

Synthese und Reaktivität offenkettiger, verzweigter und ringförmiger Stannylsilane

Dissertation

zur

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

vorgelegt von

Ingo Prass
aus Borken (Westf.)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis November 1999 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund angefertigt.

Herrn PD Dr. F. Uhlig

möchte ich herzlich für die stets gewährte Diskussionsbereitschaft, vorbildliche Betreuung sowie für die Übernahme des Korreferates danken.

Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat

gilt mein Dank für die Übernahme der Leitung dieser Promotion und für die stets gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeiten.

Außerdem gilt mein Dank:

Herrn Dr. M. Schürmann, Herrn Dr. U. Englich* und Frau Dr. K. Ruhlandt-Senge* (*Syracuse University, N. Y., USA) für die Anfertigung der Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. B. Costisella für die Durchführung einer Vielzahl spezieller NMR-Experimente, die zur Aufklärung der Struktur der Reaktionsprodukte unerlässlich waren.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Jurkschat, insbesondere Herrn Dipl. Chem. U. Hermann und Herrn Dipl. Chem. C. Kayser, sowie allen anderen Kollegen des Labors C2-07-178 für die hervorragende fachliche und menschliche Zusammenarbeit.

Herrn Dipl. Chem. C. Löw für die akribische Korrekturarbeit.

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

Dem Wahlpflichtpraktikanten T. Schollmeier.

Dem technischen Personal der Universität Dortmund für die Anfertigung zahlreicher NMR-Spektren, Massenspektren, FT-IR-Spektren, Elementaranalysen und Molmassenbestimmungen.

Dem Land Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung durch ein Forschungsstipendium nach dem Graduiertenförderungsgesetz.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Allgemeine Abkürzungen

Abb.	Abbildung	Me	Methyl
ber.	berechnet	min	Minute(n)
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl	n.b.	nicht beobachtet
D ₂ O-Kap.	D ₂ O-Kapillare	<i>o</i> -	<i>ortho</i> -Position in Aromaten
Et ₂ O	Diethylether	<i>p</i> -	<i>para</i> -Position in Aromaten
EA	Elementar Analyse	Ph	Phenyl
gef.	Gefunden	ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
Gl.	Gleichung	RT	Raumtemperatur
h	Stunde(n)	R	organischer Rest
<i>i</i> -	<i>ipso</i> -Position in Aromaten	Schmp.	Schmelzpunkt
Lit.	Literatur	Sdp.	Siedepunkt
LDA	Lithiumdi- <i>iso</i> -proylamid	Tab.	Tabelle
<i>m</i> -	<i>meta</i> -Position in Aromaten	THF	Tetrahydrofuran

NMR-, IR- und MS-Spektren

NMR	Kernresonanzspektroskopie	m	Multipllett
δ	chemische Verschiebung	MAS	Magic Angle Spinning
ppm	parts per million	δ _{iso}	isotrope chemische Verschiebung
ⁿ J	Kopplungskonstante über <i>n</i> Bindungen	IR	Infrarotspektroskopie
Hz	Hertz	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
s	Singulett	<i>m/z</i>	Masse/Ladungszahl
d	Dublett	MS	Massenspektroskopie
t	Triplet	EI	Electron Impact
q	Quartett		

Inhaltsverzeichnis

A EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
B DARSTELLUNGSMETHODEN UND EIGENSCHAFTEN	6
B1 Synthese offenkettiger Stannylsilane	6
<i>B1.1 Allgemeine Darstellungsmethoden</i>	6
<i>B1.2 Synthese und Reaktivität von Tetra-tert-butyldichlorodistannan</i>	8
<i>B1.3 Synthese von Stannylmonosilanen</i>	10
<i>B1.4 Synthese von Bis(organostannyl)diorganosilanen</i>	11
<i>B1.5 Synthese von Bis(organosilyl)diorganostannanen</i>	15
B2 Reaktivität offenkettiger Stannylsilane	16
<i>B2.1 Reaktivität von Bis(organostannyl)diorganosilanen gegenüber Pd(PPh₃)₄</i> . 16	
<i>B2.2 Reaktivität von Stannylsilanen gegenüber Sauerstoff</i>	20
<i>B2.3 Darstellung halogener Stannylsilane</i>	26
<i>B2.4 Reaktivität halogener Stannylsilane</i>	30
<i>B2.5 Darstellung lithierter Stannylsilane</i>	31
B3 Synthese und Reaktivität verzweigter Stannylsilane	35
B4 Versuche zur Darstellung käfigartiger Stannylsilane	42
<i>B4.1 Umsetzung von 41 mit Tris(trimethylsilyl)phosphin</i>	42
<i>B4.2 Reaktion von Methyltris(di-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan mit LDA</i>	43
<i>B4.3 Umsetzung von Methyltris(di-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan mit Phenyltris(diethylamino)stannan</i>	46
C ZUSAMMENFASSUNG	54
D EXPERIMENTELLER TEIL	58
D1 Allgemeine Arbeitsmethodik	58
D2 Analysen und Meßmethoden	58
D3 Synthese der Verbindungen	59
<i>Darstellung von Tetra-tert-butyldichlorodistannan</i>	60
<i>Darstellung von Tetra-tert-butyldistannan</i>	61
D4 Synthese offenkettiger Stannylsilane	62
<i>Darstellung von Triphenylstannyldi-iso-propylsilan</i>	62

<i>Darstellung von Trimethylstannyldi-iso-propylsilan</i>	63
<i>Darstellung von Di-tert-butylstannyldi-iso-propylsilan</i>	64
<i>Darstellung von Di-tert-butylstannyldi-tert-butylsilan</i>	65
<i>Darstellung von Di-tert-butylstannylmethyldiphenylsilan</i>	66
<i>Darstellung von Di-tert-butylstannyldimethylphenylsilan</i>	67
<i>Darstellung von Bis(trimethylstannyl)di-iso-propylsilan</i>	68
<i>Darstellung von Bis(di-tert-butylstannyl)di-iso-propylsilan</i>	69
<i>Umsetzung von Di-tert-butylchlorosilan mit Lithiumdi-tert-butylstannid</i>	70
<i>Darstellung von Bis(triphenylstannyl)di-iso-propylsilan</i>	71
<i>Darstellung von Bis(di-iso-propylsilyl)diphenylstannan</i>	72
<i>Darstellung von Bis(di-iso-propylsilyl)dimethylstannan</i>	72
<i>Umsetzung von Di-tert-butylchlorosilan mit Dimethyldichorstannan und Mg</i>	73
D5 Reaktivität offenkettiger Stannylsilane	74
<i>Darstellung von Octamethyl-1-sila-2,3-distannapropan</i>	74
<i>Darstellung von 1,1-Di-iso-propylhexamethyl-1-sila-2,3-distannapropan</i>	74
<i>Darstellung von 1,1-Di-iso-propylhexaphenyl-1-sila-2,3-distannapropan</i>	75
<i>Darstellung von Trimethyl(1-phenyl-2-(Z)-pentamethyldistannyl)vinylsilan</i>	76
<i>Darstellung von Trimethyl(1-methoxy-2-(Z)-pentamethyldistannyl)vinylsilan</i>	77
<i>Darstellung von 3,3,7,7-Tetra-tert-butyl-1,1,5,5-tetra-iso-propyl-2,4,6,8-tetraoxa-1,5-disila-3,7-distannacyclooctan</i>	78
<i>Darstellung von Bis(di-tert-butylsiloxy)di-tert-butylstannan</i>	79
<i>Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)dimethylsilan mit SnCl₄</i>	80
<i>Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)di-iso-propylsilan mit SnCl₄</i>	80
<i>Umsetzung von Bis(triphenylstannyl)di-iso-propylsilan mit Iod</i>	80
<i>Umsetzung von Bis(di-tert-butylstannyl)di-iso-propylsilan mit CHCl₃</i>	81
<i>Darstellung von Trimethylstannyldi-iso-propylchlorosilan</i>	81
<i>Darstellung von Triphenylstannyldi-iso-propylchlorosilan</i>	82
<i>Darstellung von Bis(chlorodi-iso-propylsilyl)dimethylstannan</i>	83
<i>Darstellung von Di-tert-butylchlorostannyldi-iso-propylsilan</i>	83
<i>Darstellung von Di-tert-butylchlorostannyldi-tert-butylsilan</i>	84
<i>Darstellung von Di-tert-butylchlorostannyldi-iso-propylchlorosilan</i>	85
<i>Darstellung von Di-tert-butylchlorostannyldi-tert-butylchlorosilan</i>	86
<i>Umsetzung von Bis(chlorodi-iso-propylsilyl)dimethylstannan mit Mg</i>	87

Umsetzung von <i>Bis(chlorodi-iso-propylsilyl)dimethylstannan</i> mit Kalium.....	87
Darstellung von <i>2,2-Di-tert-butyl-1,1,3-trimethyl-1,3,3-triphenyl-1,3-disila-2-stannapropan</i>	88
Umsetzung von <i>Bis(di-tert-butylstannyl)di-iso-propylsilan</i> mit LDA.....	89
D6 Synthese und Reaktivität verzweigter Stannylsilane	90
Darstellung von <i>Methyltris(trimethylstannyldimethylsilyl)silan</i>	90
Darstellung von <i>Methyltris(triphenylstannyldimethylsilyl)silan</i>	91
Darstellung von <i>Methyltris(di-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan</i>	91
Darstellung von <i>Methyltris(chlorodi-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan</i>	92
Darstellung von <i>Methyltris(bromodi-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan</i>	93
Umsetzung von <i>Methyltris(chlorodi-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan</i> mit Kaliumfluorid.....	94
D7 Versuche zur Darstellung käfigartiger Stannylsilane	95
Umsetzung von <i>Methyltris(chlorodi-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan</i> mit <i>Tris(trimethylsilyl)phosphin</i>	95
Darstellung von <i>4,4,5,5-Tetra-tert-butyl-2-dimethylsilyl-1,1,2,3,3-pentamethyl-1,2,3-trisila-4,5-distannacylopentan</i>	95
Methode A: Umsetzung von <i>Methyltris(di-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan</i> mit LDA und <i>Diphenylmethylchlorsilan</i>	95
Methode B: Umsetzung von <i>Methyltris(di-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan</i> mit LDA und HCl.....	97
Darstellung von <i>4,4,5,5-Tetra-tert-butyl-2-chlorodimethylsilyl-1,1,2,3,3-pentamethyl-1,2,3-trisila-4,5-distannacylopentan</i>	98
Darstellung von <i>4,4,5,6,6-Penta-tert-butyl-2-dimethylsilyl-1,1,2,3,3-pentamethyl-1,2,3-trisila-4,5,6-tristannacyclohexan</i>	98
Methode A: Umsetzung von <i>Methyltris(di-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan</i> <i>Phenyltris(diethylamino)stannan</i>	98
Methode B: Umsetzung von <i>Methyltris(di-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan</i> mit <i>Triethylamin</i>	100
E LITERATURVERZEICHNIS	101
F ANHANG	107

A Einleitung und Aufgabenstellung

Die Organoelementverbindungen der 14. Gruppe, insbesondere die des Zinns und des Siliciums, sind einer der industriell intensiv genutzten Zweige der Organometallchemie¹. Aufgrund ihrer interessanten Stoffeigenschaften wurden sie schon seit den Anfängen der modernen elementorganischen Chemie umfassend untersucht.

Organozinnverbindungen wurden bereits 1859 von FRANKLAND² erstmals dargestellt. Sie finden seit der Entdeckung ihrer bioziden Wirkung durch VAN DER KERK³ im Jahr 1954 breite Verwendung beispielsweise als Holz- und Pflanzenschutzmittel^{4,5} oder als Schutzanstrich von Schiffen⁶. Ferner dienen Organozinnoxide als Katalysatoren⁷ bei der Polyurethansynthese. Organozinnlaurate und -maleinate werden als Stabilisatoren in der PVC-Darstellung verwendet^{8,9}. In den letzten Jahren sind Organozinnverbindungen u.a. durch die Stille-Reaktion auch in der organischen Chemie zu wichtigen Synthesewerkzeugen geworden¹⁰⁻¹³.

Organosiliciumverbindungen, deren erstmalige Synthese durch FRIEDEL und CRAFTS² auf das Jahr 1863 zurückdatiert, sind nicht zuletzt seit der rasanten Entwicklung der Siliconchemie und der Halbleitertechnik in den Mittelpunkt des Interesses getreten. Die als Silicone bezeichneten Sauerstoffderivate der Organosiliciumverbindungen sind durch ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in der plastischen Chirurgie¹⁴, sowie als Dichtmassen und Isolierstoffe in der Bauchemie^{15,16} im modernen Alltag unverzichtbar geworden. Weiterhin dienen polymere Organosilane zur Darstellung von Siliciumcarbidkeramiken und -fasern, sowie durch ihre photochemischen Eigenschaften als Initiatoren und Stabilisatoren von organischen Polymeren¹⁷. Durch ihre vielseitige Anwendung insbesondere als Schutzgruppe für Alkoholfunktionen sind Organosiliciumderivate auch aus der modernen organischen Synthesechemie nicht mehr wegzudenken^{18,19}. Neueste Forschungen befassen sich mit der Darstellung von Silicium-Metallphasen ausgehend von organosubstituierten Oligo- und Polysilanen mittels Chemical Vapor Deposition (CVD), mit dem Ziel, Zugang zu neuartigen Halbleitermaterialien zu erhalten²⁰.

Organoelementverbindungen mit einer Silicium-Zinn-Bindung wurden erstmals 1933 von KRAUS et al.²¹ dargestellt. Die Betrachtungen zur Synthese, Reaktivität und spektroskopischen Eigenschaften dieser Substanzklasse beschränkten sich jedoch weitestgehend auf einfache Derivate mit einem Zinn- und einem Siliciumatom⁹. Durch die Pd(0)-katalysierte Insertion von Alkinen in die Si-Sn-Bindung haben diese Eingang in die organische Synthesechemie gefunden (Gl. 1)²²⁻²⁵.



CHENARD, MITCHELL 1985

In den letzten Jahren sind Verbindungen mit Si-Sn-Bindungen bekannt geworden, in denen Zinnatome in ungewöhnlichen Oxidationszahlen oder Koordinations-sphären vorliegen. Diese werden durch den hohen sterischen Anspruch von Substituenten wie Me_3Si , ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ (Supersilyl) oder $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ (Hypersilyl) stabilisiert. Einige Beispiele für derartige Verbindungen sind im folgenden aufgeführt²⁶⁻³⁰ (Abb. 1 und 2).

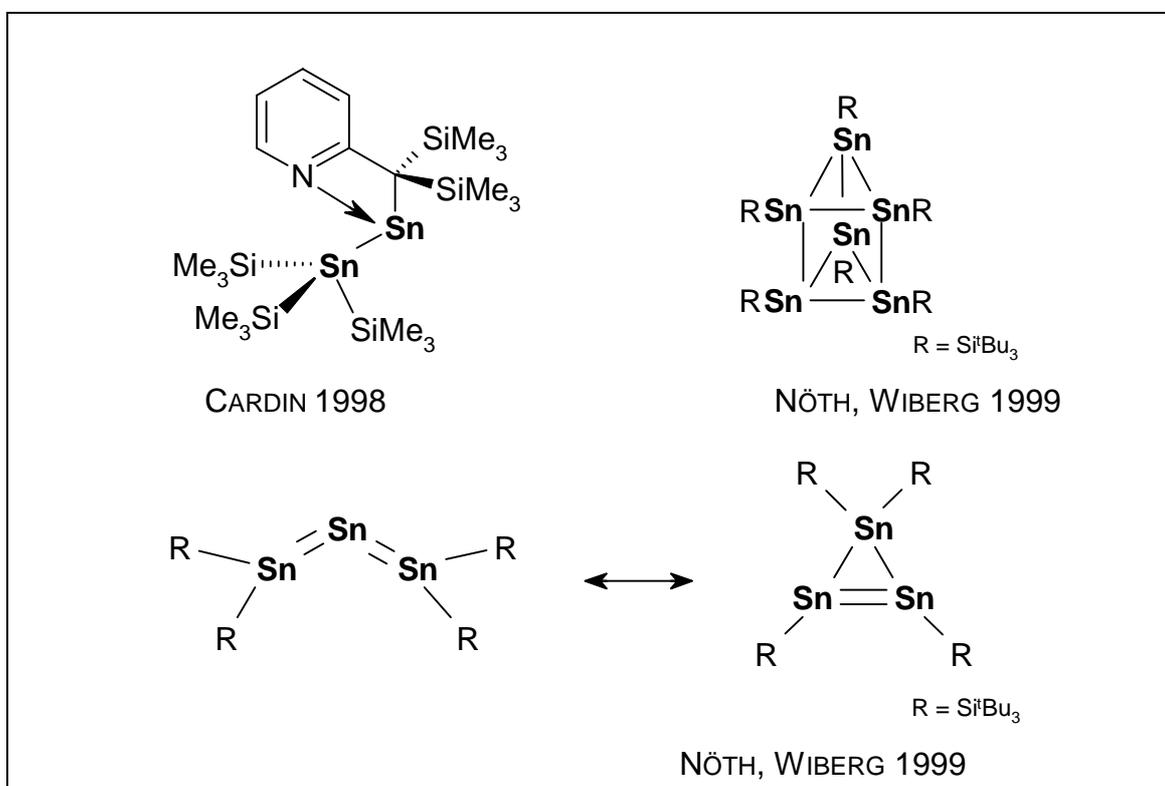


Abb. 1: Me_3Si und ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ substituierte Zinnverbindungen

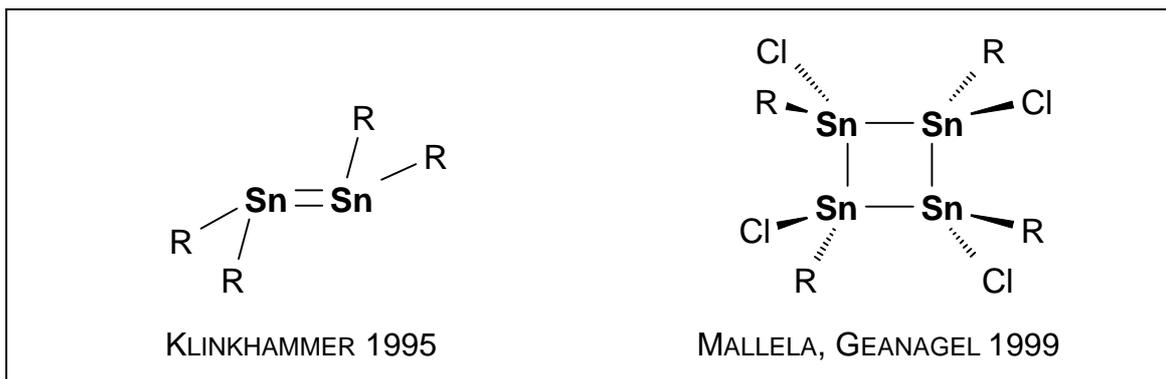


Abb. 2: $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ substituierte Zinnverbindungen $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$

Cyclische Verbindungen, deren Gerüst ausschließlich aus Zinn- und Siliciumatomen aufgebaut ist, waren dagegen weitgehend unbekannt. Dies steht jedoch im Gegensatz zu den potentiellen Eigenschaften dieser Substanzen. Aus cyclischen Stannylsilanen sollten über ringöffnende Polymerisation (ROP) polymere Verbindungen mit definierten Si-Sn-Sequenzen zugänglich sein. Diese sollten Eigenschaften von Polysilanen wie z.B. hohe Oxidationsbeständigkeit mit denen von Polystannanen vereinen. Durch die Einführung von Sn-Gruppen sollten Si-Polymere einen höheren metallischen Charakter erhalten, der sich beispielsweise in einer verstärkten σ -Delokalisierung und schmalen Bandlücken manifestieren sollte.

Ausgehend von Oligosilanen war die Synthese lediglich eines cyclischen Stannylsilanderivates bekannt, dessen Grundgerüst ausschließlich aus Zinn- und Siliciumatomen aufgebaut ist³¹ (Abb. 3).

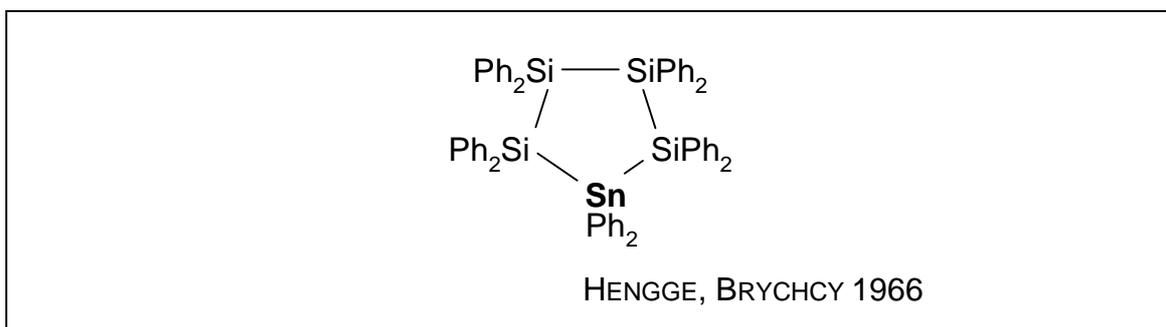


Abb. 3: Cyclisches Stannyloligosilan mit Phenylsubstitution.

Dieser Fünfring ist jedoch durch die geringe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, ähnlich wie analoge perphenylierte Siliciumderivate, für ROP ungeeignet. Erst F. UHLIG et al. befaßten sich eingehend mit der Synthese und Charakterisierung oligomerer Stannylsilane. Aufbauend auf einem neuen

Syntheseweg zur Knüpfung von Si-Sn-Bindungen³² gelang in den vergangenen Jahren die Darstellung bisher unbekannter offenkettiger und cyclischer Stannyloligosilanverbindungen³³⁻³⁹ (Abb. 4).

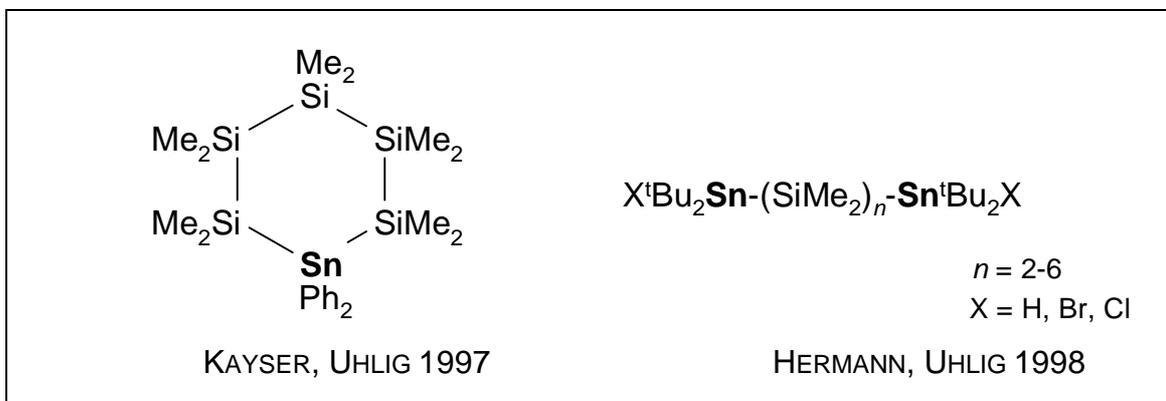


Abb. 4: Beispiele für offenkettige und cyclische Stannyloligosilane

Ziel der vorliegenden Arbeit war, die bisher gewonnen Erkenntnisse über Stannyloligosilane auszuweiten und zu ergänzen. Das Hauptaugenmerk lag dabei zunächst auf offenkettigen Vertretern der folgenden Strukturtypen.



A



B



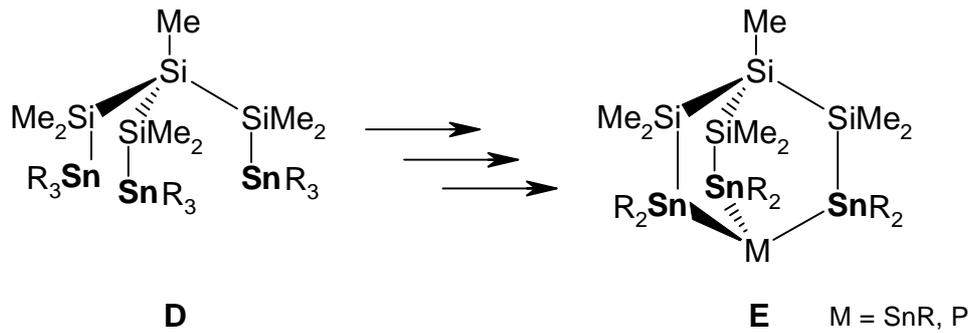
C

R; R' = Alkyl, Aryl, H

Die Untersuchungen zur Reaktivität dieser Verbindungen haben sich mit folgenden Themen befaßt:

- a** An Bis(organostannyl)diorganosilanen vom Typ **B** sollte die Reaktivität gegenüber Palladium(0)-Katalysatoren in Gegenwart von Alkinen untersucht werden.
- b** Durch Oxidationsreaktionen sollte versucht werden, Sauerstoff in die Si-Sn-Bindung einzuschieben.
- c** Untersuchungen zur Funktionalisierbarkeit der Derivate durch Halogenierung oder Metallierung bilden einen weiteren Schwerpunkt.

Die bei den einfachen offenkettigen Derivaten gewonnenen Kenntnisse hinsichtlich der Funktionalisierbarkeit sollten zur Synthese von verzweigten Stannylsilanen vom Typ **D** genutzt werden. Ziel war es zu untersuchen, ob ausgehend von **D** ein Stannylsilan vom Typ **E** mit einer Bicyclo[2.2.2]octan Struktur darstellbar ist (Schema 1).



Schema 1: Synthesepfad zur Darstellung von Bicyclo[2.2.2]octanderivaten.

B Darstellungsmethoden und Eigenschaften

B1 Synthese offenkettiger Stannylsilane

B1.1 Allgemeine Darstellungsmethoden

Seit Arbeiten von GILMAN^{40,41} haben sich zur Knüpfung von Zinn-Silicium-Bindungen Metathesereaktionen etabliert. So können Si-Sn-Bindungen durch die Umsetzung von Alkalimetallstanniden mit Organohalogenasilanen gebildet werden (Gl. 2). Alternativ ist die Si-Sn-Bindungsknüpfung durch die Umsetzung von Alkalimetallsilaniden mit Organohalogenstannanen möglich (Gl. 3). Die Darstellungsmethode gemäß Gl. 2 ist dabei weiter verbreitet, da Alkalimetallstannide leichter und in größerer Auswahl zugänglich sind als entsprechende Silanide.



R = Aryl, Alkyl
M = Li, Na, K

GILMAN 1952/53

In den letzten Jahren hat sich bei der Präparation einer Vielzahl von Stannylsilanen eine in unserer Forschungsgruppe entwickelte Synthesemethode bewährt (Gl. 4)³².

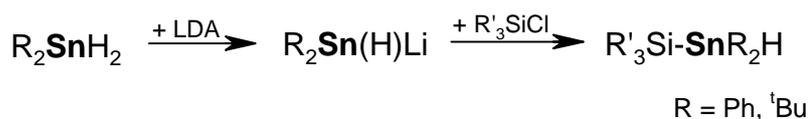


R = Alkyl, Aryl
X = F, Cl

Es werden dabei Organozinnchloride mit Fluor- bzw. Chlorsilanen und einem Überschuß Magnesium zur Reaktion gebracht. Es wird angenommen, daß es

dabei *in situ* zur Bildung eines Grignard-analogen Magnesiumstannides kommt^{38, 39}.

Bei den Triphenylstannylsilanderivaten ist diese Synthesemethode der klassischen Kupplungsreaktion unter Verwendung von Alkalimetallstanniden vorzuziehen. Nebenprodukte wie Hexaphenyldistannan, das durch Metall-Halogen-Austausch oder unvollständige Distannanspaltung bei der Synthesemethode gemäß Gleichung 2 auftreten kann, sind bei dieser Variante nicht zu beobachten. Die Darstellungsmethode über die Wurtz-analoge Kupplung mit Magnesium (Gl. 4) wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Syntheseweg A bezeichnet. In dieser Arbeit wurden alle Triphenylstannylsilanverbindungen nach Methode A dargestellt. Bei den Trimethylstannylderivaten ist diese Methode jedoch nicht anwendbar, da hierbei die Sn-Sn-Bindungsknüpfung unter Bildung von Hexamethyldistannan bevorzugt ist. In diesen Fällen wurde auf die klassische Reaktion gemäß Gleichung 2 zurückgegriffen. Diese wird im weiteren Verlauf der Arbeit als Synthesemethode B bezeichnet. Auch zur Darstellung von Hydridodiorganostannylsilanen wurde diese Methode angewendet. Nach einem von JOUSSEAUME entwickelten Syntheseweg sind durch die Umsetzung von Diorganodihydridostannen mit LDA Lithiumdiorganostannide zugänglich⁴². Diese liefern bei Umsetzung mit Chlorsilanen die gewünschten Hydridodiorganostannylsilane (Schema 2).

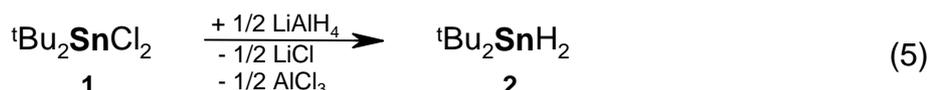


Schema 2: Darstellung von Hydridodiorganostannylsilanen

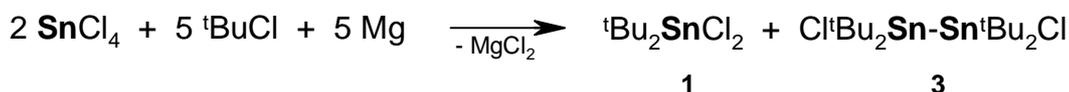
Das Synthesepotential dieser Reaktion wurde von HERMANN und KAYSER zur Darstellung einer Vielzahl von α,ω -Bis(hydridodiorgano)stannylsilanen genutzt³⁸. Mit den Synthesewegen A und B stehen damit zwei Darstellungsmethoden für Stannylsilane zur Verfügung, die sich ideal ergänzen.

B1.2 Synthese und Reaktivität von Tetra-*tert*-butyldichlorodistannan

Di-*tert*-butyldihydridostannan^{93, 94} **2** ist ein wichtiges Edukt in der Synthese von Hydridostannylsilanen (siehe Schema 2). Es wird durch die Reaktion von Di-*tert*-butyldichlorostannan **1** mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt (Gl. 5).



Bei der Darstellung von Di-*tert*-butyldichlorostannan⁴³ **1** fällt neben dem Hauptprodukt auch Tetra-*tert*-butyldichlorodistannan **3** an.



Schema 3: Darstellung von Di-*tert*-butylzinndichlorid **1** und Tetra-*tert*-butyldichlorodistannan **3**.

Durch Umkristallisation des Rückstandes, der sich bei der Sublimation von **1** ergibt, ist **3** isolierbar. Tetraorganodichlorodistannane sind aus der Literatur bekannt⁴⁴, jedoch wurde das Distannan **3** bisher noch nicht beschrieben. Analog **1** kann auch **3** mit Lithiumaluminiumhydrid zu dem entsprechenden Dihydridodistannan **4** umgesetzt werden (Gl. 6).



Die Darstellung und Charakterisierung der Distannanderivate **3** und **4** erwies sich als sinnvoll, da sie in einigen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen als Nebenprodukt anfallen (s. Seite 42 und 45) und durch die spektroskopischen Daten eindeutig charakterisiert werden konnten.

Bei **3** handelt es sich um einen kristallinen Feststoff, **4** ist ein farbloses Öl. Durch Röntgenbeugung an einem Einkristall von **3** gelang die Klärung der Festkörperstruktur. Die Molekülstruktur von **3** ist in Abbildung 5 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

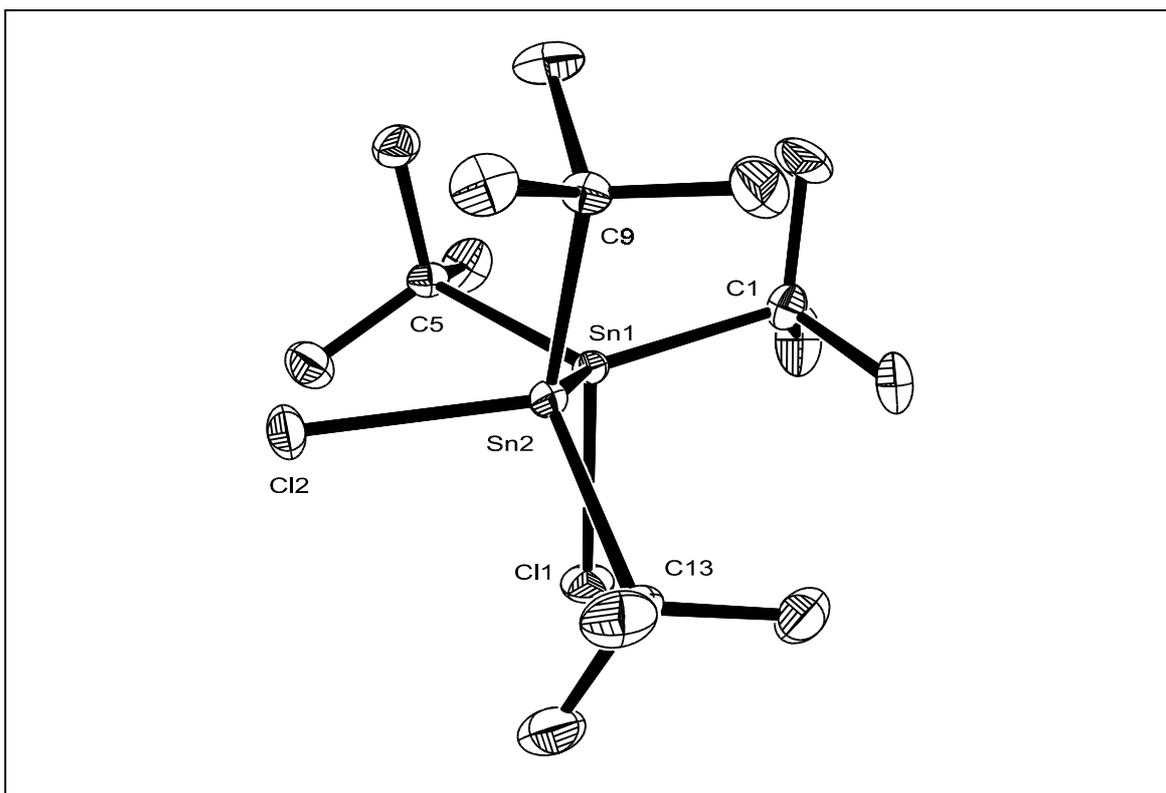


Abb. 5: Molekülstruktur (ORTEP32) von **3**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

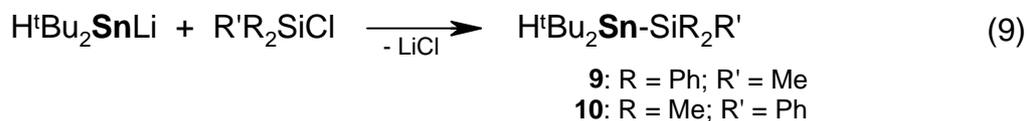
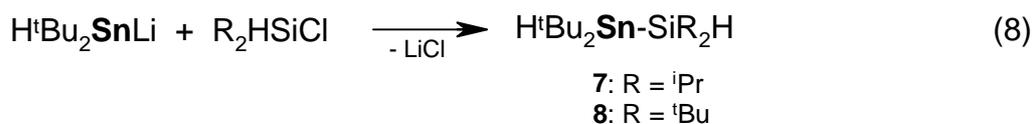
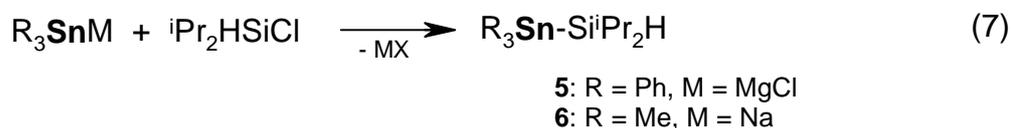
Die Zinnatome in **3** sind jeweils durch vier Substituenten nahezu ideal tetraedrisch umgeben. Die größten Abweichungen von der idealen Tetraedergeometrie sind bei den C–Sn–C-Winkeln mit 117.61° bzw. 115.69° und den Cl–Sn–Sn-Winkeln mit 103.81° und 103.13° zu finden. Die Vergrößerung bzw. Verkleinerung dieser Tetraederwinkel ist durch den hohen sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen erklärbar. Das Molekül nimmt erwartungsgemäß eine gestaffelte (staggered) Konformation ein. Die Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich^{45, 47}.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3**

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)–Sn(2)	2.829(1)	Sn(1)–Cl(1)	2.395(1)
Sn(1)–C(1)	2.196(5)	Sn(2)–Cl(2)	2.393(1)
Sn(2)–C(9)	2.182(5)		
Bindungswinkel [°]			
C(5)–Sn(1)–C(1)	117.6(1)	C(1)–Sn(1)–Sn(2)	115.0(1)
C(9)–Sn(2)–C(13)	115.7(2)	C(5)–Sn(1)–Sn(2)	113.4(1)
C(1)–Sn(1)–Cl(1)	101.0(1)	Cl(1)–Sn(1)–Sn(2)	103.81(3)
C(5)–Sn(1)–Cl(1)	103.2(1)	Cl(2)–Sn(2)–Sn(1)	103.13(3)

B1.3 Synthese von Stannylmonosilanen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden neuartigen Stannylmonosilane dargestellt (Gl. 7-9).



Die Synthese aller Verbindungen gelingt in guter Ausbeute. **5** wird aus Di-*iso*-propylchlorosilan und Triphenylzinnchlorid nach der Synthesemethode A dargestellt (Gl. 7). Die Darstellung der Verbindungen **6–10** gelingt nach der Synthesemethode B (Gl. 7-9). Es handelt sich bei den Verbindungen **5–10** um farblose Öle.

B1.4 Synthese von Bis(organostannyl)diorganosilanen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Bis(organostannyl)diorganosilane dargestellt. Es wurde dabei sowohl auf bekannte Verbindungen zurückgegriffen (**11**, **15**), ausgehend von Di-*iso*-propyldichlorsilan wurden aber auch neue Derivate dargestellt (**12**, **13**, **16**). Die Synthese der Bis(alkylstannyl)silane **11–13** erfolgte nach Syntheseweg B (Gl. 10).

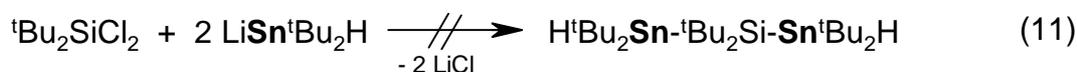


11, R = R' = R'' = Me; M = Na

12, R = R'' = Me; R' = ⁱPr; M = Na

13, R = ^tBu; R'' = H; R' = ⁱPr; M = Li

Der Versuch, Bis(hydridodi-*tert*-butylstannyl)di-*tert*-butylsilan **14** gemäß Gleichung 11 darzustellen, gelingt nicht. Das eingesetzte Di-*tert*-butyldichlorsilan wird nach Aufarbeitung unumgesetzt zurückerhalten.



14

Die Darstellung der Verbindungen **15** und **16** gelingt nach Syntheseweg A (Gl. 12).



15, R' = Me

16, R' = ⁱPr

Auch die Darstellung der Verbindungen **11–13**, **15** und **16** gelingt in guten Ausbeuten. **11** und **12** sind farblose Öle. **13**, **15** und **16** sind dagegen farblose, kristalline Feststoffe. Ihre Struktur im Festkörper konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Die Molekülstrukturen von **13**, **15** und **16** werden in den Abbildungen 6–8 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

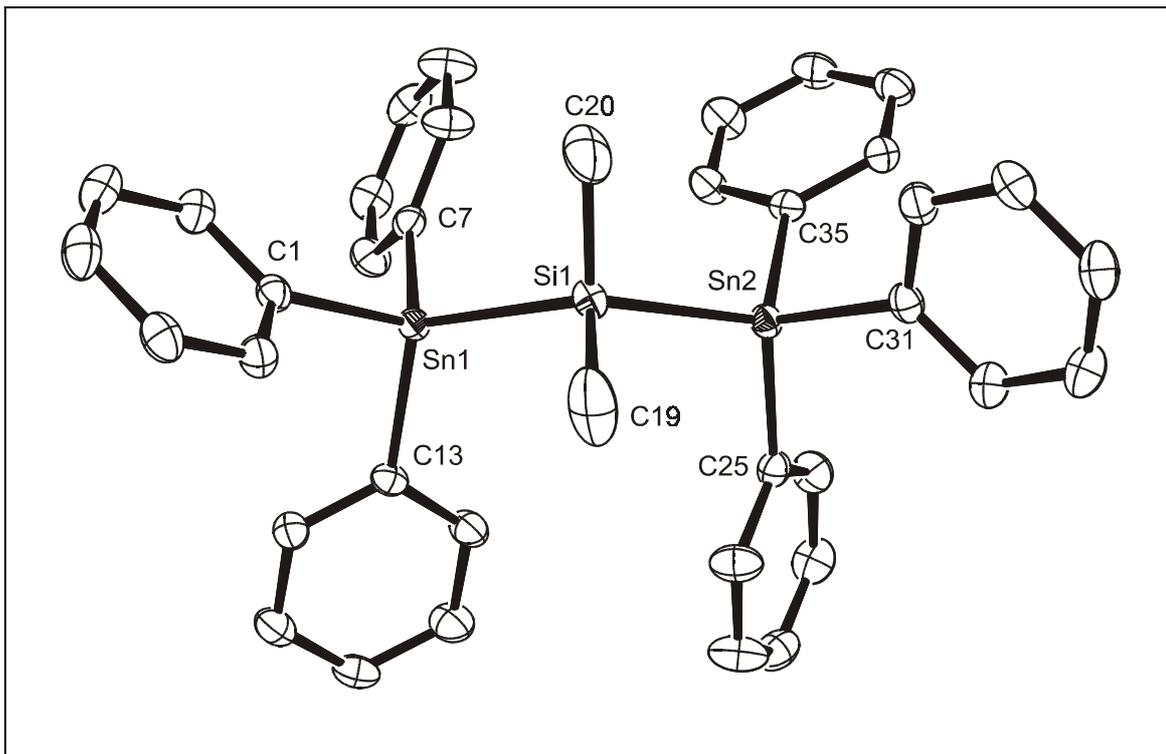


Abb. 6: Molekülstruktur (ORTEP32) von **15**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

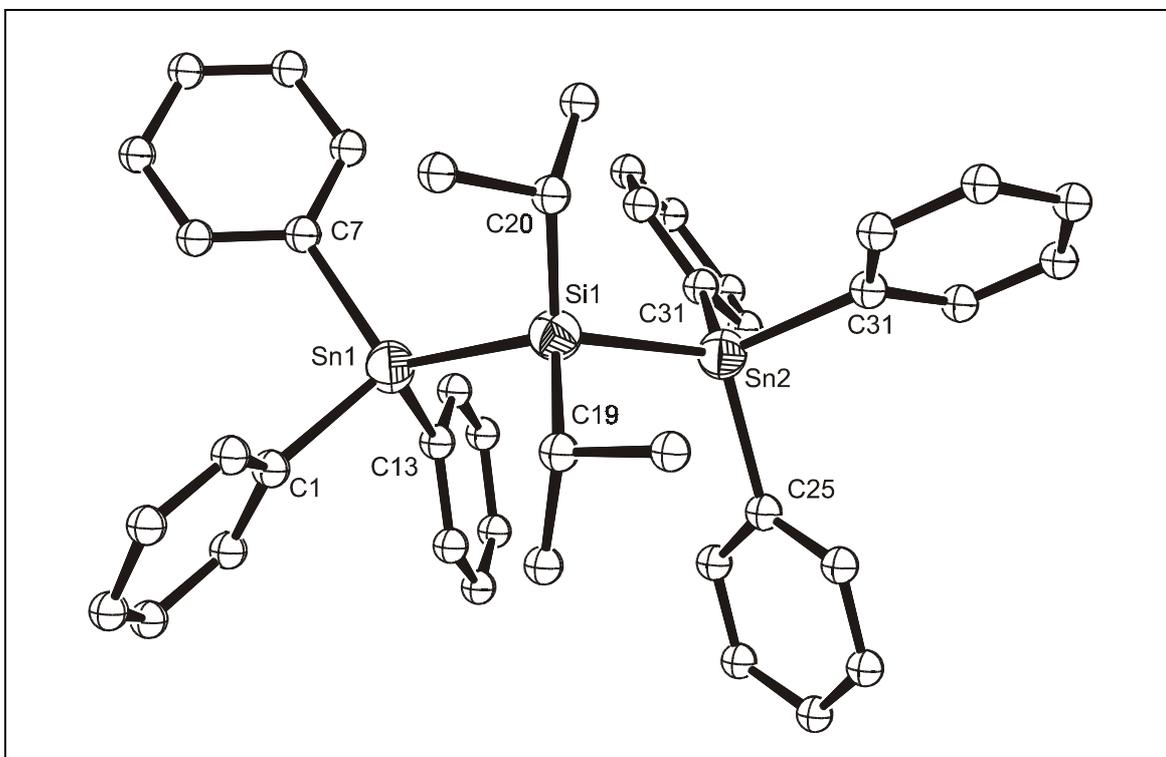


Abb. 7: Molekülstruktur (ORTEP32) von **16**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

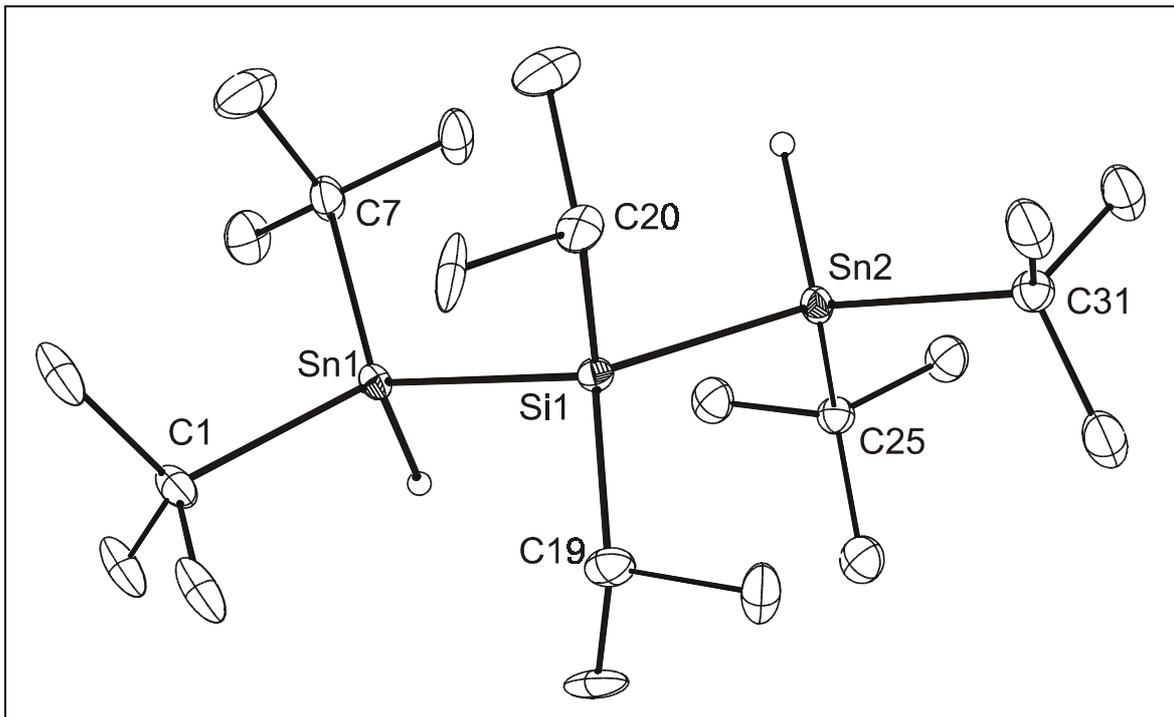


Abb. 8: Molekülstruktur (SHELXTL-PLUS) von **13**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Alle Silicium- und Zinnatome in **13**, **15** und **16** sind jeweils durch vier Substituenten tetraedrisch umgeben. In den Verbindungen **15** und **16** ist die Koordinationsgeometrie aller Zinn- und Siliciumatome nahezu ideal tetraedrisch. Demgegenüber werden in der Molekülstruktur von **13** Verzerrungen beobachtet. Die Abweichungen von der idealen Tetraederstruktur am zentralen Silicium werden dabei u.a. durch einen verkleinerten C(2)–Si(2)–C(3)-Winkel von 106.7° und einen aufgeweiteten Si(1)–Si(2)–Sn(1)-Winkel von 111.29° deutlich. Ähnliche Verzerrungen der Bindungswinkel werden bei den Zinnatomen beobachtet. Die Abweichungen von der idealen Tetraedergeometrie in **13** im Gegensatz zu **15** und **16** kann durch den hohen sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen sowie den geringen Platzbedarf der Wasserstoffatome der Hydridfunktionen erklärt werden. Alle Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich^{46, 47}.

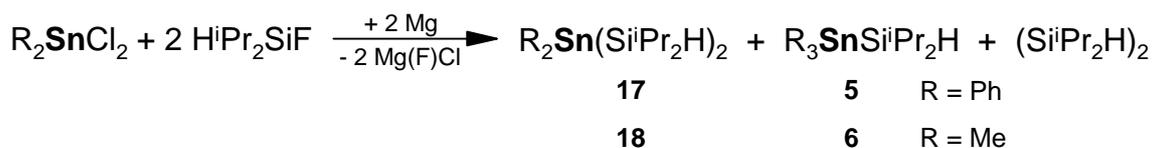
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **13**, **15** und **16**

	13	15	16
Bindungslängen [Å]			
Si(1)–Sn(1)	2.606(2)	2.571(1)	2.594(1)
Si(1)–Sn(2)	2.609(1)	2.571(1)	2.595(1)
Si(1)–C(19)	1.915(5)	1.875(2)	1.898(4)
Si(1)–C(20)	1.907(6)	1.875(3)	1.899(4)
Sn(1)–C(1)	2.213(4)	2.148(1)	2.148(3)
Sn(1)–C(7)	2.202(5)	2.151(2)	2.157(3)
Sn(1)–H(1)*	1.79(4)		
Bindungswinkel [°]			
Sn(1)–Si(1)–Sn(2)	111.3(1)	116.5(1)	109.1(1)
C(19)–Si(1)–Sn(1)	106.2(2)	107.3(1)	107.2(1)
C(20)–Si(1)–Sn(1)	106.3(2)	108.3(1)	111.6(1)
C(19)–Si(1)–C(20)	106.7(2)	109.0(2)	109.4(2)
C(19)–Si(1)–Sn(2)	113.0(2)	107.3(1)	107.0(1)
C(20)–Si(1)–Sn(2)	113.4(2)	108.3(1)	112.4(1)
C(1)–Sn(1)–C(7)	108.4(2)	105.4(1)	102.9(1)
C(1)–Sn(1)–Si(1)	116.9(1)	115.2(1)	113.9(1)
C(7)–Sn(1)–Si(1)	117.5(1)	106.5(1)	113.1(1)
C(13)–Sn(1)–Si(1)		112.9(1)	113.8(1)
C(1)–Sn(1)–C(13)		106.5(1)	104.5(1)
C(13)–Sn(1)–C(7)		110.0(1)	107.7(1)
C(1)–Sn(1)–H(1)*	90(2)		
C(7)–Sn(1)–H(1)*	101(2)		

*Die Wasserstoffe an den Zinnatomen von **13** wurden in der Differenzfourieranalyse gefunden und mit einem vorgegebenen Abstand verfeinert, wobei der isotrope Temperaturfaktor das 1,2-fache des zugehörigen Zinnatoms beträgt.

B1.5 Synthese von Bis(organosilyl)diorganostannanen

Zur Synthese von Bis(organosilyl)diorganostannanen wurde Syntheseweg A gewählt. Ausgangspunkt waren dabei Diorganodichlorstannane, die mit Magnesium und Di-*iso*-propylfluorsilan umgesetzt wurden. Bei der Untersuchung der Rohprodukte zeigte es sich, daß neben den gewünschten Reaktionen zu **17** oder **18** auch Konkurrenzreaktionen ablaufen (Schema 4).

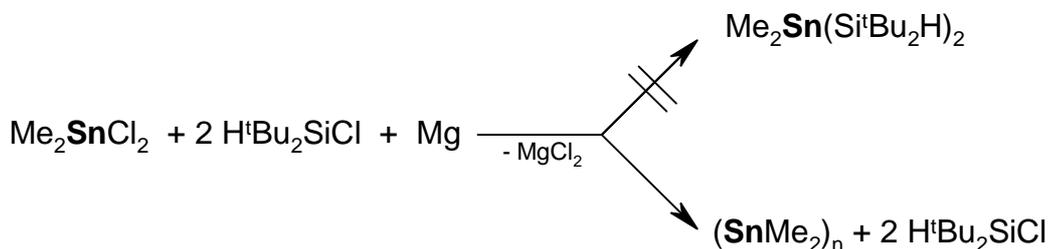


Schema 4: Kupplung von Diorganozindichloriden mit Di-*iso*-propylfluorsilan und Magnesium.

Durch Alkyl- bzw. Arylgruppenwanderung kommt es auch zur Bildung der Triorganodi-*iso*-propylsilane **5** und **6**. Gemäß dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum enthält das Rohprodukt die beiden Reaktionsprodukte in nahezu gleichen Anteilen (**17** -265.3 ppm, **18** -289.0 ppm: Integral je 55%; **5** -167.7 ppm, **6** -127.9 ppm: Integral je 45%). Das dadurch überschüssige Di-*iso*-propylsilan reagiert zu Tetra-*iso*-propyldisilan. Weitere in organischen Lösungsmitteln lösliche Organozinnverbindungen wurden nicht beobachtet. Alkyl- und Arylgruppenwanderungen sind in der Organozinnchemie bekannt, jedoch bei Raumtemperatur ungewöhnlich^{10, 78}. Im Falle der Methyl- und Phenyl-derivate **18** und **6** konnte das Reaktionsgemisch destillativ getrennt werden. Im Falle der Phenyl-derivate gelang es nicht die einzelnen Reaktionsprodukte zu trennen. Triphenylstannyldi-*iso*-propylsilan **5** kann jedoch separat aus Triphenylzinnchlorid und Di-*iso*-propylfluorsilan dargestellt werden (siehe Abschnitt B1.3). Bis(di-*iso*-propylsilyl)diphenylstannan **17** konnte lediglich durch ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Der Versuch, Disilylstannane ausgehend von Di-*tert*-butylchlorosilan und Dimethyldichlorstannan nach Synthesemethode A darzustellen, blieb erfolglos (Schema 5). Das Chlorsilan wird bei dieser Reaktion unumgesetzt zurückerhalten. Das Produktgemisch weist im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein breites Signal bei -235.0 ppm auf (Halbwertsbreite 205 Hz) sowie drei weitere Signale (-243.4 ppm, -245.7 ppm, 246.8 ppm). Wie ein Vergleich mit literaturbekannten Werten zeigt sind derartige Signalförmigkeiten und -lagen typisch für oligomere und polymere

Stannane⁴⁸⁻⁵⁰. Dies läßt den Rückschluß zu, daß das Dichlorstannan mit dem Magnesium zu oligomeren und polymeren Stannanen abreagiert hat (Schema 5).

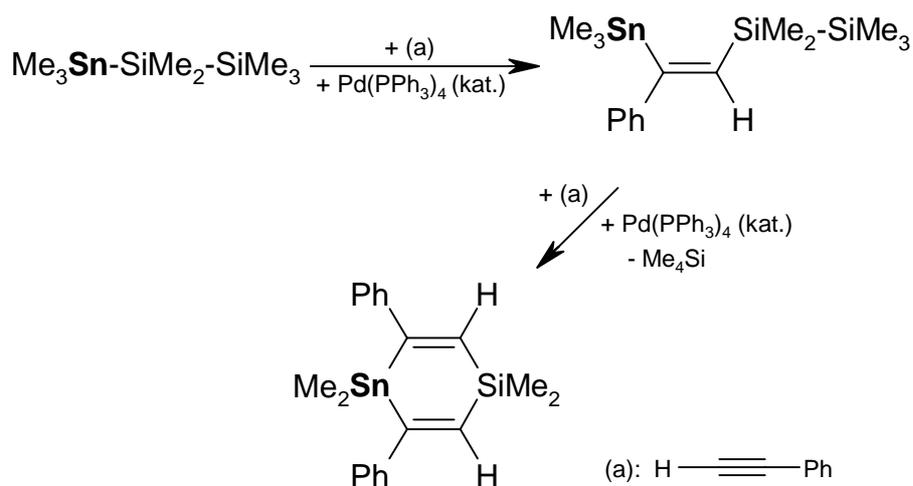


Schema 5: Kupplung von Dimethylzinndichlorid mit Di-*tert*-butylchlorsilan und Magnesium.

B2 Reaktivität offenkettiger Stannylsilane

B2.1 Reaktivität von Bis(organostannyl)diorganosilanen gegenüber Pd(PPh₃)₄

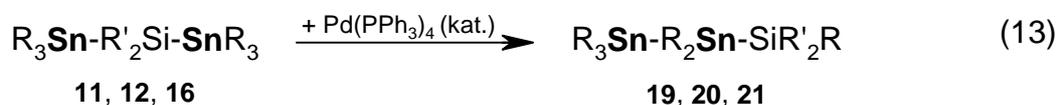
Wie bereits erwähnt haben Stannylsilane durch ihre Reaktivität gegenüber Alkinen in Gegenwart von Pd(0)-Katalysatoren Einzug in die moderne präparative Chemie gefunden. Die von CHENARD^{23, 24} und MITCHELL^{22, 25} entwickelte Synthesemethode konnte in den letzten Jahren durch ITO⁵¹ auf Stannyldisilane übertragen werden, wobei auf die Insertion des Alkins in die Si-Sn-Bindung eine Ringschlußreaktion folgt (Schema 6).



ITO 1990

Schema 6: Synthese von 1-Sila-4-stannacyclohexa-2,5-dien unter Pd(PPh₃)₄-Katalyse.

Es lag daher nahe zu untersuchen, ob die Bis(organostannyl)diorganosilanderivate **11**, **12** und **16** ähnliche Reaktivitäten gegenüber Palladium(0)-Katalysatoren aufweisen. In ersten Versuchen wurden Bis(organostannyl)diorganosilane mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ umgesetzt, um zu überprüfen, ob dabei Reaktionen unter Spaltung der Si-Sn-Bindung zu beobachten sind, die eine Alkininsertion von vornherein ausschließen. Hierbei ergeben sich überraschende Umlagerungen des bestehenden Sn-Si-Sn-Molekülgerüsts zu Distannylsilanderivaten mit einer Sn-Sn-Si-Sequenz (Gl. 13). Ähnliche Umlagerungsreaktionen wurden bisher bei Stannylsilanderivaten noch nicht beobachtet. Für einen Reaktionsmechanismus gibt es keine experimentellen Hinweise.

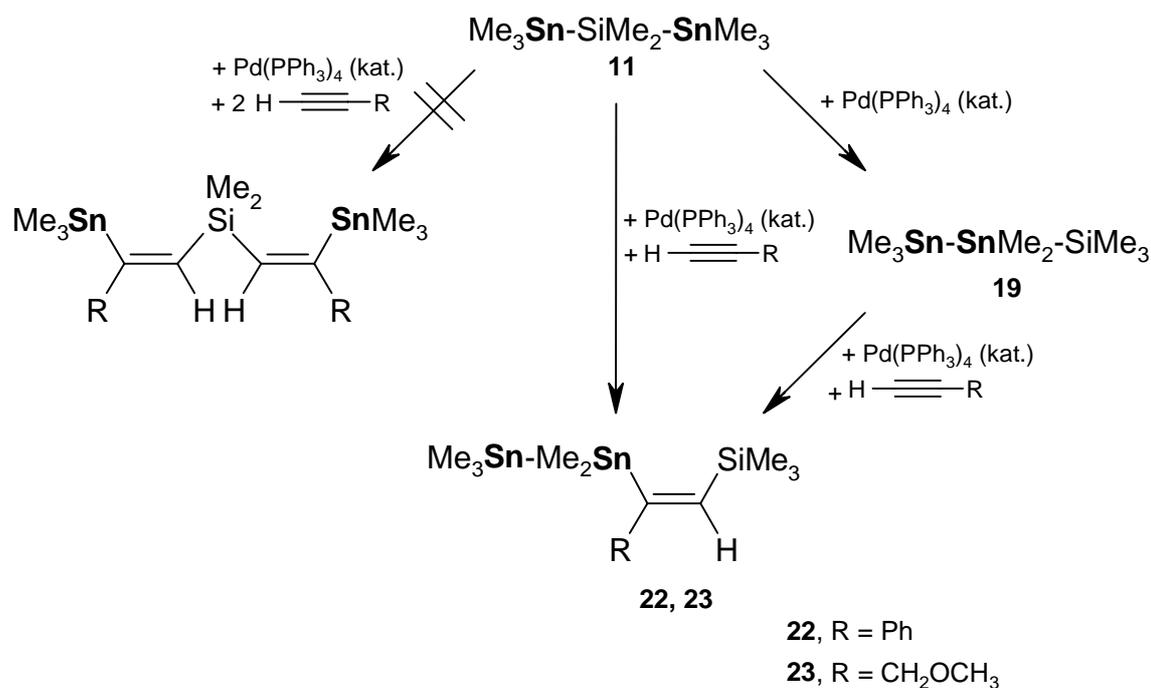


11, 19: R = R' = Me

12, 20: R = Me, R' = ⁱPr

16, 21: R = Ph, R' = ⁱPr

Führt man die geschilderte Umsetzung von **11** mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Gegenwart von Alkinen durch, so erhält man β -(Z)-Distannylvinylsilane (**22, 23**) (Schema 7).



Schema 7: Reaktivität von **11** gegenüber Alkinen unter $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ -Katalyse.

Identische Ergebnisse werden erhalten, wenn man anstelle des Bis(organostannyl)diorganosilans **11** als Ausgangsverbindung **19** einsetzt. Dies ist ein Hinweis dafür, daß das Distannylsilan **19** in der direkten Reaktion als Zwischenprodukt durchlaufen wird (Schema 7). Die *cis*-Addition an die C-C-Dreifachbindung von Phenylacetylen oder Methylpropargylether erfolgt regio- und stereoselektiv. Die Aufklärung der Konstitution und Konfiguration der Reaktionsprodukte erfolgte durch den Vergleich charakteristischer Kopplungswerte in den detektierten NMR-Spektren mit aus der Literatur bekannten Werten^{24, 25}. $^1\text{H}_{\text{Vinyl}}\text{-}^{119}\text{Sn}$ -Kopplungen in der Größe von 175 Hz (**22**) und 178 Hz (**23**) sind typisch für vicinale Kopplungen in einer *trans*-Konfiguration eines Vinylsystems (Abb. 9: **a**). Entsprechende geminale oder *cis*-Kopplungen wären in einem Bereich von ca. 100 Hz zu erwarten (Abb. 9: **b, c**).

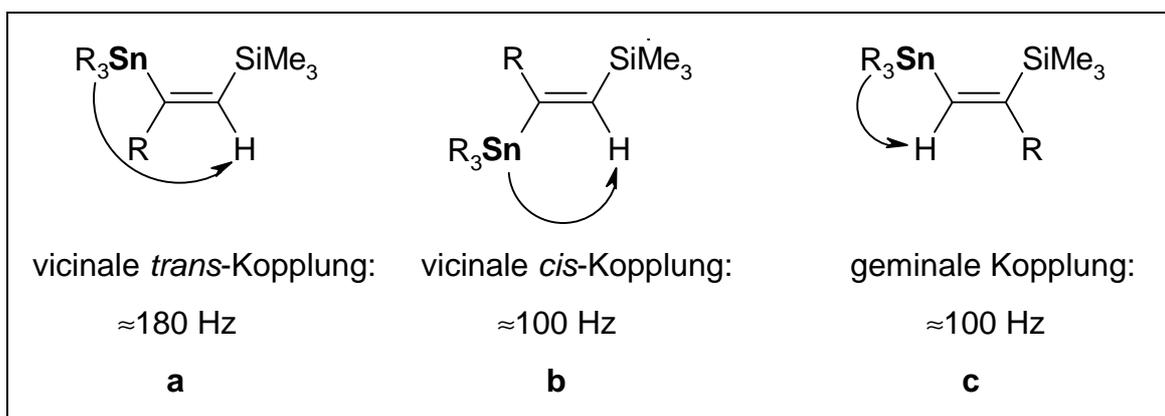


Abb. 9: Kopplungswege und Kopplungswerte in Organozinn-substituierten Vinylsystemen.

Auch die $^3J(^{29}\text{Si}\text{-}^{119/117}\text{Sn})$ -Kopplungen haben charakteristische Werte von 32 Hz bzw. 35 Hz und stimmen mit denen von bekannten Verbindungen überein, die ebenfalls eine Organozinn- und eine Organosiliciumgruppe in *cis*-Konfiguration tragen^{24, 25}. In den ^{119}Sn -NMR-Spektren der Verbindungen **19–23** zeigt sich, daß die $^1J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen nicht symmetrisch zu dem Hauptsignal angeordnet sind (Abb. 10 und 11). Es handelt sich um Spektren höherer Ordnung. Durch Bestimmung des Spin-Systems können die Spektren der Verbindungen **19–21** dem AM-Typ, die Spektren von **22** und **23** dem AB-Typ zugeordnet werden⁵². Derartige Spektren höherer Ordnung sind in der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie bisher nur selten beobachtet worden^{26, 53}.

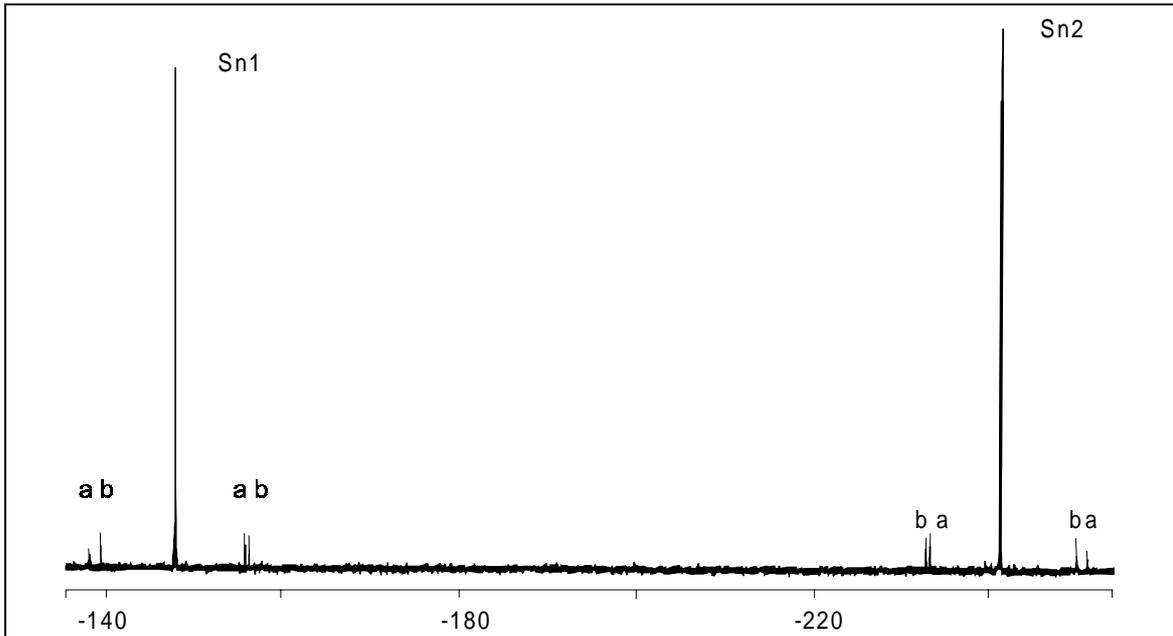


Abb. 10: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **21**, a: $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplung; b: $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung.

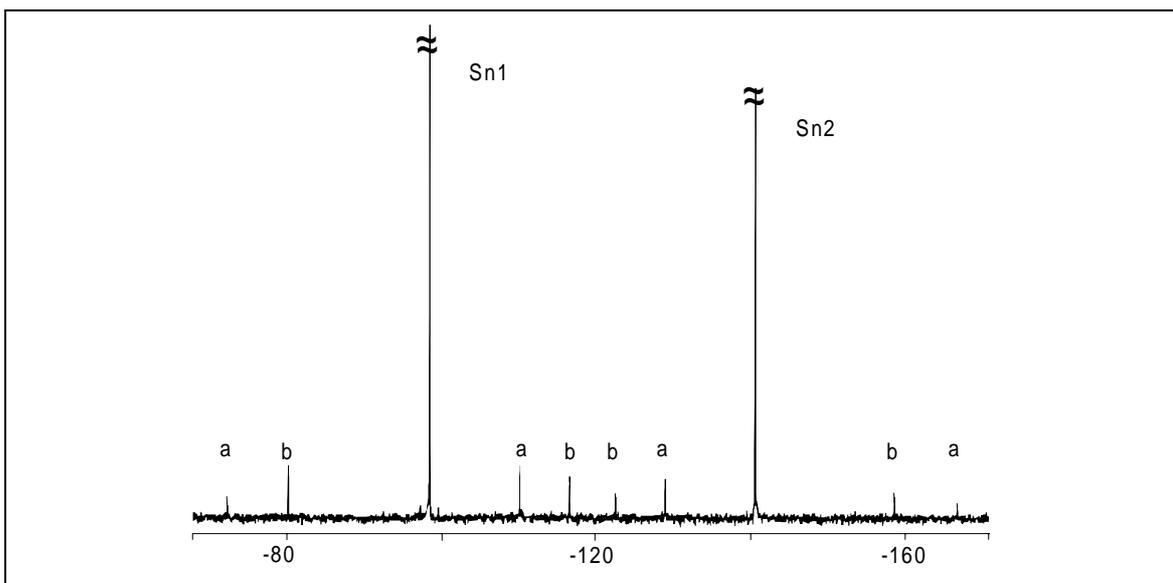
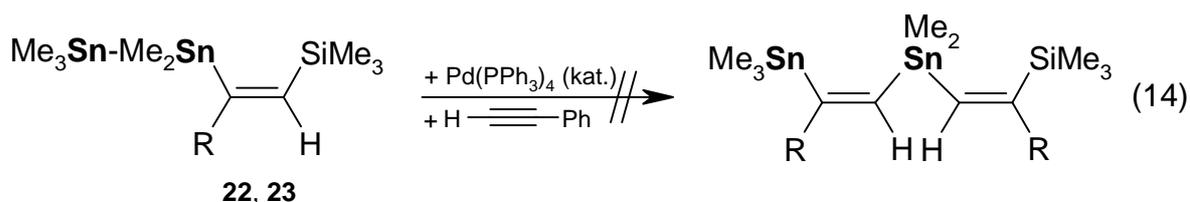


Abb. 11: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **22**, a: $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplung; b: $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplung.

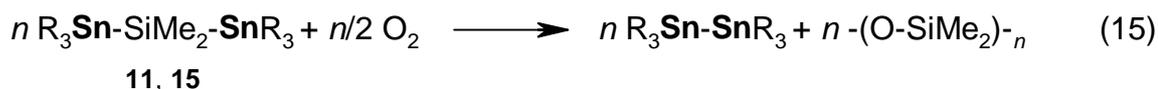
Die Insertion eines weiteren Alkinmoleküls in die Sn-Sn-Bindung kann nicht beobachtet werden, obwohl aus der Literatur auch Reaktionen von Distannanen mit Alkinen unter $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ -Katalyse bekannt sind⁵⁴. Auch durch den Zusatz weiterer Äquivalente Alkin und durch Erhöhung der Reaktionstemperatur lässt sich diese Reaktion nicht erzwingen (Gl. 14).



Um die thermodynamischen Stabilitäten der Verbindungen **11** und **19** miteinander zu vergleichen, wurden von BLECKMANN und SCHWITTEK theoretische Betrachtungen durchgeführt⁵⁵. Semiempirische Geometrieoptimierungen auf Basis von PM3-Methoden⁵⁶ ergaben dabei für **11** -164.098 kJ/mol als Bildungsenthalpie; für **19** wurde ein Wert von -226.945 kJ/mol bestimmt. Berechnungen auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT), durchgeführt mit dem Programm ADF⁵⁷⁻⁶⁰, ergaben für **11** Werte von -16 177.585 kJ/mol und -16 247.128 kJ/mol für **19** als Gesamtbindungsenergie nach Geometrieoptimierung. Die theoretischen Betrachtungen beweisen, daß **19** stabiler als **11** ist, und stützen damit die experimentellen Befunde gemäß Schema 6.

B2.2 Reaktivität von Stannylsilanen gegenüber Sauerstoff

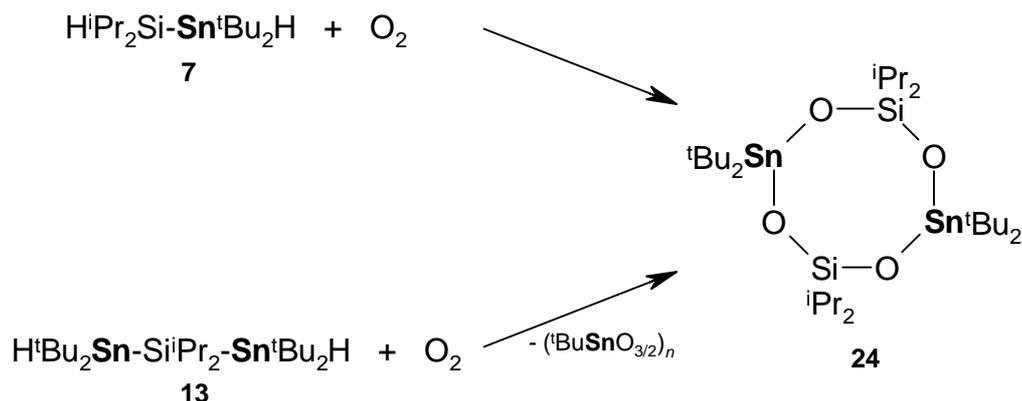
In den bisherigen Arbeiten von F. UHLIG et al. wurde das Verhalten von Stannylsilanen in Oxidationsreaktionen ausführlich untersucht³⁹. Oxidationsreaktionen offenkettiger Stannyloligomethylsilane führen stets zur Bildung von Siloxanen. Daneben sind im Falle von Triorganostannylgruppen Distannane, im Falle von Hydridodiorganostannylgruppen Oligo- und Polystannane als Reaktionsprodukte zu beobachten. Dieses Oxidationsverhalten wurde u.a. auch bei den Verbindungen **11** und **15** beobachtet (Gl. 15)³⁸.



11: R = Me

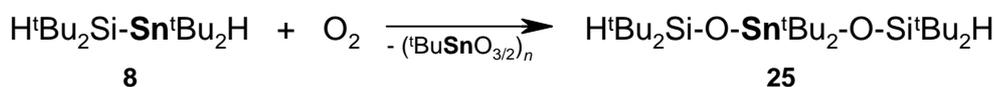
15: R = Ph

Bei Kontakt der Verbindungen **7**, **8** und **13** mit Luft wird dagegen die Insertion von Sauerstoff in die Si-Sn-Bindung beobachtet. Die Oxidation von **7** und **13** liefert dabei das cyclische Stannasiloxan **24** (Schema 8).



Schema 8: Oxidationsreaktionen von **7** und **13**.

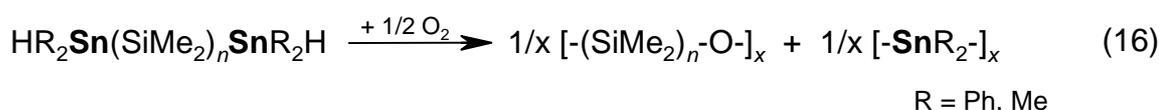
Das offenkettige Stannasiloxan **25** ergibt sich als Oxidationsprodukt von **8** (Schema 9).



Schema 9: Oxidationsreaktionen von oligomeren α,ω -Bis(di-*tert*-butylstannyl)methylsilanen.

Im Falle der Oxidation von **8** und **13** wurde als Nebenprodukt die Bildung von einem in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Stannoxan beobachtet, welches laut Elementaranalyse die Zusammensetzung $(\text{tBuSnO}_{3/2})_n$ haben könnte und im Festkörper ^{119}Sn -MAS-NMR-Signale bei -346.4 und -495.9 ppm zeigt. Die Identität dieses Produktes konnte bisher nicht eindeutig ermittelt werden.

Das Oxidationsverhalten der Verbindungen **7**, **8** und **13**, das im Gegensatz zu allen anderen bisher untersuchten Stannylsilanen steht, ist durch die Substituenten zu begründen. Bei der Oxidation der *iso*-Propylsilanderivate **8** und **12** wurde das Oxidationsverhalten gemäß Gleichung 16 unter Bildung von Distannanen und Siloxanen beobachtet. Arbeiten von F. UHLIG zeigen, daß es auch bei der Oxidation von oligomeren α,ω -Bis(diorgano)methylsilanen nicht zur Bildung von Stannasiloxanen kommt³⁹. In diesem Fall ist die Bildung von Siloxanen und Polystannanen zu beobachten (Gl. 16).



Demzufolge ist die Bildung von Stannasiloxanen durch Oxidation von Stannylsilanen auf Derivate wie **3**, **4** und **9** begrenzt, die sterisch anspruchsvolle Reste wie *iso*-Propyl- und *tert*-Butylgruppen als auch Hydridofunktionen sowohl am Zinn als auch am Silicium tragen.

Bei **24** und **25** handelt es sich um kristalline Feststoffe. Im Falle von **24** gelang es, an einem Einkristall die Struktur im Festkörper durch röntgenographische Methoden zu klären. Die Elementarzelle von **24** enthält zwei Moleküle. Die Struktur eines dieser Moleküle ist in der Abbildung 12 dargestellt. Es enthält ein Inversionszentrum in der Ringebene. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Silicium- und Zinnatome in **24** sind jeweils durch vier Substituenten tetraedrisch umgeben. Die größten Abweichungen von der idealen Tetraedergeometrie sind bei den aufgeweiteten C(1)-Sn(1)-C(5)-Winkel (127.99(13)) und C(9)-Si(1)-C(12)-Winkel (115.96(14)) zu finden. Der Si–O–Sn-Winkel liegt mit 159.74(16)° im Bereich vergleichbarer Winkel anderer Stannasiloxan Achtringe⁶¹.

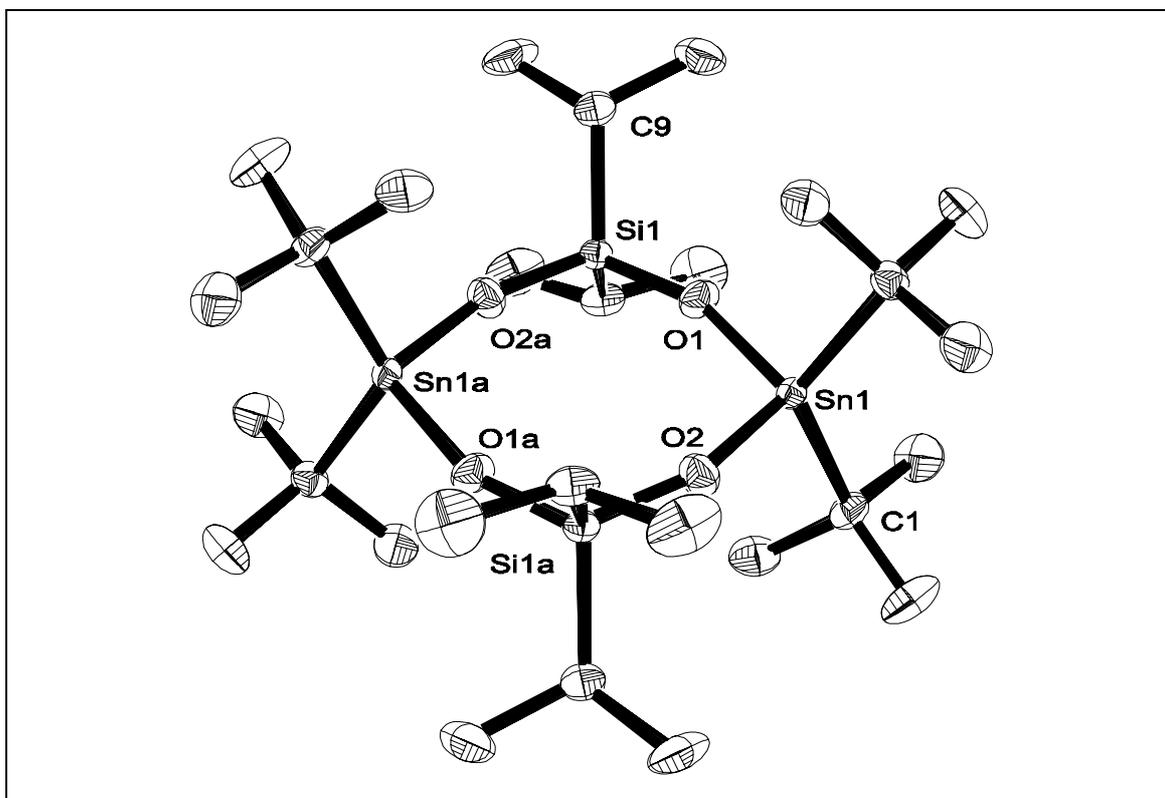


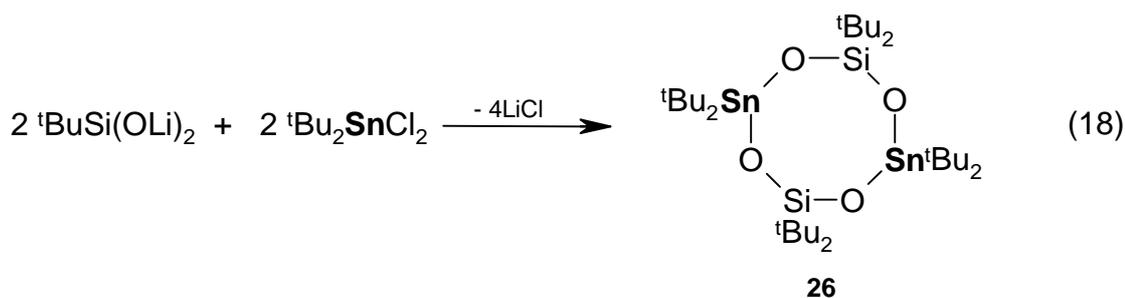
Abb. 12: Molekülstruktur (ORTEP32) von **24**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel von **24**

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)–O(1)	1.954(2)	Si(1)–O(1)	1.616(2)
Sn(1)–O(2)	1.954(2)	Si(1)–O(2a)	1.611(2)
Sn(1)–C(1)	2.161(3)	Si(1)–C(9)	1.881(3)
Sn(1)–C(5)	2.170(3)	Si(1)–C(12)	1.881(3)
Bindungswinkel (Ring) [°]			
Si(1)–O(1)–Sn(1)	159.7(2)	O(2a)–Si(1)–O(1)	113.2(1)
Si(1a)–O(2)–Sn(1)	159.7(2)	O(1)–Sn(1)–O(2)	108.5(1)
Bindungswinkel [°]			
C(1)–Sn(1)–C(5)	128.0(1)	C(9)–Si(1)–C(12)	116.0(1)
C(1)–Sn(1)–O(1)	103.7(1)	C(9)–Si(1)–O(1)	107.1(1)
C(1)–Sn(1)–O(2)	103.3(1)	C(9)–Si(1)–O(2a)	106.9(1)
C(5)–Sn(1)–O(1)	107.1(1)	C(12)–Si(1)–O(1)	107.8(2)
C(5)–Sn(1)–O(2)	105.3(1)	C(12)–Si(1)–O(2a)	106.1(2)
Torsionswinkel [°]			
O(2)–Sn(1)–O(1)–Si(1)	-23.8(5)	O(1)–Sn(1)–O(2)–Si(1a)	17.0(4)
Sn(1)–O(1)–Si(1)–O(2a)	18.6(5)	O(1)–Si(1)–O(2a)–Sn(1a)	18.6(5)

Das Themengebiet der Stannasiloxane ist in den letzten Jahren durch JURKSCHAT und Mitarbeiter umfassend untersucht worden⁶¹⁻⁶⁶. **25** und Verbindungen mit der Struktur von **24**, jedoch mit anderen Substituenten, sind aus diesen Arbeiten bereits bekannt. Es gelang unter anderem die Darstellung des Achtringes **26** mit *tert*-Butylsubstituenten am Zinn und Silicium. Die Präparation erfolgte jedoch auf einem anderen Syntheseweg. Die Darstellung von **25** gelang dabei durch Umsetzung von Di-*tert*-butyldichlorsilan mit Di-*tert*-butylzinnoxid (Gl. 17), die von **26** durch die Umsetzung von Lithiumdi-*tert*-butylsilanolat mit Di-*tert*-butylzinn-dichlorid (Gl. 18)^{61, 62}.





PUFF, SCHUH et al. führten eine Methode zur Klassifizierung solcher Achtringen ein, deren Grundgerüst aus Silicium-, Germanium- und Sauerstoff- oder Stickstoffatomen aufgebaut ist⁶⁷. Zur Charakterisierung der Achtringe wurden 8 Konformationstypen definiert (Abb. 13). Durch die Atome des betreffenden Achtringes wird dabei eine Ebene gelegt. Die Lage der Atome, die in der Ebene liegen, wird durch eine „0“ definiert. Die Atome, die oberhalb oder unterhalb dieser Ebene ausgelenkt sind, werden mit „+“ bzw. „-“ gekennzeichnet.

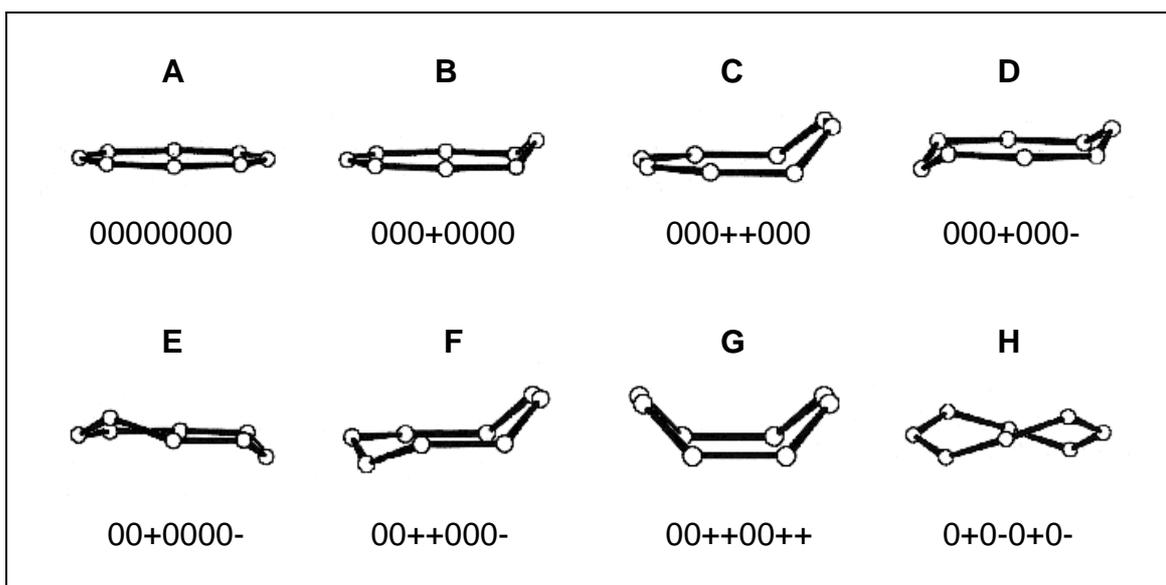


Abb.13: Konformationen zur Charakterisierung anorganischer Ringsysteme.

JURKSCHAT und Mitarbeiter wendeten diese Methode zur Klassifizierung von cyclischen Stannasiloxanen an⁶¹. Daher wurde die Konformation von **24** ebenfalls mit dieser Methode charakterisiert. Eine Abbildung der Verbindung **24** ohne Substituenten zeigt, daß es sich um einen Ring des D-Typs handelt (Abb. 14). Kennzeichen dieser Konformation ist die Lage eines Atoms (Sn1a) oberhalb und eines Atoms (Sn1) unterhalb der Ringebene.

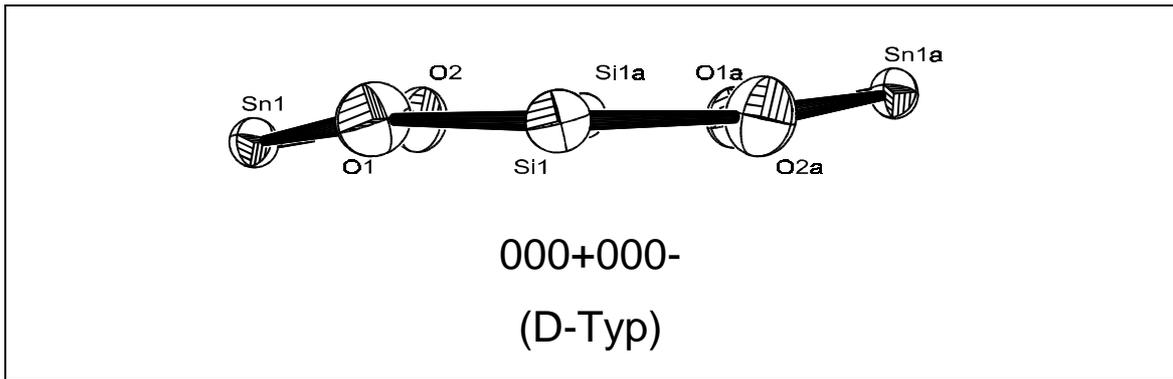
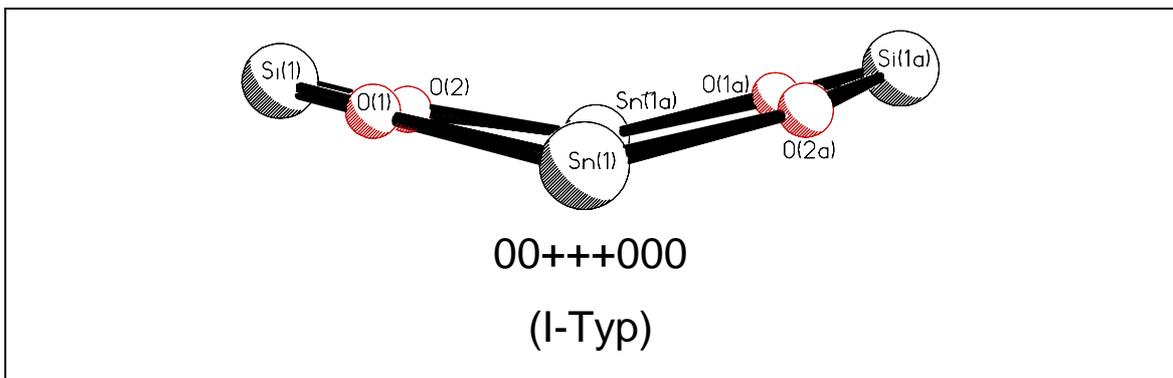


Abb. 14: Konformation des Ringgerüsts von **24**.

Ein Vergleich mit **26** zeigt, daß dieses in einer bisher unbekanntene Konformation kristallisiert, welche als I-Typ definiert wurde (Abb. 15)⁶¹.

Abb. 15: Konformation des Ringgerüsts von **25**.



B2.3 Darstellung halogener Stannylsilane

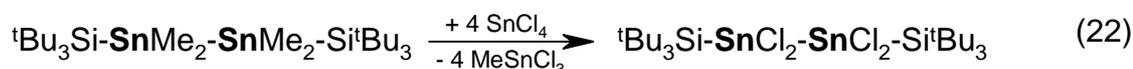
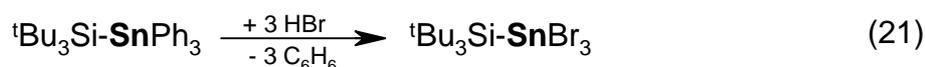
Die Darstellung von halogenierten Germysilanen ist in den letzten Jahren eingehend untersucht worden⁶⁸⁻⁷⁰. Demgegenüber ist die Synthese von halogenierten bzw. anderweitig funktionalisierten Stannylsilanen noch weit weniger erforscht. In den letzten Jahren befaßten sich einige Arbeiten mit dieser Thematik. Die Darstellung erster halogener Stannylsilane gelang APPLER und NEUMANN durch die Insertion von Silylenen in Zinn-Chlor-Bindungen von Organochlorstannanen. In analoger Weise gelang ROEWER et al. und DENK et al. die Synthese weiterer Chlorstannylsilane (Gl. 19)⁷¹⁻⁷³.



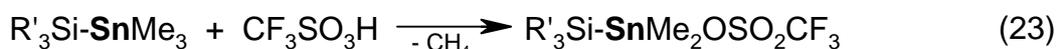
MARTENS und DU MONT synthetisierten ein chloriertes Stannylsilan durch die Umsetzung eines Stannylphosphines mit Hexachlordisilan (Gl. 20)⁷⁴.



WIBERG beschrieb die Halogenierung Supersilyl-substituierter Organostannane (Gl. 21 und 22)⁷⁵.



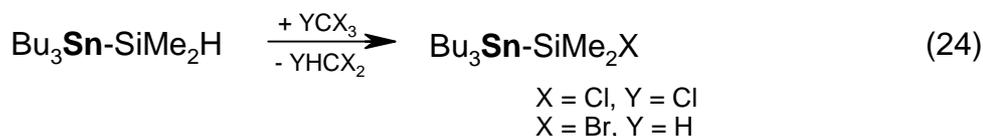
MAAS und FRONDA gelang die Funktionalisierung von Stannylsilanen durch die Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure (Gl. 23)⁷⁶.



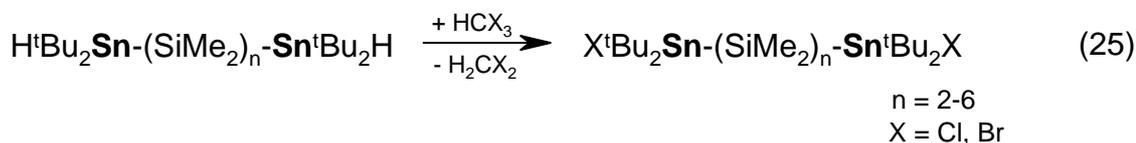
Diese Darstellungsmethoden sind jedoch alle mit Nachteilen behaftet.

- Die Synthesen sind präparativ aufwendig.
- Bei der Silyleninsertion läßt sich die Bildung von Nebenprodukten kaum verhindern.
- Der Syntheseweg über das Stannaphosphan ist nur für die Umsetzung mit Hexachlordisilan geeignet.
- Die von WIBERG, MAAS und FRONDA vorgestellten Darstellungsmethoden sind auf Stannylsilane mit sterisch anspruchsvollen Resten am Silicium beschränkt.

Die Suche nach alternativen Funktionalisierungsmethoden von Stannylsilanen ist daher ein von F. UHLIG et al. intensiv bearbeitetes Themengebiet. Die Verwendung von Stannylsilanen mit Hydridsubstituenten als Precursor erwies sich dabei als ein sehr nützlicher alternativer Syntheseweg. Die Halogenierung am Siliciumatom gelang F. UHLIG und W. UHLIG durch die Umsetzung von Tri-*n*-butylstannyl-dimethylsilan mit Tetrachlormethan bzw. Bromoform bei Reaktionstemperaturen von 77 °C (Gl. 24)⁷⁷.

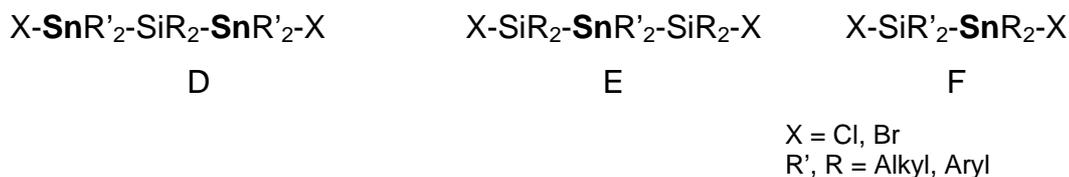


In analoger Weise gelang HERMANN und F.UHLIG die Darstellung von am Zinn halogenierten Stannylsilanen ausgehend von α,ω -Bis(hydridodi-*tert*-butylstannyl)-methyloligosilanen (Gl. 25)³⁸.



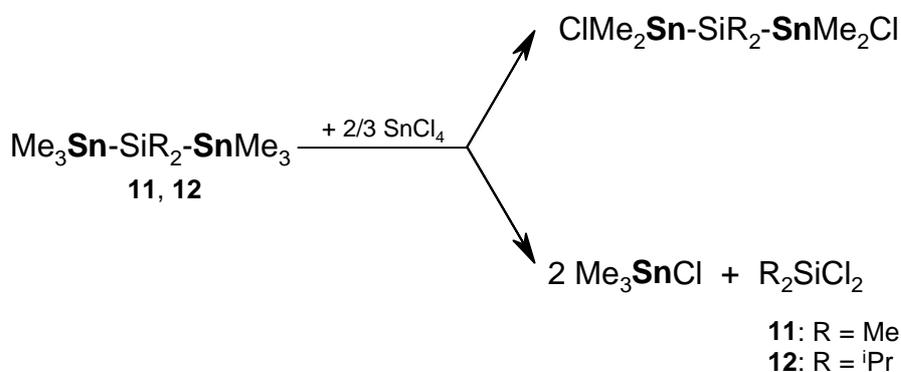
Im Gegensatz zu der Halogenierung am Siliciumatom ist die Anwesenheit von *tert*-Butylsubstituenten am Zinn erforderlich. Zudem muß die Reaktion bei 0 °C durchgeführt werden, da bei höheren Temperaturen Zersetzungsreaktionen unter Bildung von Chlorsilanen und -stannanen beobachtet werden³⁸. Aufbauend auf diesen Resultaten sollte in dieser Arbeit das Wissen über Halogenierungsreaktionen ergänzt und erweitert werden.

Vorrangiges Ziel war dabei die Synthese von 1,2- und 1,3-halogenierten Stannylsilanen vom Typ D, E und F.



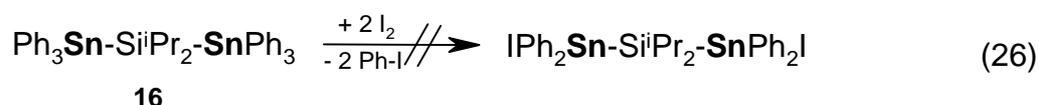
Derartige Verbindungen sollten geeignete Vorstufen zur Darstellung neuer cyclischer Stannylsilane sein. Die Synthese und Reaktivität dieser Verbindungen wird im folgenden diskutiert.

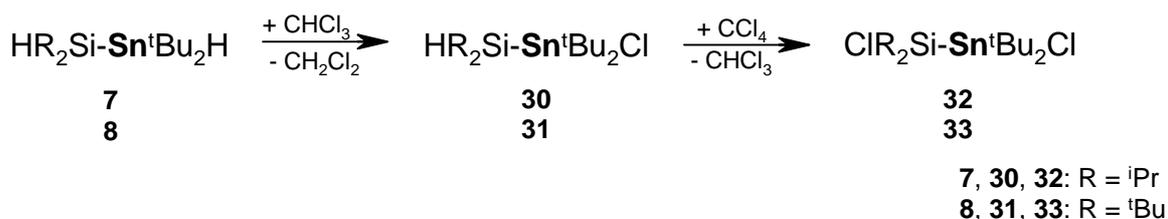
Es wurde zu Beginn versucht, die dargestellten Bis(organostannyl)diorganosilane mit aus der klassischen Organozinnchemie bekannten Halogenierungsmethoden zu funktionalisieren^{10, 78}. So wurden **11** und **12** mit SnCl₄ umgesetzt. Während im Falle von **11** die Bildung von u.a. Trimethylchlorstannan und Dimethyldichlorsilan beobachtet wurde, die auf Zersetzungsreaktionen hinweisen, konnte im Fall von **12** in den ¹¹⁹Sn- und ²⁹Si-NMR-Spektrum die Zielverbindung beobachtet werden. Jedoch dominieren auch in diesem Fall Nebenreaktionen unter Si-Sn-Bindungsspaltung, die die Isolierung des gewünschten Produktes verhindern (Schema 10).



Schema 10: Umsetzung von **11** und **12** mit SnCl₄.

16 wurde mit elementarem Iod umgesetzt mit dem Ziel, je einen Phenylsubstituenten der Zinnatome durch ein Iodatome zu ersetzen. Aber auch in diesem Fall resultieren ausschließlich Si-Sn-Spaltungsprodukte wie z.B. Triphenylzinniodid (Gl. 26).



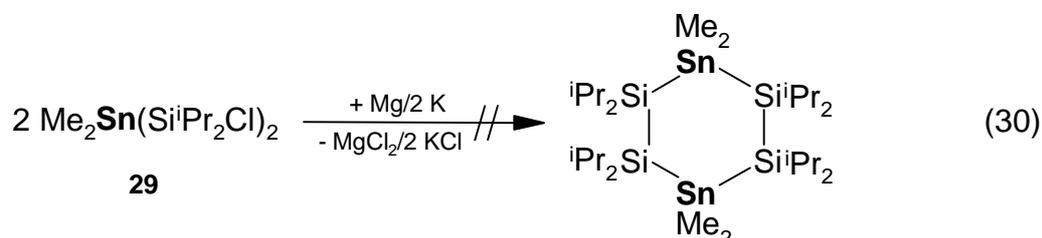


Schema 11: Halogenierung von **7** und **8**.

Bei der Halogenierungsmethode der Si-H-Funktion mit Tetrachlormethan spielt die Reaktionstemperatur eine wichtige Rolle. Überschreitet man im Falle von **26** und **28** eine Reaktionstemperatur von 60 °C, so ist eine Zersetzung zu den Chlorstannanen und Chlorsilanen zu beobachten. Bei der Halogenierung von **29** und **30** sind Zersetzungsreaktionen bereits oberhalb von 50 °C zu beobachten. Bei den halogenierten Stannylsilanderivaten **26–32** handelt es sich um farblose Öle.

B2.4 Reaktivität halogener Stannylsilane

Bei Untersuchungen zur Reaktivität der halogenierten Verbindungen wurde Bis(chlorodi-*iso*-propylsilyl)dimethylstannan **29** mit Magnesium umgesetzt. Ziel war es, in einer Wurz-Kupplungsreaktion zu einem drei- oder sechsgliedrigen cyclischen Stannylsilanderivat zu gelangen. Doch konnte in diesem Fall keinerlei Reaktion beobachtet werden. Auch durch Erhöhung der Temperatur konnte diese nicht erzwungen werden (Gl. 30). Bei dieser Reaktion wurde **29** unumgesetzt zurückerhalten.



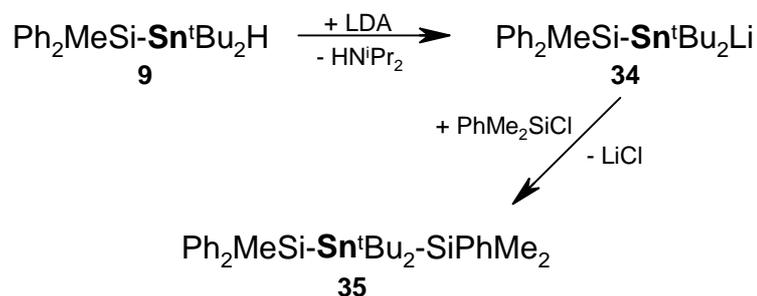
Auch die Umsetzung mit Kalium als Kupplungsreagenz schlug fehl. Hierbei wurde eine Spaltung der Si-Sn-Bindung beobachtet. Als Reaktionsprodukt resultiert ein Gemisch aus nicht identifizierten Stannanen und Silanen ohne Si-Sn-Bindungen.

B2.5 Darstellung lithierter Stannylsilane

Die Lithiierung von Triorganozinnhydriden mittels Lithiumdi-*iso*-propylamid (LDA) ist eine der klassischen Methoden zur Darstellung von Alkalimetallstanniden (Gl. 31)⁷⁸.

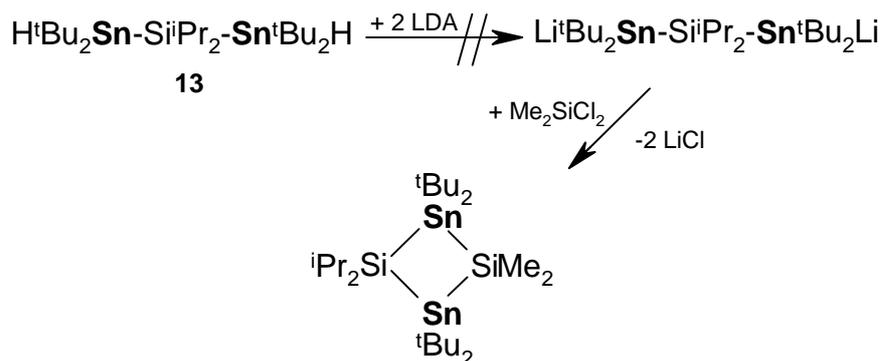


Es sollte versucht werden, diese Reaktion auch auf Hydridodiorganostannylsilane zu übertragen, bei denen formal lediglich ein organischer Rest durch einen Organosilylrest substituiert worden ist. Zur Klärung dieser Fragestellung wurde **9** mit einem Äquivalent LDA umgesetzt. Die Reaktion zu dem Lithiostannylsilan **34** wird durch ¹¹⁹Sn- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. **35** wurde anschließend mit Dimethylphenylchlorsilan zur Reaktion gebracht (Schema 12).



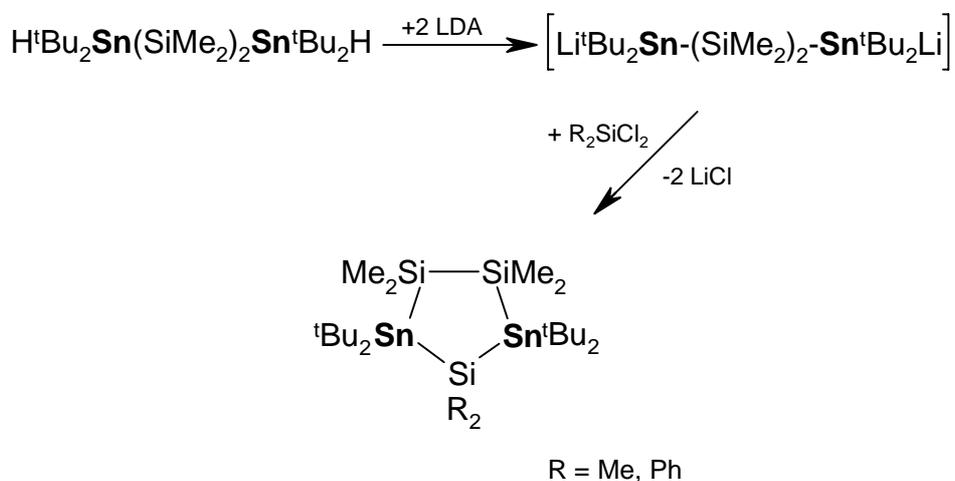
Schema 12: Darstellung von **35** über das Lithiostannylsilan **34**.

Es kommt dabei zur Bildung des ersten Disilylstannanes **35**, bei dem ein Zinnatom durch zwei unterschiedliche Siliciumreste substituiert ist, und das bisher auf keinem anderen Reaktionsweg zugänglich war. Die Reinigung von **35** gelang durch Säulenchromatographie. Mit der Darstellung von Lithiostannylsilanen standen nun wertvolle Synthesebausteine zur Verfügung. Im folgenden sollte versucht werden, diese Reaktion auch auf Bis(hydridostannyl)silane zu übertragen. Hierzu wurde **13** mit zwei Äquivalenten LDA und einem Äquivalent Dimethyldichlorsilan zur Reaktion gebracht, mit dem Ziel, über ein zweifach lithiertes Stannylsilan ein neuartiges Vierringderivat zu erhalten (Schema 13).



Schema 13: Versuch zur Darstellung eines Stannylsilanderivates mit Cyclobutanstruktur über ein Dilithiostannylsilan.

Es wird jedoch keine Reaktion des LDA mit **13** beobachtet. **13** wird unumgesetzt zurückerhalten. Auch durch Veränderung der Reaktionsbedingungen konnte hierbei keine Reaktion erzwungen werden. Daß doppelt lithiierte Stannylsilane aber dennoch zugänglich sind, konnte durch HERMANN bewiesen werden. Ihm gelang durch die Umsetzung von 1,2-Bis(di-*tert*-butylstannyl)tetramethyldisilan mit 2 Äquivalenten LDA und anschließender Zugabe eines Diorganodichlorsilanes die Darstellung neuartiger 1,2,4-Trisila-3,5-distannacyclopentane (Schema 14)⁷⁹.



Schema 14: Darstellung cyclischer Stannylsilanderivate über ein Lithiostannylsilane⁷⁴.

Diese Reaktionen beweisen, daß die zweifache Lithiierung von α,ω -Bis(hydrido-stannyl)silanen möglich ist. Die Gründe, das sich **13** im Gegensatz zu **9** nicht lithieren ließ, sind wahrscheinlich in der sterischen Abschirmung der Hydridfunktionen zu suchen, die sich durch die *tert*-Butyl- und *iso*-Propyl-Substituenten ergibt.

Im folgenden sollte versucht werden, das Synthesepotential dieser Verbindungen auch bei verzweigten Stannylsilanen zu nutzen.

Bei **34** handelt es sich um einen kristallinen Feststoff, dessen Festkörperstruktur durch Einkristallröntgenstrukturanalyse an einem Einkristall ermittelt werden konnte. Die Elementarzelle von **35** beinhaltet zwei Moleküle. Die Struktur eines dieser beiden Moleküle ist in Abbildung 16 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 aufgeführt.

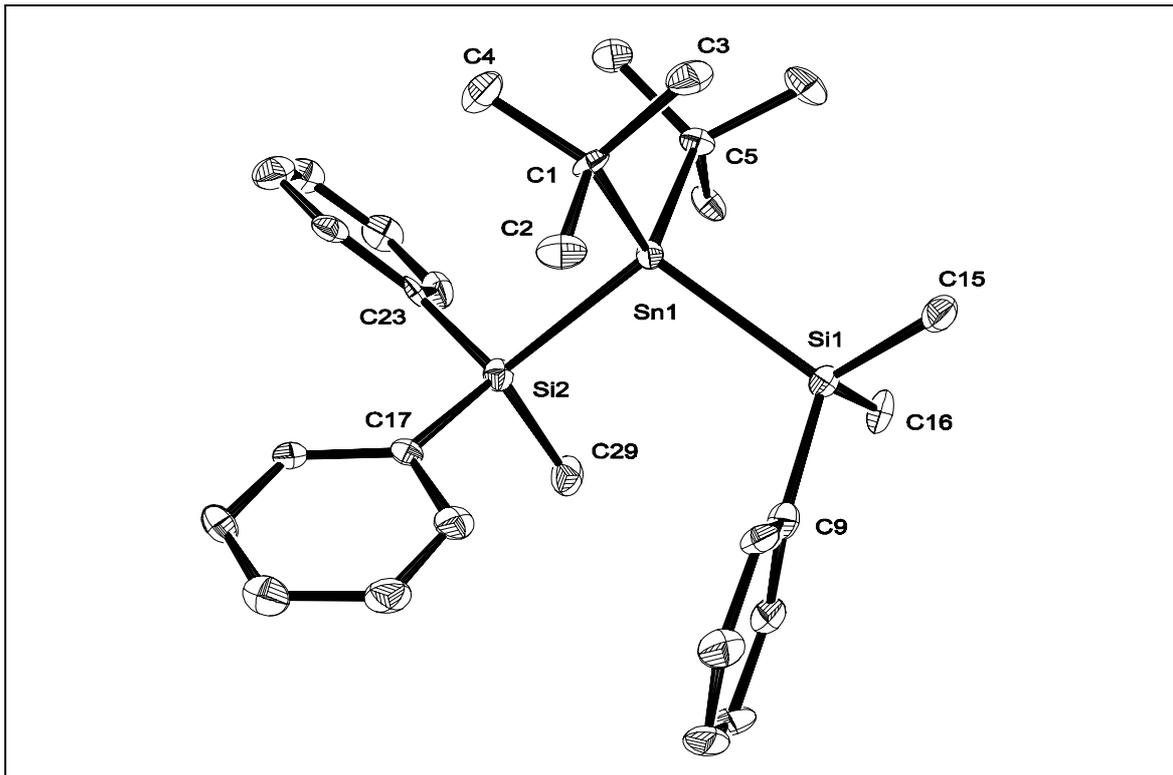


Abb. 16: Molekülstruktur (ORTEP32) von **35**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In **35** sind die beiden Silicium- und das Zinnatom durch je vier Substituenten nahezu ideal tetraedrisch umgeben. Die durchschnittlichen Bindungslängen haben Werte von Si–Sn 2.60 Å, Sn–C 2.20 Å und Si–C 1.87 Å. Sie liegen damit im Erwartungsbereich^{46, 47}.

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **35**

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)–Si(1)	2.602(2)	Si(1)–C(9)	1.875(6)
Sn(1)–Si(2)	2.599(1)	Si(1)–C(15)	1.875(5)
Sn(1)–C(1)	2.191(5)	Si(2)–C(17)	1.875(5)
Sn(1)–C(5)	2.209(5)	Si(2)–C(29)	1.869(5)
Bindungswinkel [°]			
Si(1)–Sn(1)–Si(2)	108.02(5)	C(9)–Si(1)–C(15)	106.9(3)
C(1)–Sn(1)–C(5)	111.2(2)	C(9)–Si(1)–C(16)	107.8(2)
C(1)–Sn(1)–Si(1)	111.5(1)	C(15)–Si(1)–C(16)	110.5(2)
C(1)–Sn(1)–Si(2)	112.0(1)	C(17)–Si(2)–Sn(1)	113.3(2)
C(5)–Sn(1)–Si(1)	107.3(1)	C(23)–Si(2)–Sn(1)	110.2(2)
C(5)–Sn(1)–Si(2)	106.7(1)	C(29)–Si(2)–Sn(1)	107.8(2)
C(9)–Si(1)–Sn(1)	111.1(2)	C(17)–Si(2)–C(23)	109.9(2)
C(15)–Si(1)–Sn(1)	112.5(2)	C(17)–Si(2)–C(29)	106.6(2)
C(16)–Si(1)–Sn(1)	108.0(2)	C(23)–Si(2)–C(29)	108.9(2)

B3 Synthese und Reaktivität verzweigter Stannylsilane

Moleküle der 14. Gruppe mit cuban-, prisman- oder anderen käfigartigen Strukturen sind in der modernen Chemie stets ein Anreiz für präparative Chemiker gewesen. Wie Eingangs erwähnt, gelang NÖTH und WIBERG kürzlich die Darstellung eines Hexastannaprismans, was beweist, wie aktuell diese Thematik bis heute geblieben ist (Abb. 1)²⁷. Im Bereich der Organometallchemie der 14. Gruppe wurde diese Thematik zuvor schon von MATSUMOTO, NAGAI, SITA und WEST aufgegriffen. MATSUMOTO und NAGAI beschrieben die Darstellung eines Octasilacubans⁸⁰, SITA die eines Octastannacubanes⁸¹. WEST gelang die Synthese eines methylysubstituierten Bicyclo[2.2.2]octasilanes (Abb. 17)⁸².

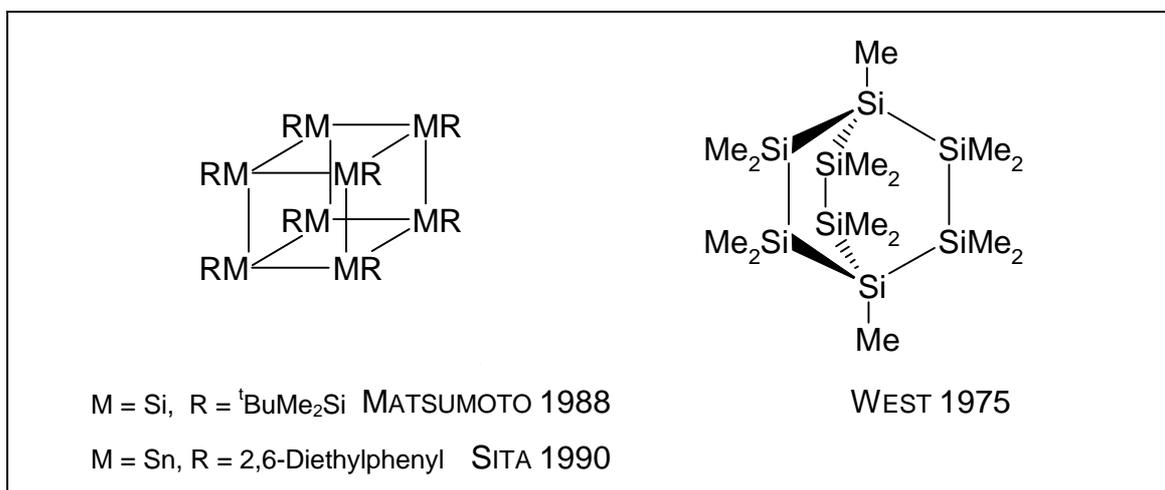


Abb 17: Organometallderivate der 14. Gruppe mit Kuban bzw. Bicyclo[2.2.2]octanstruktur.

F. UHLIG konnte zeigen, daß derartige Verbindungen auch aus einem Stannylsilangerüst aufgebaut werden können (Abb. 18)³⁹.

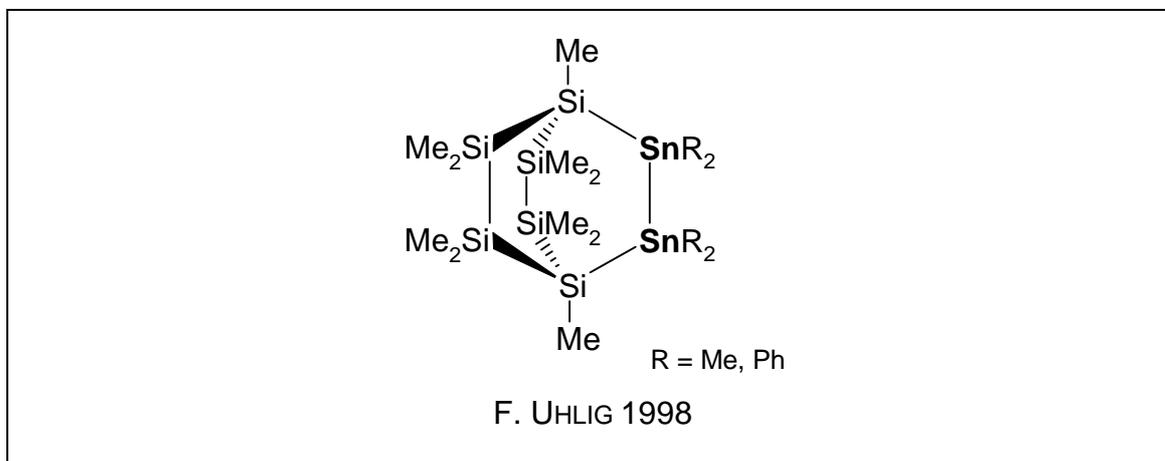


Abb. 18: Erste Stannylsilane mit Bicyclo[2.2.2]octanstruktur.

Ausgehend von einem Isotetrasilangrundgerüst gelang GADE und HASSLER in den letzten Jahren die Synthese weiterer Bicyclo[2.2.2]octanderivate (Abb. 19)⁸³⁻⁸⁶.

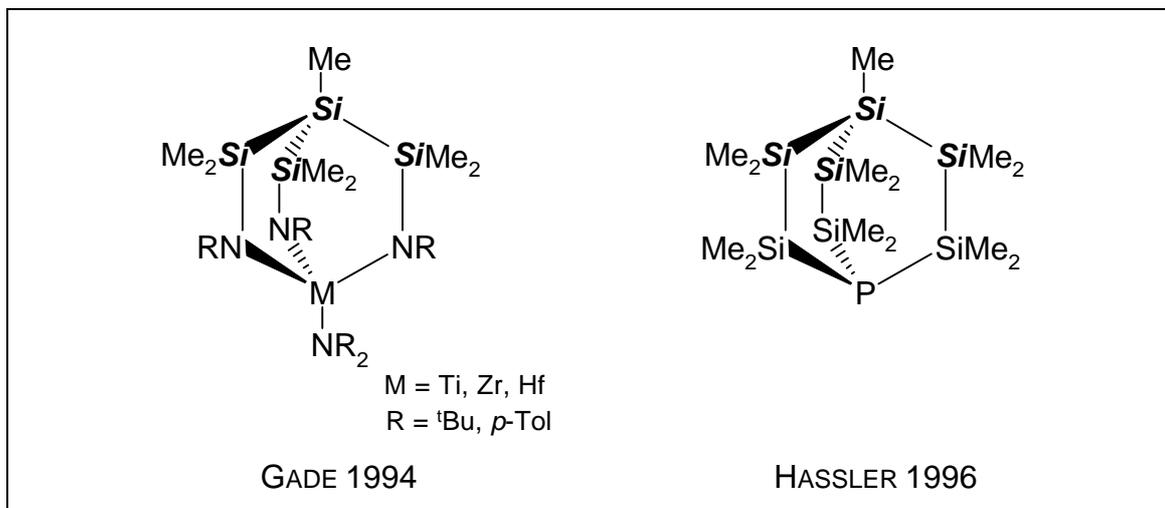
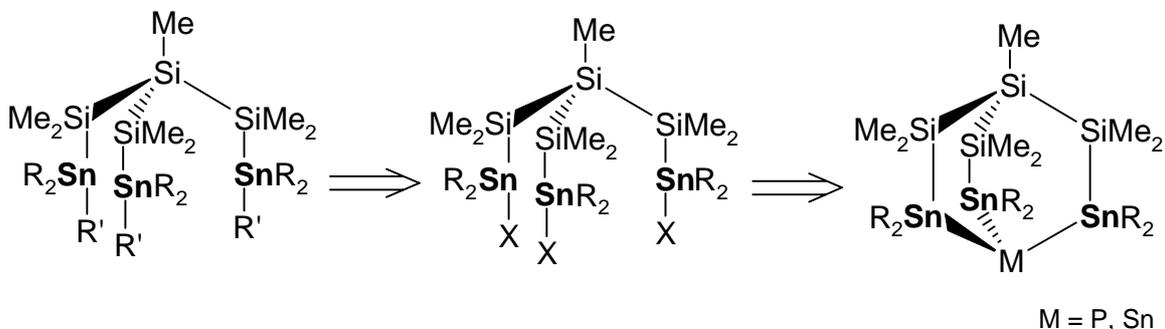


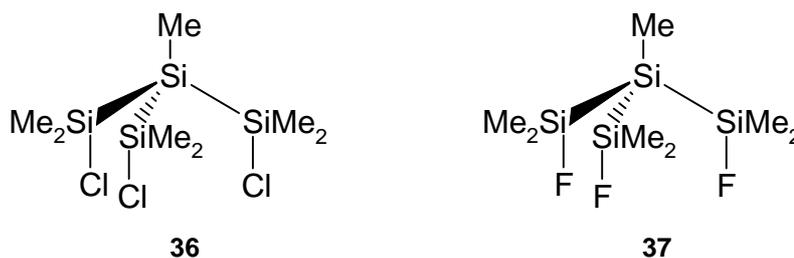
Abb 19: Bicyclo[2.2.2]octane mit einem Isotetrasilan-Grundgerüst.

Ziel dieser Arbeit war es, an ein Isotetrasilangrundgerüst drei Zinngruppen anzufügen und anschließend alle drei Zinnatome zu funktionalisieren. Das resultierende Derivat sollte Zugang zu Bicyclo[2.2.2]octanderivaten mit der in Schema 15 gezeigten Struktur bieten.

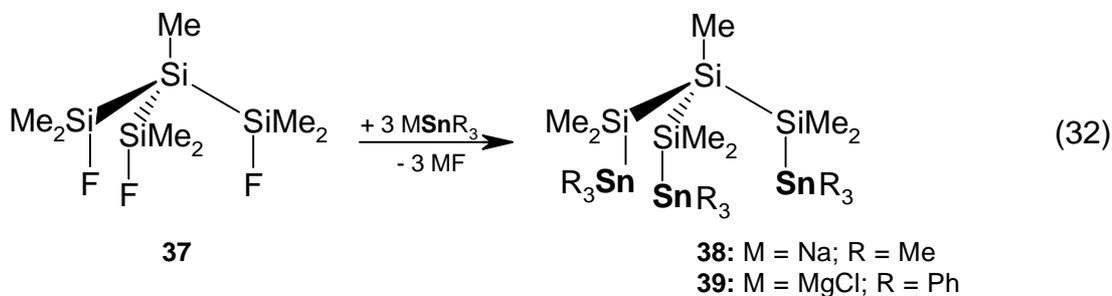


Schema 15: Syntheseweg zur Darstellung eines Bicyclo[2.2.2]octanestannylsilanderivates.

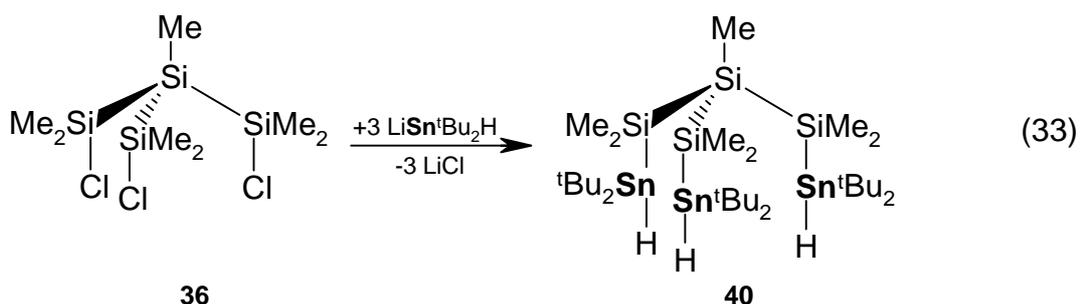
Mit diesem Ziel wurde zunächst das Isotetrasilan-Grundgerüst aufgebaut und die halogenierten Isotetrasilane **36** und **37** nach bereits bekannten Synthesemethoden dargestellt⁹⁴⁻⁹⁶.



An dem Methyltris(fluorodimethylsilyl)silan **37** wurden die drei Halogenpositionen mit Synthesemethode B durch Trimethylstannylreste und mit Synthesemethode A durch Triphenylstannylreste substituiert, um zu den Derivaten **38** und **39** zu gelangen (Gl. 32).

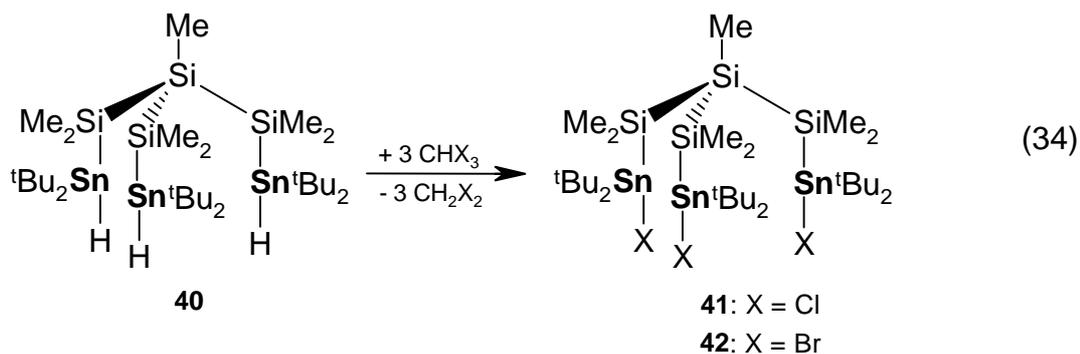


Während die Darstellung von **38** dabei nur in mäßigen Ausbeuten (20%) gelang, konnte **39** in sehr guten Ausbeuten (97%) dargestellt werden. Bei **38** handelt es sich um ein farbloses Öl, **39** ist dagegen ein farbloser Feststoff. **38** und **39** sind nicht funktionalisierbar. Jeder Versuch, einen der organischen Substituenten der Zinngruppen gegen ein Halogenatom auszutauschen, resultierte analog den Erfahrungen mit offenkettigen Derivaten in Si-Sn-Bindungsspaltungen. Angesichts der Resultate bei den offenkettigen Stannylsilanen erfolgte daher die Umsetzung von Methyltris(chlorodimethylsilyl)silan **36** mit drei Äquivalenten Lithiumdi-*tert*-butylstannid mit dem Ziel, ein verzweigtes Hydridostannylsilan zu erhalten (Gl. 33).

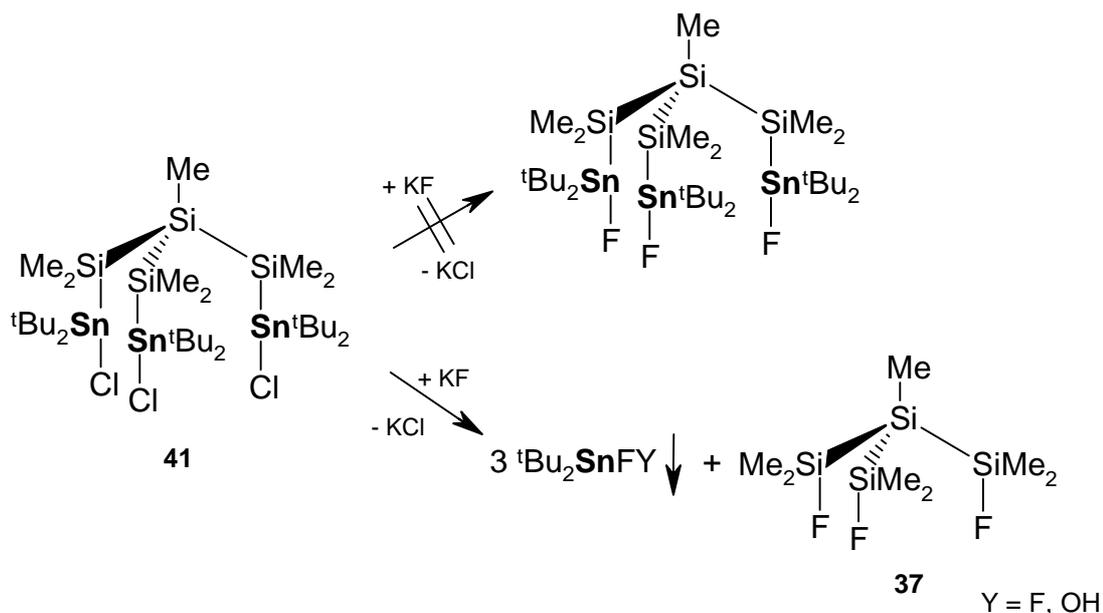


Die Darstellung von Methyltris(hydridodi-*tert*-butylstannylsilyldimethylsilyl)silan **40** gelingt in sehr guten Ausbeuten von bis zu 91%.

40 ist in einfacher Weise durch die Umsetzung mit Chloroform bzw. Bromoform an allen drei Zinnatomen halogenierbar (Gl. 34).



Der Versuch, ausgehend von **41** durch Umsetzung mit Kaliumfluorid ein fluorsubstituiertes Derivat darzustellen, mißlang. Die Reaktion erbrachte statt dessen die Bildung des verzweigten Fluorsilanes **37** sowie eines in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoffes als Reaktionsprodukte (Schema 16). Es wurden keine speziellen Untersuchungen durchgeführt, bei dem unlöslichen Feststoff handelt es sich jedoch wahrscheinlich um Organofluorstannane.



Schema 16: Umsetzung von **40** mit Kaliumfluorid.

Bei den Verbindungen **40**, **41** und **42** handelt es sich um kristalline Feststoffe. Im Falle von **40** und **41** konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse die Anordnung der Moleküle im Festkörper bestimmt werden. Für Verbindung **41** findet man zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von einer der beiden Moleküle ist in Abbildung 21 dargestellt. Die Struktur von **40** ist in Abbildung 20 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 5, Bindungswinkel in Tabelle 6 zusammengefaßt.

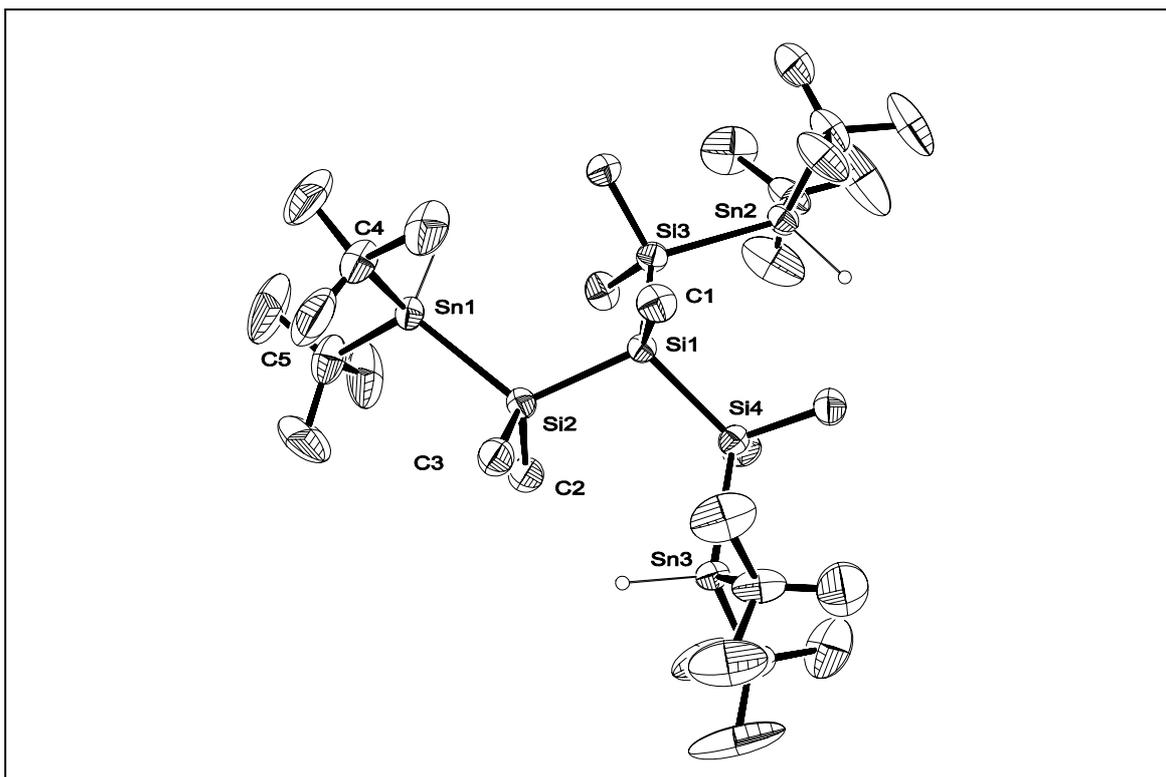


Abb. 20: Molekülstruktur (ORTEP32) von **40**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

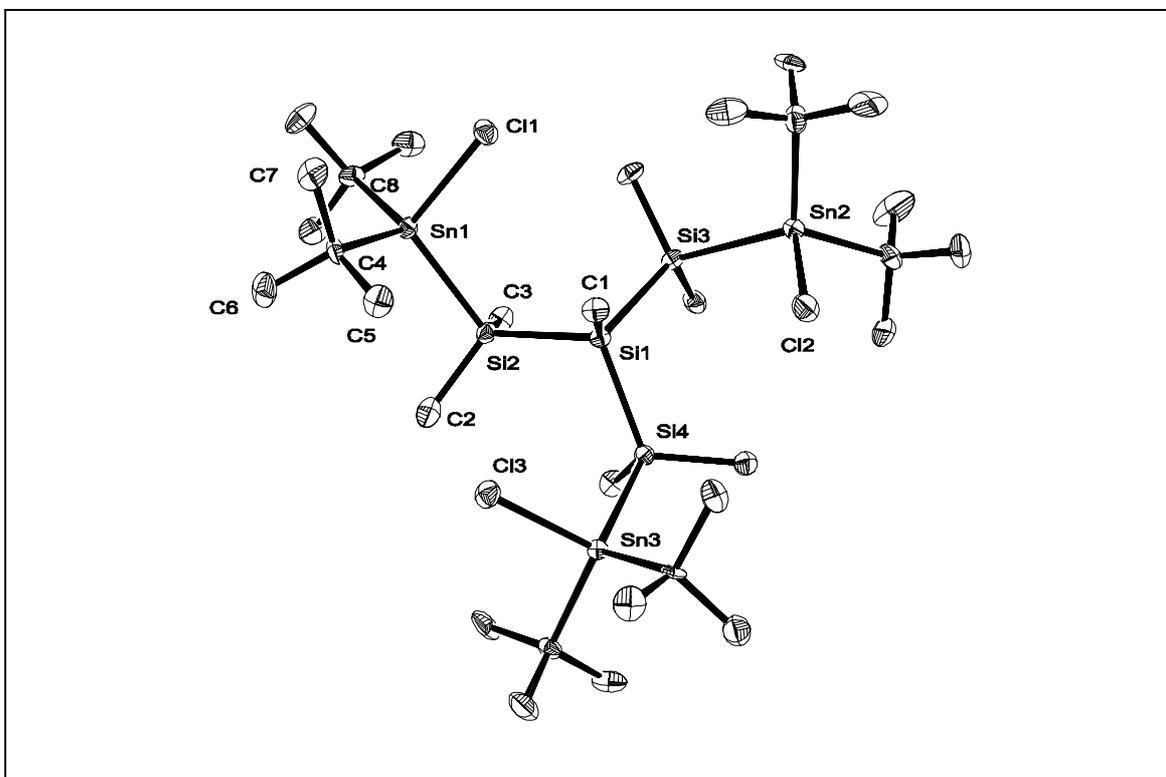


Abb. 21: Molekülstruktur (ORTEP32) von **41**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Kristallstruktur von **40** ist die erste eines Moleküls, das drei Si-Sn-H-Gruppen enthält. Bei dem Koordinationspolyeder um die Zinn- und Siliciumatome in **40** und **41** handelt es sich in allen Fällen um einen Tetraeder. Die Siliciumatome Si(1) sind dabei nahezu ideal tetraedrisch umgeben. Die anderen Siliciumatome und die drei Zinnatome sind dagegen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Abweichungen von der idealen Tetraedergeometrie werden dabei durch gestauchte C(2)–Si(2)–C(3) Winkel (**40**: 106.9(4)°, **41**: 106.8(4)°) und aufgeweitete Si(1)–Si(2)–Sn(1) Winkel (**40**: 116.79(8)°, **41**: 110.8(1)°) deutlich. Ähnliche Abweichungen der Bindungswinkel sind auch bei den Zinnatomen zu beobachten [C(8)–Sn(1)–C(4) **40**:113.1(4)°, **41**:113.7(3)°; C(8)–Sn(1)–Si(2) **40**:114.6(3)°, **41**:112.0(4)°, C(8)–Sn(1)–H(1) **40**:117(3)° und C(4)–Sn(1)–Cl(1) **41**:101.0(2)°]. Analoge Abweichungen sind auch schon in der Festkörperstruktur von **13** beobachtet worden. Die Abweichungen von der idealen Tetraedergeometrie sind daher erneut in dem vergleichsweise hohen sterischen Anspruch der *tert*-Butyl Gruppen zu suchen. Die durchschnittlichen Bindungslängen betragen Si-C 1.90 Å, Sn-C 2.17 Å, Si-Si 2.35 Å, Si-Sn 2.599 Å und Sn-H 1.65 Å. Sie liegen damit im Erwartungsbereich^{46, 47}.

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **40** und **41**

	40	41
Bindungslängen [Å]		
Sn(1)–Si(2)	2.599(2)	2.598(2)
Sn(1)–C(4)	2.217(8)	2.185(8)
Si(1)–Si(2)	2.364(2)	2.355(3)
Si(2)–C(2)	1.919(9)	1.855(2)
Sn(1)–H(1)*	1.65(7)	
Sn(1)–Cl(1)		2.404(2)

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungswinkel von **40** und **41**

	40	41
	Bindungswinkel [°]	
Si(1)–Si(2)–Sn(1)	116.79(8)	110.8(1)
C(3)–Si(2)–C(2)	106.9(4)	106.8(4)
C(2)–Si(2)–Si(1)	108.5(3)	115.8(3)
C(3)–Si(2)–Si(1)	109.0(3)	109.6(3)
C(2)–Si(2)–Sn(1)	108.7(3)	103.9(3)
C(3)–Si(2)–Sn(1)	106.6(2)	109.7(3)
Si(2)–Si(1)–Si(3)	109.1(1)	105.8(1)
Si(2)–Si(1)–Si(4)	109.1(1)	106.6(1)
Si(3)–Si(1)–Si(4)	109.1(1)	107.6(1)
C(1)–Si(1)–Si(2)	109.8(1)	111.6(3)
C(1)–Si(1)–Si(3)	109.8(1)	111.2(3)
C(1)–Si(1)–Si(4)	109.8(1)	113.7(3)
C(8)–Sn(1)–Si(2)	114.6(3)	112.0(2)
C(4)–Sn(1)–Si(2)	110.3(3)	116.2(2)
C(8)–Sn(1)–C(4)	113.1(1)	113.7(3)
Si(2)–Sn(1)–H(1)*	109(2)	
C(4)–Sn(1)–H(1)*	89(3)	
C(8)–Sn(1)–H(1)*	117(3)	
Si(2)–Sn(1)–Cl(1)		109.36(8)
C(4)–Sn(1)–Cl(1)		101.0(2)
C(8)–Sn(1)–Cl(1)		103.0(2)

*Die Wasserstoffe an den Zinnatomen von **13** wurden in der Differenzfourieranalyse gefunden und mit einem vorgegebenen Abstand verfeinert, wobei der isotrope Temperaturfaktor das 1,2-fache des zugehörigen Zinnatoms beträgt.

B4 Versuche zur Darstellung käfigartiger Stannylsilane

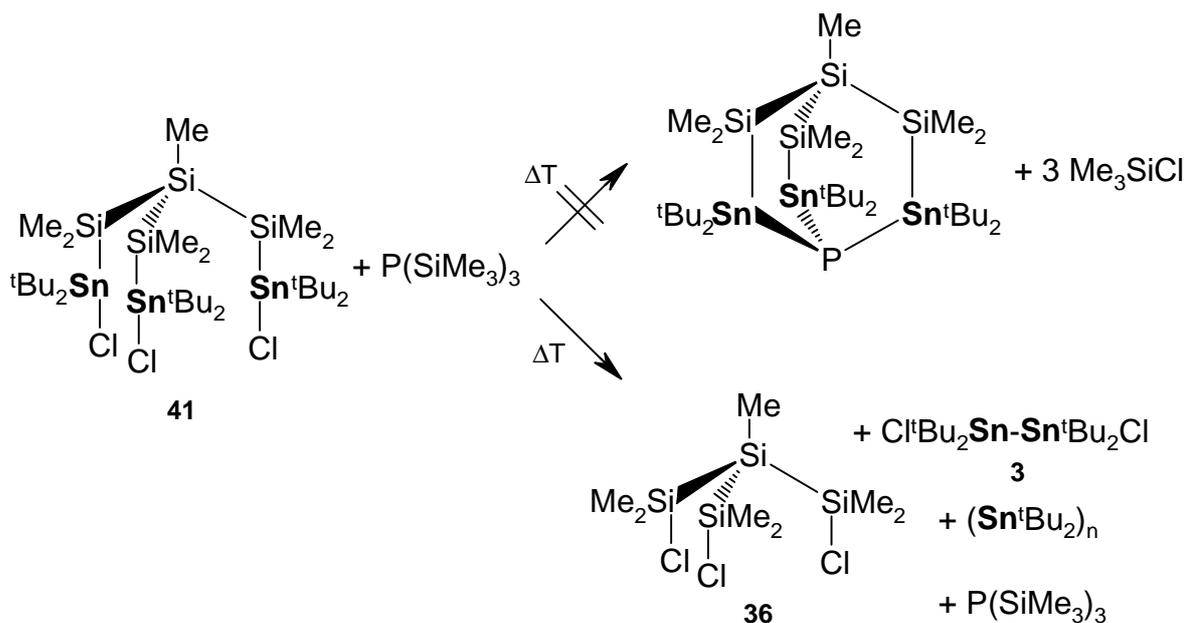
B4.1 Umsetzung von 41 mit Tris(trimethylsilyl)phosphin

Ausgehend von dem chlor-substituierten verzweigten Stannylsilan **41** wurde ein erster Versuch unternommen, ein käfigartiges Stannylsilan darzustellen. Seit Arbeiten von SCHUMANN ist bekannt, daß die Umsetzung von Chlorstannen mit Tris(trimethylsilyl)phosphin zur Sn-P-Bindungsknüpfung geeignet ist (Gl. 35)⁸⁷.



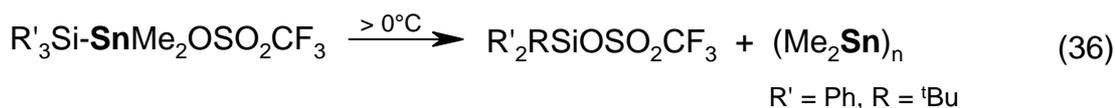
SCHUMANN 1974

Daher erfolgte die Umsetzung von **41** mit Tris(trimethylsilyl)phosphin, mit dem Ziel unter Eliminierung von Trimethylchlorsilan drei Sn-P-Bindungen zu knüpfen. Die beiden Edukte wurden in siedendem Toluol umgesetzt. Das entstehende Trimethylchlorsilan sollte bei diesen Reaktionsbedingungen aus dem Reaktionsgefäß ausgetrieben und das Gleichgewicht der Reaktion somit auf die Produktseite verschoben werden. Die Untersuchung des Rohproduktes zeigt jedoch, daß statt der gewünschten Reaktion die thermische Zersetzung von **41** eingetreten ist (Schema 17).



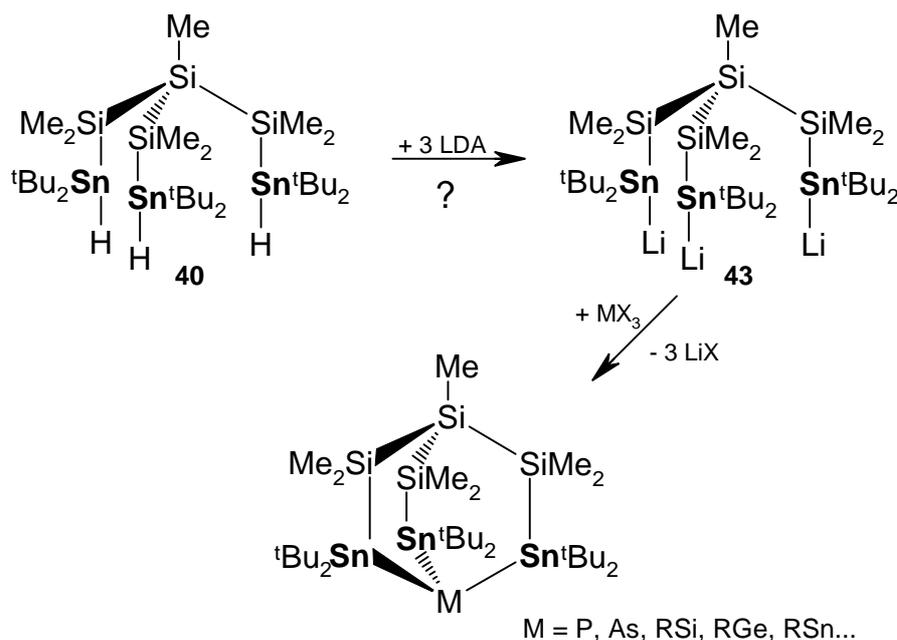
Schema 17: Umsetzung von **41** mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$.

Als Reaktionsprodukte resultieren hierbei Methyltris(chlorodimethylsilyl)silan **36**, Tetra-*tert*-butyldichlorodistannan **3** und weitere oligomere Stannane, die nicht genauer charakterisiert werden konnten. Die Darstellungsmethode scheitert somit an der thermischen Instabilität von **41** in Toluol. Dies zeigt eine ähnliche Reaktivität wie einige triflat-substituierte Stannylsilane, die sich ebenfalls unter thermischem Einfluß zu polymeren Stannanen und Silyltriflaten zersetzen (Gl. 36)⁷⁶.



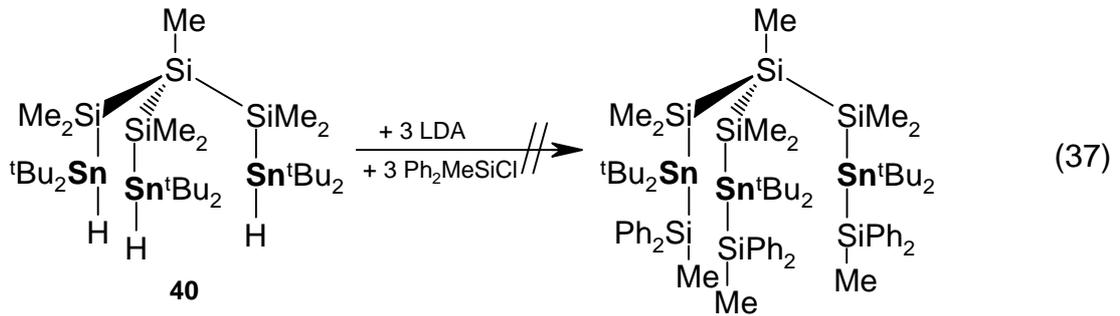
B4.2 Reaktion von Methyltris(di-*tert*-butylstannyldimethylsilyl)silan mit LDA

Für den nächsten Versuch zur Darstellung eines käfigartigen Stannylsilanderivates wurde das verzweigte Stannylsilan **40** mit drei Äquivalenten LDA umgesetzt mit dem Ziel, in Analogie zu den offenkettigen Stannylsilanderivaten alle drei Zinnhydridpositionen zu lithiieren. Das dreifach lithiierte Stannylsilan **43** wäre ein sehr interessanter Synthesebaustein, denn er sollte gemäß Schema 18 mit einer Vielzahl von Element-Trihalogen-Verbindungen zu käfigartigen Stannylsilanen umsetzbar sein.



Schema 18: Umsetzung von **40** mit LDA.

Zunächst wurde versucht, **43** durch die Umsetzung mit Diphenylmethylchlorsilan nachzuweisen (Gl. 37).



Die Charakterisierung des Reaktionsproduktes, das nach säulenchromatographischer Reinigung isoliert werden konnte, zeigte jedoch, daß nicht die gewünschte Reaktion abgelaufen ist. Stattdessen bildet sich der Fünfring 4,4,5,5-Tetra-*tert*-butyl-2-dimethylsilyl-1,1,2,3,3-pentamethyl-1,2,3-trisila-4,5-distannacylopentan **44** mit einer exocyclischen HMe₂Si-Gruppe. Dieser zeigt drei charakteristische Signale im ²⁹Si-NMR (siehe Abb. 22) und ein Signal bei -98 ppm im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zeigt.

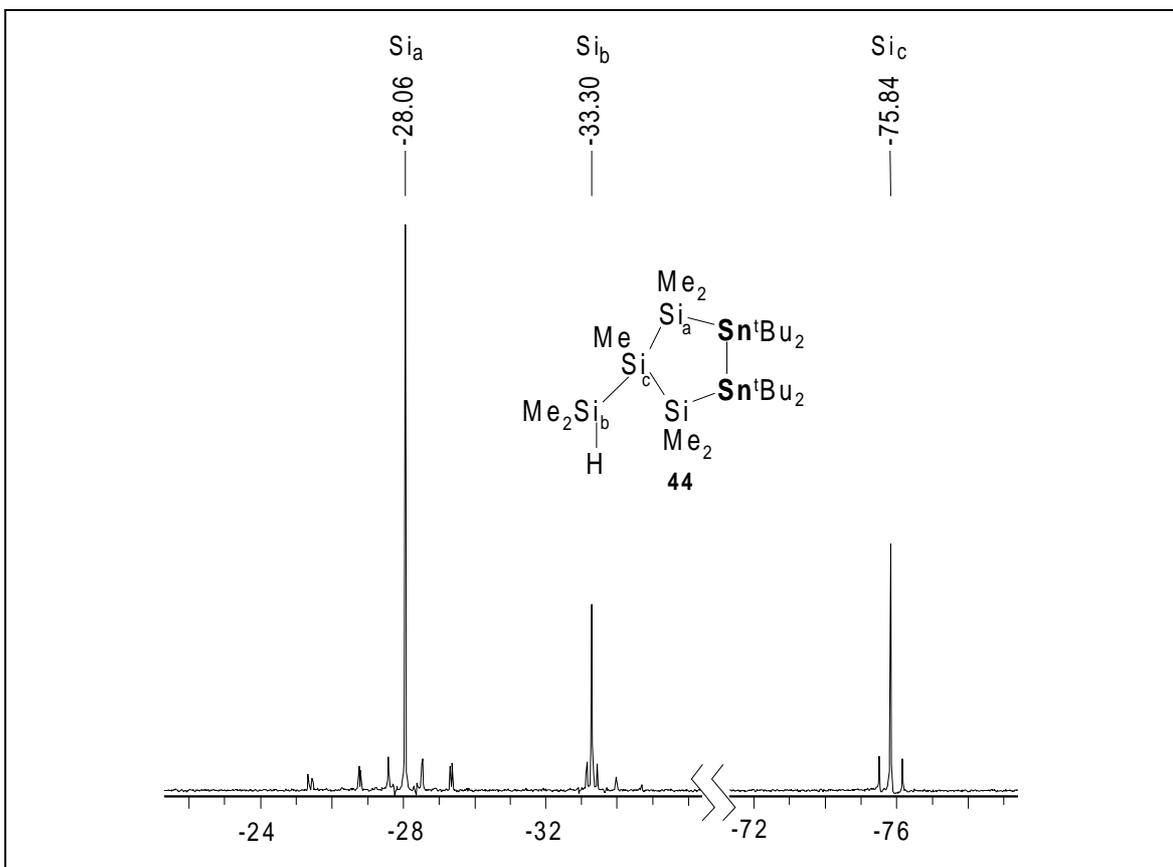
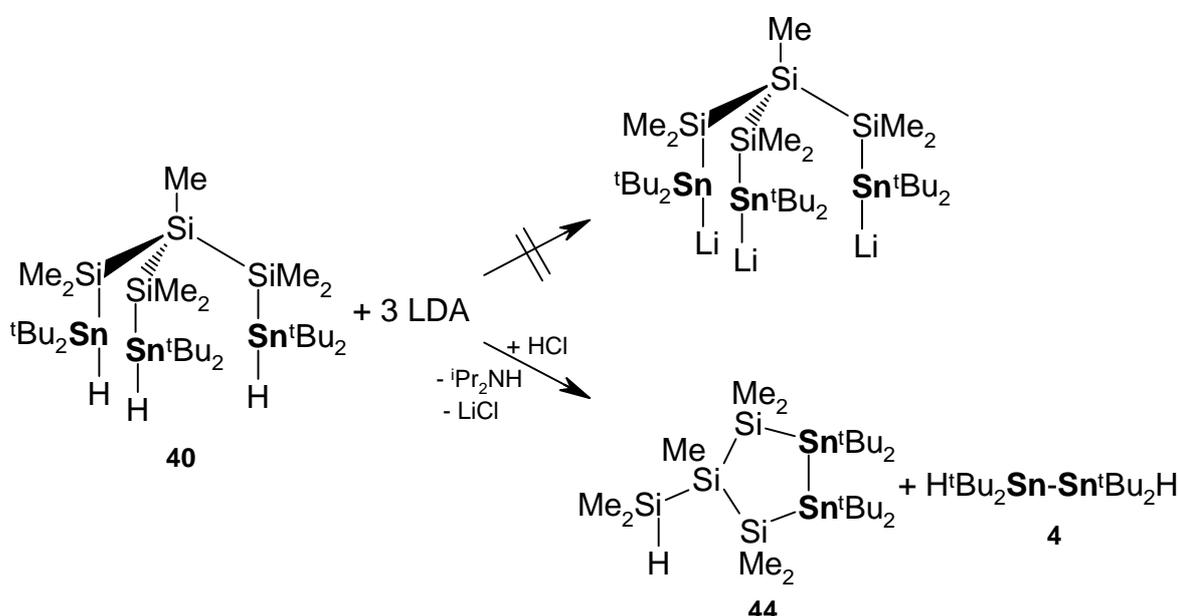


Abb. 22: ²⁹Si-NMR-Spektrum von **44**.

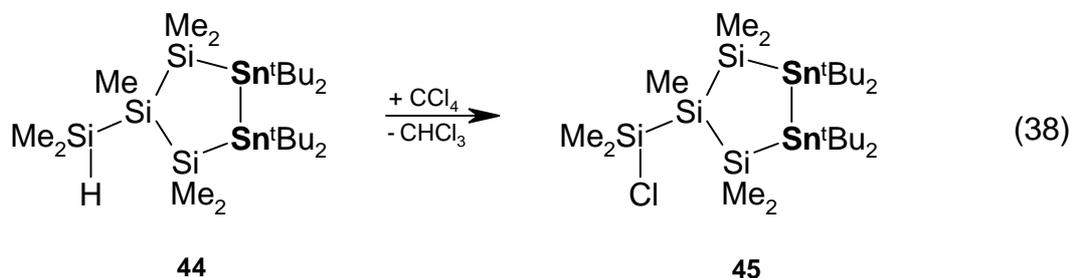
Der Verbleib der fehlenden Organozinnguppe konnte zunächst nicht geklärt werden. Die Rohproduktspektren der Umsetzung gemäß Gleichung 37 zeigen neben dem Hauptsignal bei -98 ppm (Integral: 52%) zwei weitere Signale im ^{119}Sn -NMR bei -88 ppm (Integral: 23%) und -106 ppm (Integral: 25%). Im ^{29}Si -NMR finden sich mehrere Signale im Bereich zwischen -8.3 und -12.4 ppm, wobei ein Signal bei -9.4 ppm $^1J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen trägt. Die Zuordnung dieser Signale gelang nicht. Der Reaktionsverlauf konnte jedoch durch Umsetzung eines Gemisches aus **40** und LDA mit HCl geklärt werden. Es zeigte sich, daß es neben der Reaktion zu **44** auch zur Bildung von **4** kommt (Schema 19).



Schema 19: Umsetzung von **40** mit LDA.

Die Untersuchung des Reaktionsgemisches ohne Zusatz von HCl oder Chlorsilan zeigt, daß die Bildung des Ringsystems schon nach Zugabe des LDA erfolgt. Es finden sich zudem im ^{119}Sn -NMR-Spektrum Signale für das lithiierte Tetra-*tert*-butyldistannan (107.8 ppm, -48.4 ppm)⁷⁴ welches sich nach Zugabe von HCl zu dem Distannan **4** umsetzt. Die Spektren geben aber keine Auskunft über den möglichen Reaktionsmechanismus. Der Syntheseweg erweist sich zwar als ungeeignet zur Darstellung von käfigartigen Stannylsilanen, jedoch ergibt sich mit **44** eine interessante Verbindung.

Wie die Umsetzung mit Tetrachlormethan zeigt, läßt sich die Si-H-Funktion chlorieren. Damit wird eine Vielzahl von Folgereaktionen möglich.

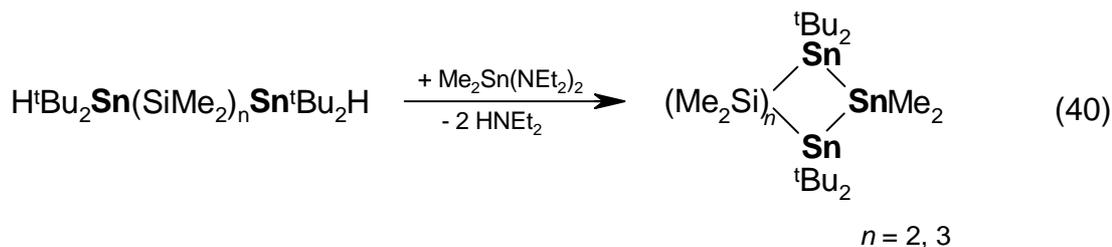


B4.3 Umsetzung von Methyltris(di-*tert*-butylstannyldimethylsilyl)silan mit Phenyltris(diethylamino)stannan

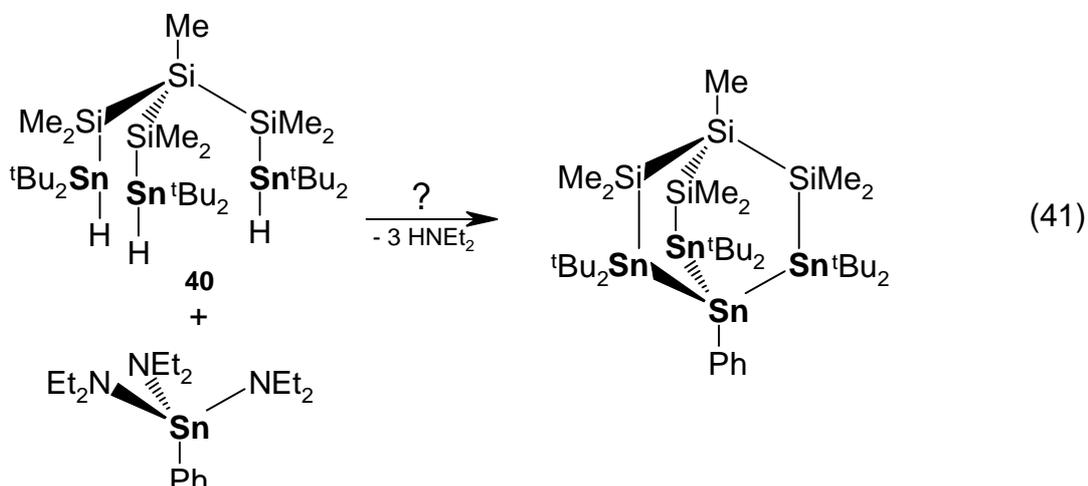
Als weitere Alternative zur Darstellung eines käfigartigen Stannylsilanes wurde auf eine klassische Sn-Sn-Bindungsknüpfungsreaktion zurückgegriffen. Seit Arbeiten von NEUMANN ist bekannt, daß Umsetzungen von Aminostannanen mit Zinnhydriden in der Bildung von Distannanen resultieren (Gl. 39)⁸⁸.



F. UHLIG konnte im Rahmen seiner Habilitationsarbeit zeigen, daß diese Synthesemethode auch zur Darstellung cyclischer Stannylsilane genutzt werden kann. Durch die Umsetzung von α,ω -Bis(di-*tert*-butylhydridostannyl)methyloligosilanen mit Bis(diethylamino)dimethylstannan gelingt die Darstellung neuartiger cyclischer Stannylsilane mit einer Tristannaeneinheit (Gl. 40)³⁹.



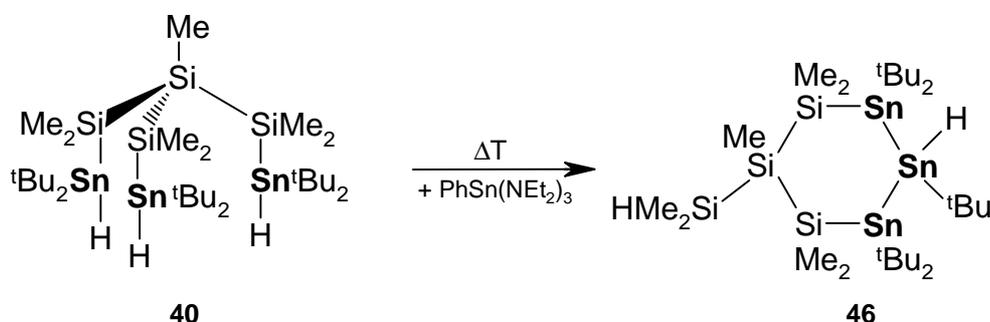
Es sollte versucht werden, eine derartige Reaktion zur Darstellung eines käfigartigen Stannylsilanes zu nutzen. Dabei erfolgt die Umsetzung des verzweigten Hydridostannylsilanes **40** mit Phenyltris(diethylamino)stannan, um über die beschriebene Kondensationsreaktion drei Sn-Sn-Bindungen zu knüpfen (Gl. 41).



Bei der Umsetzung des Zinnhydrides mit dem Aminostannan galt es zunächst, geeignete Reaktionsbedingungen zu finden. Es zeigte sich dabei, daß eine Reaktionstemperatur von mindestens 90 °C erforderlich ist, da bei niedrigeren Temperaturen die Reaktanden unumgesetzt bleiben. Erhitzt man die Edukte 36 h auf 90-100 °C in Toluol, erhält man anschließend ein Rohprodukt, das sowohl im ^{119}Sn -NMR als auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen zeigt. Das Produktgemisch läßt sich säulenchromatographisch auftrennen, jedoch sind in der Hauptfraktion wiederum mehrere Verbindungen enthalten. Das darin enthaltene Hauptprodukt zeigt im ^{29}Si -NMR-Spektrum zwei Hauptsignale bei -27.6 ppm und -74.2 ppm mit 1J und $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn})$ bzw. 2J und $^3J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn})$ -Kopplungen. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum sind dem Hauptprodukt zwei charakteristische Signale mit chemischen Verschiebungen von -83.9 ppm und -335.5 ppm zuzuordnen. Beide tragen identische $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn})$ -Kopplungen von 254/242 Hz. Eine zuverlässige Bestimmung des integralen Verhältnisses zwischen den Signalen war durch die Anwesenheit eines weiteren Signales bei -334.8 ppm nicht möglich, jedoch liegt der Wert zwischen 2.4–3.0 (-83.9 ppm) zu 1 (-335.5 ppm). Diese spektroskopischen Befunde führten zunächst zu der Interpretation, daß es zur Bildung des gewünschten käfigartigen Stannylsilanderivates gekommen ist (Gl. 44).

Insbesondere die chemische Verschiebung des bei -335.5 ppm befindlichen Signales, das dem verbrückenden Zinnatom zugeordnet wurde, war hierbei ein Hauptargument. Derartige Verschiebungen in den Hochfeldbereich waren bisher außer durch Hyperkoordination nur durch Bindungen zu drei weiteren Organometallzentren erklärbar. Das Massenspektrum erbrachte zwar keinen eindeutigen Beweis für die oben gezeigte Struktur (Gl. 44), sprach aber auch nicht gegen diese Interpretation.

Erst ein ^{119}Sn - ^1H -gekoppeltes Spektrum des Produktgemisches zeigte, daß diese Interpretation falsch ist. Das Signal bei -335.5 ppm ergibt bei dieser Messung ein Dublett mit einer $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplung von 1026 Hz und einer Hyperfeinaufspaltung von 74 Hz. Dies ist ein Beweis dafür, daß dieses Zinnatom sowohl mit einer Hydridfunktion als auch mit einem *tert*-Butylrest substituiert ist. Eine Vielzahl weiterer NMR-Experimente (^1H - ^1H -COSY, ^1H - ^{119}Sn -COSY) ermöglichte die Klärung der Struktur des Hauptproduktes. Demnach ist bei der Umsetzung eine Umlagerung erfolgt. Es kommt zur Bildung eines Sechsrings mit einer exocyclischen Dimethylsilylgruppe und einer Tristannaeinheit **46**, wobei das mittlere Zinnatom neben einer *tert*-Butylgruppe eine Hydridfunktion trägt (Schema 20).



Schema 20: Umlagerungsreaktion von **40** zu **46** in Anwesenheit von $\text{PhSn}(\text{NEt}_2)_3$.

Die Frage in welcher räumlichen Anordnung **46** vorliegt konnte für den Festkörper geklärt werden. Bei **46** handelt es sich um einen kristallinen Feststoff. Es gelang an einem Einkristall mittels röntgenographischer Methoden die Molekülstruktur zu bestimmen. Die Elementarzelle beinhaltet zwei Moleküle, eines dieser Moleküle ist in Abbildung 23 gezeigt. Ausgewählte Bindungswinkel und -längen sowie Torsionswinkel sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Alle Silicium- und Zinnatome in **46** sind jeweils durch vier Substituenten tetraedrisch umgeben. In den Zinnatomen Sn(1) und Sn(2) sowie den Siliciumatomen Si(1), Si(2) und Si(3) ist die Koordinationsgeometrie nahezu ideal tetraedrisch. Demgegenüber werden in den Atomen Sn(2) und Si(4) Verzerrungen beobachtet. Die Abweichungen von der idealen Tetraederstruktur werden bei Sn(2) durch den aufgeweiteten C(9)–Sn(2)–Sn(1)-Winkel von $117.1(2)^\circ$ und bei Si(4) durch den aufgeweiteten C(27)–Si(4)–Si(2)-Winkel von $113.9(4)^\circ$ deutlich. Die Abweichungen von der idealen Tetraedergeometrie in Sn(2) und Si(4) kann durch den geringen Platzbedarf des Wasserstoffatoms der Hydridfunktionen erklärt werden. Alle Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich^{46, 47}.

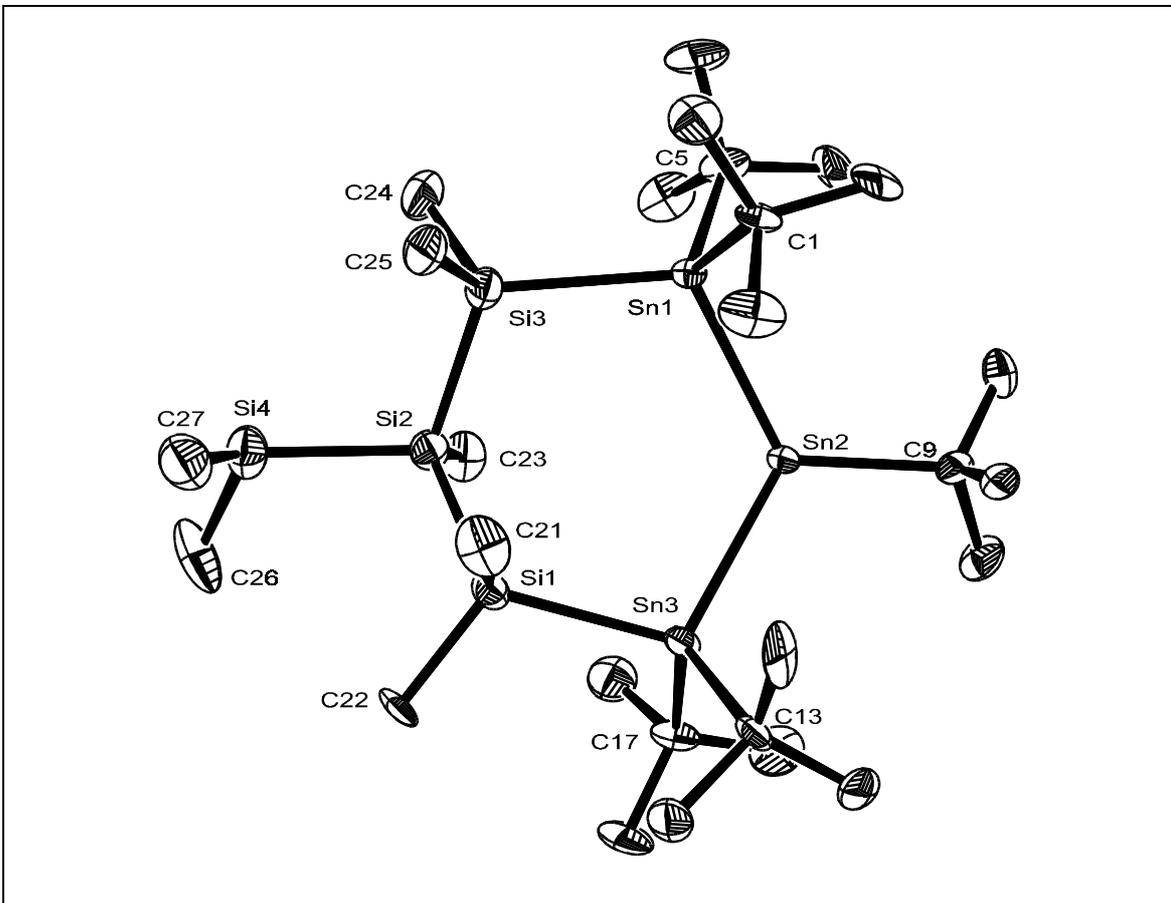


Abb. 23: Molekülstruktur (ORTEP32) von **46**. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 7 Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel von **46**

Bindungslängen [Å]			
Sn(1)–Si(3)	2.624(3)	Sn(1)–C(1)	2.192(8)
Sn(3)–Si(1)	2.604(3)	Sn(2)–C(9)	2.222(9)
Sn(1)–Sn(2)	2.816(1)	Sn(3)–C(13)	2.196(9)
Sn(2)–Sn(3)	2.814(1)	Si(1)–C(21)	1.901(9)
Si(1)–Si(2)	2.340(4)	Si(2)–C(23)	1.892(9)
Si(2)–Si(3)	2.326(4)	Si(3)–C(24)	1.910(9)
Si(2)–Si(4)	2.352(4)	Si(4)–C(26)	1.86(1)
Bindungswinkel (Ring) [°]			
Si(1)–Sn(3)–Sn(2)	106.73(6)	Si(2)–Si(1)–Sn(3)	114.0(1)
Sn(3)–Sn(2)–Sn(1)	115.04(3)	Si(3)–Si(2)–Si(1)	112.9(1)
Si(3)–Sn(1)–Sn(2)	113.01(6)	Si(2)–Si(3)–Sn(1)	111.6(1)
Bindungswinkel [°]			
C(1)–Sn(1)–C(5)	110.6(3)	C(21)–Si(1)–Si(2)	104.9(3)
C(1)–Sn(1)–Si(3)	110.1(3)	C(21)–Si(1)–Sn(3)	109.2(3)
C(1)–Sn(1)–Sn(2)	108.1(2)	C(23)–Si(2)–Si(4)	107.3(3)
C(5)–Sn(1)–Si(3)	108.3(3)	C(23)–Si(2)–Si(3)	107.4(3)
C(5)–Sn(1)–Sn(2)	106.7(2)	C(23)–Si(2)–Si(1)	115.1(3)
C(9)–Sn(2)–Sn(3)	114.0(2)	Si(3)–Si(2)–Si(4)	107.0(2)
C(9)–Sn(2)–Sn(1)	117.1(2)	Si(1)–Si(2)–Si(4)	106.7(1)
C(22)–Si(1)–C(21)	106.6(4)	C(27)–Si(4)–C(26)	110.0(5)
C(22)–Si(1)–Si(2)	110.9(3)	C(27)–Si(4)–Si(2)	113.9(4)
C(22)–Si(1)–Sn(3)	110.8(3)	C(26)–Si(4)–Si(2)	111.1(4)
Torsionswinkel [°]			
Si(3)–Sn(1)–Sn(2)–Sn(3)	-30.92(7)	Sn(3)–Si(1)–Si(2)–Si(3)	-80.54(17)
Sn(1)–Sn(2)–Sn(3)–Si(1)	16.79(7)	Si(1)–Si(2)–Si(3)–Sn(1)	60.88(17)
Sn(2)–Sn(3)–Si(1)–Si(2)	33.14(13)	Sn(2)–Sn(1)–Si(3)–Si(2)	-5.31(14)

Eine Abbildung der Verbindung ohne Substituenten zeigt, daß das Ringgerüst eine verzerrte Boot-Konformation einnimmt (Abb. 24). Die Atome Si(2) und Sn(2) sind dabei aus der mittleren Ringebene, die durch die Atome Si(1), Sn(1), Si(3) und Sn(3) gebildet wird, ausgelenkt.

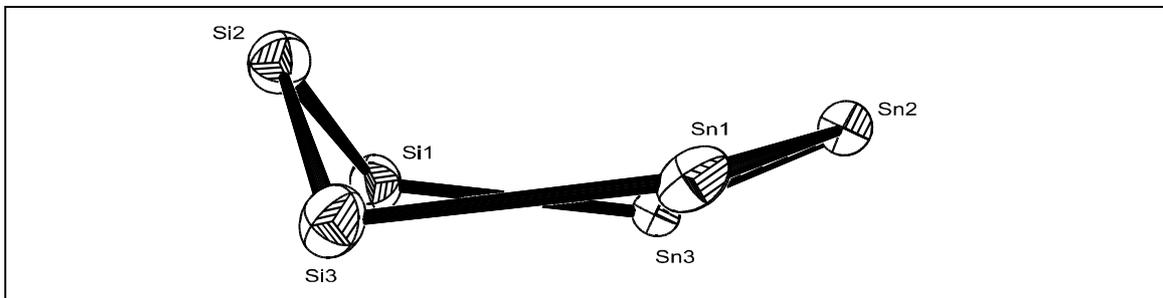


Abb. 24: Abbildung des Ringgerüsts von **46** ohne Substituenten.

Bei dem abgebildeten Molekül handelt es sich um eines von zwei möglichen Stereoisomeren. Zur Bestimmung der Konfiguration müssen der *tert*-Butylsubstituent des Sn(2)-Atoms und der SiMe₂H-Substituent des Si(2)-Atoms in die Betrachtung mit einbezogen werden. Wie Abbildung 25 zeigt, sind beide Substituenten äquatorial angeordnet.

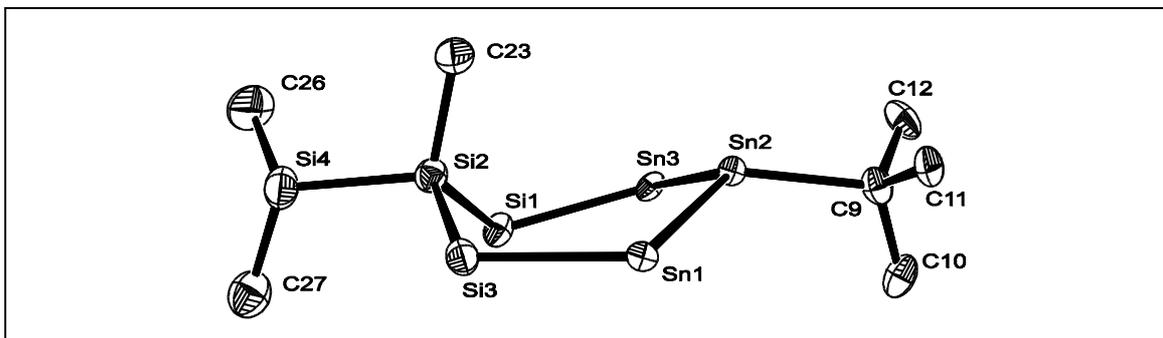


Abb. 25: Abbildung des Ringgerüsts von **46** mit Substituenten an Sn(2) und Si(2).

Die Konfiguration ist zur Verdeutlichung nochmals in Abbildung 26 (**46a**) skizziert. Es gibt ein weiteres Stereoisomer (Abb. 26, **46b**) in dem einer der beiden Substituenten in äquatorialer der andere in axialer Position befindlich ist (Abb. 26).

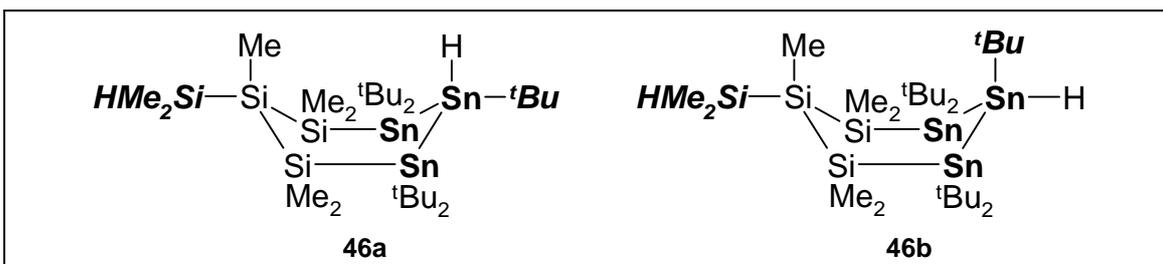


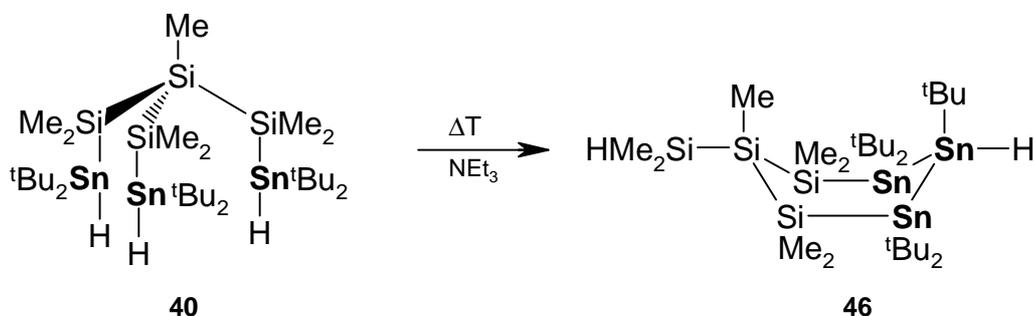
Abb. 26: Stereoisomere von **46**

Die beiden Stereoisomeren **46a** und **46b** sind nicht ineinander überführbar und lassen sich spektroskopisch unterscheiden. Die Anwesenheit des zweiten Stereoisomeren erklärt das Auftreten weiterer Signale im Produktgemisch. Die ^{119}Sn - und ^{29}Si -NMR-Daten beider Stereoisomere sind zum Vergleich in Tabelle 8 aufgeführt. Die beiden Stereoisomere werden bei dieser Reaktion nicht im gleichen Verhältnis gebildet. Nach dem integralen Verhältnis im ^{119}Sn -NMR-Spektrum sind die beiden Isomere im Verhältnis 2.3 (Isomer 1) zu 1 (Isomer 2) vorhanden. Eine Angabe, welches der beiden Stereoisomeren **46a** und **46b** bei dieser Reaktion bevorzugt gebildet wird, und ob die in der Kristallstruktur gezeigte Konfiguration das bevorzugt gebildete Isomer ist, kann nicht getroffen werden.

Tabelle 8 ^{119}Sn - und ^{29}Si -NMR-spektroskopische Daten der beiden Stereoisomeren von **46**

Isomer 1	Isomer 2
^{119}Sn -NMR [ppm]	
-335.5: $\underline{\text{Sn}}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 254/242 \text{ Hz}$	-334.8: $\underline{\text{Sn}}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 289/276 \text{ Hz}$
-83.9: $\underline{\text{Sn}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 254/242 \text{ Hz}$ $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 221 \text{ Hz}$ $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 37 \text{ Hz}$	-72.2: $\underline{\text{Sn}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 289/276 \text{ Hz}$ $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 236 \text{ Hz}$ $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 41 \text{ Hz}$
^{29}Si -NMR [ppm]	
-74.3: $\underline{\text{Si}}\text{CH}_3$ $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 39 \text{ Hz},$ $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 11 \text{ Hz}$	-70.8: $\underline{\text{Si}}\text{CH}_3$ $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 37 \text{ Hz}$ $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 11 \text{ Hz}$
-33.5: $\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	-34.5: $\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
-27.7: $\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2$ $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 219/211 \text{ Hz}$ $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 63 \text{ Hz}$ $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 10 \text{ Hz}$	-28.9: $\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2$ $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 229/219 \text{ Hz}$ $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 62 \text{ Hz}$ $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 10 \text{ Hz}$

Die Umsetzung von **40** mit Triethylamin beweist, daß diese Umlagerung durch Amine und nicht speziell durch Aminostannane katalysiert ist. In dem Rohprodukt-NMR-Spektrum dieser Reaktion finden sich die charakteristischen Signale für den Stannylsilansechsring **46** (Schema 21).



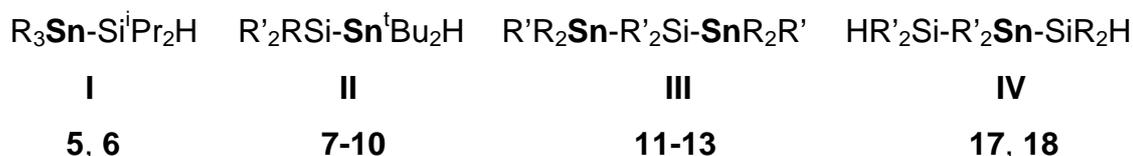
Schema 21: Aminkatalysierte Umlagerungsreaktion von **40** zu **46**.

Das in der gemäß Schema 20 ablaufenden Reaktion eingesetzte Aminostannan diente somit nur als Aminquelle der Umlagerung. Bei der durch Triethylamin katalysierten Umlagerung werden die beiden Stereoisomere etwa im gleichen Verhältnis gebildet wie bei der Reaktion mit dem Aminostannan.

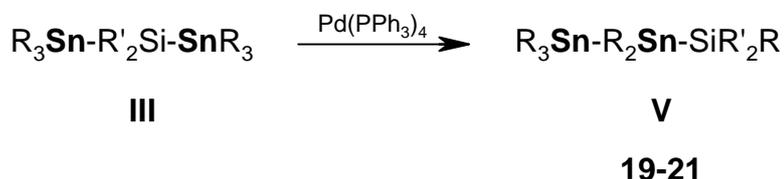
Obwohl auch auf diesem Weg eine Käfigverbindung (s. Gl. 41) nicht zugänglich ist, bilden die Reaktionen gemäß Schema 20 und 21 einen Zugang zu einem völlig neuen cyclischen Stannylsilan **46**. Dieses bietet mit seinen beiden Hydridofunktionen eine Vielzahl von Synthesemöglichkeiten zu weiteren Si-Sn-Verbindungen.

C Zusammenfassung

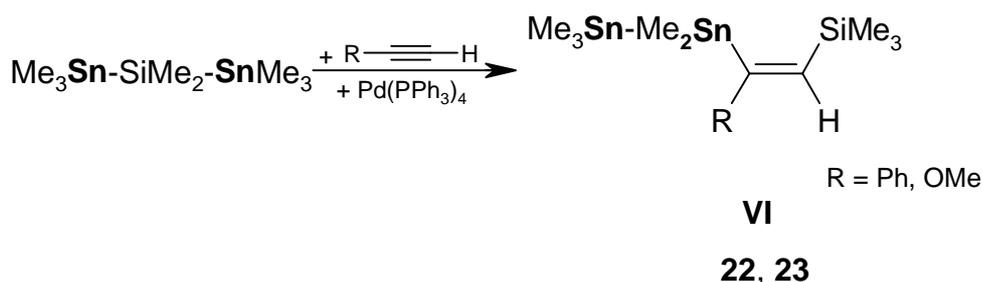
Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit der Synthese und Reaktivität offenkettiger Stannylsilane. Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Darstellung und die Charakterisierung neuartiger Stannylsilane der Typen **I** und **II**, der Bis(organostannyl)diorganosilane des Typs **III** sowie der Disilylstannane des Typs **IV**.



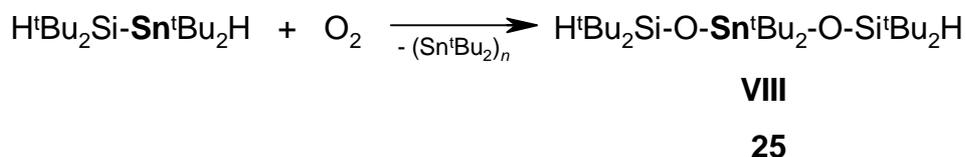
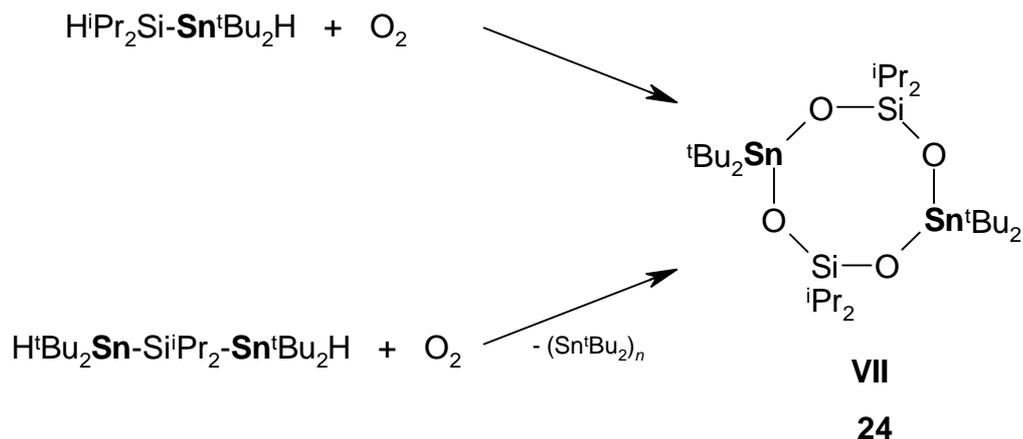
An den Bis(organostannyl)diorganosilanderivaten **III** wurde die Reaktivität gegenüber $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ untersucht. Hierbei wurde eine Umlagerung des Stannylsilangerüsts beobachtet. Die eingesetzten Stannylsilane mit einem Sn-Si-Sn-Gerüst reagieren dabei zu Produkten mit einer Sn-Sn-Si-Struktur vom Typ **V**.



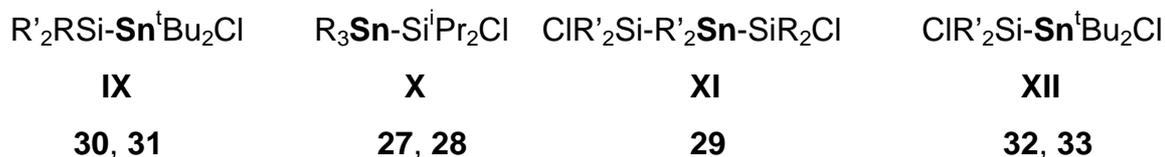
Theoretische Berechnungen zeigten, daß diese Reaktion thermodynamisch gesteuert ist. In Anwesenheit von Alkinen gelang der Einschub eines Alkinmoleküls in die Si-Sn-Bindung der Umlagerungsprodukte. Diese Reaktion führte zu neuartigen Distannylvinylsilanen des Typs **VI**.



Bei Untersuchungen zur Reaktivität gegenüber Sauerstoff wurde für die am Zinn mit Phenyl- und Methylgruppen substituierten Stannylsilane ein bekanntes Oxidationsverhalten unter Bildung von Distannanen und Siloxanen beobachtet. Demgegenüber ergeben sich bei der Oxidation jener Derivate, die sterisch anspruchsvolle Reste und Hydridfunktionen am Silicium *und* am Zinn tragen, die Stannasiloxane vom Typ **VII** und **VIII**.



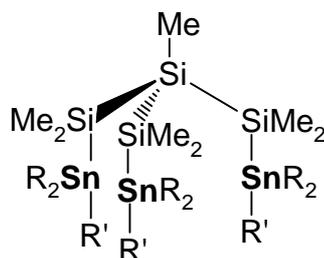
Die Umsetzung von Stannylsilanen mit Si-H- und Sn-H-Funktionen mit Halogenmethanen stellt eine generell anwendbare Methode zur Einführung von Halogenatomen. Über diese Reaktion gelang die Darstellung neuartiger Halogenstannylsilane der Typen **IX–XII**.



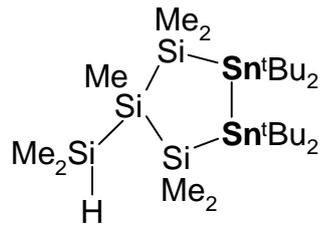
Reaktivitätsuntersuchungen von Hydridostannylsilanen zeigten, daß einfache Stannylsilanvertreter durch die Umsetzung mit LDA lithierbar sind. Über die *in situ* dargestellten Lithiostannylsilane sind durch Umsetzung mit Chlorsilanen neuartige Stannylsilanverbindungen des Typs **XIII** zugänglich. Diese Reaktion ist eine wertvolle Synthesemethode zur Knüpfung von Si-Sn-Bindungen.

**XIII****35**

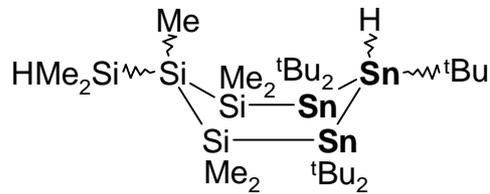
Das Ziel des zweiten Teils dieser Arbeit war die Darstellung von Bicyclo[2.2.2]octanen ausgehend von einem Isotetrasilan-Grundgerüst. Hierbei gelang mit Hilfe der bei den offenkettigen Vertretern gewonnenen Erfahrungen die Synthese der Methyltris(organostannyldimethylsilyl)silane vom Typ **XIV**.

**XIV****38-42**

Die Darstellung von ausschließlich aus Silicium- und Zinnatomen aufgebauten Bicyclo[2.2.2]octanen. In allen Fällen erfolgen werden Umlagerungsreaktionen beobachtet. Es kommt zur Bildung von fünf- oder sechsgliedrigen Ringsystemen. So ergibt die Umsetzung von Methyltris(di-*tert*-butylhydridostannyldimethylsilyl)silan mit LDA die Bildung eines Fünfringes vom Typ **XV** mit einer exocyclischen SiMe₂H-Gruppe.

**XV****44**

Die Umsetzung von Methyltris(di-*tert*-butylhydridostannyldimethylsilyl)silan mit Phenyltris(diethylaminostannan) resultiert in einem Stereoisomerengemisch des Sechsrings vom Typ **XVI**.

**XVI****46a, b**

Die Ringe **XV** und **XVI** haben durch ihre Hydridfunktionen ein interessantes Synthesepotential.

D Experimenteller Teil

D1 Allgemeine Arbeitsmethodik

Die Darstellung und Handhabung oxidations- und hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte in einer Inertgasatmosphäre. Als Schutzgas diente Argon, das in einer Gasreinigungsapparatur mittels Molekularsieb A4 getrocknet wurde. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert^{89, 90}.

D2 Analysen und Meßmethoden

Die *NMR-Spektren* wurden mit den Spektrometern DPX 300 und DRX 400 der Firma Bruker aufgenommen. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht der verwendeten Meßgeräte und -frequenzen (Tabelle 9).

Tabelle 9 Übersicht über Meßfrequenzen der verwendeten NMR-Geräte

Kernart	Meßfrequenz DRX	Meßfrequenz DPX	Standard
	300 MHz	400 MHz	
^1H		400.15	Me_4Si
^{13}C	75.47	100.63	Me_4Si
^{29}Si	59.63	79.49	Me_4Si
^{119}Sn	111.92	149.21	Me_4Sn

Die ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-chemischen Verschiebungen δ werden in ppm angegeben, wobei Me_4Si und Me_4Sn als Standard verwendet wurden. Für die Kalibrierung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden die Signale der jeweiligen undeuterten Lösungsmittel verwendet. Alle Messungen zur Bestimmung der spektroskopischen Daten wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

^{119}Sn -MAS-NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern MSL 400 der Firmen Bruker aufgenommen. Dabei dient Cy_4Sn (δ_{iso} : -97.35) als sekundäre Standardreferenz und zur Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingungen für die Kreuzpolarisation (Recycle-Delay 4.0 s, 90° -Puls 5.0 μs , Kontaktzeit 3.5 ms). Die Messungen wurden bei mindestens zwei unabhängigen Rotationsfrequenzen durchgeführt, um die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} zweifelsfrei zu ermitteln.

Elementaranalysen wurden mit einem LECO-CHNS-Analyzer durchgeführt. *Massenspektren* wurden mit den Geräten MAT-CH5 der Firma Varian und MAT-8200 der Firma Finnigan aufgenommen. Die Aufnahme der *IR-Spektren* erfolgte auf einem Bruker IFS 28 Spektrometer im Bereich von 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . *Molekulargewichte* wurden osmometrisch auf einem Knauer Dampfdruckosmometer ermittelt. Zur Bestimmung der *Schmelzpunkte* wurde ein Polarisations-Heiztischmikroskop des VEB Analytik Dresden verwendet. *Einkristallröntgenstrukturanalysen* erfolgten mit einem Enraf-Nonius Kappa CCD oder mit einem Siemens SMART CCD Diffraktometer.

D3 Synthese der Verbindungen

Die im experimentellen Teil dieser Arbeit nicht näher beschriebenen Ausgangsstoffe waren kommerziell zu erwerben. Di-*tert*-butyldichlorstannan (**1**)⁴³, Di-*tert*-butylstannan (**2**)^{91, 92}, Bis(trimethylstannyl)dimethylsilan (**11**), Bis(triphenylstannyl)dimethylsilan (**15**)³⁸, Lithiumdi-*iso*-propylamid (LDA)⁹³, Methyltris(chlorodimethylsilyl)silan (**34**)^{94, 95}, Methyltris(fluorodimethylsilyl)silan (**35**)⁹⁶ und Phenyltris(diethylammino)stannan⁹⁷ wurden nach literaturbekannten Methoden bzw. leicht modifizierten Verfahren dargestellt.

Darstellung von Tetra-tert-butyldichlordistannan $\text{Cl}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ (3**)**

tert-Butylchlorid (231 g, 275 mL, 2.5 mol) wird in 500 mL THF gelöst. Die Lösung wird tropfenweise in einen 2.5 L Kolben zugegeben, in dem sich Magnesium (61 g, 2.5 mol) und 300 mL THF befinden. Nach vollendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch weitere 4 h bei Rückflußtemperatur gerührt. Das gebildete Grignardreagenz wird zu einer Lösung aus Zinntetrachlorid (260 g, 1 mol) in 500 mL THF tropfenweise unter Rühren zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird 72 h in einer Soxhlet-Apparatur mit Hexan extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Das entstandene Di-*tert*-butylzinndichlorid wird durch Sublimation abgetrennt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert (Rohrfritte G3). Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt, der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Man erhält 12.9 g (5%) **3** als kristallinen Feststoff, Schmp.: 62 °C.

^1H NMR (400.13 MHz, CDCl_3) δ : 1.41 [s, 36H, $^3J(^1\text{H-}^{119/117}\text{Sn}) = 88/84$ Hz, $^4J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 7$ Hz].

^{13}C { ^1H } NMR (100.63 MHz, CDCl_3) δ : 30.4 [$\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$], 35.1 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$], $^1J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 269/257$ Hz, $^2J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 11$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111.92 MHz, $\text{D}_2\text{O-Kap./Hexan}$) δ : 112.9 [$\underline{\text{Sn}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$], $^1J(^{119}\text{Sn-}^{117}\text{Sn}) = 1559$ Hz].

MS (EI) m/z (%): 536 (2) [M^+], 479 (4) [$M^+ -^t\text{Bu}$], 423 (7) [$M^+ -2\times^t\text{Bu}$], 309 (4) [$M^+ -4\times^t\text{Bu}$], 235 (21) [Sn^tBu_2^+], 57 (100) [$^t\text{Bu}^+$].

EA Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Sn}_2$ (536.79): C, 35.80; H, 6.76. gef.: C, 35.3; H, 6.9.

Darstellung von Tetra-*tert*-butyldistannan $\text{H}^t\text{Bu}_2\text{Sn}-\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{H}$ (**4**)

Zu einer Suspension von LiAlH_4 (1.1 g, 30 mmol) in 250 mL Et_2O wird eine Lösung von **1** (15 g, 28 mmol) in 250 mL Et_2O bei 0 °C tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges LiAlH_4 wird bei 0 °C durch Zugabe von 100 mL entgastem Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit 100 mL gesättigter Kaliumnatriumtartratlösung gewaschen. Die organische Phase wird anschließend über Calciumchlorid getrocknet. Das Trockenmittel wird durch Filtration abgetrennt, das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird durch Kondensation im Ölpumpenvakuum (Ölbadtemperatur: 120 °C, $p = 10^{-3}$ mmHg) gereinigt. Man erhält 6.93 g (53%) **4** als farbloses Öl.

$^1\text{H NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 1.37 [s, 36H, $\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 69$ Hz], 5.38 [s, 2H, $\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\underline{\text{H}}$, $^1J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 1260/1202$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 83$ Hz].

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : 28.6 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 314/300$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 30$ Hz], 33.6 [$\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -83.7 [$\underline{\text{S}}\text{n}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 1260$ Hz].

MS (EI) m/z (%): 468 (21) [M^+], 411 (36) [$M^+ -^t\text{Bu}$], 355 (87) [$M^+ -2\times^t\text{Bu}$], 297 (55) [$M^+ -3\times^t\text{Bu}$], 241 (30) [$M^+ -4\times^t\text{Bu}$], 177 (28) [SnH^tBu^+], 57 (100) [$^t\text{Bu}^+$].

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ (Sn-H) = 1777 cm^{-1} .

EA Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{Sn}_2$ (467.90): C, 41.07; H, 8.19. gef.: C, 41.2; H, 8.2.

D4 Synthese offenkettiger Stannylsilane

Darstellung von Triphenylstannyldi-*iso*-propylsilan $\text{Ph}_3\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{H}$ (5)

Zu einer Lösung von Di-*iso*-propylchlorsilan (0.75 g, 5 mmol) und Triphenylzinnchlorid (1.9 g, 5 mmol) in 80 mL THF gibt man Magnesium (0.35 g, 15 mmol). Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von ca. 2 h verfärbt sich die Reaktionslösung von farblos nach braun-schwarz. Die Lösung wird für weitere 120 h gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt wurde, wird der Rückstand zweimal mit je 80 mL eines Et_2O /Hexan Gemisches (80:20) gewaschen. Die Extrakte werden filtriert (Rohrfritte G3), um die entstandenen Magnesiumsalze abzutrennen. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum erhält man 2.2 g (95%) **5** als farbloses Öl.

$^1\text{H NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 1.16 [d, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], 1.18 [d, 6H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], 1.42 [m, 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$], 4.56 [s, 1H, $\text{Si}\underline{\text{H}}$, $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 95/90$ Hz], 7.26-7.32 [m, 9H, *m*-Ph, *p*-Ph], 7.80 [m, 6H, *o*-Ph, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 44$ Hz].

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : 12.5 [$\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 38$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 48$ Hz], 20.7 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 15$ Hz], 20.9 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 15$ Hz], 128.7 [*p*-Ph], 128.9 [*m*-Ph, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 56$ Hz], 137.8 [*o*-Ph, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 37$ Hz], 140.5 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 390/373$ Hz].

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, C_6D_6) δ : -2.30 [$\text{Si}(\underline{i}\text{Pr})_2$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 572/547$ Hz].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -167.7 [SnPh_3 , $^3J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 573$ Hz].

MS (EI) m/z (%): 466 (10) [M^+], 351 (48) [Ph_3Sn^+], 274 (100) [Ph_2Sn^+], 197 (86) [PhSn^+], 183 (16) [SiPh_2H^+], 165 (21) [$\text{Si}^i\text{PrPhMe}^+$], 149 (30) [$\text{Si}^i\text{PrPhH}^+$], 121 (56) [SiPhMeH^+], 107 (20) [SiPhH_2^+], 73 (14) [SiMe_3^+], 59 (46) [SiMe_2H^+], 43 (33) [$^i\text{Pr}^+$].

EA Anal. ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{SiSn}$ (864.96): C, 61.95; H, 6.50. gef.: C, 60.3; H, 7.0.

Darstellung von Trimethylstannyldi-*iso*-propylsilan $\text{Me}_3\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{H}$ (**6**)

Hexamethyldistannan (1.6 g, 5 mmol) wird in 80 mL THF gelöst. Natrium (230 mg, 10 mmol) und Naphthalin (0.1 g, 4 mmol) werden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von ca. 2 h verfärbt sich die Reaktionslösung dunkelgrün. Die Lösung wird für weitere 14 h gerührt. Nachdem überschüssiges Natrium abfiltriert wurde, wird das entstandene Natriumtrimethylstannid tropfenweise zu einer auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von Fluorodi-*iso*-propylsilan (1.3 g, 10 mmol) in 20 mL THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 3 h auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, anschließend langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit 80 mL eines Et_2O /Hexan Gemisches (80:20) gewaschen. Die Extrakte werden filtriert (Rohrfritte G3). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum wird das resultierende Rohprodukt durch Destillation gereinigt. Man erhält 1.7 g (63%) **6** als eine farblose Flüssigkeit, Sdp. $65\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$ (7 mmHg).

^1H NMR (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 0.15 [s, 9H, SnMe_3 , $^2J(^1\text{H-}^{119/117}\text{Sn}) = 47\text{ Hz}$], 1.05 [d, 12H, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7\text{ Hz}$], 1.25 [m, 2H, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7\text{ Hz}$], 3.75 [m, 1H, SiH , $^1J(^1\text{H-}^{29}\text{Si}) = 174\text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H-}^{119/117}\text{Sn}) = 94/90\text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 3\text{ Hz}$].

^{13}C { ^1H } NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : -9.8 [s, SnMe_3 , $^1J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 256/245\text{ Hz}$], 12.1 [s, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C-}^{29}\text{Si}) = 47\text{ Hz}$, $^2J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 33\text{ Hz}$], 20.5 [s, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 11\text{ Hz}$], 20.7 [s, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 16\text{ Hz}$].

^{29}Si { ^1H } NMR (59.6 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -2.4 [s, $^1J(^{29}\text{Si-}^{119/117}\text{Sn}) = 576/551\text{ Hz}$].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -127.9 [s, $^1J(^{29}\text{Si-}^{119}\text{Sn}) = 576\text{ Hz}$].

MS (EI) m/z (%): 278 (3) [M^+], 265 (33) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 163 (25) [SnMe_3^+], 130 (100) [$\text{SiMe}^i\text{Pr}_2^+$], 101 (23) [$\text{SiMe}_2^i\text{Pr}^+$], 73 (83) [SiMe_3^+], 43 (21) [$^i\text{Pr}^+$].

EA Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{SiSn}$ (279.09): C, 38.73; H, 8.67. gef.: C, 40.1; H, 8.9.

Darstellung von Di-*tert*-butylstannyldi-*iso*-propylsilan $\text{H}^i\text{Pr}_2\text{Si-Sn}^t\text{Bu}_2\text{H}$ (7)

Frisch dargestelltes LDA (7.5 mmol) wird tropfenweise zu einer auf $-65\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von Di-*tert*-butylzinndihydrid (1.76 g, 7.5 mmol) in 50 mL Hexan und 50 mL THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Di-*iso*-propylchlorsilan (1.13 g, 7.5 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt. Bei einer Reaktionstemperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ werden 25 mL Petrolether (30-60) zugegeben. Bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Trockenmittel wird anschließend abfiltriert (Rohrfritte G3), die Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Das Produkt fällt als farbloses Öl an. Man erhält 2.41 g (92%) **7**.

$^1\text{H NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 1.12 [d, 6H, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5\text{ Hz}$], 1.14 [d, 6H, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5\text{ Hz}$], 1.26 [m, 2H, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5\text{ Hz}$], 1.36 [s, 18H, $\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2\text{H}$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 62\text{ Hz}$], 4.06 [s, 1H, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2\underline{\text{H}}$, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 78\text{ Hz}$], 4.92 [s, 1H, $\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\underline{\text{H}}$, $^1J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 1288/1231\text{ Hz}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{ NMR}$ (100.63 MHz, C_6D_6) δ : 12.1 [$\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 47\text{ Hz}$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 27\text{ Hz}$], 20.7 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 13\text{ Hz}$], 21.0 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], 27.2 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 326/312\text{ Hz}$], 33.5 [$\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{ NMR}$ (79.49 MHz, C_6D_6) δ : -0.3 [$^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 406/389\text{ Hz}$].

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{ NMR}$ (149.19 MHz, C_6D_6) δ : -128.9 [$^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 406\text{ Hz}$].

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ (Sn-H) = 1769 cm^{-1} .

MS (EI) m/z (%): 349 (3) [M^+], 293 (19) [$M^+ -^t\text{Bu}$], 235 (47) [$M^+ -2\times^t\text{Bu}$], 177 (100) [$^t\text{BuSn}^+$], 173 (47) [$^t\text{Bu}^i\text{Pr}_2\text{Si}^+$], 57 (88) [$^t\text{Bu}^+$].

EA Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{SiSn}$ (348.22): C, 48.15; H, 9.81. gef.: C, 49.3; H, 9.4.

Darstellung von Di-*tert*-butylstannyldi-*tert*-butylsilan $\text{H}^t\text{Bu}_2\text{Si-Sn}^t\text{Bu}_2\text{H}$ (**8**)

Frisch dargestelltes LDA (10 mmol) wird tropfenweise zu einer auf $-65\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von Di-*tert*-butylzinndihydrid (2.35 g, 10 mmol) in 50 mL Hexan und 50 mL THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Di-*tert*-butylchlorsilan (1.79 g, 10 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt. Bei einer Reaktionstemperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ werden 25 mL Petrolether (30-60) zugegeben. Bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Trockenmittel wird anschließend abfiltriert (Rohrfritte G3), die Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Das Produkt fällt als farbloses Öl an. Man erhält 2.62 g (70%) **8**.

^1H NMR (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 1.25 [s, 18H, $\text{Si}(\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3)_2\text{H}$], 1.42 [s, 18H, $\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3)_2\text{H}$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 62\text{ Hz}$], 4.15 [s, 1H, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\underline{\text{H}}$, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 66\text{ Hz}$], 5.06 [s, 1H, $\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\underline{\text{H}}$, $^1J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 1260/1204\text{ Hz}$].

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : 20.9 [$\text{Si}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2\text{H}$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 27\text{ Hz}$], 27.8 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 320/306\text{ Hz}$], 31.1 [$\text{Si}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$], 33.9 [$\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$].

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, C_6D_6) δ : 14.0 [$^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 394/376\text{ Hz}$].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (149.19 MHz, C_6D_6) δ : -113.6.

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ (Sn-H) = 1767 cm^{-1} .

MS (EI) m/z (%): 377 (2) [M^+], 321 (33) [$M^+ - ^t\text{Bu}$], 262 (22) [$M^+ - 2 \times ^t\text{Bu}$], 234 (23) [$\text{H}^t\text{Bu}_2\text{Sn}^+$], 177 (100) [$^t\text{BuSn}^+$], 120 (13) [HSn^+], 73 (52) [Me_3Si^+], 57 (29) [$^t\text{Bu}^+$].

Darstellung von Di-*tert*-butylstannylmethyl-diphenylsilan $\text{Ph}_2\text{MeSi-Sn}^t\text{Bu}_2\text{H}$ (9)

Frisch dargestelltes LDA (5 mmol) wird zu einer auf $-65\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von Di-*tert*-butylzinndihydrid (1.2 g, 5 mmol) in 50 mL Hexan und 50 mL THF tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Diphenylmethylchlorosilan (1.16 g, 5 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt. Bei einer Reaktionstemperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ werden 25 mL Petrolether (30-60) zugegeben. Bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Trockenmittel wird anschließend abfiltriert (Rohrfritte G3), die Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Das Produkt fällt als farbloses Öl an. Man erhält 1.92 g (97%) **9**.

$^1\text{H NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 0.91 [s, 3H, SiCH_3 , $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 22\text{ Hz}$], 1.33 [s, 18H, $\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{H}$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 62\text{ Hz}$], 5.46 [s, 1H, $\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{H}$, $^1J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 1285/1228\text{ Hz}$], 7.25 [m, 6H, *m*-Ph, *p*-Ph], 7.71 [m, 4H, *o*-Ph].

$^{13}\text{C } \{^1\text{H}\} \text{ NMR}$ (100.63 MHz, C_6D_6) δ : -0.5 [SiCH_3 , $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 43\text{ Hz}$], 28.4 [$\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 324/310\text{ Hz}$], 33.1 [$\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$], 128.0 [*m*-Ph], 129.0 [*p*-Ph], 135.0 [*o*-Ph, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 10\text{ Hz}$], 137.9 [*i*-Ph, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 39\text{ Hz}$].

$^{29}\text{Si } \{^1\text{H}\} \text{ NMR}$ (79.49 MHz, C_6D_6) δ : -10.7 [$^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 492/470\text{ Hz}$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 60\text{ Hz}$].

$^{119}\text{Sn } \{^1\text{H}\} \text{ NMR}$ (149.19 MHz, C_6D_6) δ : -140.5 [$^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 492\text{ Hz}$].

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ (Sn-H) = 1770 cm^{-1} .

MS (EI) m/z (%): 431 (5) [M^+], 375 (20) [$M^+ - ^t\text{Bu}$], 317 (39) [$M^+ - 2 \times ^t\text{Bu}$], 197 (100) [Ph_2MeSi^+].

EA Anal. ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{SiSn}$ (431.28): C, 58.48; H, 7.48. gef.: C, 57.0; H, 7.20.

Darstellung von Di-*tert*-butylstannyldimethylphenylsilanPhMe₂Si-Sn^tBu₂H (10)

Frisch dargestelltes LDA (4 mmol) wird tropfenweise zu einer auf -65 °C gekühlten Lösung von Di-*tert*-butylzinndihydrid (0.95 g, 5 mmol) in 50 mL Hexan und 50 mL THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf -50 °C erwärmt. Dimethylphenylchlorsilan (0.68 g, 4 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt. Bei einer Reaktionstemperatur von -30 °C werden 25 mL Petrolether (30-60) zugegeben. Bei -10 °C wird das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Trockenmittel wird anschließend abfiltriert (Rohrfritte G3), die Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Das Produkt fällt als farbloses Öl an. Man erhält 1.3 g (87%) **10**.

¹H NMR (400.13 MHz, C₆D₆) δ: 0.56 [s, 6H, SiCH₃, ³J(¹H-¹¹⁹Sn) = 24 Hz], 1.28 [s, 18H, Sn(C(CH₃)₃)₂H, ³J(¹H-¹¹⁹Sn) = 62 Hz], 5.20 [s, 1H, Sn(C(CH₃)₃)₂H, ¹J(¹H-¹¹⁹Sn) = 1278/1220 Hz], 7.19 [m, 3H, *m*-Ph, *p*-Ph], 7.52 [m, 2H, *o*-Ph].

¹³C {¹H} NMR (100.63 MHz, C₆D₆) δ: 1.1 [SiCH₃, ²J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 44 Hz], 28.2 [Sn(C(CH₃)₃)₂, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 319/303 Hz], 34.5 [Sn(C(CH₃)₃)₂], 128.3 [*m*-Ph], 129.0 [*p*-Ph], 134.1 [*o*-Ph, ³J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 9 Hz], 140.4 [*i*-Ph, ²J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 39 Hz].

²⁹Si {¹H} NMR (79.49 MHz, C₆D₆) δ: -11.1 [¹J(²⁹Si-^{119/117}Sn) = 504/480 Hz].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (149.19 MHz, C₆D₆) δ: -133.3.

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ (Sn-H) = 1776 cm⁻¹.

MS (EI) *m/z* (%): 369 (2) [*M*⁺], 311 (18) [*M*⁺ -^tBu], 255 (52) [*M*⁺ -2×^tBu], 177 (22) [HSn^tBu⁺], 135 (100) [PhMe₂Si⁺].

EA Anal. ber. für C₁₆H₃₀SiSn (369.21): C, 52.05; H, 8.19. gef.: C, 52.8; H, 8.2.

Darstellung von Bis(trimethylstannyl)di-*iso*-propylsilan

$\text{Me}_3\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{-SnMe}_3$ (**12**)

Hexamethyldistannan (6.6 g, 20 mmol) wird in 80 mL THF gelöst. Natrium (1 g, 40 mmol) und Naphthalin (0.1 g, 4 mmol) werden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von ca. 2 h verfärbt sich die Reaktionslösung dunkelgrün. Die Lösung wird für weitere 14 h gerührt. Nachdem überschüssiges Natrium abfiltriert wurde, wird das entstandene, Natriumtrimethylstannid tropfenweise zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von Difluorodi-*iso*-propylsilan (3.0 g, 20 mmol) in 20 mL THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 3 h auf -40°C gekühlt, anschließend langsam unter rühren erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit 80 mL eines Et_2O /Hexan Gemisches (80:20) gewaschen. Die Extrakte werden filtriert (Rohrfritte G3). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum wird das resultierende Rohprodukt durch Destillation im Ölpumpenvakuum gereinigt. Man erhält 6.5 g (74%) **12** als eine farblose Flüssigkeit, Sdp.: $66\text{-}70^\circ\text{C}$ (5×10^{-3} mmHg).

$^1\text{H NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 0.14 [s, 18H, $\text{Sn}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 46$ Hz], 1.06 [d, 12H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz], 1.43 [m, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$], $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz].

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : -9.1 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 245/234$ Hz], 14.4 [$\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 40$ Hz], 21.6 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$].

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, C_6D_6) δ : -1.4 [$\underline{\text{S}}\text{i}^i(\text{Pr})_2$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 447/426$ Hz].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -108.3 [$\underline{\text{S}}\text{n}(\text{CH}_3)_3$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 447$ Hz, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 655$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 245$ Hz].

MS (EI) m/z (%): 442 (3) [M^+], 427 (6) [M^+ -Me], 279 (34) [M^+ - SnMe_3], 237 (9) [M^+ - SnMe_3 - ^iPr], 163 (19) [Me_3Sn^+], 129 (95) [$\text{Si}^i\text{Pr}_2\text{Me}^+$].

EA Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{SiSn}_2$ (441.89): C, 32.62; H, 7.24. gef.: C, 33.7; H, 7.7.

Darstellung von Bis(di-*tert*-butylstannyl)di-*iso*-propylsilan

$\text{H}^t\text{Bu}_2\text{Sn}-\text{Si}^i\text{Pr}_2-\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{H}$ (13)

Frisch dargestelltes LDA (10 mmol) wird tropfenweise zu einer auf $-65\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von Di-*tert*-butylzinndihydrid (2.4 g, 10 mmol) in 50 mL Hexan und 50 mL THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Di-*iso*-propyldichlorosilan (0.93 g, 5 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt. Bei einer Reaktionstemperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ werden 25 mL Petrolether (30-60) zugegeben. Bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Trockenmittel wird anschließend abfiltriert (Rohrfritte G3), die Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Das Rohprodukt fällt als farbloser kristalliner Feststoff an, welcher durch Umkristallisation mit Hexan gereinigt wird. Man erhält 2.8 g (97%) **13** als kristallinen Feststoff, Schmp.: $76\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H NMR (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 1.28 [d, 12H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7\text{ Hz}$], 1.50 [s, 36H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 63\text{ Hz}$], 1.72 [m, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7\text{ Hz}$], 5.30 [s, 2H, $\text{Sn}\underline{\text{H}}$, $^1J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 1257\text{ Hz}$, $^1J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 1201\text{ Hz}$].

^{13}C { ^1H } NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : 16.3 [$\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 19\text{ Hz}$], 23.2 [$\text{Si}\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 16\text{ Hz}$], 30.3 [$\text{Sn}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 308/294\text{ Hz}$], 34.7 [$\text{Sn}\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$].

^{29}Si { ^1H } NMR (59.63 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : 11.7 [$\underline{\text{S}}\text{iPr}_2$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 256/245\text{ Hz}$].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -104.4 [$\underline{\text{S}}\text{n}^t\text{Bu}_2\text{H}$, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 190\text{ Hz}$].

MS (EI) m/z (%): 582 (3) [M^+], 525 (21) [$M^+ - ^t\text{Bu}$], 467 (11) [$M^+ - 2 \times ^t\text{Bu}$], 353 (74) [$\text{H}_2\text{Bu}_2\text{Sn}_2^+$], 297 (80) [$\text{H}_3\text{BuSn}_2^+$], 177 (29) [H_2BuSn^+], 57 (100) [Bu^+], 43 (55) [Pr^+].

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ (Sn-H) = 1771 cm^{-1} .

EA Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{SiSn}_2$ (582.16): C, 45.39; H, 8.93. gef.: C, 43.8; H, 9.0.

Umsetzung von Di-*tert*-butyldichlorsilan mit Lithiumdi-*tert*-butylstannid

Frisch dargestelltes LDA (4.55 mmol) wird zu einer auf -65 °C gekühlten Lösung von Di-*tert*-butylzinndihydrid (1.1 g, 4.55 mmol) in 50 mL Hexan und 50 mL THF tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf -50 °C erwärmt. Di-*tert*-butyldichlorsilan (0.93 g, 2.27 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt. Bei einer Reaktionstemperatur von -30 °C werden 25 mL Petrolether (30-60) zugegeben. Bei -10 °C wird das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Trockenmittel wird anschließend abfiltriert (Rohrfritte G3), die Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si { ^1H } NMR (59.63 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ : 38.52 [$^t\text{Bu}_2\text{SiCl}_2$].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ : -83.6 [$^t\text{Bu}_2\text{SnH}_2$], -117.3 [$^t\text{Bu}_2\text{SnH}_2$].

Darstellung von Bis(triphenylstannyl)di-*iso*-propylsilan

$\text{Ph}_3\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{-SnPh}_3$ (**16**)

In einem 100 mL Schlenkgefäß werden Dichlorodi-*iso*-propylsilan (0.5 g, 2.5 mmol) und Triphenylzinnchlorid (1.9 g, 5 mmol) in 80 mL THF gelöst. Es wird Magnesium (0.9 g, 37 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von ca. 2 h verfärbt sich die Reaktionslösung von farblos nach braun-schwarz. Die Lösung wird für weitere 120 h gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt wurde, wird der Rückstand zweimal mit je 80 mL eines Et_2O /Hexan Gemisches (80:20) gewaschen. Die Extrakte werden filtriert (Rohrfritte G3). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum wird das resultierende Rohprodukt durch Umkristallisation aus Et_2O gereinigt. Man erhält 2.0 g (95%) von **16** als farblosen Feststoff, Schmp.: 145 °C.

$^1\text{H NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3) δ : 1.18 [d, 12H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], 1.43 [m, 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$], 7.20 [m, 18H, *m*-Ph, *p*-Ph], 7.62 [m, 12H, *o*-Ph, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 43$ Hz].

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, CDCl_3) δ : 15.4 [$\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 24$ Hz], 22.0 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], 128.3 [*p*-Ph], 128.4 [*m*-Ph, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 44$ Hz], 137.6 [*o*-Ph, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 37$ Hz], 140.0 [*i*-Ph, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 389/371$ Hz].

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, CDCl_3) δ : 7.80 [$\underline{\text{S}}\text{i}^i(\text{Pr})_2$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 437/417$ Hz].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./ Et_2O) δ : -157.0 [$\underline{\text{S}}\text{nPh}_3$, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 661$ Hz].

MS (EI) m/z (%): 736 (2) [M^+ -Ph], 465 (21) [M^+ - SnPh_3], 388 (47) [M^+ - SnPh_3 -Ph], 345 (11) [M^+ - SnPh_3 -Ph - ^iPr], 197 (39) [PhSn^+], 149 (100) [Si^iPrPh^+], 121 (73) [SiPhMe^+].

EA Anal. ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{SiSn}_2$ (814.32): C, 61.95; H, 5.40. gef: C, 61.8; H, 5.5.

Darstellung von Bis(di-*iso*-propylsilyl)diphenylstannan Ph₂Sn(SiⁱPr₂H)₂ (17)

Zu einer Lösung von Di-*iso*-propylfluorsilan (1.34 g, 10 mmol) und Diphenylzinndichlorid (1.7g, 5 mmol) in 80 mL THF gibt man Magnesium (0.4 g, 18 mmol). Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von ca. 2 h verfärbt sich die Reaktionslösung braun-schwarz. Die Lösung wird für weitere 120 h gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt wurde, wird der Rückstand zweimal mit 80 mL eines Et₂O/Hexan Gemisches (80:20) gewaschen. Die Extrakte werden filtriert (Rohrfritte G3). Nach Entfernen der Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum erhält man 2.3 g eines farblosen öligen Produktgemisches. Das gewünschte Produkt Bis(di-*iso*-propylsilyl)diphenylstannan **17** kann durch NMR-spektroskopische Daten charakterisiert werden.

²⁹Si {¹H} NMR (59.6 MHz, D₂O-Kap./Et₂O) δ: -2.3 [**5**], -10.6 [s, ¹J(²⁹Si-^{119/117}Sn) = 443/425 Hz].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Et₂O) δ: -167.7 [**5**, Integral 45 %], -265.3 [s, ¹J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) = 443 Hz, Integral 55 %].

Darstellung von Bis(di-*iso*-propylsilyl)dimethylstannan Me₂Sn(SiⁱPr₂H)₂ (18)

Zu einer Lösung von Di-*iso*-propylfluorsilan (5.4 g, 40 mmol) und Dimethylzinndichlorid (4.4 g, 20 mmol) in 80 mL THF gibt man Magnesium (2 g, 80 mmol). Das resultierende klare Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von ca. 2 h verfärbt sich die Reaktionslösung braun-schwarz. Die Lösung wird für weitere 120 h gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt wurde, wird der Rückstand zweimal mit 80 mL eines Et₂O/Hexan Gemisches (80:20) gewaschen. Die Extrakte werden filtriert (Rohrfritte G3), um die entstandenen Magnesiumsalze abzutrennen. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum wird das resultierende Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht.

²⁹Si {¹H} NMR (59.6 MHz, D₂O-Kap./Et₂O) δ: -1.3 [**18**], -2.4 [**6**].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Et₂O) δ: -127.9 [**5**, Integral 45 %], -289.0 [s, Integral 55 %].

Das Produktgemisch kann durch Destillation aufgetrennt werden. Man erhält 1.6 g (29%) **6** Sdp. 65-70 °C (7 mmHg) und 2.1 g (28 %) **18** als farbloses Öl, Sdp.: 65-70 °C (0.05 mmHg).

¹H NMR (400.13 MHz, C₆D₆) δ: 0.36 [s, 6H, SnMe₂, ²J(¹H-^{119/117}Sn) = 43 Hz], 1.01 [d, 12H, SiCH(CH₃)₂, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz], 1.03 [d, 12H, SiCH(CH₃)₂, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz], 1.15 [m, 4H, SiCH(CH₃)₂, ³J(¹H-¹H) = 7 Hz], 3.78 [m, 2H, SiH, ¹J(¹H-²⁹Si) = 174 Hz, ²J(¹H-^{119/117}Sn) = 95/90 Hz, ³J(¹H-¹H) = 3 Hz].

¹³C {¹H} NMR (100.63 MHz, C₆D₆) δ: -12.7 [s, SnMe₂, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 200/192 Hz], 12.9 [s, SiCH(CH₃)₂, ¹J(¹³C-²⁹Si) = 46 Hz, ²J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 28 Hz], 20.9 [s, SiCH(CH₃)₂, ³J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 9 Hz], 20.9 [s, SiCH(CH₃)₂, ³J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 14 Hz].

²⁹Si {¹H} NMR (59.6 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: -1.3 [s, ¹J(²⁹Si-^{119/117}Sn) = 453/433 Hz].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: -289.0 [s, ¹J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) = 453 Hz].

MS (EI) *m/z* (%): 380 (10) [*M*⁺], 365 (9) [*M*⁺ -Me], 264 (25) [*M*⁺ -SiⁱPr₂H], 249 (29) [*M*⁺ -SiⁱPr₂H -Me], 235 (27) [*M*⁺ -SiⁱPr₂H -2×Me], 207 (30) [*M*⁺ -SiⁱPr₂H -Me -Pr], 193 (32) [*M*⁺ -SiⁱPr₂H -2×Me -Pr], 163 (17) [SnMe₃⁺], 151 (9) [SnMe₂H⁺], 133 (24) [SnMe⁺], 129 (45) [SiⁱPr₂Me⁺], 101 (12) [SiⁱPrMe₂⁺], 87 (31) [SiⁱPrMeH⁺], 73 (51) [SiMe₃⁺], 59 (100) [SiMe₂H⁺].

EA Anal. ber. für C₁₄H₃₆Si₂Sn (379.32): C, 44.33; H, 9.50. gef: C, 45.4; H, 9.5.

Umsetzung von Di-*tert*-butylchlorsilan mit Dimethyldichorstannan und Mg

Zu einer Lösung von Di-*tert*-butylchlorsilan (2.83 g, 15.8 mmol), Dimethylchlorsilan (1.74 g, 7.9 mmol) in 80 mL THF gibt man Magnesium (0.7 g, 29 mmol). Das Reaktionsgemisch wird 72 h bei R.T. gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 50 mL Hexan aufgenommen, filtriert und erneut eingeeengt. Das Rohprodukt wird NMR-spektroskopisch untersucht.

²⁹Si {¹H} NMR (59.63 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: 26.9 [^tBu₂SiCl₂].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: -235.0, -243.4, -245.7, -246.8.

D5 Reaktivität offenkettiger Stannylsilane

Darstellung von Octamethyl-1-sila-2,3-distannapropan

Me₃Sn-SnMe₂-SiMe₃ (19)

Bis(trimethylstannyl)dimethylsilan **11** (0.8 g, 2.1 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (0.2 g, 0.17 mmol) werden in 5 mL Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 15 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 25 mL eines Et₂O/Hexan Gemisches (1:1) aufgenommen und durch adsorptive Filtration über Kieselgel gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Membranpumpenvakuum erhält man 0.65 g (81%) **19** als farbloses hochviskoses Öl.

¹H NMR (400.13 MHz, CDCl₃) δ: 0.17 [s, 6H, Sn(CH₃)₂, ²J(¹H-¹¹⁹Sn) = 25 Hz], 0.17 [s, 9H, Sn(CH₃)₃, ²J(¹H-¹¹⁹Sn) = 26 Hz], 0.23 [s, 9H, Si(CH₃)₃, ³J(¹H-¹¹⁹Sn) = 24 Hz].

¹³C {¹H} NMR (100.63 MHz, CDCl₃) δ: -5.4 [Sn(CH₃)₂, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 184/176 Hz], -9.4 [Sn(CH₃)₃, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 230/220 Hz], 1.5 [Si(CH₃)₃, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 55/44 Hz].

²⁹Si {¹H} NMR (59.63 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: -8.1 [¹J(²⁹Si-^{119/117}Sn) = 527/503 Hz, ²J(²⁹Si-¹¹⁹Sn) = 84 Hz].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: -263.6 [Me₂Sn, ¹J(¹¹⁹Sn-^{119/117}Sn) = 2825/2700 Hz], -111.7 [Me₃Sn, ¹J(¹¹⁹Sn-^{119/117}Sn) = 2825/2700 Hz].

MS (EI) *m/z* (%): 384 (5) [*M*⁺], 369 (15) [*M*⁺ - Me], 311 (7) [*M*⁺ - SiMe₃], 223 (20) [*M*⁺ - SnMe₃], 73 (100) [SiMe₃⁺].

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Darstellung von 1,1-Di-*iso*-propylhexamethyl-1-sila-2,3-distannapropen**Me₃Sn-SnMe₂-SiⁱPr₂Me (20)**

Bis(trimethylstannyl)di-*iso*-propylsilan **12** (1.25 g, 2.8 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (0.2 g, 0.17 mmol) werden in 5 mL Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 15 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 25 mL eines Et₂O/Hexan Gemisches (1:1) aufgenommen und durch adsorptive Filtration über Kieselgel gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Membranpumpenvakuum erhält man 1.1 g (1.68 mmol) eines hochviskosen Öls. Die Zusammensetzung des Öls wurde über ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie bestimmt. Das untersuchte Öl enthielt 80-85% **20** und 15-20% **12** (Edukt).

²⁹Si {¹H} NMR (59.63 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: 14.4 [¹J(²⁹Si-^{119/117}Sn) = 485/463 Hz, ²J(²⁹Si-¹¹⁹Sn) = 69 Hz].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: -274.6 [Me₂Sn, ¹J(¹¹⁹Sn-^{119/117}Sn) = 2935/2805 Hz], -111.7 [Me₃Sn, ¹J(¹¹⁹Sn-^{119/117}Sn) = 2935/2805 Hz].

Darstellung von 1,1-Di-*iso*-propylhexaphenyl-1-sila-2,3-distannapropen**Ph₃Sn-SnPh₂-SiⁱPr₂Ph (21)**

Bis(triphenylstannyl)di-*iso*-propylsilan **15** (1.2 g, 1.47 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (0.15 g, 0.13 mmol) werden in 5 mL Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 15 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 25 mL eines Et₂O/Hexan Gemisches (1:1) aufgenommen und durch adsorptive Filtration über Kieselgel gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Membranpumpenvakuum erhält man 0.8 g (88%) **21** als farblosen Feststoff, Schmp.: 96 °C.

¹H NMR (400.13 MHz, CDCl₃) δ: 1.07 [d, 12H, CH(CH₃)₂], 1.45 [m, 2H, CH(CH₃)₂], 7.21-7.45 [m, 18H, *m*-Ph, *p*-Ph], 7.50-7.60 [m, 12H, *o*-Ph].

¹³C {¹H} NMR (100.63 MHz, CDCl₃) δ: 14.2 [SiCH(CH₃)₂, ²J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 48 Hz],

19.5 [SiCH(CH₃)₂, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 18 \text{ Hz}$], Ph₃Sn: 127.9 [*p*-Ph], 128.3 [*m*-Ph, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 42 \text{ Hz}$], 137.5 [*o*-Ph, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 38 \text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 14 \text{ Hz}$], 140.3 [*i*-Ph, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 390/373 \text{ Hz}$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 43 \text{ Hz}$], Ph₂Sn: 127.8 [*p*-Ph], 128.5 [*m*-Ph, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 42 \text{ Hz}$], 138.4 [*o*-Ph, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 43 \text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 15 \text{ Hz}$], 139.2 [*i*-Ph, $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = \text{n.b.}$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 23 \text{ Hz}$], SiPh: 127.2 [*p*-Ph], 129.1 [*m*-Ph], 135.8 [*o*-Ph, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 18 \text{ Hz}$], n.b. [*i*-Ph].
 $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, CDCl₃) δ : 16.3 [s, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 484/463 \text{ Hz}$, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 70/67 \text{ Hz}$].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (149.19 MHz, CDCl₃) δ : -241.2 [Ph₂Sn, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 2645/2529 \text{ Hz}$], -147.8 [Ph₃Sn, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 2645/2529 \text{ Hz}$].

MS (EI) *m/z* (%): 813 (2) [*M*⁺], 693 (2) [*M*⁺ -Ph -ⁱPr], 623 (2) [Ph₅Sn₂⁺], 546 (16) [Ph₅Sn₂⁺], 542 (7) [Ph₃SnSiⁱPr₂Ph⁺], 351 (100) [Ph₃Sn⁺], 274 (26) [Ph₂Sn⁺], 197 (33) [PhSn⁺], 149 (11) [PhⁱPrHSi⁺], 120 (15) [PhMeSi⁺], 43 [ⁱPr⁺].

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Darstellung von Trimethyl(1-phenyl-2-(*Z*)-pentamethyldistannyl)vinylsilan (Me₃Si)(Ph)C=CH-SnMe₃SnMe₃ (**22**)

Bis(trimethylstannyl)dimethylsilan **11** (0.96 g, 2.5 mmol), Phenylacetylen (0.77 g, 7.5 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (0.06 g, 0.05 mmol) werden in 25 mL Toluol gelöst und 15 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 25 mL eines Et₂O/Hexan Gemisches (1:1) aufgenommen und durch adsorptive Filtration über Kieselgel gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Membranpumpenvakuum erhält man 1.17 g (57%) **22** als farbloses Öl.

^1H NMR (400.13 MHz, CDCl₃) δ : 0.18 [s, 9H, SiMe₃], 0.19 [s, 9H, SnMe₃, $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 49/47 \text{ Hz}$], 0.27 [s, 6H, SnMe₂, $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 47/45 \text{ Hz}$], 6.55 [s, 1H, Me₂SnC=CH, $^3J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 175/167 \text{ Hz}$], 6.98 [m, 2H, Ph], 7.14 [m, 1H, Ph], 7.26 [m, 2H, Ph].

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, CDCl₃) δ : -9.4 [SnMe₃, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 250/238 \text{ Hz}$], -6.5 [SnMe₂, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 238/227 \text{ Hz}$], 0.4 [SiMe₃], 125.7 [Ph], 125.9 [Ph], 128.0 [Ph], 147.5 [C=CSiMe₃, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 62 \text{ Hz}$], 151.7

[i-C, Ph, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 52 \text{ Hz}$], 165.6 [Me₂SnC=C, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 340/326 \text{ Hz}$].

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, CDCl₃) δ : -9.5 [s, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 32 \text{ Hz}$].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (149.19 MHz, CDCl₃) δ : -140.5 [Me₂Sn, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 4235/4048 \text{ Hz}$], -98.4 [Me₃Sn, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 4235/4048 \text{ Hz}$].

MS (EI) m/z (%): 486 (5) [M^+], 471 (59) [M^+ -Me], 325 (79) [M^+ -SnMe₃], 175 (44) [M^+ -SnMe₂SnMe₃], 73 (100) [SiMe₃⁺].

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Darstellung von Trimethyl(1-methoxy-2-(*Z*)-pentamethyldistannyl)vinylsilan (Me₃Si)(MeOCH₂)C=CH-SnMe₂SnMe₃ (**23**)

Bis(trimethylstannyl)dimethylsilan **11** (0.96 g, 2.5 mmol), Methylpropargylether (0.42 g, 7.5 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (0.06 g, 0.05 mmol) werden in 25 mL Toluol gelöst und 15 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 25 mL eines Et₂O/Hexan Gemisches (1:1) aufgenommen und durch adsorptive Filtration über Kieselgel gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Membranpumpenvakuum erhält man 0.33 g (30%) **23** als farbloses Öl.

^1H NMR (400.13 MHz, CDCl₃) δ : 0.10 [s, 9H, SiMe₃], 0.21 [s, 9H, SnMe₃, $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 49/47 \text{ Hz}$], 0.31 [s, 6H, SnMe₂, $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 47/45 \text{ Hz}$], 3.27 [s, 3H, CH₂OMe], 4.00 [s, 2H, CH₂OMe, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 18 \text{ Hz}$], 6.56 [s, 1H, Me₂SnC=CH, $^3J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 178/170 \text{ Hz}$].

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, CDCl₃) δ : -9.4 [SnMe₃, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 248/236 \text{ Hz}$], -8.0 [SnMe₂, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 239/228 \text{ Hz}$], 0.2 [SiMe₃], 57.5 [CH₂OMe], 84.8 [CH₂OMe, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 57 \text{ Hz}$], 143.5 [C=CSiMe₃, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 55 \text{ Hz}$], 162.2 [Me₂SnC=C, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 340/325 \text{ Hz}$].

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, CDCl₃) δ : -9.4 [s, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 34 \text{ Hz}$].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (149.19 MHz, CDCl₃) δ : -150.4 [Me₃Sn, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 4770/4559 \text{ Hz}$], -97.3 [Me₂Sn, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 4770/4559 \text{ Hz}$].

MS (EI) m/z (%) 441 (100) [M^+], 293 (97) [M^+ -SnMe₃].

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Darstellung von 3,3,7,7-Tetra-*tert*-butyl-1,1,5,5-tetra-*iso*-propyl-2,4,6,8-tetraoxa-1,5-disila-3,7-distannacyclooctan (${}^i\text{Pr}_2\text{SiOSn}^t\text{Bu}_2\text{O}$)₂ (24**)**

Di-*tert*-butylstannyldi-*iso*-propylsilan **7** (0.32 g, 0.92 mmol) wird 120 h mit Luftsauerstoff in Kontakt gebracht. Der zurückbleibende farblose Feststoff wird in 15 mL Diethylether aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Man erhält 330 mg (95%) **24** als farblosen Feststoff, Schmp.: 215 °C.

${}^1\text{H NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3) δ : 0.79 [m, 4H, $\text{SiCH}(\underline{\text{H}})(\text{CH}_3)_2$, ${}^3J({}^1\text{H}-{}^1\text{H}) = 7$ Hz], 1.24 [d, 24H, $\text{SiCH}(\underline{\text{H}}_3)_2$, ${}^3J({}^1\text{H}-{}^1\text{H}) = 7$ Hz], 1.31 [s, 36H, $\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3)_2\text{H}$, ${}^3J({}^1\text{H}-{}^{119/117}\text{Sn}) = 97/93$ Hz].

${}^{13}\text{C } \{ {}^1\text{H} \}$ NMR (100.63 MHz, CDCl_3) δ : 16.3 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], 18.7 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], 29.9 [$\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$], 37.9 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$].

${}^{29}\text{Si } \{ {}^1\text{H} \}$ NMR (59.63 MHz, D_2O -Kap./ Et_2O) δ : -22.5 [${}^2J({}^{29}\text{Si}-{}^{119}\text{Sn}) = 81$ Hz].

${}^{119}\text{Sn } \{ {}^1\text{H} \}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./ Et_2O) δ : -168.2 [${}^2J({}^{119}\text{Sn}-{}^{29}\text{Si}) = 81$ Hz].

MS (EI) m/z (%): 715 (64) [$M^+ - {}^i\text{Pr}$], 599 (41) [$M^+ - {}^i\text{Pr} - 2 \times {}^t\text{Bu}$], 487 (21) [$M^+ - {}^i\text{Pr} - 4 \times {}^t\text{Bu}$], 445 (21) [$M^+ - 2 \times {}^i\text{Pr} - 4 \times {}^t\text{Bu}$], 401 (12) [$M^+ - 3 \times {}^i\text{Pr} - 4 \times {}^t\text{Bu}$], 459 (6) [$M^+ - 4 \times {}^i\text{Pr} - 4 \times {}^t\text{Bu}$], 57 (100) [${}^t\text{Bu}^+$].

EA Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{Si}_2\text{Sn}_2$ (758.40): C, 44.34; H, 8.50. gef.: C, 44.0; H, 8.7.

Darstellung von Bis(di-*tert*-butylsiloxy)di-*tert*-butylstannan ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSi}{}^t\text{Bu}_2\text{H})_2$ (**25**)

Di-*tert*-butylstannyldi-*tert*-butylsilan **8** (1.45 g, 2.63 mmol) wird 120 h mit Luftsauerstoff in Kontakt gebracht. Der zurückbleibende farblose Feststoff wird in 15 mL Et₂O aufgenommen und filtriert. Man behält 400 mg eines unlöslichen Feststoffes zurück. Dieser wird durch per Elementaranalyse und Festkörper ¹¹⁹Sn-NMR untersucht, Schmp.: 235 °C (Zersetzung).

¹¹⁹Sn{¹H}-MAS NMR (149.20 MHz) δ_{iso}: -346.4, -495.9.

EA Anal. ber. für C₄H₉O_{3/2}Sn (551.59): C, 24.05; H, 4.51. gef.: C, 24.1; H, 4.7.

Das Lösungsmittel des Filtrates wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Man erhält 1.02 g (75%) **25** als farblosen Feststoff, Schmp.: 99 °C.

¹H NMR (400.13 MHz, CDCl₃) δ: 0.98 [s, 36H, SiC(CH₃)₃H], 1.36 [s, 18H, Sn(C(CH₃)₃)₂H, ³J(¹H-¹¹⁹Sn) = 100 Hz], 4.25 [m, 2H, SiC(CH₃)₃H, ¹J(¹H-²⁹Si) = 187 Hz].

¹³C {¹H} NMR (100.63 MHz, CDCl₃) δ: 20.7 [SiC(CH₃)₃], 27.7 [SiCH(CH₃)₂], 29.8 [Sn(C(CH₃)₃)₂], 40.1 [Sn(C(CH₃)₃)₂], ¹J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 518 Hz].

²⁹Si {¹H} NMR (59.63 MHz, D₂O-Kap./Et₂O) δ: 8.4 [²J(²⁹Si-¹¹⁹Sn) = 73 Hz].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Et₂O) δ: -160.5 [²J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) = 73 Hz].

MS (EI) *m/z* (%): 495 (50) [*M*⁺ -^tBu], 436 (15) [*M*⁺ -2×^tBu], 380 (41) [*M*⁺ -3×^tBu], 324 (18) [*M*⁺ -4×^tBu], 57 (100) [^tBu⁺].

EA Anal. ber. für C₂₄H₅₆O₂Si₂Sn (551.59): C, 52.26; H, 10.23. gef.: C, 52.5; H, 11.1.

Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)dimethylsilan mit SnCl₄

Bis(trimethylstannyl)dimethylsilan **11** (1.35 g, 3.5 mmol) wird in 15 mL Toluol gelöst und unter Rühren mit Zinntetrachlorid (0.6 g, 2.3 mmol) versetzt. Nach 3 h Reaktionszeit wird eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

²⁹Si {¹H} NMR (59.63 MHz, D₂O-Kap./Toluol) δ: 32.9 [Me₂SiCl₂].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Toluol) δ: 164.2 [Me₃SnCl, Integral 70%], 137.6 [Me₂SnCl₂, Integral 15%].

Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)di-*iso*-propylsilan mit SnCl₄

Bis(trimethylstannyl)di-*iso*-propylsilan **12** (1.35 g, 3 mmol) wird in 15 mL Toluol gelöst und unter Rühren mit Zinntetrachlorid (0.52 g, 2 mmol) versetzt. Nach 3 h Reaktionszeit wird eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

²⁹Si {¹H} NMR (59.63 MHz, D₂O-Kap./Toluol) δ: 41.9 [¹J(²⁹Si-^{119/117}Sn) = 629/601 Hz], 24.5 [iPr₂SiCl₂], 4.2, 6.6, -22.1.

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Toluol) δ: 157.2 [Me₃SnCl, Integral 65%], 80.0 [Integral 15%], 74.95 [Integral 5%], -127.2 [Integral 15%].

Umsetzung von Bis(triphenylstannyl)di-*iso*-propylsilan mit Iod

Bis(triphenylstannyl)di-*iso*-propylsilan **16** (1.02 g, 1.25 mmol) wird in 15 mL Dichlormethan gelöst, auf 0 °C gekühlt und unter Rühren mit Iod (0.64 g, 5 mmol) versetzt. Nach 3 h Reaktionszeit wird eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

²⁹Si {¹H} NMR (59.63 MHz, D₂O-Kap./Toluol) δ: -10.9, -18.9.

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Toluol) δ: -126.8 [Ph₃SnI, Integral 10%], -143.5 [Integral 25%], -160.4 [**16**, Integral 25%], -186.6 [Integral 40%].

Umsetzung von Bis(di-*tert*-butylstannyl)di-*iso*-propylsilan mit CHCl_3

13 (520 mg, 0.57 mmol) wird in 15 mL Hexan gelöst, auf 0 °C gekühlt und unter Rühren mit 0.5 mL Chloroform versetzt. Nach 1 h Reaktionszeit wird eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si { ^1H } NMR (59.63 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : 11.7 [**13**].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -104.4 [**13**].

Da das Edukt unumgesetzt geblieben ist wird weitere 12 h bei R.T. gerührt. Anschließend wird wieder eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si { ^1H } NMR (59.63 MHz, D_2O -Kap./Toluol) δ : 41.7, 27.9, 25.0 [$^i\text{Pr}_2\text{SiCl}_2$], -14.8, -18.1, -26.2.

^{119}Sn { ^1H } NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Toluol) δ : 92.1, 89.9, 84.5, 54.3 [$^i\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$], 29.53.

Darstellung von Trimethylstannyldi-*iso*-propylchlorsilan $\text{Me}_3\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{Cl}$ (**27**)

Trimethylstannyldi-*iso*-propylsilan **6** (1.16 g, 4.2 mmol) wird in 30 mL Tetrachlormethan gelöst und bei 50 °C 72 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert (Rohrfritte G3). Man erhält 1 g (76%) **27** als farbloses Öl.

^1H NMR (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 0.23 [s, 9H, SnMe_3 , $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 50$ Hz], 1.09 [d, 6H, $\text{SiCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz], 1.17 [d, 6H, $\text{SiCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz], 1.45 [m, 2H, $\text{SiCH}(\underline{\text{H}})(\text{CH}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz].

^{13}C { ^1H } NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : -10.2 [SnMe_3 , $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 275/261$ Hz], 17.2 [$\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 28$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 14$ Hz], 17.7 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], 17.8 [s, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$].

^{29}Si { ^1H } NMR (59.6 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : 41.0 [s, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 640/611$ Hz].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -127.7.

MS (EI) m/z (%): 313 (19) [M^+], 299 (100) [$M^+ - \text{Me}$], 161 (17) [SnMe_3^+], 133 (26) [SnMe^+], 129 (58) [$\text{Si}^i\text{Pr}_2\text{Me}^+$], 101 (43) [$\text{Si}^i\text{PrMe}_2^+$], 73 (69) [SiMe_3^+], 43 (11) [$^i\text{Pr}^+$].

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Darstellung von Triphenylstannyldi-*iso*-propylchlorsilan $\text{Ph}_3\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{Cl}$ (**28**)

Triphenylstannyldi-*iso*-propylsilan **5** (1.64 g, 3.5 mmol) wird in 30 mL Tetrachlormethan gelöst und bei 50 °C 72 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert (Rohrfritte G3). Man erhält 1.67 g (96%) **28** als farbloses Öl.

^1H NMR (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 0.55 [m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.01 [d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz], 1.02 [d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz], 7.32-7.35 [m, 9H, *m*-Ph, *p*-Ph], 7.56 [m, 6H, *o*-Ph].

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, CDCl_3) δ : 17.7 [$\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$], 17.8 [$\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$], 18.1 [SiCH], 129.7 [*p*-Ph], 129.1 [*m*-Ph, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 40$ Hz], 137.9 [*o*-Ph, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 37$ Hz], 139.6 [*i*-Ph, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 413/398$ Hz].

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (59.62 MHz, D_2O -Kap./ Et_2O) δ : 42.6 [s, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 649/620$ Hz].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./ Et_2O) δ : -193.9.

MS (EI) m/z (%): 500 (8) [M^+], 386 (9) [$M^+ - \text{Ph} - \text{Cl}$], 351 (100) [Ph_3Sn^+], 310 (54) [$\text{PhSnSi}^i\text{Pr}_2^+$], 274 (56) [Ph_2Sn^+], 232 (12) [$\text{SnSi}^i\text{Pr}_2^+$], 197 (55) [PhSn^+], 154 (80) [SnCl^+], 149 (23) [$\text{Si}^i\text{Pr}_2\text{Cl}^+$], 120 (28) [Sn^+], 105 (21) [SiPh^+], 77 (50) [Ph^+], 43 (43) [$^i\text{Pr}^+$].

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Darstellung von Bis(chlorodi-*iso*-propylsilyl)dimethylstannan

$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Si}^i\text{Pr}_2\text{Cl})_2$ (**29**)

Bis(di-*iso*-propylsilyl)dimethylstannan **18** (2,05 g, 5.41 mmol) wird in 30 mL Tetrachlormethan gelöst und bei 50 °C 72 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert (Rohrfritte G3). Man erhält 2.4 g (99%) **29** als farbloses Öl.

^1H NMR (400.13 MHz, CDCl_3) δ : 0.34 [s, 6H, SnMe_2 , $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 46$ Hz], 1.08 [d, 12H, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz], 1.10 [d, 12H, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz], 1.33 [m, 4H, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$ Hz].

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, CDCl_3) δ : -12.7 [SnMe_2 , $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 218/208$ Hz], 17.7 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 9$ Hz], 17.8 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 9$ Hz], 18.0 [$\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 15$ Hz].

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59.62 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : 43.3 [$^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 503/481$ Hz].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -275.4 [s, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 503$ Hz].

MS (EI) m/z (%): 448 (10) [M^+], 433 (28) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 299 (62) [$\text{M}^+ - \text{Si}^i\text{Pr}_2\text{Cl}$], 269 (30) [$\text{M}^+ - \text{Si}^i\text{Pr}_2\text{Cl} - 2 \times \text{Me}$], 227 (29) [$\text{M}^+ - \text{Si}^i\text{Pr}_2\text{Cl} - 2 \times \text{Me} - \text{Pr}$], 129 (100) [$\text{Si}^i\text{Pr}_2\text{Me}^+$], 93 (81) [SiMe_2Cl^+], 87 (53) [$\text{Si}^i\text{PrMeH}^+$], 73 (70) [SiMe_3^+], 59 (85) [SiMe_2H^+].

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Darstellung von Di-*tert*-butylchlorostannyldi-*iso*-propylsilan

$\text{H}^i\text{Pr}_2\text{Si}-\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ (**30**)

Hydridodi-*tert*-butylstannyldi-*iso*-propylsilan **7** (1.62 g, 4.7 mmol) wird in 15 mL Hexan vorgelegt. 1 mL CHCl_3 wird tropfenweise zu der gekühlten (0 °C) Reaktionslösung zugegeben. Das Gemisch wird 30 min bei 0 °C gerührt, langsam erwärmt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Das Produkt fällt als farbloses Öl an. Man erhält 1.80 g (98%) **30**.

^1H NMR (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 1.15 [d, 12H, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz], 1.29 [s, 18H, $\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 75$ Hz], 1.39 [m, 2H, $\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz], 4.10 [s, 1H, $\text{SiCH}(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_2$, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 181$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 97$ Hz].

^{13}C { ^1H } NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : 12.4 [$\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{C}\text{H}_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 48$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 33$ Hz], 20.2 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 14$ Hz], 20.8 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 12$ Hz], 30.5 [$\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$], 34.8 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{C}\text{H}_3)_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 279/266$ Hz].

^{29}Si { ^1H } NMR (79.49 MHz, C_6D_6) δ : 1.8 [$^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 321/307$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (149.19 MHz, C_6D_6) δ : 98.4 [$^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 326$ Hz].

MS (EI) m/z (%): 383 (1) [M^+], 349 (45) [$M^+ - \text{Cl}$], 327 (7) [$M^+ - \text{tBu}$], 271 (15) [$\text{tBu}_2\text{SnCl}^+$], 233 (31) [tBu_2Sn^+], 177 (30) [tBuSn^+], 73 (11) [Me_3Si^+], 57 (100) [tBu^+].

EA Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{ClSiSn}$ (383.66): C, 43.83; H, 8.67. gef.: C, 43.7; H, 8.7.

Darstellung von Di-*tert*-butylchlorostannyldi-*tert*-butylsilan

$\text{H}^t\text{Bu}_2\text{Si-Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ (31)

Hydridodi-*tert*-butylstannyldi-*tert*-butylsilan **8** (730 mg, 1.94 mmol) wird in 15 mL Hexan vorgelegt. 1 mL CHCl_3 wird tropfenweise zu der gekühlten (0 °C) Reaktionslösung gegeben. Das Gemisch wird 30 min bei 0 °C gerührt langsam erwärmt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Das Produkt fällt als farbloses Öl an. Man erhält 780 mg (98%) **31**.

^1H NMR (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 1.18 [s, 18H, $\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 1.33 [s, 18H, $\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2\text{Cl}$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 74$ Hz], 4.14 [s, 1H, $\text{SiC}(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_3$, $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 180$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 82$ Hz].

^{13}C { ^1H } NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : 21.30 [$\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{C}\text{H}_3)_3$, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 48$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 34$ Hz], 30.42 [$\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 12$ Hz], 30.84 [$\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$], 35.51 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{C}\text{H}_3)_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 274/262$ Hz].

^{29}Si { ^1H } NMR (79.49 MHz, C_6D_6) δ : 15.9 [$^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 313/300$ Hz].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (149.19 MHz, C_6D_6) δ : 80.2 [$^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 313$ Hz].

MS (EI) m/z (%): 412 (1) [M^+], 371 (4) [$M^+ - \text{Cl}$], 355 (22) [$M^+ - \text{tBu}$], 315 (11) [$M^+ - \text{tBu} - \text{Cl}$], 299 (46) [$M^+ - 2 \times \text{tBu}$], 177 (41) [tBuSn^+], 155 (23) [ClSn^+], 73 (100) [Me_3Si^+], 57 (96) [tBu^+].

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Darstellung von Di-*tert*-butylchlorostannyldi-*iso*-propylchlorsilan

$\text{Cl}^i\text{Pr}_2\text{Si}-\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ (**32**)

Di-*tert*-butylchlorostannyldi-*iso*-propylsilan **30** (470 mg, 1.23 mmol) wird in 20 mL Tetrachlormethan gelöst und 72 h bei 45 °C umgesetzt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert (Rohrfritte G3). Das Produkt fällt als farbloses Öl an. Man erhält 430 mg (83%) **32**.

^1H NMR (400.13 MHz, CDCl_3) δ : 1.15 [m, 2H, $\text{SiCH}(\underline{\text{H}})(\text{CH}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz], 1.17 [d, 12H, $\text{SiCH}(\underline{\text{H}}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$ Hz], 1.33 [s, 18H, $\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 79$ Hz].

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, CDCl_3) δ : 17.3 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 30$ Hz], 17.9 [$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 22$ Hz], 18.3 [$\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 54$ Hz], 30.6 [$\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$], 36.8 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 294/281$ Hz].

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, CDCl_3) δ : 46.3 [$^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 335/320$ Hz].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (149.19 MHz, CDCl_3) δ : 48.0 [$^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 335$ Hz].

MS (EI) m/z (%): 418 (7) [M^+], 349 (19) [$M^+ - 2 \times \text{Cl}$], 305 (7) [$M^+ - 2 \times \text{tBu}$], 271 (15) [$\text{tBu}_2\text{SnCl}^+$], 233 (26) [tBu_2Sn^+], 177 (13) [tBuSn^+], 57 (100) [tBu^+].

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Darstellung von Di-*tert*-butylchlorostannyldi-*tert*-butylchlorsilan $\text{Cl}^t\text{Bu}_2\text{Si-Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ (**33**)

Di-*tert*-butylchlorostannyldi-*tert*-butylsilan **31** (690 mg, 1.68 mmol) wird in 20 mL Tetrachlormethan gelöst und 72 h bei 45 °C umgesetzt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert (Rohrfritte G3). Das Produkt fällt als farbloses Öl an. Man erhält 510 mg (68%) **33**.

$^1\text{H NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3) δ : 1.13 [s, 18H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 1.33 [s, 18H, $\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$, $^3J(^1\text{H-}^{119/117}\text{Sn}) = 72/68$ Hz].

$^{13}\text{C } \{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, CDCl_3) δ : 23.5 [$\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$, $^3J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 80/76$ Hz], 27.9 [$\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$], 30.9 [$\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$], 36.3 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 248/238$ Hz].

$^{29}\text{Si } \{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, CDCl_3) δ : 43.9 [$^1J(^{29}\text{Si-}^{119/117}\text{Sn}) = 373/358$ Hz].

$^{119}\text{Sn } \{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, $\text{D}_2\text{O-Kap./Hexan}$) δ : 66.7 [$^1J(^{119}\text{Sn-}^{29}\text{Si}) = 373$ Hz].

MS (EI) m/z (%): 447 (1) [M^+], 412 (43) [$M^+ - \text{Cl}$], 389 (5) [$M^+ - ^t\text{Bu}$], 355 (15) [$M^+ - \text{Cl}, - ^t\text{Bu}$], 297 (6) [$M^+ - \text{Cl}, - 2 \times ^t\text{Bu}$], 275 (9) [$M^+ - 3 \times ^t\text{Bu}$], 177 (11) [Sn^tBu^+], 95 (11) [SiMe_2Cl^+], 73 (21) [SiMe_3^+], 57 (100) [$^t\text{Bu}^+$].

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Umsetzung von Bis(chlorodi-*iso*-propylsilyl)dimethylstannan mit Mg

In einem 50 mL Schlenkgefäß wird **29** (0.63 g, 1.4 mmol) in 40 mL THF gelöst. Magnesium (0.35 g, 15 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei R.T. 72 h gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum. Der Rückstand wird mit 80 mL Hexan extrahiert und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si { ^1H } NMR (59.62 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ : 43.3 [**29**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 503/481$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ : -275.4 [**29**].

Da das Edukt unumgesetzt geblieben ist wird **29** (0.63 g, 1.4 mmol) erneut in 40 mL THF gelöst. Magnesium (0.35 g, 15 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 60 °C 72 h gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum. Der Rückstand wird mit 80 mL Hexan extrahiert und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si { ^1H } NMR (59.62 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ : 43.3 [**29**, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 503/481$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ : -275.4 [**29**].

Umsetzung von Bis(chlorodi-*iso*-propylsilyl)dimethylstannan mit Kalium

In einem 50 mL Schlenkgefäß wird **29** (0.63 g, 1.4 mmol) in 40 mL THF gelöst. Magnesium (0.35 g, 15 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei R.T. 72 h gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum. Der Rückstand wird mit 80 mL Hexan extrahiert und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si { ^1H } NMR (59.62 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ : 7.5, 6.4, 4.4, 1.2, 0.4, 0.3, 0.0, 5.0.

^{119}Sn { ^1H } NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ : -108.7, -136.0.

Darstellung von 2,2-Di-*tert*-butyl-1,1,3-trimethyl-1,3,3-triphenyl-1,3-disila-2-stannopropan $\text{PhMe}_2\text{Si-Sn}^t\text{Bu}_2\text{-SiPh}_2\text{Me}$ (**35**)

Frisch dargestelltes LDA (2.9 mmol) wird zu einer auf $-65\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von **9** (1.25 g, 2.9 mmol) in 50 mL Hexan und 50 mL THF tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Es wird eine Probe entnommen und das Lithiumstannid **34** NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59.6 MHz, D_2O -Kap./Hexan/THF) δ : -12.0 [**34**].

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan/THF) δ : -193.0 [**34**].

Anschließend wird zu dem Reaktionsgemisch Dimethylphenylchlorsilan (0.49 g, 2.9 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt. Bei einer Temperatur von $10\text{ }^\circ\text{C}$ werden 20 mL Wasser zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert (Rohrfritte G3), die Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Das anfallende Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 60, Hexan). Man erhält 0.6 g (37%) **35** als farblosen Feststoff, Schmp.: $66\text{-}68\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H NMR (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 0.61 [s, 6H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 20\text{ Hz}$], 0.86 [s, 6H, $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $^3J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 18\text{ Hz}$], 1.18 [s, 18H, $\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2\text{H}$, $^3J(^1\text{H-}^{119/117}\text{Sn}) = 58/56\text{ Hz}$], 7.28-7.49 [m, 15H, SiPh].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : 0.21 [$\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $^2J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 35\text{ Hz}$], 0.97 [$(\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^2J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 37\text{ Hz}$], 29.32 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 260/249\text{ Hz}$], 33.66 [$\text{Sn}(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$], 127.73 [*p*-Ph, SiPhMe_2], 127.75 [*m*-Ph, SiPh_2Me], 128.35 [*p*-Ph, SiPh_2Me], 128.67 [*m*-Ph, SiPhMe_2], 134.16 [*o*-Ph, SiPhMe_2], 135.25 [*o*-Ph, SiPh_2Me], 138.77 [*i*-Ph, SiPh_2Me , $^2J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 34\text{ Hz}$], 141.30 [*i*-Ph, SiPhMe_2].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (59.63 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -11.4 [SiPhMe_2 , $^1J(^{29}\text{Si-}^{119/117}\text{Sn}) = 388/371\text{ Hz}$], -10.0 [SiPh_2Me , $^1J(^{29}\text{Si-}^{119/117}\text{Sn}) = 379/362\text{ Hz}$].

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -185.1.

MS (EI) m/z (%): 509 (49) [$M^+ -^t\text{Bu}$], 317 (46) [$M^+ -2\times^t\text{Bu} -\text{PhMe}_2\text{Si}$], 271 (48) [$\text{Ph}_2\text{Me}_4\text{Si}_2^+$], 255 (51) [$M^+ -2\times^t\text{Bu} -\text{Ph}_2\text{MeSi}$], 197 (100) [Ph_2MeSi^+], 135 (63) [PhMe_2Si^+], 57 (39) [$^t\text{Bu}^+$].

EA Anal. ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{Si}_2\text{Sn}$ (565.53): C, 61.59; H, 7.49. gef.: C, 61.7; H, 7.7.

Umsetzung von Bis(di-*tert*-butylstannyl)di-*iso*-propylsilan mit LDA

Frisch dargestelltes LDA (5.5 mmol) wird zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von **16** (1.64 g, 2.8 mmol) in 50 mL Hexan und 50 mL THF tropfenweise zugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C gerührt, anschließend mit Dimethyldichlorsilan (0.36 g, 2.8 mmol) versetzt. Bei einer Temperatur von 10 °C werden 20 mL Wasser zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert (Rohrfritte G3), die Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Das anfallende Rohprodukt wird NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si { ^1H } NMR (59.63 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ : 11.7 [Si^jPr_2 , **16**], -22.0 [(SiMe₂O)_n].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ : -104.0 [$\text{Sn}^t(\text{Bu}_2)\text{H}$, **16**].

D6 Synthese und Reaktivität verzweigter Stannylsilane

Darstellung von Methyltris(trimethylstannyldimethylsilyl)silan

MeSi(SiMe₂SnMe₃)₃ (38)

In einem 100 mL Schlenkgefäß wird Hexamethyldistannan (9.8 g, 30 mmol) in 80 mL THF gelöst. Natrium (1.5 g, 60 mmol) und Naphthalin (0.1 g, 4 mmol) werden zugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von ca. 2 h verfärbt sich die Reaktionslösung dunkelgrün. Die Lösung wird für weitere 14 h gerührt. Nachdem überschüssiges Natrium abfiltriert wurde, wird das entstandene Natriumtrimethylstannid langsam zu einer gekühlten (-40 °C) Lösung von Methyltris(fluorodimethylsilyl)silan (5.5 g, 20 mmol) in 30 mL THF tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 3 h auf -40 °C gekühlt, anschließend langsam unter Rühren erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit 80 mL eines Et₂O/Hexan Gemisches (80:20) gewaschen. Die Extrakte werden filtriert (Rohrfritte G3), um die entstandenen Natriumsalze abzutrennen. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum wird das resultierende Rohprodukt durch Destillation im Ölpumpenvakuum gereinigt. Man erhält 2.9 g (20%) **38** als farbloses Öl, Sdp. 153 °C (1×10⁻³ mmHg).

¹H NMR (400.13 MHz, C₆D₆) δ: 0.11 [s, 27H, Sn(CH₃)₃, ²J(¹H-^{119/117}Sn) = 46/45 Hz], 0.20 [s, 3H, SiCH₃], 0.36 [s, 18H, Si(CH₃)₂, ³J(¹H-¹¹⁹Sn) = 38 Hz].

¹³C {¹H} NMR (100.63 MHz, C₆D₆) δ: -10.5 [Sn(CH₃)₃, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 242/231 Hz], -5.60 [SiCH₃], -1.36 [Si(CH₃)₂, ²J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 32 Hz].

²⁹Si {¹H} NMR (79.49 MHz, C₆D₆) δ: -68.7 [SiCH₃, ²J(²⁹Si-^{119/117}Sn) = 56/53 Hz], -33,56 [Si(CH₃)₂, ¹J(²⁹Si-^{119/117}Sn) = 511/488 Hz, ³J(²⁹Si-¹¹⁹Sn) = 19 Hz].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (149.19 MHz, C₆D₆) δ: -102.7.

MS (EI) *m/z* (%): 707 (9) [*M*⁺], 545 (20) [*M*⁺ -SnMe₃], 486 (3) [*M*⁺ -SiMe₂SnMe₃], 397 (16) [*M*⁺ -SnMe₃ -SnMe₂], 339 (34) [*M*⁺ -SiMe₂SnMe₃ -SnMe₂], 247 (8) [*M*⁺ -SnMe₃ -2×SnMe₂], 193 (48) [*M*⁺ -SiMe₂SnMe₃ -2×SnMe₂], 148 (31) [SnMe₂⁺], 73 (100) [SiMe₃⁺].

EA Anal. ber. für C₁₆H₄₈Si₄Sn₃ (709.03): C, 27.10; H, 6.82. gef.: C, 28.0; H, 7.20.

Darstellung von Methyltris(triphenylstannyldimethylsilyl)silan

$\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{SnPh}_3)_3$ (**39**)

In einem 100 mL Schlenkgefäß werden Methyltris(fluorodimethylsilyl)silan (1.1 g, 4 mmol) und Triphenylzinnchlorid (4.6 g, 12 mmol) in 80 mL THF gelöst. Magnesium (0.9 g, 37 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von ca. 2 h verfärbt sich die Reaktionslösung von farblos nach braun-schwarz. Die Lösung wird für weitere 120 h gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt wurde, wird der Rückstand zweimal mit 100 mL eines Et_2O /Hexan Gemisch (80:20) gewaschen. Die Extrakte werden filtriert (Rohrfritte G3), um die entstandenen Magnesiumsalze abzutrennen. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum wird das resultierende Rohprodukt durch Umkristallisation aus Et_2O gereinigt. Man erhält 4.9 g (97%) von **39** als farblosen Feststoff, Schmp.: 127 °C.

$^1\text{H NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3) δ : 0.10 [s, 3H, SiCH_3], 0.32 [s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 40$ Hz], 7.26 [m, 27H, *m*-Ph, *p*-Ph], 7.39 [m, 18H, *o*-Ph, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 34$ Hz].

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, CDCl_3) δ : -7.0 [SiCH_3], -0.1 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 31$ Hz], 128.3 [*p*-Ph], 128.3 [*m*-Ph, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 42$ Hz], 137.3 [*o*-Ph, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 36$ Hz], 140.0 [*i*-Ph, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 371/355$ Hz].

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, CDCl_3) δ : -64.4 [SiCH_3 , $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 56$ Hz], -26.9 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 500/479$ Hz, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 23$ Hz].

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\}$ NMR (149.19 MHz, CDCl_3) δ : -160.9.

MS (EI) *m/z* (%): 906 (3) [M^+ -SnPh₃ -Me], 645 (4) [M^+ -SnPh₃ -SnPh₂], 350 (10) [Ph₃Sn⁺], 253 (17) [PhSnSiMe₂⁺], 238 (13) [PhSnSiMe⁺], 223 (15) [Me₃SnSiMe₂⁺], 207 (16) [Me₂SnSiMe₂⁺], 197 (48) [PhSn⁺], 149 (100) [SnMe₂⁺], 135 (94) [SnMe⁺], 73 (73) [SiMe₃⁺].

EA Anal. ber. für C₆₁H₆₆Si₄Sn₃ (1267.67): C, 57.80; H, 5.25. gef.: C, 58.20; H, 5.60.

Darstellung von Methyltris(di-*tert*-butylstannyldimethylsilyl)silan

MeSi(SiMe₂Sn^tBu₂H)₃ (40)

Frisch dargestelltes LDA (11 mmol) wird zu einer gekühlten (-65 °C) Lösung von Di-*tert*-butylzinndihydrid (2.58 g, 11 mmol) in 50 mL Hexan und 50 mL THF tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf -50 °C erwärmt. Methyltris(chlorodimethylsilyl)silan (1.2 g, 3.7 mmol) gelöst in 10 mL Hexan wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt. Bei einer Reaktionstemperatur von -30 °C werden 25 mL Petrolether (30-60) zugegeben. Bei -10 °C wird das Reaktionsgemisch mit 20 mL Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Trockenmittel wird anschließend abfiltriert (Rohrfitte G3), die Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Das Rohprodukt fällt als farbloser kristalliner Feststoff an, welcher durch Umkristallisation mit Hexan gereinigt wird. Man erhält 3.1 g (91%) **40** als kristallinen Feststoff, Schmp.: 128 °C.

¹H NMR (400.13 MHz, C₆D₆) δ: 0.76 [s, 3H, SiCH₃], 0.79 [s, 18H, Si(CH₃)₂, ³J(¹H-¹¹⁹Sn) = 31 Hz], 1.49 [s, 54H, Sn(C(CH₃)₃)₂H, ³J(¹H-¹¹⁹Sn) = 60 Hz], 5.37 [s, 3H, Sn(C(CH₃)₃)₂H, ¹J(¹H-^{119/117}Sn) = 1300/1242 Hz].

¹³C {¹H} NMR (100.63 MHz, C₆D₆) δ: -5.2 [SiCH₃], 1.5 [Si(CH₃)₂, ²J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 24 Hz], 29.3 [Sn(C(CH₃)₃)₂, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 305/292 Hz], 33.6 [Sn(C(CH₃)₃)₂].

²⁹Si {¹H} NMR (79.49 MHz, C₆D₆) δ: -68.1 (SiCH₃, ²J(²⁹Si-¹¹⁹Sn) = 30 Hz), -27.4 (Si(CH₃)₂, ¹J(²⁹Si-^{119/117}Sn) = 349/334 Hz, ³J(²⁹Si-¹¹⁹Sn) = 16 Hz).

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (149.19 MHz, C₆D₆) δ: -126.5.

MS (EI) *m/z* (%): 861 (5) [*M*⁺ -^tBu], 629 (22) [*M*⁺ -Sn^tBu₂ -^tBu], 453 (23) [*M*⁺ -2×Sn^tBu₂], 411 (18) [*M*⁺ -2×Sn^tBu₂ -SiMe], 353 (25) [*M*⁺ -2×Sn^tBu₂ -SiMe -SiMe₂], 295 [*M*⁺ -2×Sn^tBu₂ -SiMe -2×SiMe₂], 73 (89) [SiMe₃⁺], 57 (100) [^tBu⁺].

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ (Sn-H) = 1777 cm⁻¹.

EA Anal. ber. für C₃₁H₇₈Si₄Sn₃ (919.43): C, 40.50; H, 8.55. gef: C, 40.5; H, 8.5.

Darstellung von Methyltris(chlorodi-*tert*-butylstannyldimethylsilyl)silan

$\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl})_3$ (41)

In einem 50 mL Schlenkgefäß wird **40** (2.0 g, 2.2 mmol) in 15 mL Hexan vorgelegt. 1 mL CHCl_3 wird tropfenweise zu der gekühlten (0 °C) Reaktionslösung zugegeben. Das Gemisch wird 30 min bei 0 °C gerührt, langsam erwärmt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt, das Rohprodukt aus Pentan umkristallisiert. Es resultieren 0.8 g (35%) **41** als farbloser kristalliner Feststoff, Schmp.: 129-130 °C.

^1H NMR (400.13 MHz, CDCl_3) δ : 0.05 (s, 3H, SiCH_3), 0.71 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 38$ Hz), 1.31 (s, 54H, $\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 69$ Hz).

^{13}C { ^1H } NMR (100.63 MHz, CDCl_3) δ : -5.5 (SiCH_3), 2.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 35$ Hz), 30.8 ($\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 37.0 ($\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 263/252$ Hz).

^{29}Si NMR { ^1H } NMR (79.49 MHz, CDCl_3) δ : -62.2 (SiCH_3 , $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 25$ Hz), -15.5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 247/236$ Hz, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 18$ Hz).

^{119}Sn { ^1H } NMR (111.91 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : 79.9.

MS (EI) m/z (%): 752 (11) [M^+ - $\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$], 520 (57) [M^+ - $\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ - Sn^tBu_2], 428 (3) [M^+ - $2 \times \text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ - ^tBu], 406 (6) [M^+ - $\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ - Sn^tBu_2 - $2 \times ^t\text{Bu}$], 289 (30) [$^t\text{Bu}_3\text{Sn}^+$], 253 (27) [M^+ - $2 \times \text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ - Sn^tBu_2], 217 (27) [M^+ - $3 \times \text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$], 73 (32) [SiMe_3^+], 57 (100) [$^t\text{Bu}^+$].

EA Anal. ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{75}\text{Cl}_3\text{Si}_4\text{Sn}_3$ (1022.77): C, 36.41; H, 7.39. gef: C, 35.1; H, 7.2.

Darstellung von Methyltris(bromodi-*tert*-butylstannyldimethylsilyl)silan

$\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Br})_3$ (42)

In einem 50 mL Schlenkgefäß wird **40** (0.9 g, 1 mmol) in 15 mL Hexan vorgelegt. 0.1 mL CHBr_3 wird tropfenweise zu der gekühlten (-10 °C) Reaktionslösung zugegeben. Das Gemisch wird 30 min bei 0 °C gerührt, langsam erwärmt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt, das Rohprodukt aus Dichlormethan

umkristallisiert. Es resultieren 1.0 g (86%) **42** als farbloser kristalliner Feststoff, Schmp.: 149-150 °C.

$^1\text{H NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3) δ : 0.04 [s, 3H, SiCH_3], 0.70 [s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 38$ Hz], 1.30 [s, 54H, $\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 69$ Hz].

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\} \text{NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3) δ : -5.5 [SiCH_3], 2.1 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 35$ Hz], 30.8 [$\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$], 36.9 [$\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 263/252$ Hz].

$^{29}\text{Si NMR} \{^1\text{H}\} \text{NMR}$ (79.49 MHz, CDCl_3) δ : -61.6 [SiCH_3 , $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 26$ Hz], -15.7 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 234/223$ Hz], $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 18$ Hz].

$^{119}\text{Sn NMR} \{^1\text{H}\} \text{NMR}$ (149.19 MHz, CDCl_3) δ : 79.9.

MS (EI) m/z (%): 842 (8) [M^+ - $\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Br}$], 723 (5) [M^+ - $\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Br}$ - $2\times^t\text{Bu}$], 611 (9) [M^+ - $\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ - Sn^tBu_2], 567 (5) [M^+ - $\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{Br}$ - $2\times^t\text{Bu}$ - $2\times\text{Br}$], 341 (7) [$\text{SiSn}^t\text{Bu}_2\text{Br}^+$], 233 (10) [Si_4Me_8^+], 57 (100) [$^t\text{Bu}^+$].

EA Anal. ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{75}\text{Br}_3\text{Si}_4\text{Sn}_3$ (1156.12): C, 32.21; H, 6.54. gef: C, 31.7; H, 6.6.

Umsetzung von Methyltris(chlorodi-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan mit Kaliumfluorid

41 (1.25 g, 1.2 mmol) und Kaliumfluorid (0.21 g, 3.6 mmol) werden in 30 mL Et_2O suspendiert und 6 h bei R.T. gerührt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\} \text{NMR}$ (59.63 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : 39.1 [d, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 310$ Hz, **37**], -93.9 [q, SiCH_3 , $^2J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 24$ Hz, **37**], 9.6, -22.0.

$^{119}\text{Sn} \{^1\text{H}\} \text{NMR}$ (111.92 MHz, D_2O -Kap./THF) δ : kein Signal.

D7 Versuche zur Darstellung käfigartiger Stannylsilane

Umsetzung von Methyltris(chlorodi-*tert*-butylstannyldimethylsilyl)silan mit Tris(trimethylsilyl)phosphin

41 (5.3 g, 5.2 mmol) und Tris(trimethylsilyl)phosphin (1.3 g, 5.2 mmol) werden in einem 100 mL Schlenkgefäß in 50 mL Toluol gelöst und mit einer aufgesetzten Destille 6 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si { ^1H } NMR (59.63 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ : 28.2 [$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2$, **36**], -15.7 [$\underline{\text{Si}}\text{CH}_3$, **36**], 2.2 [d, P($\underline{\text{Si}}\text{Me}_3$)₃, $^1J(^{29}\text{Si} - ^{31}\text{P}) = 27$ Hz].

^{119}Sn { ^1H } NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ : 113.8 [$\underline{\text{Sn}}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$, **3**], -80.4.

Darstellung von 4,4,5,5-Tetra-*tert*-butyl-2-dimethylsilyl-1,1,2,3,3-pentamethyl-1,2,3-trisila-4,5-distannacylopentan MeSi(SiMe₂H)(SiMe₂Sn^tBu₂)₂ (**44**)

*Methode A: Umsetzung von Methyltris(di-*tert*-butylstannyldimethylsilyl)silan mit LDA und Diphenylmethylchlorsilan*

Frisch dargestelltes LDA (5.4 mmol) wird zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von **40** (1.65 g, 1.8 mmol) in 50 mL Hexan und 50 mL THF tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Diphenylmethylchlorsilan (1.26 g, 5.4 mmol) wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt und für weitere 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel werden anschließend im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 80 mL eines Et₂O/Hexan Gemisches aufgenommen und filtriert (Rohrfitte G3). Nach Entfernen der Lösungsmittel wird das anfallende Rohprodukt zunächst NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si { ^1H } NMR (59.62 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ : -75.0 [$\underline{\text{Si}}\text{CH}_3$, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 52$ Hz], -33.0 [$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2\text{H}$], -28.1 [$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 208/200$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 76$ Hz], -8.3, -9.1, -9.4 [$^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 354/341$ Hz], -10.7, -11.3.

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -98.1 [$\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$, **44**], -107.9, -88.0.

Anschließend wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 60/Hexan). Man erhält 0.44 g (36%) **44** als farblosen Feststoff, Schmp.: 40-41 °C.

^1H NMR (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 0.29 [s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.33 [d, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz], 0.54 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 22$ Hz], 0.62 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 22$ Hz], 1.50 [s, 36H, $\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 60$ Hz], 4.25 [m, 1H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$ Hz].

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : -10.7 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 32$ Hz], -3.7 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 44$ Hz], -0.3 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 35$ Hz], $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 12$ Hz], 1.2 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 37$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Si}) = 15$ Hz], 30.9 [$\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 230/219$ Hz, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 14$ Hz], 35.1 [$\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$].

^{29}Si NMR (59.62 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -33.0 [d, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $^1J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 172$ Hz].

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, C_6D_6) δ : -75.0 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 52$ Hz], -33.0 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 21$ Hz], -28.1 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 208/200$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 76$ Hz].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (149.19 MHz, C_6D_6) δ : -98.1 [$\text{Sn}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 230$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 208$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 76$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 52$ Hz].

MS (EI) m/z (%): 683 (2) [M^+], 627 (78) [$M^+ - ^t\text{Bu}$], 571 (14) [$M^+ - 2 \times ^t\text{Bu}$], 512 (12) [$M^+ - 3 \times ^t\text{Bu}$], 455 (12) [$M^+ - 4 \times ^t\text{Bu}$], 396 (16) [$M^+ - 4 \times ^t\text{Bu} - \text{SiMe}_2\text{H}$], 380 (21) [$M^+ - 4 \times ^t\text{Bu} - \text{SiMe}_2\text{H} - \text{Me}$], 73 (100) [SiMe_3^+], 57 (18) [$^t\text{Bu}^+$].

EA Anal. ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{58}\text{Si}_4\text{Sn}_2$ (684.48): C, 40.36; H, 8.54. Gef.: C, 40.8; H, 8.6.

Methode B: Umsetzung von Methyltris(di-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan mit LDA und HCl

Frisch dargestelltes LDA (5.4 mmol) wird zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von **40** (1.65 g, 1.8 mmol) in 50 mL Hexan und 50 mL THF tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Es wird eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht

²⁹Si {¹H} NMR (59.62 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: -75.0 [SiCH₃, ²J(²⁹Si-¹¹⁹Sn) = 52 Hz], -35.3, -33.0 [Si(CH₃)₂H], -28.1 [Si(CH₃)₂, ²J(²⁹Si-¹¹⁹Sn) = 76 Hz].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: 107.8 [Li^tBu₂Sn-Sn^tBu₂H], -48.4 [Li^tBu₂Sn-Sn^tBu₂H], -98.1 [Sn(C(CH₃)₃)₂, **44**], -110.4.

Zu dem Reaktionsgemisch wird anschließend 1 mL einer 5.4 molaren etherischen HCl-Lösung werden zugegeben. Die Reaktionslösung wird langsam erwärmt und für weitere 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel werden anschließend im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 80 mL eines Et₂O/Hexan Gemisches aufgenommen und filtriert (Rohrfritte G3). Nach Entfernen der Lösungsmittel wird das anfallende Rohprodukt zunächst NMR-spektroskopisch untersucht.

²⁹Si {¹H} NMR (59.62 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: -75.0 [SiCH₃, ²J(²⁹Si-¹¹⁹Sn) = 52 Hz], -33.0 [Si(CH₃)₂H], -28.1 [Si(CH₃)₂, ¹J(²⁹Si-^{119/117}Sn) = 208/200 Hz, ²J(²⁹Si-¹¹⁹Sn) = 76 Hz].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: -98.1 [Sn(C(CH₃)₃)₂, **44**], -83.73 [Sn(C(CH₃)₃)₂, **4**].

Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt in Analogie zu Methode A durch säulen-chromatographische Methoden. (Kieselgel 60/Hexan). Man erhält 0.60 g (49%) **44** als farblosen Feststoff.

Darstellung von 4,4,5,5-Tetra-*tert*-butyl-2-chlorodimethylsilyl-1,1,2,3,3-pentamethyl-1,2,3-trisila-4,5-distannacylopentan MeSi(SiMe₂Cl)(SiMe₂Sn^tBu₂)₂ (45)

44 (1.01 g, 1.5 mmol) wird in 30 mL Tetrachlormethan gelöst und bei 45-50 °C 72 h gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und filtriert (Rohrfritte G3). Man erhält nach Entfernen des Lösungsmittels 780 mg (73%) **27** als farbloses Öl.

¹H NMR (400.13 MHz, CDCl₃) δ: 0.23 [s, 3H, SiCH₃], 0.43 [s, 6H, Si(CH₃)₂], 0.52 [s, 6H, Si(CH₃)₂], 0.54 [s, 6H, Si(CH₃)₂Cl], 1.50 [s, 36H, Sn(C(CH₃)₃)₂], ³J(¹H-¹¹⁹Sn) = 60 Hz], 4.25 [m, 1H, Si(CH₃)₂H], ³J(¹H-¹H) = 6 Hz].

¹³C {¹H} NMR (100.63 MHz, CDCl₃) δ: -10.8 [SiCH₃, ¹J(¹³C-²⁹Si) = 32 Hz], -0.7 [Si(CH₃)₂, ²J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 12 Hz], -0.8 [Si(CH₃)₂, ²J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 12 Hz], 5.5 [Si(CH₃)₂Cl], 30.9 [Sn(C(CH₃)₃)₂, ¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 234/224 Hz, ²J(¹³C-¹¹⁹Sn) = 11 Hz], 34.7 [Sn(C(CH₃)₃)₂].

²⁹Si {¹H} NMR (59.6 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: -72.0 [SiCH₃, ²J(²⁹Si-¹¹⁹Sn) = 56 Hz], -29.3 [Si(CH₃)₂, ¹J(²⁹Si-^{119/117}Sn) = 207/197 Hz, ²J(²⁹Si-¹¹⁹Sn) = 76 Hz], -32.6 [Si(CH₃)₂Cl, ³J(²⁹Si-¹¹⁹Sn) = 28 Hz].

¹¹⁹Sn {¹H} NMR (111.92 MHz, D₂O-Kap./Hexan) δ: 96.1 [¹J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn) = 53 Hz].

MS (EI) *m/z* (%): 717 (1) [*M*⁺], 661 (48) [*M*⁺ -^tBu], 603 (22) [*M*⁺ -2×^tBu], 547 (7) [*M*⁺ -3×^tBu], 491 (7) [*M*⁺ -4×^tBu], 397 (16) [*M*⁺ -4×^tBu -SiMe₂Cl], 381 (7) [*M*⁺ -4×^tBu -SiMe₂H -Me], 93 (4) [SiMe₂Cl⁺], 73 (100) [SiMe₃⁺], 57 (82) [^tBu⁺].

Es konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

Darstellung von 4,4,5,6,6-Penta-*tert*-butyl-2-dimethylsilyl-1,1,2,3,3-pentamethyl-1,2,3-trisila-4,5,6-tristannacyclohexan

MeSi(SiMe₂H)(SiMe₂Sn^tBu₂)₂Sn^tBuH (46)

*Methode A: Umsetzung von Methyltris(di-*tert*-butylstannyldimethylsilyl)silan
Phenyltris(diethylamino)stannan*

40 (6.34 g, 6.9 mmol) wird mit Phenyltris(diethylamino)stannan (2.84 g, 6.9 mmol) in 200 mL Toluol gelöst und für 16 h auf 75 °C erwärmt. Anschließend wird eine

Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -94.6 [$\text{Ph}\underline{\text{Sn}}(\text{NEt}_2)_3$], -126.5 [$\underline{\text{Sn}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$, **40**].

Da die Edukte unumgesetzt geblieben sind, wird das Reaktionsgemisch weitere 24 h auf 95–100 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Membranpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht.

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : 37.9, -72.1, -83.8, -120.1, -121.6, -131.9, -335.1, -335.6.

Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält aus der Hauptfraktion 2.16 g eines gelben Öls, aus dem 2.02 g eines farblosen kristallinen Feststoffes anfallen, Schmp.: 185 °C (Zersetzung).

Es handelt sich um ein Stereoisomerengemisch von **46**.

^1H NMR (400.13 MHz, C_6D_6) δ : 0.39 [s, 3H, $\text{Si}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$], 0.36 [d, 6H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2\text{H}$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4$ Hz], 0.55 [s, 6H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$], 0.60 [s, 6H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$], 1.41 [s, 36H, $\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\underline{\text{H}}_3)_3)_2$], 1.51 [s, 9H, $\text{SnHC}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_3$], 4.28 [m, 1H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\underline{\text{H}}$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5$ Hz], 4.78 [s, 1H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\underline{\text{H}}$, $^1J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 1026/980$ Hz, $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 30$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5$ Hz].

Stereoisomer 1:

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : -3.7 [$\text{Si}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$], -2.4 [$\text{Si}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2\text{H}$], 2.3 [$\text{Si}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$], 2.4 [$\text{Si}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$], 29.1 [$\text{Sn}(\text{H})\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 32.0 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$], 32.2 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$], 35.1 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$], 35.4 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$], 37.3 [$\text{Sn}(\text{H})\underline{\text{C}}(\underline{\text{H}}_3)_3$].

^{29}Si NMR (59.62 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -33.5 [d, $\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $^1J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 176$ Hz]

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, C_6D_6) δ : -74.3 [$\underline{\text{Si}}\text{CH}_3$, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 39$ Hz, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 11$ Hz], -33.5 [$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2\text{H}$], -27.7 [$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 219/211$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 63$ Hz, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 10$ Hz].

^{119}Sn NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -335.5 [d, $\underline{\text{Sn}}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1026$ Hz, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 77$ Hz]

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (149.19 MHz, C_6D_6) δ : -335.5 [$\underline{\text{Sn}}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 254/242$ Hz], -83.9 [$\underline{\text{Sn}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 254/242$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 221$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 37$ Hz].

Stereoisomer 2:

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100.63 MHz, C_6D_6) δ : 28.5 [$\text{Sn}(\text{H})\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$], 30.8 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$], 30.9 [$\text{Sn}(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)_2$], 37.4 [$\text{Sn}(\text{H})\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$].

^{29}Si NMR (59.62 MHz, D_2O -Kap./Hexan) δ : -34.5 [d, $\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $^1J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 177$ Hz]

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, C_6D_6) δ : -70.8 [$\underline{\text{Si}}\text{CH}_3$, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 37$ Hz, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 11$ Hz], -34.5 [$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2\text{H}$], -28.9 [$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}) = 229/219$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 62$ Hz, $^3J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn}) = 10$ Hz].

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (149.19 MHz, C_6D_6) δ : -334.8 [$\underline{\text{Sn}}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 289/276$ Hz], -72.2 [$\underline{\text{Sn}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn}) = 289/276$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 236$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}) = 41$ Hz].

MS (EI) m/z (%): 859 (2) [M^+], 803 (64) [$M^+ -^t\text{Bu}$], 747 (10) [$M^+ -2\times^t\text{Bu}$], 689 (5) [$M^+ -3\times^t\text{Bu}$], 631 (11) [$M^+ -4\times^t\text{Bu}$], 575 (16) [$M^+ -5\times^t\text{Bu}$], 515 (21) [$M^+ -5\times^t\text{Bu} -\text{SiMe}_2\text{H}$], 161 (13) [$\text{Si}_3\text{Me}_5\text{H}_2^+$], 131 (19) [Si_2Me_5^+], 117 (13) [Si_2Me_4^+], 73 (100) [SiMe_3^+], 57 (26) [$^t\text{Bu}^+$].

IR (Nujol) $\tilde{\nu}$ (Sn-H) = 1765 cm^{-1} .

EA Anal. ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{68}\text{Si}_4\text{Sn}_3$ (860.40): C, 37.7; H, 7.90. Gef.: C, 37.7; H, 8.5.

Molekulargewichtsbestimmung (Hexan, 60 °C): ber.: 860.40 g/mol; gef.: 863.5 g/mol.

Methode B: Umsetzung von Methyltris(di-tert-butylstannyldimethylsilyl)silan mit Triethylamin

40 (0.46 g, 0.5 mmol) wird mit 1 mL Triethylamin in 3 mL Toluol gelöst und in einem NMR-Rohr (10 mm) für 16 h auf 90 °C erwärmt. Anschließend wird die Probe NMR-spektroskopisch untersucht.

^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR (59.62 MHz, D_2O -Kap./Toluol) δ : -74.3, -70.8, -33.5, -33.1, -28.9, -27.7.

^{119}Sn $\{^1\text{H}\}$ NMR (111.92 MHz, D_2O -Kap./Toluol) δ : -335.5, -334.8, -83.9, -72.2.

E Literaturverzeichnis

- [1] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl. Teubner Verlag Stuttgart, 1991.
- [2] J. S. Thayer, *Adv. Organomet. Chem.* 13 (1975) 1.
- [3] G. J. M van der Kerk, J. G. A. Luijten *J. Appl. Chem.* 6 (1956) 54.
- [4] T. Hof, J. G. A. Luijten, *J. Soc. Dyers Colourists* 74 (1958) 476.
- [5] S. C. Britlen, *Tin and its Uses* 36 (1956) 10.
- [6] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1983 Bd. 24, Zinn, Zinn-Legierungen und Zinn-Verbindungen, 641–679.
- [7] B. F. Müller, *Zinn Taschenbuch*, Metall Verlag, Berlin, 1975.
- [8] *Gmelin Handbook of Inorganic and Organomet. Chem.*, Organotin Compounds Band 11–17, Springer Verlag 1984–1989.
- [9] H. Schumann, I. Schumann, *Gmelin Handbook of Inorganic and Organomet. Chem.*, 8th ed., Sn-Organotin Compounds, part 20, Springer Verlag 1993, 16 und zit. Lit.
- [10] A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, VCH-Verlag Weinheim 1997.
- [11] T. N. Mitchell in: *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg. F. Diederich, P. J. Stang), Kap. 4, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [12] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* 111 (1999) 2568.
- [13] K. C. Nicolaou, J. Xu, F. Murphy, S. Barluenga, O. Baudoin, H. Wie, D. L. F. Gray, T. Oshima, *Angew. Chem.* 111 (1999) 2599.
- [14] B. Arkles, *Chem. Tech.* (1983) 542.
- [15] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1977, Bd. 21, Siliciumverbindungen.

-
- [16] C. A. Pearce, *Silicon Chemistry and Applications*, Chem. Soc., Nr. 20, 1972.
- [17] S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, *Chem. Lett.* (1975) 1209.
- [18] P. J. Kocienski, *Protecting groups*, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1994.
- [19] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed. John Wiley & Sons 1992.
- [20] N. Auner, J. Weis, „Organosilicon Chemistry – From Molecules To Materials“ Verlag Chemie, Weinheim 1994, zit. Lit..
- [21] C. A. Kraus, H. Eatough, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 5008.
- [22] T. N. Mitchell, H. Killing, R. Dicke, R. Wickenkamp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 354.
- [23] B. Chenard, E. D. Laganis, F. Davidson, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3666.
- [24] B. Chenard, C. M. Van Zyl, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3561.
- [25] T. N. Mitchell, R. Wickenkamp, A. Amamria, R. Dicke, U. Schneider, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4868.
- [26] C. J. Cardin, D. J. Cardin, S. P. Constantine, A. K. Todd, S. J. Teat, S. Coles, *Organometallics* 17 (1998) 2144.
- [27] N. Wiberg, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* 111 (1999) 1176.
- [28] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S.-K. Vasisht, S. Wagner, K. Karagiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 1211.
- [29] S. P. Mallela, Y. Saar, S. Hill, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 2957.
- [30] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* 107 (1995) 1448.
- [31] E. Hengge, U. Brychcy, *Monatsh. Chem.* 97 (1966) 1309.
- [32] R. Hummeltenberg, K. Jurkschat, F. Uhlig, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 123 (1997) 255.
- [33] R. Klassen, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1996.

- [34] H. Hameyer, F. Uhlig, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [35] C. Kayser, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1997.
- [36] U. Hermann, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1997.
- [37] C. Kayser, R. Klassen, F. Uhlig, M. Schürmann, *J. Organomet. Chem.* 556 (1998) 165.
- [38] F. Uhlig, C. Kayser, R. Klassen, U. Hermann, L. Brecker, M. Schürmann, K. Ruhlandt-Senge, U. Englich, *Z. Naturforsch. (B)* 54 (1998) 278.
- [39] F. Uhlig, Habilitationsschrift Universität Dortmund 1999.
- [40] H. Gilman, D. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 531.
- [41] H. Gilman, T. C. Wu, *J. Org. Chem.* 18 (1953) 753.
- [42] B. Jousseume, M.-F. Connil, M. Pereyre, *Organometallics* 15 (1996) 4469.
- [43] S. A. Kandil, A. L. Allred, *J. Chem. Soc.* (1970) 2987.
- [44] W. P. Neumann, B. Schneider, R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.* 692 (1966) 12 zit. Lit.
- [45] S. Adams, M. Dräger *Main Group Met. Chem.* 11 (1988) 151.
- [46] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition, HarperCollins College Publishers, 1993.
- [47] E. Lukevics, O. Pudova, *Main Group Met. Chem.* 22 (1999) 385.
- [48] T. Imori, V. Lu, H. Cai, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 9931.
- [49] K. Shibata, C. S. Weinert, L.R. Sita, *Organometallics* 17 (1998) 2241.
- [50] S. Adams, M. Dräger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1280.
- [51] M. Murakami, Y. Morita, Y. Ito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 428.
- [52] U. Weber, H. Thiele, *NMR-Spectroscopy: modern spectral analysis*, Wiley-VCH, 1998, zit. Lit.
- [53] M. Dräger, Privatmitteilung.

- [54] T. N. Mitchell, A. Amamria, H. Killing, D. Rutschow, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 257.
- [55] P. Bleckmann, U. Englich, U. Hermann, I. Prass, K. Ruhlandt-Senge, M. Schürmann, C. Schwittek, F. Uhlig, *Z. Naturforsch. (B)* 54 (1999) 1188.
- [56] SPARTAN version 4.0; Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Ave., #370, Irvine, CA 92715 USA.
- [57] ADF 2.3.0, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam NL.
- [58] E. J. Baerends, O. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.
- [59] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comp. Phys.* 99 (1992) 84.
- [60] C. Fonseca Guerra, O. Visser, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *METECC-95* (1995), 305.
- [61] J. Beckmann, B. Mahieu, W. Nigge, D. Schollmeyer, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* 17 (1999) 5697.
- [62] J. Beckmann, Dissertation, Universität Dortmund 1999.
- [63] J. Beckmann, K. Jurkschat, D. Schollmeyer, M. Schürmann, *J. Organomet. Chem.* 543 (1997) 229.
- [64] J. Beckmann, K. Jurkschat, B. Mahieu, M. Schürmann, *Main Group Met. Chem.* 21 (1998) 113.
- [65] J. Beckmann, K. Jurkschat, U. Kaltenbrunner, N. Pieper, M. Schürmann, *Organometallics* 18 (1999) 1586.
- [66] J. Beckmann, K. Jurkschat, N. Pieper, M. Schürmann, *Chem. Commun.* (1999) 1095.
- [67] M. Akkurt, T. R. Kök, P. Faleschini, L. Radaccio, H. Puff, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* 470 (1994) 59.
- [68] L. Parkanyi, C. Hernandez, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* 301 (1986) 145.
- [69] H. Sharma, K. H. Pannell, *Organometallics* 13 (1994) 4946.

- [70] S. Sharma, N. Caballero, H. Li, K. H. Pannell, *Organometallics* 18 (1999) 2855.
- [71] H. Appler, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* 314 (1986) 247.
- [72] M. K. Denk, K. Hatano, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1067.
- [73] U. Herzog, N. Schulze, K. Trommer, G. Roewer, *Main Group Met. Chem.* 22 (1999) 20.
- [74] R. Martens, W.-W. du Mont, *Chem. Ber.* 126 (1993) 1115.
- [75] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* 163 (1997) 217.
- [76] A. Fronda, G. Maas, *J. Organomet. Chem.* 391 (1990) 289.
- [77] F. Uhlig, W. Uhlig, *Monatsh. Chemie* 126 (1995) 919.
- [78] W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley & Sons London 1970.
- [79] U. Hermann, F. Uhlig, G. Reeske, unveröffentlichte Ergebnisse 1999.
- [80] H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 1083.
- [81] L. R. Sita, I. Kinoshita, *Organometallics* 9 (1990) 2865.
- [82] R. West, E. Carberry, *Science* 189 (1975) 179.
- [83] S. Friedrich, H. Memmler, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Angew. Chem.* 106 (1994) 705.
- [84] M. Schubart, B. Findeis, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Chem. Ber.* 128 (1995) 329.
- [85] B. Findeis, M. Schubart, C. Platzek, L.H. Gade, I. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* (1996) 219.
- [86] K. Hassler, G. M. Kollegger, H. Siegl, K. Klintschar, *J. Organomet. Chem.* 533 (1997) 51.
- [87] H. Schumann, L. Rösch, *Chem. Ber.* 107 (1974) 854.
- [88] W. P. Neumann, B. Schneider, R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.* 692 (1966) 1.

-
- [89] Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1996.
- [90] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press, 1988.
- [91] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, *J. Appl.Chem.* 7 (1957) 366.
- [92] H. G. Kuivila, A. K. Sawyer, A. G. Armour, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 1426.
- [93] L. F. Tietze, Th. Eicher *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, 2. Aufl. Thieme Verlag, 1991.
- [94] H. Suzuki, Y. Kimata, S. Satoh, A. Kuriyama, *Chem. Lett.* (1995) 293.
- [95] I. Prass, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1996.
- [96] G. Kolleger, K. Hassler, *J. Organomet. Chem.* 485 (1995) 233-236.
- [97] J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* 16 (1969) 235.

F Anhang

F 1 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von Tetra-*tert*-butyldichlorodistannan **3**, Bis(di-*tert*-butylstannyl)di-*iso*-propylsilan **13**, Bis(triphenylstannyl)dimethylsilan **15**, Bis(triphenylstannyl)di-*iso*-propylsilan **16**, 3,3,7,7-Tetra-*tert*-butyl-1,1,5,5-tetra-*iso*-propyl-2,4,6,8-tetraoxa-1,5-disila-3,7-distannacyclooctan **24**, 2,2-Di-*tert*-butyl-1,1,3-trimethyl-1,3,3-triphenyl-1,3-disila-2-stannapropan **35**, Methyltris(di-*tert*-butylstannyldimethylsilyl)silan **40**, Methyltris(chlorodi-*tert*-butylstannyldimethylsilyl)silan **41** und 4,4,5,6,6-Penta-*tert*-butyl-2-dimethylsilyl-1,1,2,3,3-pentamethyl-1,2,3-trisila-4,5,6-tristannacyclohexan **46** den Tabellen 1 - 3 aufgelistet.

Die Beugungsdaten der farblosen Kristalle (**16**, **40**) wurden auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer bei 291(1) K bestimmt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden SHELXS97¹ und sukzessive Differenzfouriersynthese gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97³ verfeinert.

Die Beugungsdaten der farblosen Kristalle von (**3**, **13**, **15**, **24**, **35**, **41**, **46**) wurden bei 86 K auf einem Siemens SMART System Dreikreis Goniometer und CCD Detektor bestimmt. In allen Fällen wurde MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator) angewendet. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden mittels SHELXS97¹ (**16**, **40**) und dem SHELX Programm Paket² (**3**, **13**, **15**, **24**, **35**, **41**, **46**) und sukzessive Differenzfouriersynthese gelöst. Die Strukturen aller Verbindungen wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert F² (SHELX97³ (**16**, **40**) und SHELX-93⁴ (**3**, **13**, **15**, **24**, **35**, **41**, **46**)). Die Wasserstoffe an den Zinnatomen der Verbindungen **13** und **40** wurden in der Differenzfourieranalyse gefunden und mit einem vorgegebenen Abstand verfeinert, wobei der isotrope Temperaturfaktor das 1,2-fache des zugehörigen Zinnatoms beträgt.

Literatur

- [1] G. M. Sheldrick, Acta Cryst. A 46, 467 (1990).
- [2] SHELXTL-Plus, Program Package for Structure Solution and Refinement, Siemens, Madison, Wisconsin, 1996.
- [3] G. M. Sheldrick, SHELX-97, (1997), Universität Göttingen.
- [4] G. M. Sheldrick, SHELX-93, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany 1993.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

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

Tabelle F1 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von Verbindung **3**, **13** und **15**

	3	13	15
Summenformel	C ₁₆ H ₃₆ Cl ₂ Sn ₂	C ₂₂ H ₅₂ SiSn ₂	C ₃₈ H ₃₆ SiSn ₂
Molekulargewicht g/mol	536.73	582.11	758.14
Kristallsystem	<i>monoklin</i>	<i>monoklin</i>	<i>monoklin</i>
Kristallgröße, mm x mm x mm	0.10 x 0.10 x 0.04	0.26 x 0.20 x 0.08	0.40 x 0.30 x 0.08
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>I2/a</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	10.6984(6)	18.9508(3)	18.4027(4)
<i>b</i> , Å	14.7300(8)	10.8160(1)	8.0742(2)
<i>c</i> , Å	15.3657(9)	28.5569(3)	24.0194(5)
α , °	90	90	90
β , °	106.965(1)	100.998(1)	108.115(1)
γ , °	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	2316.1(2)	5745.8(1)	3392.0(1)
<i>Z</i>	4	8	4
$\rho_{\text{ber.}}$, Mg/m ³	1.539	1.346	1.485
μ , mm ⁻¹	2.380	1.784	1.532
<i>F</i> (000)	1064	2384	1512
θ -Meßbereich, °	1.96 – 28.28	1.45 – 25.00	1.78 – 28.33
<i>h, k, l</i> -Werte	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 31
gemessene Reflexe	15418	17886	14122
unabhängige Reflexe / <i>R</i> _{int.}	5624 / 0.0577	5021 / 0.0515	4126 / 0.0305
GooF (<i>F</i> ²)	0.999	1.031	1.031
<i>R</i> 1 (<i>F</i>) (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0424	0.0446	0.0217
<i>wR</i> 2 (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0.0867	0.1054	0.0543
maximaler / minimaler Differenzpeak $e/\text{Å}^3$	0.9108 / 0.7967	0.90 / 0.68	0.558 / -0.700

Tabelle F2 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von Verbindung **16**,
24 und **35**

	16	24	35
Summenformel	C ₄₂ H ₄₄ SiSn ₂	C ₂₈ H ₆₄ O ₄ Si ₂ Sn ₂	C ₂₉ H ₄₂ Si ₂ Sn
Molekulargewicht g/mol	814.24	758.35	565.50
Kristallsystem	<i>monoklin</i>	<i>triklin</i>	<i>monoklin</i>
Kristallgröße, mm x mm x mm	0.20 x 0.13 x 0.10	0.40 x 0.35 x 0.10	0.40 x 0.40 x 0.30
Raumgruppe	<i>P2(1)</i>	<i>P-1</i>	<i>P2(1)_c</i>
<i>a</i> , Å	9.276(1)	11.1271(7)	11.405(1)
<i>b</i> , Å	17.236(1)	11.2886(7)	29.882(2)
<i>c</i> , Å	12.727(1)	24.832(1)	17.097(1)
α , °	90	91.740(1)	90
β , °	109.796(1)	102.556(1)	90.741(1)
γ , °	90	111.450(1)	90
<i>V</i> , Å ³	1914.1(6)	2812.9(3)	5826.5(5)
<i>Z</i>	2	3	8
$\rho_{\text{ber.}}$, Mg/m ³	1.412	1.343	1.289
μ , mm ⁻¹	1.362	1.422	0.973
<i>F</i> (000)	820	1176	2352
θ -Meßbereich, °	2.62 – 28.25	1.69 – 28.37	1.37 – 28.31
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> -Werte	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -36 ≤ <i>k</i> ≤ 39 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gemessene Reflexe	22664	18723	39450
unabhängige Reflexe / R _{int.}	8621 / 0.0500	12894 / 0.0215	14130 / 0.1283
GooF (<i>F</i> ²)	0.907	1.078	0.870
<i>R</i> 1 (<i>F</i>) (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0274	0.0327	0.0556
<i>wR</i> 2 (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0.1025	0.0824	0.0967
maximaler / minimaler Differenzpeak $e/\text{Å}^3$	0.394 / -0.473	0.906 / -1.065	0.765 / -1.206

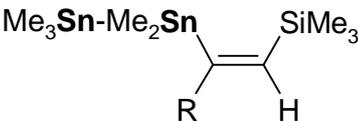
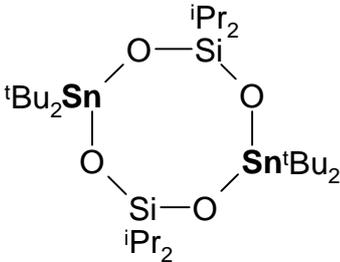
Tabelle F3 Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung von Verbindung **40**,
41 und **46**

	40	41	46
Summenformel	C ₃₁ H ₇₈ Si ₄ Sn ₃	C ₃₁ H ₇₅ Cl ₃ Si ₄ Sn ₃	C ₂₇ H ₆₈ Si ₄ Sn ₃
Molekulargewicht g/mol	918.36	1022.69	860.40
Kristallsystem	<i>hexagonal</i>	<i>orthorhombisch</i>	<i>monoklin</i>
Kristallgröße, mm x mm x mm	0.30 x 0.30 x 0.30	0.26 x 0.18 x 0.04	0.34 x 0.10 x 0.06
Raumgruppe	<i>P6₃</i>	<i>Pca2(1)</i>	<i>P2(1)_c</i>
<i>a</i> , Å	13.066(1)	15.884(1)	9.1358(5)
<i>b</i> , Å	13.066(1)	23.399(1)	18.879(1)
<i>c</i> , Å	16.238(1)	25.924(1)	46.986(3)
α , °	90	90	90
β , °	90	90	93.669(1)
γ , °	120	90	90(1)
<i>V</i> , Å ³	2400.8(3)	9634.9(8)	8087.2(8)
<i>Z</i>	2	8	4
$\rho_{\text{ber.}}$, Mg/m ³	1.272	1.410	1.415
μ , mm ⁻¹	1.664	1.827	1.971
<i>F</i> (000)	940	4144	3488
θ -Meßbereich, °	3.09 – 25.67	0.87 – 28.29	1.16 – 25.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> -Werte	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -30 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -55 ≤ <i>l</i> ≤ 43
gemessene Reflexe	29104	53401	43398
unabhängige Reflexe / R _{int.}	3045 / 0.0250	18828 / 0.0925	14219 / 0.0991
GooF (<i>F</i> ²)	0.981	0.994	1.001
<i>R</i> 1 (<i>F</i>) (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0403	0.0518	0.0582
<i>wR</i> 2 (<i>F</i> ²) (alle Daten)	0.1093	0.1017	0.1305
maximaler / minimaler Differenzpeak $e/\text{Å}^3$	1.534 / -0.650	0.857 / -0.879	0.906 / -1.065

Verzeichnis der dargestellten Verbindungen

Im "Verzeichnis der dargestellten Verbindungen" werden neue Verbindungen aufgeführt, die entweder isoliert oder mittels analytischer Verfahren eindeutig nachgewiesen wurden.

$\text{Cl}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$	3
$\text{H}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Sn}^t\text{Bu}_2\text{H}$	4
$\text{Ph}_3\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{H}$	5
$\text{Me}_3\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{H}$	6
$\text{H}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{H}$	7
$\text{H}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Si}^t\text{Bu}_2\text{H}$	8
$\text{H}^t\text{Bu}_2\text{Sn-SiPh}_2\text{Me}$	9
$\text{H}^t\text{Bu}_2\text{Sn-SiPhMe}_2$	10
$\text{Me}_3\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{-SnMe}_3$	12
$\text{H}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{-Sn}^t\text{Bu}_2\text{H}$	13
$\text{Ph}_3\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{-SnPh}_3$	16
$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Si}^i\text{Pr}_2\text{H})_2$	17

$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Si}^i\text{Pr}_2\text{H})_2$	18
$\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_2\text{-SiMe}_3$	19
$\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_2\text{-Si}^i\text{Pr}_2\text{Me}$	20
$\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_2\text{-Si}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$	21
	22, R = Ph 23, R = CH ₂ OMe
	24
$\text{Me}_3\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{Cl}$	27
$\text{Ph}_3\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{Cl}$	28
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Si}^i\text{Pr}_2\text{Cl})_2$	29
$\text{Cl}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{H}$	30
$\text{Cl}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Si}^t\text{Bu}_2\text{H}$	31
$\text{Cl}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Si}^i\text{Pr}_2\text{Cl}$	32
$\text{Cl}^t\text{Bu}_2\text{Sn-Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$	33

$\text{Li}^t\text{Bu}_2\text{Sn-SiPh}_2\text{Me}$	34
$\text{PhMe}_2\text{Si-}^t\text{Bu}_2\text{Sn-SiPh}_2\text{Me}$	35
$\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{-SnMe}_3)_3$	38
$\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{-SnPh}_3)_3$	39
$\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{-Sn}^t\text{Bu}_2\text{H})_3$	40
$\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{-Sn}^t\text{Bu}_2\text{Cl})_3$	41
$\text{MeSi}(\text{SiMe}_2\text{-Sn}^t\text{Bu}_2\text{Br})_3$	42
	44
	45
	46a, b

Tabellarischer Lebenslauf

Ingo Prass
 Leharstraße 15
 46325 Borken

Persönliche Daten

geboren am	14. Juni 1972
in	Düsseldorf
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulische Ausbildung

1978-1980	Grundschule in Düsseldorf
1980-1982	Grundschule in Borken
1982-1988	Nünning Realschule in Borken
1988-1991	Gymnasium Remigianum in Borken

Studium

10/1991–12/1996	Studium der Chemie an der Universität Dortmund
10/1993	Vordiplom
9/1994–04/1995	Undergraduate Research Project am University College London unter Anleitung von Dr. Brian Roberts
5/1996	Diplomhauptprüfung
6/1996–12/1996	Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K. Jurkschat und PD Dr. F. Uhlig

Promotion

1/1997–11/1999	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr. K. Jurkschat und PD Dr. F. Uhlig
1/1997–11/1999	Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl Anorganische Chemie II der Universität Dortmund
1/1997–11/1999	Stipendiat (Graduiertenförderung des Landes NRW)

Dortmund, den 19. November 1999

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

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

Dortmund, im November 1999