwart von Natrium als Hilfsbase nicht erfolgreich. Also wurde versucht, die Reaktion unter Zuhilfenahme von *n*-BuLi zu realisieren.

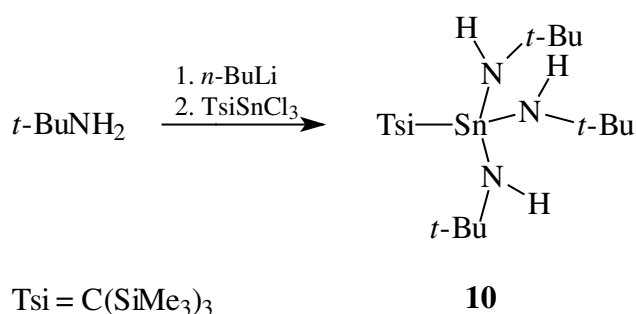
Zunächst wurde eine Mischung von *n*-Pentan und Ammoniak bei –34 °C mit einer 2 molaren Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan versetzt und für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Zinnkomponente **2**, gelöst in *n*-Pentan, langsam zugegeben. Die erhaltene, sehr heterogene Reaktionsmischung wurde 12 Stunden lang in der Kälte gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Leichtflüchtiges NH₃ konnte unter Inertgas-Atmosphäre (N₂) entweichen. Anschließend wurde das Solvens unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende farblose Feststoff fünf Stunden lang mit *n*-Pentan extrahiert. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und die erhaltene klare Lösung eingeengt. Nach zweitägiger Lagerung bei –26 °C konnte eine farblose, kristalline Substanz gewonnen werden, die NMR-spektroskopisch (¹H, C₆D₆) untersucht wurde. Es findet sich zwar bei δ 2.10 ppm eine leicht verbreiterte Resonanz, allerdings in einer sehr geringen Intensität. Das Signal bei δ 0.42 ppm zeigt jedoch, dass es sich bei der isolierten Substanz um nicht umgesetztes TsiSnCl₃ (**2**) handelt. Auf eine weitere Aufarbeitung wurde verzichtet.

Die Reaktion in Gegenwart von *n*-BuLi hat gegenüber der mit Natrium zwar den Vorteil, dass sowohl die Bildung von Stannyl-Anionen als auch Reduktionsreaktionen verhindert werden können, allerdings ist die Reaktivität des *in situ* gebildeten Lithiumamids LiNH₂ zu gering, wenn es sich um eine stark heterogene Lösung handelt. Das Problem bei der Durchführung der Reaktion stellt die Zugabe des *n*-Butyllithiums dar. Auch bei tiefen Temperaturen ist der Dampfdruck des Ammoniaks so groß, dass die Reaktion mit der zugegebenen Base bereits in der Gasphase beginnt. Dadurch werden sehr große Aggregate von LiNH₂ gebildet, die aufgrund ihrer fehlenden Oberfläche nur eine geringe Reaktivität aufweisen.

Der Einfluss der Oberfläche auf die Reaktivität des entsprechenden Lithiumamids sollte durch Verwendung eines deutlich weniger flüchtigen primären Amins überprüft werden, sodass intermediär eine weitaus feinere Suspension erhalten werden kann. Hierzu wurde *t*-BuNH₂ verwendet.

2.3.5.2. Umsetzung von **2** mit *t*-BuNH₂ in Gegenwart von *n*-BuLi zu RSn(NH*t*-Bu)₃ (**10**) (R = C(SiMe₃)₃)

Zur Umsetzung von TsiSnCl₃ (**2**) mit dem primären Amin wurde zunächst *t*-BuNH₂ in Toluol gelöst und bei –78 °C mit einer Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2 M) lithiiert. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten lang bei dieser Temperatur gerührt und anschließend tropfenweise mit TsiSnCl₃ (**2**), ebenfalls gelöst in Toluol, versetzt (Schema 36).



Schema 36

Schon während der Zugabe verfärbte sich die Reaktionslösung intensiv leuchtend gelb. Nach der beendeten Zugabe wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein deutlich sichtbarer Gelatisierungsprozess eingeleitet wurde.

Die „Lösung“ wurde zur Vervollständigung der Reaktion für weitere zwei Tage bei Raumtemperatur „gerührt“. Nach dieser Zeit änderten sich sowohl die Konsistenz der Lösung als auch deren Farbe. Es konnte eine farblose, leicht eingetrübte Flüssigkeit erhalten werden.

Zur Aufarbeitung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene farblose Rückstand 48 Stunden lang mit *n*-Pentan extrahiert. Nach der anschließenden Filtration wurde die resultierende farblose Lösung unter verminderten Druck auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und 48 Stunden lang bei einer Temperatur von –26 °C gelagert. Dabei kristallisiert **10** in großen farblosen Kristallen in einer Ausbeute von 95 % aus.

Durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchungen (C₆D₆) belegen die monomere Struktur des kondensationsstabilen Triaminostannans **10**. In dem angefertigten ¹H-NMR-Spektrum erzeugen die 27 siliciumgebundenen Methylprotonen ein scharfes Singulett bei

δ 0.42 ppm. Die 27 chemisch äquivalenten Protonen der *tert*-Butyl-Einheiten werden durch das Sigulett bei δ 1.42 ppm wiedergegeben. Ein breites Signal bei δ 0.50 ppm resultiert aus den drei stickstoffgebundenen Wasserstoffatomen der drei Amineinheiten.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum (C_6D_6) weist erwartungsgemäß nur eine Resonanz bei δ - 1.66 ppm für die chemisch identischen Siliciumatome des Liganden auf.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6) erzeugen die chemisch unterschiedlichen Kohlenstoffatome vier Resonanzen. Die siliciumgebundenen C-Atome können der bei δ 6.27 ppm erzeugten Resonanz zugeschrieben werden. Das ternäre Kohlenstoffatom des Trisyl-Liganden wird durch das Signal bei δ 11.34 ppm wiedergespiegelt. Bei δ 35.68 ppm kann die Resonanz beobachtet werden, die durch die neun chemisch äquivalenten C-Atome der *tert*-Butyl-Einheiten hervorgerufen wird. Das ternäre Kohlenstoffatom des stickstoffgebundenen organischen Systems erzeugen bei δ 53.94 ppm ein Signal.

Auch das angefertigte ^{119}Sn -NMR-Spektrum erweist sich als erwartungsgemäß einfach. So erzeugt das einzige Zinnatom des monomer vorliegenden Triaminostannans eine Resonanz bei δ - 94.7 ppm.

Im aufgenommenen IR-Spektrum ist die charakteristische NH-Schwingung nur sehr unzureichend zu erkennen. Sie kann durch eine sehr schwache Bande bei 3371 cm^{-1} beschrieben werden. Darüber hinaus finden sich vielfältige Schwingungsbanden bei Wellenzahlen von 468 (w), 615 (w), 660 (w), 676 (w), 718 (w), 800 (w), 852 (vs), 970 (s), 1024 (w), 1096 (w), 1190 (s), 1257 (s), 1358 (vs).

Das Ergebnis der massenspektrometrischen Untersuchung von **10** zeigt charakteristische Signale bei m/z 567 (3 %) [M], 494 (10 %) [M - TMS], 479 (8 %) [M - TMS - Me], 422 (100 %) [M - TMS - Me - *t*-Bu].

Die durchgeführte Bestimmung der molaren Masse (Toluol) bestätigt das monomere Vorliegen von **10** in Lösung.

In Einklang mit den spektroskopischen Daten stehen die bei der Elementaranalyse ermittelten Werte für $\text{TsiSn}(\text{NH}t\text{-Bu})_3$ (**10**).

Mit der Synthese von **10** ist es erstmalig gelungen, ein kondensationsstabiles Triaminostannan zu charakterisieren, das acide Protonen an den Stickstoffatomen trägt. Diese Stabilität ist einerseits durch den sterischen Anspruch des zinngebundenen Liganden und andererseits durch die Größe des N-gebundenen *tert*-Butyl-Systems zu erklären.

Um diesen Sachverhalt zu klären, wurde versucht, Einkristalle von **10** bei einer Temperatur von $-26\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan zu erhalten. Die gewonnenen Kristalle waren allerdings nicht vermessbar. Für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse

geeignete Kristalle konnten durch kontinuierliches Einengen einer Lösung von **10** in *n*-Pentan unter Inertgasatmosphäre (N₂) erhalten werden. Die Struktur soll im Anschluss in Kapitel 2.3.5.3. besprochen werden.

2.3.5.3. Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse von **10**

Wie in Kapitel 2.3.5.2. erwähnt, konnten durch langsames Einengen einer Lösung von **10** in *n*-Pentan Einkristalle erhalten werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 11 zeigt die Struktur von **10** im Kristall.

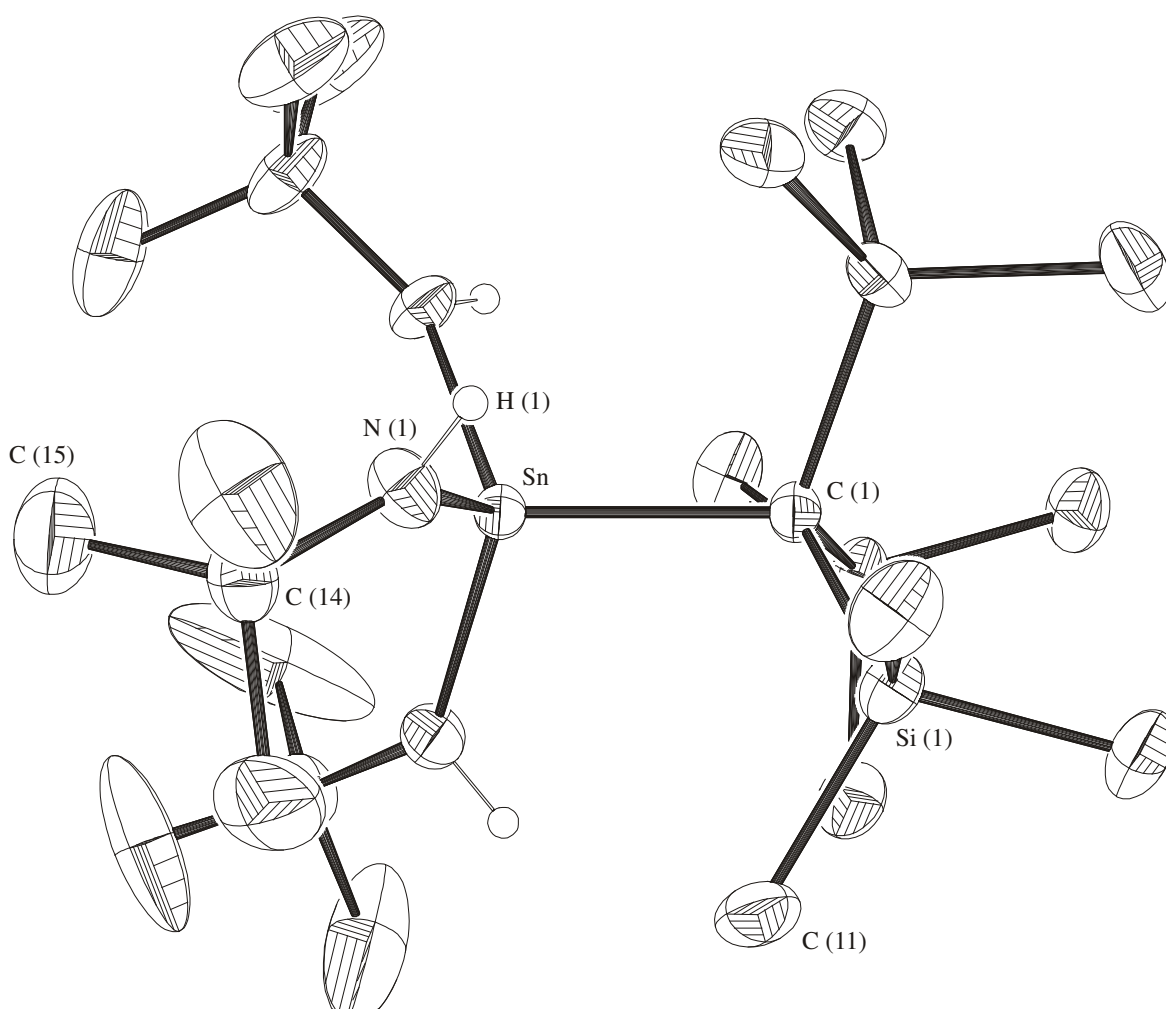


Abb. 11: Struktur von **10** im Kristall, ORTEP,^[109] 30 %-Ellipsoide, die Methylprotonen der organischen Substituenten wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die hier vorgestellte strukturelle Aufklärung von **10** stellt das erste Beispiel für ein Triaminostannan mit freien Protonen am Stickstoffatom dar.

Sn (1) – C (1)	2.212(4)	C (14) – N (1) – Sn (1)	135.0(3)
Sn (1) – N (1)	2.028(4)	C (15) – C (14) – N (1)	110.8(5)
Si (1) – C (1)	1.895(5)	C (15) – C (14) – C (16)	107.7(6)
Si (1) – C (11)	1.881(6)	C (1) – Si (1) – C (11)	113.4(2)
N (1) – C (14)	1.466(6)	Sn (1) – C (1) – Si (1)	109.5(2)
C (14) – C (15)	1.510(9)	N (1) – Sn (1) – N (2)	110.2(17)
N (1) – Sn (1) – C (1)	107.4(16)	Si (1) – C (1) – Si (2)	110.4(2)
C (11) – Si (1) – C (12)	104.6(3)		

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] von **10**.

Die in Abbildung 10 wiedergegebene Struktur von **10** im Kristall zeigt anschaulich die hohe Symmetrie des kondensationsstabilen Triaminostannans **10**. Der generelle Aufbau von **10** kann aus zwei gegeneinander verdrehten (gestaffelten) Tetraedern aufgefasst werden. Sieht man von den C – N – Sn-Bindungswinkeln ($135.0 - 137.9^\circ$) ab, die aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom naturgemäß deutlich verschieden von 108° sind, so bewegen sich die übrigen gemessenen Winkel ($103.8 - 113.9^\circ$) durchaus im Rahmen idealer Tetraederwinkel. Die hohe Symmetrie stützt die NMR-spektroskopischen Befunde, die für die stickstoffgebundenen *tert*-Butylgruppen lediglich eine Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum zeigt.

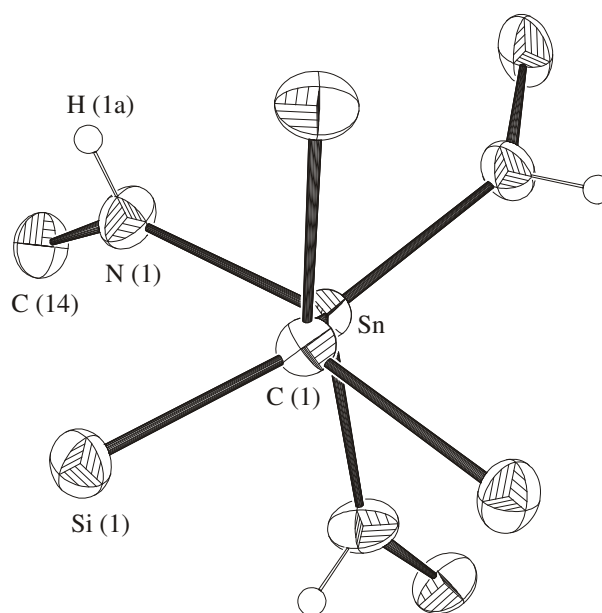


Abb. 12: Struktur von **10** im Kristall, ORTEP,^[109] 30 %-Ellipsoide, Sicht über die C-Sn-Bindung. Die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die gestaffelte Anordnung der drei Silicium- bzw. Stickstoffatome zueinander ist in Abbildung 12 wiedergegeben. Diese kann als energetisch bevorzugte Konformation angenommen werden, da sie deutlich energieärmer ist als die ekliptische. Der Energievorteil kommt dadurch zustande, dass die Silicium- und Stickstoffatome auf diese Weise den größtmöglichen Abstand zueinander aufweisen. Somit erreichen die intramolekularen Wechselwirkungen der nicht miteinander verbundenen Atome (non-bonded-interaction) ein Minimum.^[12] Es ist deutlich zu erkennen, dass die drei *tert*-Butyl-Einheiten vom Trisyl-Liganden wegzeigen, was aufgrund ihrer voluminösen Natur verständlich wird. Die drei stickstoffgebundenen Protonen zeigen dabei auf den Trisyl-Liganden.

Theoretisch denkbare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei oder auch mehreren Molekülen **10** werden aufgrund der räumlichen Stellung der N-gebundenen Protonen nicht beobachtet. Diesen Sachverhalt gibt Abbildung 13 anschaulich wieder.

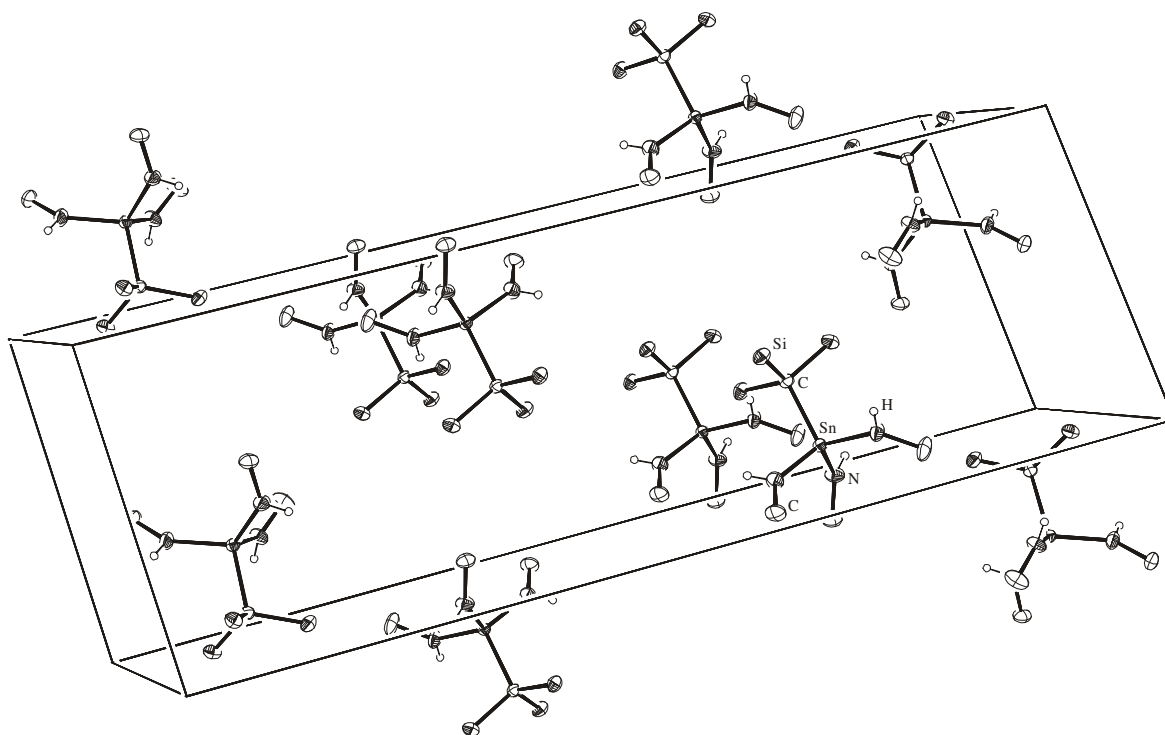


Abb. 13: Anordnung von **10** in der Elementarzelle, ORTEP,^[109] 30 %-Ellipsoide, die Methylgruppen der *tert*-Butyl-Liganden sowie die Protonen der Tsi-Einheit wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die für **10** gefundene Bindungslänge zwischen dem Zinnatom und dem ternären Kohlenstoffatom des Trisyl-Liganden beträgt 2.212 Å und ist somit vergleichbar mit anderen Trisyl- (**7**, **8**-*t*-BuCH₂NMe₂)^[122] oder Tpsi-substituierten Zinn-Systemen.^[110b]

Die Atomabstände zwischen Zinn und Stickstoff liegen zwischen 2.017 und 2.028 Å. Vergleichbare Bindungsabstände findet man Zinn-Stickstoff-Verbindungen des Typs MeSn(NRR')₃ (R = 3,5-Me₂C₆H₃, R' = C(CH₃)(CD₃)₂).^[130]

Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen und den ternären Kohlenstoffatomen der *tert*-Butyl-Liganden betragen 1.466, 1.473 und 1.510 Å und liegen im Bereich bekannter *tert*-Butyl-substituierter metallorganischer Stickstoffverbindungen.^[131]

Die Abstände der Kohlenstoffatome im stickstoffgebundenen organischen Liganden liegen zwischen 1.432 und 1.524 Å im Bereich literaturbekannter Werte.^[131]

Die zwischen den Stickstoffatomen, dem Zinnatom und dem ternären Kohlenstoffatom des Trisyl-Liganden aufgespannten Winkel liegen mit Werten zwischen 105.7 und 108.3° im Bereich idealer Tetraederwinkel und stimmen mit vergleichbaren Systemen überein.^[130]

Die N – Sn – N-Bindungswinkel (110.2 – 113.6°) sind etwas größer als ideale Tetraederwinkel, liegen aber im Bereich literaturbekannter Zinn-Stickstoff-Verbindungen.^[130] Die Winkel zwischen dem Sn-, dem ternären C-Atom des Liganden und

den Si-Atomen bewegen sich zwischen 108.1 und 109.5° im Bereich bekannter Tsi- und Tpsi-substituierter zinnorganischer Verbindungen.^[110b,122] Die Winkel zwischen den zentralen Kohlenstoffatomen der *tert*-Butyl-Liganden, den Stickstoffatomen und dem Zinnatom sind deutlich größer als ideale Winkel in tetrahedralen Systemen (135.0 – 137.9°). Diese Tatsache wird durch das stickstoffgebundene freie Elektronenpaar einerseits und dem im Vergleich sehr kleinen Wasserstoffatom andererseits verständlich. So wird der Winkel durch den sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen in Richtung der H-Atome aufgeweitet, sodass es zu möglichst wenigen Wechselwirkungen der organischen Substituenten untereinander kommen kann. Ein Literaturvergleich kann in Ermangelung von Vergleichssystemen nicht angestellt werden.

Das an dieser Stelle vorgestellte Triaminostannan TsiSn(NH*t*-Bu)₃ (**10**) stellt den ersten strukturell aufgeklärten Vertreter dieser neuen Substanzklasse dar.

2.3.5.4. Versuchte Umsetzung von **10** mit flüssigem NH₃

Da die in Kapitel 2.3.5.1. erläuterten Versuche zur Ammonolyse von TsiSnCl₃ (**2**) fehlschlagen, wurde versucht eine „Transamidierungsreaktion“ von **10** mit flüssigem Ammoniak unter Abspaltung von *t*-BuNH₂ durchzuführen. Dazu wurde **10** in Toluol gelöst und bei – 34 °C ein großer Überschuss NH₃ einkondensiert. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende farblose Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die gefundenen Resonanzen bei δ 0.42, 0.50 und 1.42 ppm können allerdings nicht umgesetztem **10** zugeordnet werden.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Im Verlauf der praktischen Versuche zur Anfertigung dieser Arbeit wurde zunächst die Synthese des eingesetzten Ligandensystems optimiert. So gelang die Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ in nahezu quantitativer Ausbeute und sehr hoher Reinheit durch Umsetzung von Me_3SiCl und CHBr_3 (4.75 : 1) mit *n*-BuLi im sechsfachen Überschuss.

Im weiteren Fortgang wurden zunächst die bereits früher gewonnenen Erkenntnisse der Trisyl-Chemie des Indiums vertieft. So lieferte die Hydrolyse von TsiInMe_2 in *n*-Pentan das heteroadamantanartige $\text{Tsi}_4\text{In}_4(\mu\text{-OH})_6(\mu_4\text{-O})$ (**1**) mit einem eingelagerten zentralen Sauerstoffatom, welches erstmalig eindeutig spektroskopisch untersucht und identifiziert werden konnte. Von **1** konnten Einkristalle erhalten werden, die zur röntgenographischen Aufklärung geeignet waren.

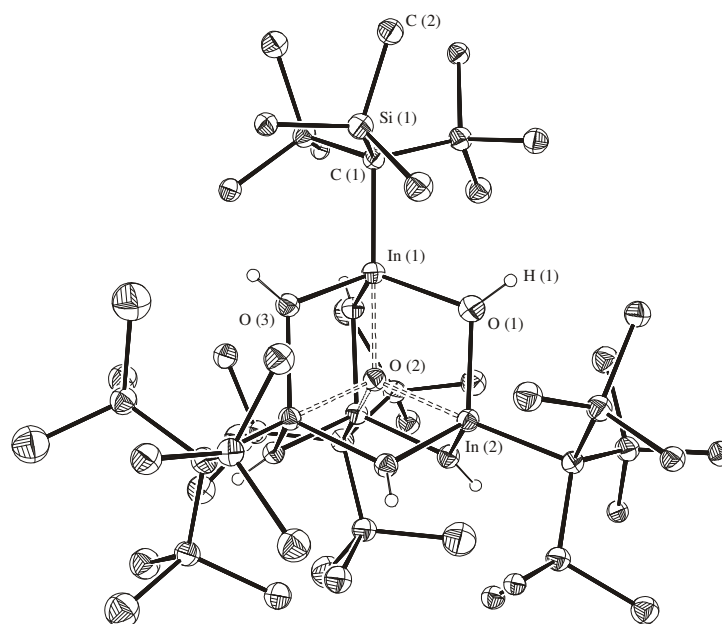


Abb. 14: Struktur von **1** im Kristall, ORTEP,^[109] 30 %-Ellipsoide, die Methylprotonen der Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

In der Fortführung der Versuche wurden die für das Indium gewonnenen Erkenntnisse auf das benachbarte Zinn übertragen.

Zunächst wurde eine neue Syntheseroute zur Herstellung des als Ausgangssubstanz dienenden TsiSnCl_3 (**2**) ($\text{Tsi} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$) entwickelt. Dazu wurde eine etherische Lösung von $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ mit $\text{LiTsi} \cdot 2\text{THF}$ versetzt und **2** in sehr hohen Ausbeuten isoliert.

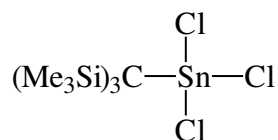


Abb. 15: Strukturformel von **2**.

In einer leichten Abwandlung zur Synthese von TsiSnCl_3 (**2**) konnte durch Umsetzung einer Lösung von SnI_4 in Et_2O mit $\text{LiTsi}\cdot 2\text{THF}$ unter Lichtausschluss TsiSnI_3 (**3**) erhalten werden.

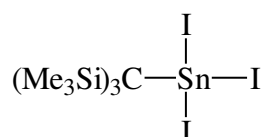


Abb. 16: Strukturformel von **3**.

Im weiteren Verlauf konnte eine Syntheseroute zur schrittweisen Substitution der Chloratome von TsiSnCl_3 (**2**) mit $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ entwickelt werden. Der Erfolg der selektiven Reaktionen war dabei stark vom gewählten Lösungsmittel und der Temperatur abhängig. $\text{TsiSn}(\text{CC}t\text{-Bu})\text{Cl}_2$ (**4**) konnte durch Umsetzung von **2** mit $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ (1:1) in *n*-Hexan unter milden Bedingungen hergestellt werden.

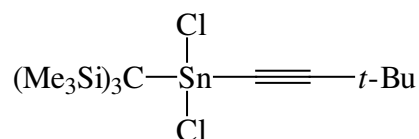


Abb. 17: Strukturformel von **4**

Reaktion von **2** mit $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ (1:2) in Toluol lieferte bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ das zweifach alkylsubstituierte Derivat $\text{TsiSn}(\text{CC}t\text{-Bu})_2\text{Cl}$ (**5**), welches strukturell charakterisiert werden konnte.

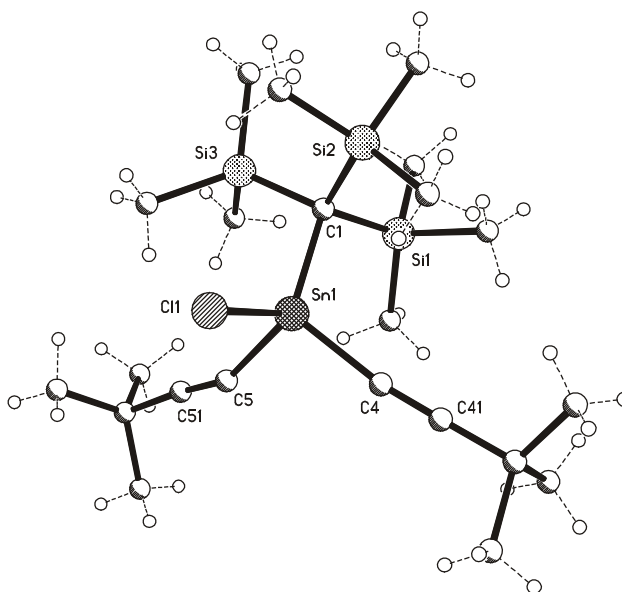


Abb. 18: Struktur von **5** im Kristall

Der Austausch aller Chloratome von TsiSnCl_3 (**2**) gegen $-\text{CC}t\text{-Bu}$ unter Bildung von $\text{TsiSn}(\text{CC}t\text{-Bu})_3$ (**6**) gelang erst durch die Reaktion von **2** mit $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ (1:3) in siedendem Toluol in Gegenwart geringer Mengen an Tetrahydrofuran.

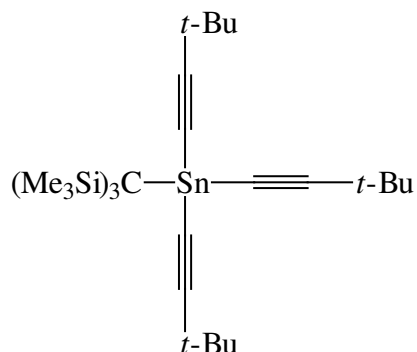


Abb. 19: Strukturformel von **6**

Hauptaugenmerk war jedoch die Umsetzung von TsiSnCl_3 (**2**) mit Wasser. Es sollte versucht werden, ob es möglich ist, molekulare Hydrolyseprodukte eines Monoorganozinntrichlorids zu erhalten und zu charakterisieren.

Es stellte sich jedoch schnell heraus, dass die Reaktionen von **2** mit H_2O in Gegenwart von Anilin als Säurefänger nicht das erwartete $\text{TsiSn}(\text{OH})_3$ liefern, sondern als Hauptprodukt ein dreifach chloresubstituiertes *cyclo*-Tristannoxan ($\text{TsiSn}(\text{Cl})\text{O}_3$) (**7**). **7** stellt den bisher ersten und einzigen Vertreter eines halogensubstituierten *cyclo*-Tristannoxans dar, der spektroskopisch und kristallographisch untersucht werden konnte. **7** liegt im Kristall in der sogenannten „Briefumschlag“-Konformation vor. Dieses Strukturmerkmal konnte durch

NMR-spektroskopische Untersuchungen untermauert werden, denn es wurden für alle relevanten Kerne jeweils zwei Resonanzen gefunden.

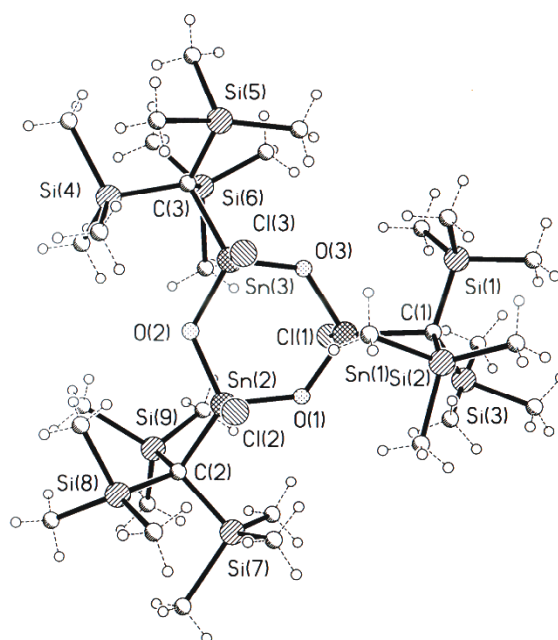


Abb. 20: Struktur von **7** im Kristall

Da die Hydrolyse von TsiSnCl_3 (**2**) nicht das erwartete Stannatriol TsiSn(OH)_3 oder die trimere „Zinnsäure“ $(\text{TsiSn(O)OH})_3$ lieferte, wurde **7** in heterogener Phase mit LiOH in siedendem *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Nach mehrwöchiger Reaktionszeit konnte die „Zinnsäure“ $(\text{TsiSn(O)OH})_3$ (**8**) isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden. Einkristalle von **8**, die für eine kristallographische Untersuchung geeignet waren, konnten aus einem Lösungsmittelgemisch von *n*-Pentan und *t*- $\text{BuCH}_2\text{NMe}_2$ erhalten werden. Dabei kristallisierte die trimere „Zinnsäure“ **8** als Aminaddukt $\mathbf{8} \cdot t\text{-BuCH}_2\text{NMe}_2$ aus. Im Gegensatz zu **7** besitzt das Sn_3O_3 -Grundgerüst von $\mathbf{8} \cdot t\text{-BuCH}_2\text{NMe}_2$ eine ideale Sessel-Konformation. Dieser Befund wird NMR-spektroskopisch bestätigt, da in allen aufgenommenen NMR-Spektren lediglich eine Resonanz für die entsprechenden Kerne gefunden werden konnte.

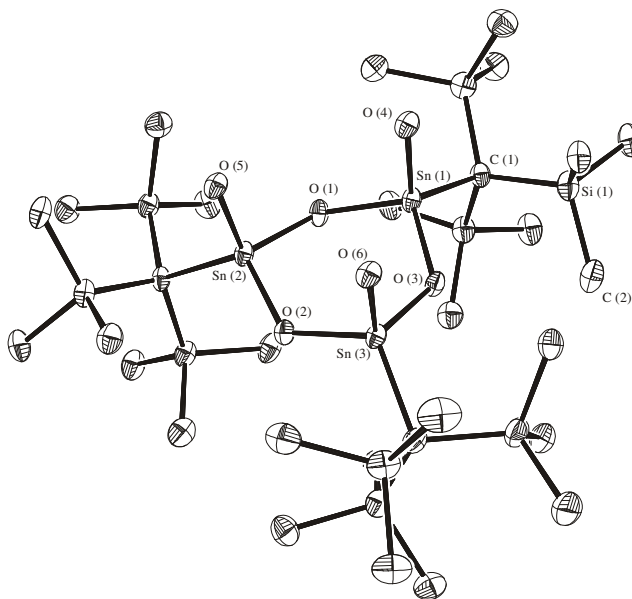


Abb. 21: Struktur von **8**·*t*-BuCH₂NMe₂ im Kristall, ORTEP,^[109] 30 %-Ellipsoide, die H-Atome und das Amin wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Obwohl die Hydrolyse von TsiSnCl₃ (**2**) nicht das Stannatriol TsiSn(OH)₃ lieferte, kann davon ausgegangen werden, dass dieses im Verlauf der Reaktion in Spuren gebildet wird. Darüber hinaus scheint es wahrscheinlich, dass das vollständig kondensierte, heteroadamantanartige Tsi₄Sn₄O₆ in geringen Mengen in der Reaktionslösung vorliegt. So stellt die röntgenographische Untersuchung von **9** den ersten Anhaltspunkt für die Existenz einer dreifach hydroxisubstituierten, monomeren Zinnspezies mit nur einem organischen Liganden dar. Tsi₅Sn₅(μ-O)₆(μ-OH)₃ (**9**) kann folglich als Addukt eines Moleküls Tsi₄Sn₄O₆ mit einem Molekül TsiSn(OH)₃ verstanden werden. Allerdings konnte **9** nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden.

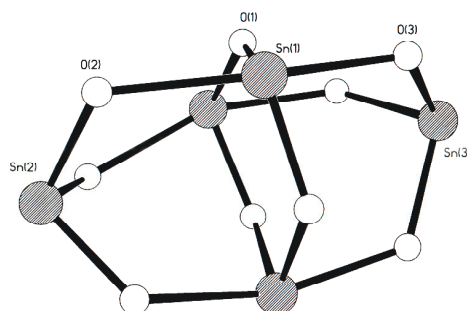


Abb. 22: Zentrale Zinn-Sauerstoff-Einheit von **9**. Die Liganden und die sauerstoffgebundenen Protonen wurden aufgrund ihrer kristallographischen Unsicherheit weggelassen

Da die Umsetzungen von TsiSnCl_3 (**2**) mit Wasser ungewöhnlich stabile molekulare Verbindungen lieferten, wurde im weiteren Fortgang geprüft, ob sich die gewonnenen Erkenntnisse auf Ammonolyse-Reaktionen übertragen ließen. Allerdings konnten Umsetzungen von **2** mit NH_3 weder in Gegenwart von elementarem Natrium noch in Anwesenheit von *n*-BuLi realisiert werden.

Die Reaktion von TsiSnCl_3 (**2**) mit *t*-BuNH₂ in Gegenwart von *n*-BuLi hingegen lieferte das bisher erste spektroskopisch charakterisierte und kristallographisch aufgeklärte Triaminostannan $\text{Tsi}(\text{NH}t\text{-Bu})_3$ (**10**) mit Protonen an den Stickstoffatomen.

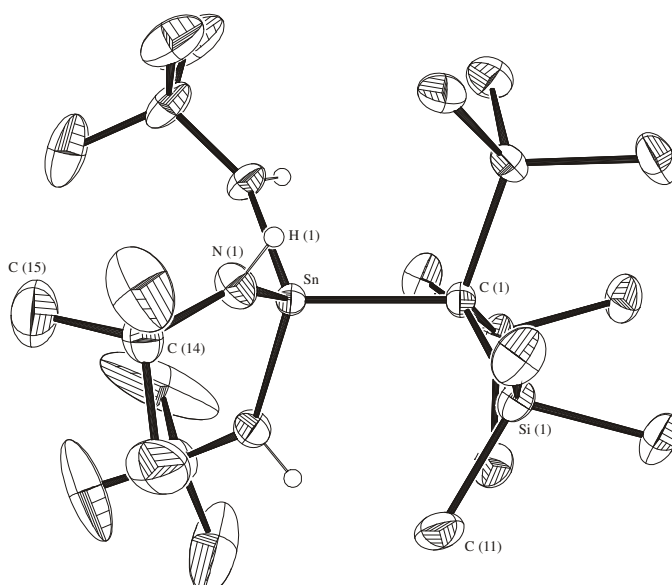


Abb. 23: Struktur von **10** im Kristall, ORTEP,^[109] 30 %-Ellipsoide, die Methylprotonen der organischen Substituenten wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Das beschriebene Hydroxid-Oxid des Indiums (**1**) stellt eine beispielhafte Verbindung eines Elements der 13. Gruppe dar, durch die Einblicke in die Natur der hydroxidischen Indium-Sauerstoff-Bindung erhalten werden.

Die vorgestellten Alkin-Systeme des Zinns, **4** – **6**, können als Modellverbindungen für reaktive Zwischenstufen, die in der organischen Synthesechemie vorkommen, angesehen werden. Besonders dem dreifach substituierten Derivat **6** kommt dabei eine potenzielle Bedeutung für Hydroaluminierungs-Reaktionen zum Aufbau von Zinn-haltigen (Hetero)-Carbaalanen zu.

Die cyclischen Hydrolyseprodukte von TsiSnCl_3 (**2**), **7**, **8**, stellen die ersten Vertreter funktionalisierter *cyclo*-Tristannoxane dar. Insbesondere die strukturelle Aufklärung der „Zinnsäure“ (**8**) ist von großer Bedeutung, da somit Einblicke in die Bindungsverhältnisse

von hydroxidischen Zinn-Systemen gewonnen werden konnten, welche in der organischen Synthese eine breite Anwendung finden.

Mit der Darstellung von **10** ist es erstmalig gelungen, ein monomeres Triaminostannan mit Protonen an den Stickstoffatomen zu erhalten und strukturell zu untersuchen. **10** stellt ein potenzielles Reagenz zum gezielten Aufbau Zeolith-ähnlicher Verbindungen auf der Basis von Zinn und Stickstoff dar. Die unter Atmosphärendruck durchgeführte Ammonolyse von **10** führte zwar nicht zu einem Produkt der Zusammensetzung $\text{TsiSn}(\text{NH}_2)_3$ bzw. $(\text{TsiSn}(\text{NH})\text{NH}_2)_3$. Allerdings könnte **10** unter erhöhtem Druck- und Temperaturbedingungen mit aciden Verbindungen Austauschreaktionen unter Abspaltung von $t\text{-BuNH}_2$ eingehen und somit einen „Precursor“ zum Aufbau neuer monomerer trifunktionalisierter oder kondensierten cyclischen Zinn-Systemen darstellen.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Arbeitstechniken, Messmethoden und Darstellung der Ausgangsverbindungen

4.1.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in ausgeheizten und im Vakuum abgekühlten Apparaturen unter einer mit P_4O_{10} und KOH getrockneten Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften^[1a] getrocknet, vor dem Gebrauch frisch destilliert und mit Stickstoff gesättigt.

4.1.2. Messmethoden

Schmelzpunkte wurden in abgeschlossenen Glaskapillaren mit dem Gerät Büchi B-540 gemessen.

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden mit den Geräten Bruker Avance 200, Bruker MSL 400 und Bruker Avance 500 aufgenommen. Heterokern-NMR-Spektren wurden 1H -breitbandenkoppelt durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel und die Betriebsfrequenzen sind bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben, wobei negative Vorzeichen eine Hochfeld- und positive Vorzeichen eine Tieffeldverschiebung in Bezug auf den jeweiligen Standard bedeuten. Multiplizitäten werden wie folgt angegeben: s = Singulett, t = Triplett, m = Multipllett und br = breit. Die Messungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur. Als externe Standards wurden TMS (1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR), C_6F_6 (^{19}F -NMR) und $SnMe_4$ (^{119}Sn -NMR) verwendet.

Massenspektren wurden mit den Geräten Finnigan MAT 95 sowie Finnigan MAT 8200 aufgenommen. Als Ionisationsmethode wurde Elektronenstossionisation (EI) bei 70 eV

verwendet. Es wird der stärkste zu einer Isotopenverteilung gehörende Peak mit seiner relativen prozentualen Intensität angegeben.

IR-Spektren wurden auf einem BIO-RAD Digilab FTS 7 Spektrometer aufgenommen. Alle Feststoffe wurden als Nujolverreibung zwischen KBr- oder CsI-Platten oder als Lösung in CCl_4 bzw. *n*-Pentan gemessen. Die Bandenintensitäten werden wie folgt abgekürzt: vs = sehr stark, s = stark, w = schwach.

Elementaranalysen und molare Massen wurden im Analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt.

Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden auf STOE IPDS II und STOE-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometern, verbunden mit einem Siemens-CCD-Flächenzähler, jeweils mit monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bei Temperaturen von 133, 200 sowie 293 K durchgeführt. Die Strukturen wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Vollmatrix Least Squares an F^2 verfeinert (SHELXS-97^[132], SHELXL-97^[133]). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome dem Modell auf geometrisch berechneten Positionen hinzugefügt und mit dem Reitermodell verfeinert.

4.1.3. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen waren käuflich zu erwerben oder wurden gemäss den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert: Tsi_4In_4 ^[106], TsiInMe_2 ^[105d], TsiInMeCl ^[105d], TsiSnBr_3 ^[112], $\text{LiTsi}\cdot 2\text{THF}$ ^[101], KC_8 ^[134] und $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ ^[135].

4.2. Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methan ((Me₃Si)₃CH)

Zunächst wurden 160.31 g (187.3 mL, 1.48 mol) Me₃SiCl sowie 78.63 g (27.3 mL, 0.31 mol) CHBr₃ in THF (1500 mL) gelöst und mittels eines Aceton-Trockeneis-Kältebades auf eine Temperatur von –78 °C abgekühlt. Anschließend wurden 1500 mL einer ebenfalls auf –78 °C abgekühlte Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2 M) tropfenweise zugegeben.

Im Verlauf der Zugabe trübte die Reaktionslösung durch ausgefallenes LiCl stark ein. Nach der beendeten Zugabe wurde die resultierende Reaktionsmischung weitere sechs Stunden lang gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 12 Stunden bei etwa 25 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von H₂O abgebrochen. Die Wasserzugabe erfolgte unter Rückfluss bis zur gänzlichen Auflösung des Lithiumchlorids.

Die erhaltenen Phasen wurden separiert, die wässrige Phase dreimal mit *n*-Hexan (50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nachdem das Trocknungsmittel abfiltriert worden war, wurde das Lösungsmittelgemisch unter vermindertem Druck entfernt. Es hinterblieb ein blassgelbes Öl, aus dem 71.0 g (0.30 mol, 95 %) des Produkts durch einmalige fraktionierende Destillation bei 69 – 72 °C (10⁻² bar) als klare, viskose Flüssigkeit in einer Reinheit von 97 % (GC) gewonnen werden konnte.

Charakterisierung von (Me₃Si)₃CH:

Siedepunkt (10⁻² bar): 69 - 72 °C.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): 0.12 (s, 27 H, -Si(CH₃)₃), -0.85 (s, 1 H) ppm.

4.3. Darstellung von $[\text{R}_4\text{In}_4(\mu\text{-OH})_6(\mu_4\text{-O})]$ (**1**) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

Eine Lösung von 2.03 g (5.39 mmol) TsiInMe_2 in *n*-Pentan (50 mL) wurde mit 0.21 g (11.65 mmol) H_2O , gelöst in *n*-Pentan (25 mL), versetzt. Die erhaltene farblose, durch das Wasser leicht trübe Reaktionsmischung wurde insgesamt 30 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung langsam im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Durch leichtes Erwärmen wurde eine gesättigte Lösung gewonnen, die im Anschluss fünf Tage bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wurde. Dabei kristallisierte **1** in großen farblosen Kristallen aus, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Nachdem das Solvens abdekantiert und der hinterbliebene Feststoff im Vakuum getrocknet worden war, konnten 1.52 g (1.01 mmol, 75 %) des Hydrolyseproduktes isoliert werden.

Charakterisierung von **1**:

Schmelzpunkt:	255 - 258 $^\circ\text{C}$.
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6):	δ 0.29 (s, 27 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.32 (s, 27 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.41 (s, 27 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.43 (s, 27 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.25 - 1.38 (br, 6 $-\text{OH}$) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, C_6D_6):	δ 5.63 - 6.13 (m, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 30.17 ($\text{C}_{\text{tern.}}$) ppm.
$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.36 MHz, C_6D_6):	δ -1.65 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.
MS, m/z (%):	1503 (M^+ , 3), 1488 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 40), 1473 ($\text{M}^+ - 2 \text{Me}$, 35), 201 ($\text{TMS}_3\text{C} - 2 \text{Me}$, 100).
IR (Nujol, cm^{-1}):	$\tilde{\nu}$ = 392 (s), 479 (w), 524 (s), 571 (s), 616 (s), 659 (s), 674 (s), 722 (s), 772 (vs), 859 (vs), 1031 (w), 1079 (w), 1169 (w), 1253 (vs), 1260 (vs), 1575 (w), 1860 (w), 1921 (w), 3671 (s).

Elementaranalyse: $C_{40}H_{114}In_4O_7Si_{12}$ ($M = 1503.65 \text{ g mol}^{-1}$)

	C	H	Si
gef.:	31.2	7.5	22.0
ber.:	32.0	7.6	22.4 %.

4.4. Synthese der Trisylzinntrihalogenide $R\text{SnX}_3$ ($R = C(\text{SiMe}_3)_3$, $X = \text{Cl, I}$)

4.4.1. Darstellung von $R\text{SnCl}_3$ (**2**) ($R = C(\text{SiMe}_3)_3$)

Bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden 40.91 g (157.00 mmol) SnCl_4 langsam zu 1500 mL Et_2O gegeben. Zu dieser frisch hergestellten Suspension von SnCl_4 -Etherat wurde unter starkem Rühren tropfenweise eine Lösung von 40.00 g (104.50 mmol) $\text{TsiLi}\cdot 2\text{THF}$ in Et_2O (1500 mL) gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere fünf Stunden lang gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan (2000 mL) aufgenommen. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und die erhaltene farblose Lösung im Vakuum eingengt. Dabei kristallisierte **2** als farbloser Feststoff aus (43.42 g, 95.1 mmol, 91 %).

Charakterisierung von **2**:

Schmelzpunkt: 310 - 315 $^\circ\text{C}$ (>319 $^\circ\text{C}$ Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3): δ 0.42 (s, 27 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, CDCl_3): δ 4.38 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 32.25 ($\text{C}_{\text{tern.}}$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.36 MHz, CDCl_3): δ 1.41 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

4.4.2. Darstellung von RSnI_3 (**3**) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

Zunächst wurde eine Lösung von 2.96 g (4.73 mmol) SnI_4 in Et_2O (30 mL) gelöst und mittels eines Aceton-Trockeneis-Kältebades auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Im Anschluss wurde eine Lösung von 1.81 g (4.73 mmol) $\text{TsiLi}\cdot 2\text{THF}$, ebenfalls gelöst in Diethylether (45 mL), unter Ausschluss von Lichteinwirkung langsam zugetropft. Während der Zugabe verfärbte sich die Reaktionsmischung schnell gelb-orange. Die resultierende Mischung wurde für weitere 12 Stunden gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Solvens wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende bräunliche Rückstand zwei Stunden lang im Vakuum getrocknet. Es blieb ein blassgelber Rückstand, der in *n*-Pentan (50 mL) aufgenommen wurde, zurück. Nach zweistündiger Extraktion wurden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation entfernt. **3** blieb als hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 60 % (1.64 g) zurück.

Charakterisierung von **3**:

Schmelzpunkt:	265 - 268 $^\circ\text{C}$ (>270 $^\circ\text{C}$ Zers.).
^1H-NMR (300.13 MHz, C_6D_6):	δ 0.39 (s, 27 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.
^{13}C-NMR (125.77 MHz, C_6D_6):	δ 6.82 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 36.41 ($\text{C}_{\text{tern.}}$) ppm.
^{29}Si-NMR (99.36 MHz, C_6D_6):	δ 1.95 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.
MS, m/z (%) :	717 (M – Me, 4), 605 (M – I, 44), 201 (TMS ₃ C – 2 Me, 100), 73 (Me ₃ Si, 40).

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{I}_3\text{Si}_3\text{Sn}$ ($M = 730.98\text{ gmol}^{-1}$)

	C	H	Si
gef.:	16.0	3.0	11.2
ber.:	16.4	3.7	11.5 %.

4.5. Schrittweise Derivatisierung von TsiSnCl_3 (**2**) mit $\text{LiCC}t\text{-Bu}$

4.5.1. Darstellung von $\text{RSn}(\text{CC}t\text{-Bu})\text{Cl}_2$ (**4**) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

1.00 g (2.20 mmol) TsiSnCl_3 (**2**) sowie 0.19 g (2.20 mmol) $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ wurden in *n*-Hexan (75 mL) aufgenommen und fünf Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung abschließend für zwei Stunden auf 40 °C erwärmt. Nach erfolgter Reaktion wurde das Solvens im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in *n*-Pentan (50 mL) aufgenommen und für 15 Stunden extrahiert. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingengt. 24-stündige Lagerung der resultierenden farblosen Lösung bei -26 °C lieferte **4** in Form dünner Nadeln (1.02 g, 1.98 mmol, 90 %).

Charakterisierung von **4**:

Schmelzpunkt: 100 – 105 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): δ 0.38 (s, 27 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.03 (s, 9 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, C_6D_6): δ 4.57 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 19.99 ($\text{C}_{\text{tern.}}(\text{Tsi})$), 30.05 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.92 ($\text{C}_{\text{tern.}}(t\text{-Bu})$), 84.87 ($t\text{-BuCCSn}$), 121.14 ($t\text{-BuCCSn}$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.36 MHz, C_6D_6): δ 0.74 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (185.89 MHz, C_6D_6): δ - 70.3 ppm.

MS, m/z (%): 487 (M - Me, 100), 201 ($\text{TMS}_3\text{C} - 2 \text{ Me}$, 35), 73 (TMS, 50).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 342$ (vs), 466 (w), 617 (w), 629 (w), 663 (s), 679 (s), 714 (s), 744 (s), 755 (s), 799 (vs), 852 (vs), 913 (w), 1030 (w), 1099 (w), 1170 (w), 1205 (w), 1258 (vs), 1301 (w), 1416 (s), 1867 (w) und 1935 (w), 2143 (s), 2175 (s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Si}_3\text{Sn}$ ($M = 502.31 \text{ g mol}^{-1}$)

	C	H	Cl
gef.:	37.9	7.0	13.9
ber.:	38.3	7.2	14.1 %.

4.5.2. Darstellung von $\text{RSn}(\text{CC}t\text{-Bu})_2\text{Cl}$ (**5**) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

1.00 g (2.20 mmol) TsiSnCl_3 (**2**) und 0.38 g (4.40 mmol) $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ wurden in trockenem Toluol (75 mL) aufgenommen und fünf Stunden lang bei einer Temperatur von 25°C gerührt. Abschließend wurde die Reaktionsmischung zur Vervollständigung der Umsetzung für weitere zwei Stunden auf 50°C erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das Solvens im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in *n*-Pentan (50 mL) aufgenommen und für 16 Stunden extrahiert. Von unlöslichen Bestandteilen wurde abfiltriert und die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt. 48-stündige Lagerung der resultierenden Lösung bei -26°C lieferte **5** als farblosen und kristallinen Feststoff (1.10 g, 2.02 mmol, 92 %).

Charakterisierung von **5**:

Schmelzpunkt: $138 - 143^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): δ 0.49 (s, 27 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.06 (s, 18 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, C_6D_6): δ 4.64 (-Si(CH₃)₃), 28.43 (C_{tern.}(Tsi)), 30.29 (-C(CH₃)₃), 30.55 (C_{tern.}(*t*-Bu)), 82.95 (*t*-BuCCSn), 120.43 (*t*-BuCCSn) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.36 MHz, C_6D_6): δ 0.71 (-Si(CH₃)₃) ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (185.89 MHz, C_6D_6): δ - 149.6 ppm.

MS, m/z (%): 533 (M - Me, 100), 201 (TMS₃C - 2 Me, 20), 73 (TMS, 50).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 466 (w), 551 (w), 628 (w), 665 (s), 678 (s), 721 (s), 742 (s), 787 (s), 802 (s), 855 (vs), 912 (w), 1030 (w), 1099 (w), 1205 (w), 1254 (vs), 1264 (vs) und 1301 (w), 2139 (s), 2170 (s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{ClSi}_3\text{Sn}$ (M = 548.00 g mol^{-1})

	C	H	Cl
gef.:	47.5	8.1	6.3
ber.:	48.2	8.3	6.5 %.

4.5.3. Darstellung von $\text{RSn}(\text{CC}t\text{-Bu})_3$ (**6**) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

1.00 g (2.20 mmol) TsiSnCl_3 (**2**) wurde mit 0.57 g (6.60 mmol) $\text{LiCC}t\text{-Bu}$ gemischt und mit Toluol (75 mL) versetzt. Zur Erhöhung der Löslichkeit des Alkinierungsreagenzes wurde zusätzlich THF (7 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Im Verlauf der Reaktion konnte ein deutlicher Gelatisierungsprozess beobachtet werden. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in *n*-Pentan (50 mL) aufgenommen und für 15 Stunden extrahiert. Von unlöslichen Bestandteilen wurde abfiltriert und die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens

eingengt. 48-stündige Lagerung der resultierenden Lösung bei $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte **6** als farblosen und kristallinen Feststoff (1.07 g, 1.96 mmol, 89 %).

Charakterisierung von **6**:

Schmelzpunkt:	135 – 140 $^{\circ}\text{C}$.
$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6):	δ 0.56 (s, 27 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.07 (s, 27 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, C_6D_6):	δ 4.68 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 28.40 ($\text{C}_{\text{tern.}}(\text{Tsi})$), 30.49 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.51 ($\text{C}_{\text{tern.}}(t\text{-Bu})$), 80.94 ($t\text{-BuCCSn}$), 119.06 ($t\text{-BuCCSn}$) ppm.
$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.36 MHz, C_6D_6):	δ 0.79 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.
$^{119}\text{Sn-NMR}$ (185.89 MHz, C_6D_6):	δ - 268.9 ppm.
MS, m/z (%) :	579 (M - Me, 100), 201 (TMS_3C - 2 Me, 10), 73 (TMS, 30).
IR (Nujol, cm^{-1}):	$\tilde{\nu}$ = 463 (w), 549 (w), 631 (w), 667 (s), 681 (s), 724 (s), 743 (s), 789 (s), 800 (s), 857 (vs), 909 (w), 1029 (w), 1101 (w), 1204 (w), 1253 (vs), 1265 (vs) und 1302 (w), 2141 (s), 2169 (s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{Si}_3\text{Sn}$ ($M = 593.68\text{ gmol}^{-1}$)

	C	H
gef.:	56.1	9.1
ber.:	56.7	9.2 %.

4.6. Synthese von *cyclo*-Tristannoxanen

4.6.1. Darstellung von $(\text{R}(\text{Sn}(\text{Cl})\text{O})_3)$ (**7**) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

35.00 g (76.60 mmol) TsiSnCl_3 (**2**) wurden in *n*-Pentan (1000 mL) gelöst und mit 8.70 g (482.60 mmol) H_2O sowie 25.83 g (277.30 mmol) Anilin versetzt. Die Reaktionslösung wurde 21 Tage lang am Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan (1000 mL) aufgenommen. Unlösliche Bestandteile wurden abgetrennt und die erhaltene farblose Lösung unter Schutzgas kontinuierlich eingengt. Dabei kristallisierte das „Zinnsäurechlorid“ (**7**) in großen, farblosen Kristallen aus (23.14 g, 19.15 mmol, 75 %).

Charakterisierung von **7**:

Schmelzpunkt: 295 - 300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ 0.47 (s, 54 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}\{\text{Sn}(1,2)\}$), 0.50 (s, 27 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}\{\text{Sn}(3)\}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6 , 353 K): δ 0.47 (s, 54 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}\{\text{Sn}(1,2)\}$), 0.50 (s, 27 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}\{\text{Sn}(3)\}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.77 MHz, C_6D_6): δ 5.32 ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}\{\text{Sn}(3)\}$), 5.36 ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}\{\text{Sn}(1,2)\}$), 26.71 ($\text{C}_{\text{tern.}}\{\text{Sn}(1,2)\}$), 26.99 ($\text{C}_{\text{tern.}}\{\text{Sn}(3)\}$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.36 MHz, C_6D_6): δ 0.61 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\{\text{Sn}(1,2)\}$), 0.76 ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\{\text{Sn}(3)\}$) ppm.
 $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 81.3$ Hz,
 $^2J(^{29}\text{Si}-^{117}\text{Sn}) = 77.8$ Hz.

^{119}Sn -NMR (185.89 MHz, C_6D_6): δ - 141.0 (Sn(3), $^2J(^{117}\text{Sn}-\text{O}-^{119}\text{Sn}) = 829$ Hz),
- 133.0 (Sn(1,2), $^2J(^{117}\text{Sn}-\text{O}-^{119}\text{Sn}) = 822$ Hz)
ppm.

MS, m/z (%): 1205 (M^+ , 1), 1190 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 20), 944 ($\text{M}^+ - \text{TMS}_3\text{C} - 2 \text{ Me}$, 5), 201 ($\text{TMS}_3\text{C} - 2 \text{ Me}$, 100).

IR (CCl_4 , cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 599$ (w), 619 (w), 661 (w), 680 (w), 756 (vs), 768 (vs), 856 (vs), 1023 (w), 1096 (w), 1256 (vs), 1269 (vs), 1867 (w), 1934 (s), 2902 (s), 2951 (s), 2981 (s):

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{81}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{Si}_9\text{Sn}_3$ ($M = 1205.16 \text{ g mol}^{-1}$)

	C	H	Cl
gef.:	30.6	6.9	9.2
ber.:	29.9	6.8	8.8 %.

4.6.2. Darstellung von $(\text{RSn}(\text{OH})\text{O})_3$ (**8**) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

Zu einer Suspension von 50.0 mg (1.98 mmol) LiOH in *n*-Hexan (50 mL) wurde eine Lösung von 400.0 mg (0.33 mmol) $(\text{TsiSn}(\text{Cl})\text{O})_3$ (**7**), ebenfalls gelöst in *n*-Hexan (50 mL), gegeben. Die Reaktionslösung wurde 28 Tage lang am Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wurde in *n*-Pentan aufgenommen und für fünf Stunden extrahiert. Anschließend wurde von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und die erhaltene farblose Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Fraktionierte Kristallisation bei -26 °C lieferte **8** als farblosen Feststoff (195 mg, 0.17 mmol, 50 %).

Charakterisierung von **8**:

Schmelzpunkt:	145 - 147 °C.
¹H-NMR (500.13 MHz, C ₆ D ₆):	δ 0.28 (s, 81 H, -Si(CH ₃) ₃) ppm.
¹³C-NMR (125.77 MHz, C ₆ D ₆):	δ 5.19 (-Si(CH ₃) ₃), 26.55 (C _{tern.}) ppm.
²⁹Si-NMR (99.36 MHz, C ₆ D ₆):	δ 0.26 (-Si(CH ₃) ₃) ppm. $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 74.5 \text{ Hz}$, $^2J(^{29}\text{Si}-^{117}\text{Sn}) = 70.4 \text{ Hz}$.
¹¹⁹Sn-NMR (185.89 MHz, C ₆ D ₆):	δ - 156.3 ppm. $^2J(^{117}\text{Sn}-\text{O}-^{119}\text{Sn}) = 719 \text{ Hz}$.
IR (CCl ₄ , cm ⁻¹):	$\tilde{\nu} = 629 \text{ (w)}, 662 \text{ (w)}, 682 \text{ (w)}, 981 \text{ (w)}, 1013 \text{ (s)}, 1098 \text{ (s)}, 1550 \text{ (vs)}, 1734 \text{ (w)}, 1867 \text{ (w)}, 1936 \text{ (w)}, 2905 \text{ (s)}, 2957 \text{ (s)}, 2986 \text{ (s)}, 3588 \text{ (w)}$.

Elementaranalyse: C₃₀H₈₄O₆Si₉Sn₃ (M = 1149.83 g mol⁻¹)

	C	H
gef.:	30.9	7.4
ber.:	31.3	7.4 %.

4.7. Darstellung von $\text{RSn}(\text{NH}t\text{-Bu})_3$ (**10**) ($\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$)

Es wurden 1.57 g (2.26 mL, 21.5 mmol) *t*-BuNH₂ in Toluol (30 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Im Anschluss wurden 2.6 mL *n*-BuLi, gelöst in *n*-Hexan (2 M, 6.45 mmol), langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung 30 Minuten lang bei dieser Temperatur gerührt. Zu dieser feinen Suspension von LiNH*t*-Bu in einem Lösungsmittelgemisch von Toluol, *n*-Hexan und *tert*-Butylamin wurde eine Lösung von 0.98 g (2.15 mmol) TsiSnCl₃ (**2**) in Toluol (30 mL) gegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren langsam auf 25 °C erwärmt. Während des Erwärmens verfärbte sich das Reaktionsgemisch über tief- nach hellgelb. Nach etwa einer Stunde konnte ein Gelatisierungsprozess beobachtet werden. Die „Lösung“ wurde zur Vervollständigung der Reaktion weitere 48 Stunden bei RT gerührt und es konnte eine farblose Lösung ohne erkennbare Viskosität erhalten werden. Das Solvens sowie weitere flüchtige Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der zurückbleibende farblose Feststoff mit *n*-Pentan (50 mL) versetzt, und 48 Stunden gerührt. Abschließend wurden unlösliche Bestandteile abfiltriert und die erhaltene klare Lösung im Vakuum auf ein Volumen von etwa 20 mL eingengt. Nach zweitägiger Lagerung bei –26 °C kristallisierte **10** in 95 %iger Ausbeute (1.16 g, 2.04 mmol).

Für eine röntgenographische Analyse geeignete Einkristalle konnten durch kontinuierliches Einengen einer Lösung von **10** in *n*-Pentan unter Stickstoffatmosphäre erhalten werden.

Charakterisierung von **10**:

Schmelzpunkt: 132 – 136 °C.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ 0.42 (s, 27 H, -Si(CH₃)₃), 0.50 (br, 3 H, NH), 1.42 (s, 27 H, -C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125.77 MHz, C₆D₆): δ 6.27 (-Si(CH₃)₃), 11.34 (C_{tern}(Tsi)) 35.68 (-C(CH₃)₃), 53.94 (C_{tern}(*t*-Bu)) ppm.

²⁹Si-NMR (99.36 MHz, C₆D₆): δ - 1.66 (-Si(CH₃)₃) ppm.

^{119}Sn -NMR (185.89 MHz, C_6D_6): δ - 94.7 ppm.

MS, m/z (%): 567 (M, 3), 494 (M - TMS, 10), 479 (M - TMS - Me, 8), 422 (M - TMS - Me - *t*-Bu, 100).

IR (*n*-Pentan, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 468 (w), 615 (w), 660 (w), 676 (w), 718 (w), 800 (w), 852 (vs), 970 (s), 1024 (w), 1096 (w), 1190 (s), 1257 (s), 1358 (vs), 3371 (w).

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{Si}_3\text{Sn}$ (M = 566.65 g mol^{-1})

	C	H	N
gef.:	46.8	10.0	7.6
ber.:	46.6	10.1	7.4 %.

Molare Masse: $\text{C}_{22}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{Si}_3\text{Sn}$ (M = 566.65 g mol^{-1})

	M [g mol^{-1}]
gef.:	579
ber.:	566.65.

5. Behandlung und Entsorgung der Abfälle

Die Lösungsmittel wurden abdestilliert oder in Kühlfallen aufgefangen und in die bereitgestellten Sammelbehälter für halogenfreie bzw. halogenhaltige Abfälle gegeben. Handelte es sich nicht um Gemische und konnte ebenso davon ausgegangen werden, dass keine reaktiven Reaktionsrückstände mitgerissen worden waren, wurden die Lösungsmittel getrennt und redestilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden gesondert gesammelt und der Wiederaufarbeitung zugeführt.

Abfälle, die bei der Synthese des Liganden anfielen, wurden vorsichtig hydrolysiert und dann ihren Eigenschaften entsprechend in die wässrigen Säure- bzw. Baseabfälle gegeben. Reaktionsrückstände wurden vorsichtig mit Ethanol oder feuchtem Aceton hydrolysiert und in die bereitgestellten Schwermetall-Sammelbehälter gegeben.

Bei Trocknungen anfallende Natriumreste wurden gesammelt und regeneriert,^[136] bevor sie erneut eingesetzt wurden. Reste, die nicht mehr aufbereitet werden konnten, wurden mit Ethanol hydrolysiert und in das alkalische Reinigungsbad für Glasgeräte gegeben. Reste dieses Reinigungsbad wurden als Basenabfälle entsorgt.

Andere Trockenmittelreste wie Kaliumhydroxid, P_4O_{10} und Calciumdihydrid überführte man nach langsamer vollständiger Hydrolyse an Raumluft in die Säure- bzw. Basenabfälle. Aceton aus Kühlbädern wurde nach Entweichen des CO_2 zur Reinigung der Glasgeräte verwendet und anschließend redestilliert.

Halogenfreie Lösungsmittel	60 L,
Halogenhaltige Lösungsmittel	10 L,
Schwermetallabfälle	15 L,
Säureabfälle	20 L,
Basenabfälle	50 L.

6. Röntgenographischer Anhang

Verbindung	1
Summenformel	$C_{40}H_{114}In_4O_7Si_{12}$
Molare Masse	1503.67
Temperatur [K]	200 (2)
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
Zelldimensionen	$a = 25.397 (5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 25.397 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 25.397 (5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [nm ³], Z	16.38 (1), 8
Berechnete Dichte	1.219 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.319 mm ⁻¹
F(000)	6192
Kristallgröße	0.9 x 0.8 x 0.6 mm ³
Gemessener θ -Bereich	3.93° bis 25.00°
Indexgrenzen	$-19 \leq h \leq 19$ $-30 \leq k \leq 30$ $-30 \leq l \leq 30$
Anzahl der gemessenen Reflexe	2416
Unabhängige Reflexe	2410 ($R_{\text{int}} = 0.0338$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	2410 / 298 / 304
Goodness-of-Fit an F^2	1.138
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0544$, $wR2 = 0.1680$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0598$, $wR2 = 0.1784$
Größtes Maximum und Minimum	0.424 eÅ ⁻³ und - 0.307 eÅ ⁻³

Verbindung	5
Summenformel	$C_{22}H_{45}ClSi_3Sn$
Molare Masse	548.00
Temperatur [K]	293 (2)
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Zelldimensionen	$a = 9.6391 (14) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.711 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 19.511 (4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [nm ³], Z	2.9548 (9), 4
Berechnete Dichte	1.232 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.083 mm ⁻¹
F(000)	1144
Kristallgröße	0.6 x 0.6 x 0.4 mm ³
Gemessener θ -Bereich	3.50° bis 25.02°
Indexgrenzen	$0 \leq h \leq 11$ $-4 \leq k \leq 18$ $-23 \leq l \leq 23$
Anzahl der gemessenen Reflexe	3028
Unabhängige Reflexe	2937 ($R_{\text{int}} = 0.0598$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	2937 / 351 / 259
Goodness-of-Fit an F^2	2.506
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1834$, $wR2 = 0.4894$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1885$, $wR2 = 0.4997$
Größtes Maximum und Minimum	9.042 eÅ ⁻³ und - 2.094 eÅ ⁻³

Verbindung	7
Summenformel	$C_{30}H_{81}Cl_3O_3Si_9Sn_3$
Molare Masse	1205.16
Temperatur [K]	293 (2)
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Zelldimensionen	$a = 15.484 (3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.700 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 22.310 (5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [nm^3], Z	6.114 (2), 4
Berechnete Dichte	1.358 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.550 mm^{-1}
F(000)	2556
Kristallgröße	0.5 x 0.5 x 0.5 mm^3
Gemessener θ -Bereich	3.57° bis 25.02°
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 2$ $0 \leq k \leq 21$ $0 \leq l \leq 26$
Anzahl der gemessenen Reflexe	6167
Unabhängige Reflexe	6121 ($R_{\text{int}} = 0.0306$)

Verbindung	8 · <i>t</i> -BuCH ₂ NMe ₂
Summenformel	C ₃₇ H ₁₀₁ NO ₆ Si ₉ Sn ₃
Molare Masse	1265.04
Temperatur [K]	133 (2)
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen	a = 14.5001 (12) Å α = 82.1 ° b = 15.0469 (12) Å β = 73.2 ° c = 16.1130 (13) Å γ = 63.2 °
Zellvolumen [nm ³], Z	3.0053 (4), 2
Berechnete Dichte	1.395 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.452 mm ⁻¹
F(000)	1302
Gemessener θ-Bereich	1.32° bis 22.50°
Indexgrenzen	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Anzahl der gemessenen Reflexe	30607
Unabhängige Reflexe	7863 (<i>R</i> _{int} = 0.0900)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	7863 / 0 / 497
Goodness-of-Fit an <i>F</i> ²	1.028
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0432, <i>wR</i> 2 = 0.1163
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0529, <i>wR</i> 2 = 0.1208
Größtes Maximum und Minimum	1.152 eÅ ⁻³ und - 1.376 eÅ ⁻³

Verbindung	9
Summenformel	$C_{50}H_{138}O_9Si_{15}Sn_5$
Molare Masse	1898.37
Temperatur [K]	293 (2)
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P-31c$
Zelldimensionen	$a = 17.580 (3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.580 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 14.014 (3) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen [nm ³], Z	3.7510 (11), 12
Absorptionskoeffizient	11.566 mm ⁻¹
F(000)	11640
Kristallgröße	0.5 x 0.5 x 0.5 mm ³
Gemessener θ -Bereich	3.54° bis 25.00°
Indexgrenzen	$-20 \leq h \leq 20$ $-6 \leq k \leq 16$ $-16 \leq l \leq 16$
Anzahl der gemessenen Reflexe	7204
Unabhängige Reflexe	2211 ($R_{\text{int}} = 0.0869$)
Daten / Restraints / Parameter	2937 / 351 / 259

Verbindung	10
Summenformel	$C_{22}H_{57}N_3Si_3Sn$
Molare Masse	566.65
Temperatur [K]	200 (2)
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2(1)/n$
Zelldimensionen	$a = 9.6292 (15) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 32.260 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 113^\circ$ $c = 11.006 (3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [nm ³], Z	3.15 (1), 4
Berechnete Dichte	1.194 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.937 mm ⁻¹
F(000)	1208
Kristallgröße	1.0 x 1.0 x 1.0 mm ³
Gemessener θ -Bereich	3.59° bis 25.03°
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 38$ $-13 \leq l \leq 13$
Anzahl der gemessenen Reflexe	7770
Unabhängige Reflexe	5485 ($R_{\text{int}} = 0.0684$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	5485 / 0 / 280
Goodness-of-Fit an F^2	1.073
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0444$, $wR2 = 0.1306$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0481$, $wR2 = 0.1355$
Größtes Maximum und Minimum	1.073 e.Å ⁻³ und - 0.976 e. Å ⁻³

7. Literaturverzeichnis

- [1] a) Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl., V.E.B. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**; b) F. A. Carey, T. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1995**; c) R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 3. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1986**; d) F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1998**.
- [2] a) J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1997**; b) G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1997**; c) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1996**.
- [3] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin, H. Breil, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541; b) K. Ziegler, H.-G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 424; c) K. Ziegler, H.-G. Gellert, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, K. Zosel, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 1.
- [4] a) S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Organische Chemie*, 4. Aufl., F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig, **1987**; b) L. F. Tietze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, 2. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**; c) Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie, Metallorganische Verbindungen*, Bd. 13, Teil 6, 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1978**.
- [5] a) R. B. Jordan, *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1994**; b) J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, **1978**; c) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogenous Catalysis*, J. Wiley & Sons, New York, **1992**.
- [6] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**.
- [7] a) J. R. Anderson, K. C. Pratt, *Introduction to Characterisation and Testing of Catalysts*, Academic Press, Sydney, **1985**; b) R. B. Anderson, P. T. Dawson, *Experimental Methods in Catalytic Research*, Vol. 2, Academic Press, New York,

- 1976; c) Chemical Industries, Vol. 15, *Characterisation of Heterogenous Catalysts*, M. Dekker, New York, 1984.
- [8] M. L. Henrich, Bayer AG, Leverkusen, persönliche Mitteilung.
- [9] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1993.
- [10] a) C. E. Mortimer, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 5. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1987; b) H. Vogel, *Natürliche-Enzym-Inhibitoren*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- [11] a) S. B. Brown, A. Suggett, *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, 13, 159; b) T. A. Zordan, L. G. Hepler, *Chem. Rev.* **1968**, 68, 737.
- [12] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.
- [13] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 361.
- [14] A. M. Piotrowski, D. B. Malpass, M. P. Boleslawski, J. J. Eisch, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2829.
- [15] H. Hoberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 656, 1.
- [16] a) L. A. Zakharkin, I. M. Khorlina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1957**, 116, 422; *Chem. Abstr.* **1958**, 52, 8040; b) J. J. Eisch, Z. R. Liu, M. Singh, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1618.
- [17] K. Maruoka, A. B. Concepcion, N. Hirayama, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7422.
- [18] H. Reinheckel, K. Haage, D. Jahnke, *Organomet. Chem. Rev. A* **1969**, 4, 47.
- [19] K. Ziegler, K. Schneider, J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, 623, 9.
- [20] J. J. Eisch, Z. R. Liu, M. P. Boleslawski, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2143.
- [21] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7219.
- [22] J. J. Eisch, K. C. Fichter, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 63.
- [23] L. A. Zakharkin, I. M. Khorlina, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 619.
- [24] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- [25] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 390.
- [26] W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507.

- [27] a) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143; b) M. Aulbach, F. Küber, *Chem. unserer Zeit* **1994**, *28*, 197.
- [28] a) W. Kaminsky, H. Sinn in P. J. T. Tait, *Macromolecular Chemistry, Roy. Soc. Chem.* **1984**, *Vol. 3*, 27; b) W. Kaminsky in R. P. Quirk, *Transition Metal Catalyzed Polymerisations, Alkenes and Dienes, Part A*, Harwood Academic Publishers, New York, **1983**, 225; c) S. Pasynekiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429.
- [29] a) J. L. Atwood, D. C. Hrcir, R. D. Priester, R. D. Rogers, *Organometallics* **1983**, *2*, 985; b) J. L. Atwood, A. Zaworotka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 302; c) S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1709.
- [30] J. J. Eisch in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, A Review of the Literature 1982 - 1994*, Pergamon Press, Elsevier Science, Oxford, New York, Yushima, **1995**, *Vol. 11*, S. 295.
- [31] P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5732.
- [32] a) D. S. Breslow, N. R. J. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81; b) W. P. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5312; c) D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1953; d) J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 86.
- [33] a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233; b) F. R. W. P. Wild, M. Wasiucioneck, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63; c) W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1347.
- [34] M. Kaminaka, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* *12*, **1991**, 367.
- [35] K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* *13*, **1992**, 221.
- [36] K. Soga, M. Kaminaka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* *15*, **1994**, 593
- [37] H. F. Herrmann, B. Bachmann, B. Hierholzer, W. Spaleck, *Eur. Pat. Appl.* 563917 (A1), **1993**, CA 120:192572.
- [38] T. J. Burkhardt, M. Murata, W. B. Brandley, WO-93 / 23439, **1993**, CA 120:135396.
- [39] W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* *14*, **1993**, 239.
- [40] F. Langhauser, J. Kerth, M. Kersting, P. Kölle, D. Lilge, P. Müller, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 155.
- [41] a) B. Peifer, W. Milius, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 205; b) H. G. Alt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *11*, 1703.

- [42] S. A. Sangokoya, *Patent WO-97 / 14700 (A1)* **1997**, CA 127:343992.
- [43] a) W. Kaminsky, *Naturwissenschaften* **1984**, 71, 93; b) C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1112; c) W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, J. Rohrmann, *Macromol. Chem.* **1992**, 193, 1643.
- [44] C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1994**, 13, 2957.
- [45] J. Storre, C. Schnitter, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7505.
- [46] G. Bai, Y. Peng, H. W. Roesky, J. Li, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **2003**, im Druck.
- [47] A. Winter, V. Dolle, W. Spaleck, *Patent EP 0 553 757 A1* **1993**, CA **1994**, 77929.
- [48] a) Autorenkollektiv, *Gmelin: Handbook of Inorganic Chemistry, Organogallium Compounds Part 1*, 8. Aufl. **1987**, b) A. R. Barron in R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, J. Wiley & Sons, Chichester, **1994**, 1269; c) D. G. Tuck in G. Wilkenson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1981**.
- [49] Vergl. auch Lehrbücher der Chemie: a) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., W. de Gruyter, Berlin, **1995**; b) E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., W. de Gruyter, Berlin, **1990**.
- [50] J. A. Soderquist, A. M. Rane, C. J. López, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1893.
- [51] S. Okamoto, K. Tani, F. Sato, K. B. Sharpless, D. Zargarian, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2509.
- [52] G. A. Molander, D. C. Shubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 576.
- [53] A. G. Myers, P. M. Harrington, E. Y. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 694.
- [54] a) K. S. Feldman, C. M. Kraebel, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3846; b) Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 698; c) L. T. Scott, M. J. Cooney, D. Johnels, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4054.
- [55] a) Y. Pang, A. Schneider, T. J. Barton, M. S. Gordon, M. T. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4920; b) Y. Pang, S. A. Petrich, V. G. Young Jr., M. S. Gordon, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3794; c) W. Ando, F. Hojo, S. Sekigawa, N. Nakayama, T. Shimizu, *Organometallics* **1992**, 11, 1009.
- [56] T. Kawashima, N. Iwama, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7598.
- [57] M. Komatsu, I. Suehiro, Y. Horiguchi, I. Kuwajima, *Synlett* **1991**, 771.

- [58] M. Yamaguchi, M. Sehata, A. Hayashi, M. Hirama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1708.
- [59] a) M. M. L. Crilley, D. S. Larsen, R. J. Stoodley, F. Tomé, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3305; b) R. M. Moriarty, O. Prakash, M. P. Duncan, R. K. Vaid, H. A. Musallam, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 150; c) R. V. Hoffman, H.-O. Kim, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3855.
- [60] a) N. Kamiya, Y. Chikami, Y. Ishii, *Synlett* **1990**, 675; b) T. Kanai, Y. Kanagawa, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3274; c) Y. Kanagawa, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6988.
- [61] C. W. Jefford, S. Jin, P. Kamalaprija, U. Burger, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7129.
- [62] J. Brittain, Y. Gareau, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3363.
- [63] J. M. Tour, S. L. Pandalwar, C. M. Kafka, J. P. Cooper, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4786.
- [64] a) C. Chatgililoglu, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 188 ; b) I. Ryu, M. Hasegawa, A. Kurihara, A. Ogawa, S. Tsunoi, N. Sonoda, *Synlett* **1993**, 143.
- [65] T. Sato in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, A Review of the Literature 1982 - 1994*, Pergamon Press, Elsevier Science, Oxford, New York, Yushima, **1995**, Vol. 11, S. 356.
- [66] V. H. Rawal, S. Iwasa, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4687.
- [67] a) D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. C. Jaszberenyi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6495; b) D. Crich, L. Quintero, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1413.
- [68] I. Shibata, T. Yoshida, T. Kawakami, A. Baba, H. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4049.
- [69] a) T. Morikawa, Y. Kodama, J. Uchida, M. Takano, Y. Washio, T. Taguchi, *Tetrahedron* **1992**, 48, 8915; b) G. V. M. Sharma, S. R. Vepachedu, *Carbohydr. Res.* **1992**, 226, 185; c) D. L. J. Clive, M. H. D. Postema, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 429; d) M. J. Tomaszewski, J. Warkentin, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2123; e) E. Lee, C. Lee, J. S. Tae, H. S. Whang, K. S. Li, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2343.
- [70] K. Nozaki, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron* **1989**, 45, 923.
- [71] E. Nakamura, K. Tanaka, S. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9715.

- [72] a) W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4836; b) W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1481; c) W. Kitching, H. Olszowy, J. Waught, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 898.
- [73] a) E. C. Ashby, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 414; b) M. S. Alnajjar, H. G. Kuivila, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 416; c) J. S. Filippo, Jr., J. Silberman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2831.
- [74] a) S. Sharma, A. C. Oehlschläger, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 770; b) L. Plamondon, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2066; c) J. A. Marshall, G. S. Welmaker, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7158.
- [75] M. Mori, N. Isono, N. Kaneta, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2972.
- [76] J. Otera, N. Dan-oh, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3065.
- [77] V. Farina, S. Huang, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3979.
- [78] a) M. W. Breidenkamp, H. M. Flowers, C. W. Holzappel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1159; b) Y. Tsuda, Y. Sato, K. Kakimoto, K. Kanemitsu, *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, *40*, 1033.
- [79] I. Paterson, R. D. Tillyer, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4233.
- [80] J. G. A. Luitjen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1966**, *85*, 873.
- [81] a) R. L. E. Furlan, E. G. Mata, O. A. Mascaretti, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2257; b) O. A. Mascaretti, R. L. E. Furlan, C. J. Salomon, E. G. Mata, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1999**, *89*, 150; c) P. C. Rooney, *US Patent [5, 166, 310]* **1992**, CA 118 :234723; d) S. C. Barnicki, *US Patent [5, 512, 691]* **1996**, CA 125:9183.
- [82] G. Tagliavini, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, 15.
- [83] C. Burnell-Curty, E. J. Roskamp, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5063.
- [84] a) G. Wötting, L. Frassek, G. Leimer, L. Schönfelder, *cfi/Ber. DKG* **1993**, *70*, 1, CA 120:224534; b) K. J. Hüttinger, T. W. Pieschnick, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 62; c) D. M. Hoffman, S. P. Rangarajan, S. D. Athavale, S. C. Deshmukh, D. J. Economou, J. R. Liu, Z. Zheng, W. K. J. Chu, *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 3019; d) H. Schuh, T. Schlosser, P. Bissenger, H. Schmidbaur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1347; e) R. G. Gordon, D. M. Hoffman, U. Riaz, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 480; f) C. E. Morosanu, *Thin Solid Films* **1984**, *65*, 171; g) N. R. Dando, A. J. Perrotta, C. Strohmman, R. M. Stewart, D. Seyferth, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1624; h) D. M. Narsavage, L. V. Interrante, P. S. Marchetti, G. E. Maciel, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 721; i) B. J. Arkles, *Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 233.
- [85] P. Lobinger, H. S. Park, H. W. Roesky, *Chem. Vapor. Depos.* **2001**, *3*, 105.

- [86] a) T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1037; b) T. Schlieper, W. Milius, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1380; c) T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1535; d) H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1983; e) H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 249; f) R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dreßler, H. Fuess, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 657; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 603; g) H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 328.
- [87] a) P. B. Wiesz, V. J. Frilette, R. W. Maatman, E. B. Mower, *J. Catal.* **1962**, 1, 307; b) B. P. Venuto, E. T. Habib, *Chemical Industries, Vol. 1*, M. Dekker, New York, **1979**; c) W. Hölderich, E. Gallei, *Chem.-Ing.-Tech.* **1984**, 56, 908.
- [88] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 226.
- [89] a) R. Szotag, T. L. Thomas, R. R. Kuvadia, N. D. T. Rohatg, R. Csencsits, V. Nair in *Studies in Surface Science and Catalysis: Recent Advances in Zeolith Science*, Elsevier Science, Amsterdam, **1989**, 52, 261; b) J. C. Vickerman, A. Brown, N. M. Reed, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Clarendon Press, Oxford, **1989**; c) *Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1982**.
- [90] a) F. J. Feher, K. J. Weller, *Organometallics* **1990**, 9, 2638; b) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. J. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7288; c) F. J. Feher, K. J. Weller, J. J. Schwab, *Organometallics* **1995**, 14, 2009.
- [91] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2205.
- [92] a) M. L. Montero, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1352; b) M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2504; c) M. L. Montero, *Dissertation*, Universität Göttingen **1997**.
- [93] K. Ruhland-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 425.
- [94] a) K. Wraage, A. Künzel, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2645; b) C. Rennekamp, A. Gouzyr, A. Klemp, H. W. Roesky, C. Brönneke, J. Kärcher, R.

- Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 404; c) C. Rennekamp, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen **1996**.
- [95] M. E. Bishop, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1749.
- [96] I. G. Litvyak, T. N. Sumarokova, *Zh. Obshch. Khim.* **1964**, *34*, 3677.
- [97] a) R. L. Merker, M. J. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2243; b) R. L. Merker, M. J. Scott, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 98.
- [98] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 827.
- [99] R. I. Damja, C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 267.
- [100] C. Eaborn, D. A. R. Happer, K. D. Safa, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, C50.
- [101] a) M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 529; b) Z. H. Aiube, C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 217; c) B. T. Gröbel, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 852; d) A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, G. Becker, M. Layh, E. Kirschner, M. Schmidt, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 235.
- [102] a) A. G. Avent, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, P. D. Lickiss, M. Mallien, J. D. Smith, A. D. Webb, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3259; b) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069.
- [103] a) F. Schaller, W. Schwarz, H.-D. Hausen, K. W. Klinkhammer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1455; b) W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 324.
- [104] a) S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, M. Mallien, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1268; b) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, A. J. Jaggar, J. D. Smith, *Organometallics* **1994**, *13*, 753; c) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 687; d) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, C23; e) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 870.
- [105] Vergl. z.B.: a) C. Schnitter, *Dissertation*, Universität Göttingen **1998**; b) K.-S. Klimek, *Dissertation*, Universität Göttingen **2000**; c) C. Ackerhans, *Dissertation*, Universität Göttingen **2002**; d) J. Janssen, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen **1998**.

- [106] a) R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 25; b) W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C1.
- [107] a) G. Bai, H. W. Roesky, P. Lobinger, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2156; b) G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, T. Labahn, F. Cimpoesu, J. Magull, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in Vorbereitung; c) G. Bai, Q. Ma, H. W. Roesky, D. Vidovic, R. Herbst-Irmer, *Chem. Commun.*, in Vorbereitung; d) G. Bai, persönliche Mitteilung.
- [108] a) S. S. Al-Juaid, N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, A. T. L. Roberts, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 908; b) Einkristallröntgenstrukturanalyse (1986): Monoklin, Raumgruppe *P*-21*c*, $a = 22.263(1)$, $b = 14.951(7)$, $c = 22.597(2)$ Å, $\beta = 103.73(5)^\circ$, $V = 7306.6$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1360$ Mgm⁻³, $R = 0.082$, $R' = 0.095$.
- [109] ORTEP3 for Windows: L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [110] a) F. Glockling, P. Harriott, N. G. Wee Kong, *J. Chem. Res. (S)* **1979**, *12*, 275; b) S. S. Al-Juaid, M. Al-Rawi, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 215.
- [111] F. Glockling, N. G. Wee Kong, *J. Chem. Research (S)* **1980**, 230.
- [112] K. Wraage, *Dissertation*, Universität Göttingen **1998**.
- [113] a) H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, W. Wald, R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 271; b) V. K. Belsky, N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, N. D. Kolosova, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 189.
- [114] M. A. Edelman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1116.
- [115] J. G. A. Luitjen, G. J. M. van der Kerk, in *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, M. Dekker, New York **1968**, Vol. 1, S. 91.
- [116] H. Lambourne, *J. Chem. Soc.* **1922**, *121*, 2533.
- [117] A. G. Davis, L. Smith, P. J. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 279.
- [118] a) D. Dakternieks, H. Zhu, E. R. T. Tiekink, R. Colton, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 33; b) C. Eychenne-Baron, F. Ribot, N. Steunou, C. Sanchez, F. Fayon, M. Biesemans, J. C. Martins, R. Willem, *Organometallics* **2000**, *19*, 1940.
- [119] F. Zülch, persönliche Mitteilung.
- [120] M. Noltemeyer, persönliche Mitteilung.

- [121] a) J. Beckmann, K. Jurkschat, S. Rabe, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2413; b) U. Weber, W. Winter, H. B. Stegmann, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 1316.
- [122] J. Janssen, J. Magull, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1365.
- [123] J. Beckmann, K. Jurkschat, U. Kaltenbrunner, S. Rabe, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, D. Müller, *Organometallics* **2000**, 23, 4887.
- [124] K. Wraage, T. Pape, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 869.
- [125] a) G. Bähr, S. Pawlenko in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie, Metallorganische Verbindungen*, Bd. 13, Teil 6, 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1978**, S. 181-251; b) K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944; c) W. L. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 305; d) B. de Jeso, J.-C. Pommier, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 122, C1.
- [126] D. Hänssgen, I. Pohl, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 676; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 607.
- [127] Eine Auswahl für unterschiedliche Anwendungen von Aminozinnverbindungen findet sich u.a. in: a) A. Roubineau, J.-C. Pommier, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1975**, 281, 47; b) A. Roubineau, J.-C. Pommier, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1973**, 277, 579; c) A. G. Davies, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 759; d) J.-M. Brocas, B. de Jeso, J.-C. Pommier, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, 217 ; e) W. Storch, W. Jackstiess, H. Nöth, G. Winter, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 494 ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 478.
- [128] C. Ackerhans, B. Räke, R. Krätzner, P. Müller, H. W. Roesky, I. Usón, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 827.
- [129] Berechnete molare Massen möglicher Ammonolyse-Produkte von **2** [gmol^{-1}]: $\text{TsiSn}(\text{NH}_2)_3$ 398.34; $(\text{TsiSn}(\text{NH}_2)\text{NH})_3$ 1143.92; $(\text{Tsi}(\text{NH}_2)_2\text{Sn})_2\text{NH}$ 779.65; $(\text{TsiSn}(\text{NH}_2)\text{NH})_2$ 762.62.
- [130] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Organometallics* **1995**, 14, 577.
- [131] a) P. J. Wilson, A. J. Blake, P. Mountford, M. Schroder, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 71; b) A. Tzschach, K. Jurkschat, M. Scheer, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, 165.
- [132] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [133] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen **1997**.

- [134] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band 2, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1978**, S. 613.
- [135] A. Stasch, *Laborjournal*, **2003**.
- [136] B. Hübler-Blank, M. Witt, H. W. Roesky, *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 408.

LEBENS LAUF

Jörg Janssen

geboren am 05.10.1967 in Emden

Eltern	Uwe Janssen Regina Janssen, geb. Brian
Familienstand	verheiratet
Frau	Frauke Janssen, geb. Wilken
Kind	Sohn Henning
Staatsangehörigkeit	deutsch

SCHULISCHE AUSBILDUNG

1974 – 1976	Grundschule, Emden - Uphusen
1976 – 1978	Grundschule, Emden - Borssum
1978 – 1980	Orientierungsstufe an der Osterburgschule, Emden - Borssum
1980 – 1987	Gymnasium am Treckfahrtstief, Emden
Mai 1987	allgemeine Hochschulreife

ABGELEISTETER ZIVILDIENTST

1987 – 1989	Hans-Susemihl-Krankenhaus, Emden
--------------------	----------------------------------

UNIVERSITÄRE AUSBILDUNG

Oktober 1989	Immatrikulation an der Georg-August-Universität, Göttingen
Februar 1995	Diplomvorprüfung in Chemie
05.1997 – 02.1998	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. W. Roesky am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität, Göttingen

Februar 1998

Diplomhauptprüfung in Chemie

02.1998 – 05.2003

Anfertigung der vorliegenden Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. W. Roesky am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität, Göttingen

