

**Beiträge**  
**zum komplexchemischen Verhalten von Organozinnverbindungen**  
**sowie**  
**deren Anwendung in der organischen Synthese**

genehmigte  
**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer.nat.)  
am Fachbereich Chemie (Fachbereich 3) der  
Universität Dortmund

**Uwe-Christoph König**  
**aus Konstanz**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1997 bis Oktober 2000 im Bereich Organische Chemie der Universität Dortmund unter der Leitung von Prof. Dr T. N. Mitchell angefertigt.

Herrn Prof. Dr. T. N. Mitchell danke ich sowohl für die interessante Themenstellung als auch für die hervorragende Betreuung und zahlreiche Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. T. N. Mitchell
2. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Lehnig

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 10. 2000

## Abkürzungsverzeichnis

### 1.) Allgemeine Abkürzungen und Einheiten

	Angström	$\mu\text{L}$	Mikroliter
Abb.	Abbildung	mmol	Millimol
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius	mol	Mol
g	Gramm	pm	Pikometer
h	Stunde(n)	RF	Rückfluß
$\Delta\text{H}$	Enthalpie	RT	Raumtemperatur
K	Kelvin	Sdp.	Siedepunkt
$K_n$	Gleichgewichtskonstante	Smp.	Schmelzpunkt
Kap.	Kapitel	t	Zeit
Kat.	Katalysator	T	Temperatur
LM	Lösungsmittel	Tab.	Tabelle
M	molar	V.	Versuch
mbar	Millibar	WSV	Wasserstrahlvakuum
mg	Milligramm	ÖPV	Ölpumpenvakuum
mL	Milliliter		

### 2.) Abkürzungen chemischer Verbindungen und Substituenten

acac	Acetylacetonat	$\text{PdL}_4$	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
COD	1,5-Cyclooctadien	THF	Tetrahydrofuran
DMA	N,N-Dimethylacetamid	n-Bu	n-Butyl
DME	Dimethoxyethan	$\text{CH}_2\text{OH}$	Hydroxymethyl
DMF	N,N-Dimethylformamid	$\text{CH}_2\text{OMe}$	Methoxymethyl
DMSO	Dimethylsulfoxid	$\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$	1-Hydroxy-ethyl
$\text{Et}_2\text{O}$	Diethylether	$\text{CMe}_2\text{OH}$	1-Hydroxy-1-methyl-ethyl
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid	i-Pr	iso-Propyl
LDA	Lithiumdiisopropylamid	L	Triphenylphosphin
MeCN	Acetonitril	$\text{L}_n$	Ligand
NMP	N-Methylpyrrolidinon	Me	Methyl
$\text{NiL}_4$	Tetrakis(triphenylphosphin)nickel(0)	OTf	Trifluormethylsulfonat-, Triflatrest
$\text{SiO}_2$	Silicagel	[Pd]	Pd-Katalysator
PE	Petrolether	Ph	Phenyl
$\text{PPh}_3$	Triphenylphosphin	ÜM	Übergangsmetall
$\text{Pd}(\text{dba})_2$	Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0)		

### 3.) Spektroskopische Abkürzungen

d	Dublett	NMR	nuclear magnetic resonance
$\delta$	a) chemische Verschiebung (NMR) b) Deformationsschwingung (IR)	ppm	parts per million
DEPT	<b>D</b> istortionless <b>E</b> nhancement by <b>P</b> olarization <b>T</b> ransfer	qu	Quartett
GC	Gaschromatographie	qi	Quintett
Hz	Hertz	sx	Sextett
IR	Infrarot	TMS	Tetramethylsilan
J	Kopplungskonstante	$v_{\text{asym}}$	Asymmetrische Streckschwingung
m	Multipllett	$v_{\text{sym}}$	Symmetrische Streckschwingung
MS	Massenspektroskopie		

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. PROBLEMSTELLUNG</b>	<b>3</b>
<b>3. ADDITION VON HEXAALKYLDISTANNANEN AN DIENE UND ALKINE</b>	<b>5</b>
3.1. 1,4-Addition von $R_6Sn_2$ (R = Bu, Me) an Enone	5
3.1.1. Addition von Hexabutyldistannan	6
3.1.2. Addition von Hexamethyldistannan	6
3.2. $\ddot{U}M$ -katalysierte Addition von $Bu_6Sn_2$ an terminale Alkine	7
3.3. $\ddot{U}M$ -katalysierte Addition von Tetrabutyldistannanen an Alkine	9
3.3.1. Addition von 1,2-disubstituierten 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distannanen an Alkine	9
3.3.2. Synthese der Edukte	10
3.3.3. Addition von 1,2-Diacetoxy-1,1,2,2-tetrabutyldistannan an terminale Alkine	11
3.3.4. Addition von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrabutyldistannan an terminale Alkine	12
3.4. Stille-Reaktion von Hexabutyldistannan mit 1,2-Dibromalk-1-enen	14
3.5. Versuche zur Addition von $Me_6Sn_2$ an terminale Alkine	17
<b>4. SYNTHESE VON 1,2-DISTANNACYCLEN</b>	<b>18</b>
4.1. Synthese von 1,n-Distannacyclen	18
4.2. Verwendung von 1,2-Distannacyclen	19
4.3. Strategien zur Synthese von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distannacycloalkanen	22
4.3.1. Synthese von 1,2-Distannacycloalkanen	22
4.4. Synthese der Ausgangsmaterialien	24
4.4.1. Wurtz-Kupplung	24
4.4.2. Grignard-Reaktion	26
4.4.3. Pd-katalysierte Kupplung von $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkanen	29
4.5. Versuche zur Darstellung von 1,2-Distannacycloalkanen	34
4.5.1. Versuche zur Cyclisierung der $\alpha,\omega$ -Bis(bromodimethylstannyl)alkane	34
4.5.2. Versuche zur Kupplung von 2,3-Distannabutanen mit $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen	36
4.5.3. Versuche zur Cyclisierung der $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane	36
<b>5. CU (I)-KATALYSIERTE STILLE-REAKTION</b>	<b>39</b>
5.1. $\ddot{U}M$ -katalysierte Kupplungsreaktionen	39
5.2. Sn-Cu-Transmetallierung	42
5.3. Cu(I)-katalysierte Stille Kupplung an 1,2-bismetallierten Alk-1-enen	43
5.3.1. Cu(I)-katalysierte Stille-Kupplung an 1-silylierten Alkenen	45
5.3.2. Cu(I)-katalysierte Stille-Kupplung eines bisstannylierten olefinischen Esters	45
5.4. Anwendung auf andere bisstannylierte Alkene	50
5.5. Anwendung anderer organischer Halogenide und Acylhalogenide	51
<b>6. MOLEKULARE KOMPLEXE VON DIMETHYLZINNDIHALOGENIDEN</b>	<b>53</b>
6.1. Organozinnhalogenide	53
6.2. Koordinationszahlen bei Sn-Verbindungen	53
6.2.1. Penta- und Hexakoordination	54
6.3. Komplexe von $Me_2SnX_2$ (X = Cl, Br, I) mit Amidinen	54
6.3.1. Realisierung der Hexakoordination	54
6.3.3. Pentakoordination von komplexierten $Me_2SnX_2$ (X = Cl, Br, I)	81
6.3.4. Röntgenstrukturdaten	88
6.3.5. Addukte mit einer 2:1 Zusammensetzung	93
6.4. Hexakoordination bei Komplexen mit $Bu_2SnX_2$ (X = Cl, Br, I)	105
6.4.1. Hexakoordination von $Bu_2SnX_2$ (X = Cl, Br, I)	105
6.5. Pentakoordination bei Komplexen von $Bu_2SnX_2$ (X = Cl, Br, I)	120
6.5.1. Komplexe mit $Bu_2SnX_2$ (X = Cl, Br, I) und NMP	120
<b>7. BINDUNGSTHEORIE MOLEKULARER ORGANOZINNKOMPLEXE</b>	<b>127</b>
7.1. 1:2 Addukte	128
7.1.1. Natürliche Ladungen	128

7.1.2. Bindungsordnung und Orbitalzusammensetzung	130
7.2. 1:1 Addukt	135
7.2.1. Natürliche Ladungen	135
7.2.2. Bindungsordnung und Orbitalzusammensetzung	137
7.3. Stereochemie molekularer Komplexe	141
7.4. Einfluß von d-Orbitalen	143
<b>8. ERMITTLUNG STRUKTURELEVANTER NMR-PARAMETER</b>	<b>144</b>
8.1. Chemische Verschiebung	144
8.2. Kopplungskonstanten	144
8.3. Lösungsmittelabhängigkeit bei Trialkylzinnverbindungen	144
<b>9. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>160</b>
<b>10. EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>163</b>
10.1. Allgemeine Arbeitstechnik und Analysemethoden	163
10.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen	165
10.3. Präparative Vorschriften	166
<b>11. LITERATUR</b>	<b>214</b>

# 1. Einleitung

Das gemeinsame Merkmal von Organometall-Verbindungen ist die polare Bindung  $M^{\delta+}-C^{\delta-}$  zwischen Metall und Kohlenstoff. Dieses Attribut macht die metallorganische Chemie zu einer eigenständigen Disziplin, die von Synthesechemikern in der Forschung als leistungsfähiges Instrument zur Funktionalisierung und Generierung organischer Substanzen geschätzt wird<sup>[1-3]</sup>. Zudem ist ihre herausragende Stellung bei der industriellen Nutzung übergangsmetallkatalysierter Reaktionen nicht zuletzt aus kommerziellen Erwägungen schon früh erkannt worden. Hierfür stehen beispielhaft die Co- bzw. Rh-katalysierte Hydroformylierung<sup>[4]</sup> und die mittels eines Systems aus  $PdCl_2$  und  $CuCl_2$  katalysierte Olefinoxidation<sup>[5]</sup>. Die Verbreitung Pd-vermittelter C-C-Verknüpfungen führte zur synthestrategischen Ausweitung auf kompliziertere Moleküle<sup>[6-9]</sup>. **Stille** konnte deren Anwendungsprinzipien auf die Kupplung von organischen Halogeniden mit Tetraorganozinnverbindungen<sup>[10-12]</sup> ausweiten.

Tetraorganozinnverbindungen stellen wegen ihrer leichten Zugänglichkeit, der großen Variationsbreite und der geringen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit die vielseitigsten Organometallverbindungen neben den Organosiliciumverbindungen für Pd-katalysierte Kupplungen dar. Allerdings sind sie in ihrer Anwendungsbreite für die organische Synthese auch wegen toxikologischer Bedenken beschränkt.

Dieses Problem wird aber neben den angesprochenen Vorteilen im Fall der Stille-Kupplung auch durch hohe Stereospezifität, Regioselektivität und Ausbeuten aufgewogen. Organozinnhydride finden vor allem beim Halogenid-Hydrid-Austausch<sup>[13]</sup>, bei der Reduktion von Carbonylverbindungen sowie bei radikalischen C-C-Kupplungen Verwendung. Stannoxane lassen einen Einsatz als spezifisches Oxidationsmittel von Alkoholen und als Schutzgruppe zu, während Hexaalkyldistannane zur radikalischen Kupplung eingesetzt werden können<sup>[14-17]</sup>. Daher können die Organozinnverbindungen mit Recht momentan als Virtuosen im Konzert der metallorganischen Chemie bezeichnet werden.

Diese Position wird durch die Synthese neuer zinnorganischer Verbindungen und deren mögliche Anwendung in der organischen Synthese behauptet. In verstärktem Maß gilt dies für die Darstellung von halogensubstituierten Diorganozinnhydriden  $R_2Sn(X)H$  ( $R = \text{Alkyl}$ ;  $X = \text{Cl, Br, I}$ ), die beim Aufbau zinnhaltiger Folgeprodukte etwa durch Addition an Alkine<sup>[18]</sup> und Alkene<sup>[19]</sup>, bei der Reduktion organischer Verbindungen und bei radikalischen Additionen<sup>[19]</sup> an Bedeutung gewinnen. Daneben können die Produkte aus den dehydrogenierenden Kupplungen von  $R_2Sn(X)H$  zur Addition an Alkine genutzt werden<sup>[20,21]</sup>. Alkylverbrückten Diorganozinnhydriden<sup>[22]</sup> wird ebenfalls ein mannigfaltiges Synthesepotential zugeschrieben. Nicht zuletzt wegen der lewis-sauren Eigenschaften organischer Sn-Verbindungen richtet sich das Interesse der Forschung auch auf die Entwicklung von Multistannacyclen<sup>[23]</sup>.

Die Fülle der Sn-organischen Verbindungen macht eine möglichst weitreichende und eindeutige Charakterisierung der dargestellten Verbindungen wünschenswert. Die NMR-Spektroskopie ist hier ein wichtiges Instrument, wobei sich der  $^{119}\text{Sn}$ -Kern als besonders hilfreich erwiesen hat, da etwa die Informationen, die sich aus der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) ableiten lassen, Rückschlüsse auf Struktur, Koordinationssphäre und Bindungsverhältnisse zulassen<sup>[24,25]</sup>.

Die Synthese komplexer Organozinnverbindungen, die eine über vier hinausgehende Koordinationszahl besitzen, leistet somit einerseits einen Beitrag zur Erweiterung und zum Verständnis der Bindungstheorie und der angesprochenen strukturellen Aspekte. Andererseits spielen Komplexe dieser Art eine wichtige Rolle bei der Aufklärung von Mechanismen metallorganischer Reaktionen unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten<sup>[26,27]</sup>.

Organozinnverbindungen stellen zusammenfassend eine schillernde Substanzklasse in der metallorganischen Chemie dar. Das breite Spektrum zwischen theoretischen Aspekten und der Anwendung in der Synthese sowie in der industriellen Produktion machen diese Verbindungen zu einem facettenreichen Betätigungsfeld.

## 2. Problemstellung

Während die Pd-katalysierte Addition von  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ <sup>[28,29]</sup>,  $\text{Me}_3\text{SnSiR}_3$  (R = Me, n-Bu)<sup>[30,31]</sup> und  $\text{Me}_6\text{Si}_2$ <sup>[32]</sup> an terminale Alkine als stereospezifisches Verfahren zur regioselektiven Synthese von 1,2-bismetallierten 1-Alkenen etabliert ist und damit deren Nutzung als Synthesebausteine ermöglicht, verläuft die Addition von n-Bu<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> an aktivierte, terminale Alkine unter konventionellen Bedingungen (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Katalysator, T = 70-85°C) häufig unvollständig<sup>[33,34]</sup>. Der Umsatz kann durch Arbeiten unter hohen Drücken gesteigert werden<sup>[35]</sup>.

Die Aktivierung der Sn-Sn-Bindung durch Substitution jeweils einer Methylgruppe durch einen elektronenziehenden Rest hat bei thermisch und photochemisch induzierten Reaktionen von  $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{X}_2$  (X = Cl, Br, SPh) mit Alkinen zur Bildung von Additionsprodukten geführt<sup>[20,21]</sup>. Diese Strategie könnte auch zu einem größeren Umsatz bei der Pd-katalysierten Addition substituierter Tetrabutyl-distannane an Alkinen führen.

Die Pd-katalysierte Addition von Distannanen an Alkinen kann auch auf reizvolle Reagenzien wie Cycloalkane, die mindestens eine Distannan-Einheit enthalten, ausgeweitet werden. Die notwendigen synthetischen Fundamente wurden von **Jurkschat** und **Gielen**<sup>[36]</sup> sowie von **Mitchell et al.**<sup>[37,38]</sup> gelegt. Tetrastannacyclohexane konnten von **Killing**<sup>[33,39]</sup> Pd-katalysiert mit terminalen Alkinen unter Ringkontraktion zur Reaktion gebracht werden. Eine ähnliche Umsetzung führt bei 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disilacycloalkanen zur ringerweiternden Addition an die Dreifachbindung.

**Fabisch**<sup>[40]</sup> gelang durch Wurtz-analoge Umsetzung von 1,5-Bis(bromodimethylstannyl)pentan und Mg mit 1,1,2,2-Tetramethylcycloheptan die erste Darstellung eines 1,2-Distannacycloalkans. Silylverbrückte 1,2-Distannane konnten von **Herrmann et al.**<sup>[41]</sup> auf diese Weise ebenfalls synthetisiert werden.

Die von **Mitchell et al.**<sup>[29]</sup> und **Bumagin et al.**<sup>[42]</sup> eingeführte dehydrogenierende Kupplung von Trialkylzinnhydriden zu den Hexaalkyl-distannanen bietet sich auf  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane angewandt als elegante Methode zur Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethylcycloalkanen an.

Alkylzinnhydride sind durch Reduktion der entsprechenden Alkylzinnhalogenide mit  $\text{LiAlH}_4$ <sup>[43]</sup>, organischen Aluminiumhydriden<sup>[44]</sup> oder  $\text{Ph}_3\text{SnH}$ <sup>[22]</sup> zugänglich. Allerdings führt die Anwendung dieser Reagenzien auf  $\alpha,\omega$ -Bis(halodimethylstannyl)alkane in Abhängigkeit vom Substrat zum Teil nicht zu den gewünschten Produkten und Ausbeuten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll ein von **Connil et al.**<sup>[45]</sup> zur Herstellung von gemischt alkylierten Zinnhydriden entwickeltes Verfahren bei der Synthese von längerkettigen  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkanen eingesetzt werden.

**Kwetkat**<sup>[46]</sup>, **Rutschow**<sup>[47]</sup> und **Wickenkamp**<sup>[48]</sup> haben sich mit der von **Stille**<sup>[10-12]</sup> eingeführten Pd-katalysierten Kupplung der (Z)-1,2-Bis(trimethylstannyl)- bzw. der (Z)-1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-1-alkene mit organischen Halogeniden befaßt und deren Potential und Grenzen aufgezeigt.

Neue methodische Untersuchungen von **Kang et al.**<sup>[49]</sup> und **Falck et al.**<sup>[50]</sup> belegen, daß die Stille-Kupplung anstelle von Pd- auch mit Cu(I)-Katalysatoren ausgezeichnete Ergebnisse etwa bei Oxiranyl- und Vinyl-Substraten liefert. Die Anwendung dieser Methode auf (Z)-1,2-Bis(trimethylstannyl)alkane kann bei entsprechender Wahl der Reagenzien erfolgreich als kostengünstige Alternative zur Herstellung substituierter Polyene mit isolierten Doppelbindungen genutzt werden.

Eine weitere Optimierung des Verfahrens in Bezug auf Katalysatorsystem, Solvens, Reaktionskontrolle und Produktisolierung wird angestrebt.

Die möglichen Auswirkungen des Lösungsmittels auf den Katalysatorcyclus und damit dessen Einfluß auf die Produktbildung soll durch die Synthese und Isolierung der im Solvens gebildeten Organozinnkomplexe untersucht werden.

Die Herstellung molekulare Komplexe aus niederhomologen Mono-, Di- und Trialkylzinnhalogeniden ist ein vielbeachtetes Thema in der Literatur<sup>[51-53]</sup>. Allerdings stellen sie nicht zuletzt wegen der stereochemischen Vielfalt und der Anzahl und Art der koordinierenden Liganden weiterhin eine Herausforderung im Bezug auf den bindungstheoretischen Hintergrund und die Produktidentifikation dar. Hier soll speziell die Leistungsfähigkeit der NMR-Spektroskopie demonstriert werden.

### 3. Addition von Hexaalkyldistannanen an Diene und Alkine

Die 1,2-Metallierung von Alkenen und Alkinen gehört zu den interessantesten Reaktionen der metallorganischen Chemie. Mit der Addition von Disilanen an Alkine<sup>[54,55]</sup> konnten **Tamao et al.**<sup>[56]</sup> auf diesem Gebiet Pionierarbeit leisten. Die Addition von  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  an Alkine wurde von **Mitchell et al.**<sup>[28,29]</sup> eingeführt. Auch die Addition gemischter, hexaalkylierter Dimetallverbindungen ist zu einem gängigen Verfahren geworden. Während **Chenard et al.**<sup>[31,57,58]</sup> und **Mitchell et al.**<sup>[30,59]</sup> die Addition von Si-Sn an Mehrfachbindungen realisieren konnten, gelangen **Piers und Skerlj**<sup>[60]</sup> die Übertragung des Synthesepinzips auf die Reaktion mit Ge-Sn. Nicht zuletzt gewinnt die 1,2-Addition von Disilanen an Alkene zunehmend an Bedeutung<sup>[61]</sup>.

#### 3.1. 1,4-Addition von $\text{R}_6\text{Sn}_2$ ( $\text{R} = \text{Bu}, \text{Me}$ ) an Enone

Die Michael-Addition ist eine bedeutende Reaktion zur Knüpfung von C-C-Bindungen, die u.a. in der Naturstoffsynthese angewendet wird<sup>[62]</sup>.

Die 1,4-Addition von Hexaalkyldistannan an Enonen sollte ähnlich der bekannten 1,4-Addition von Disilanen<sup>[63,64]</sup> bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen zu stereochemisch interessanten, komplexen Tetraalkylstannanen gemäß Abb. 1 führen, welche als Substrate für die Knüpfung weiterer C-C-Bindung im Sinne der Stille-Reaktion genutzt werden können. Desweiteren kann die 1,4-Addition als Alternative zur Hydrostannylierung von Alkenen angesehen werden.

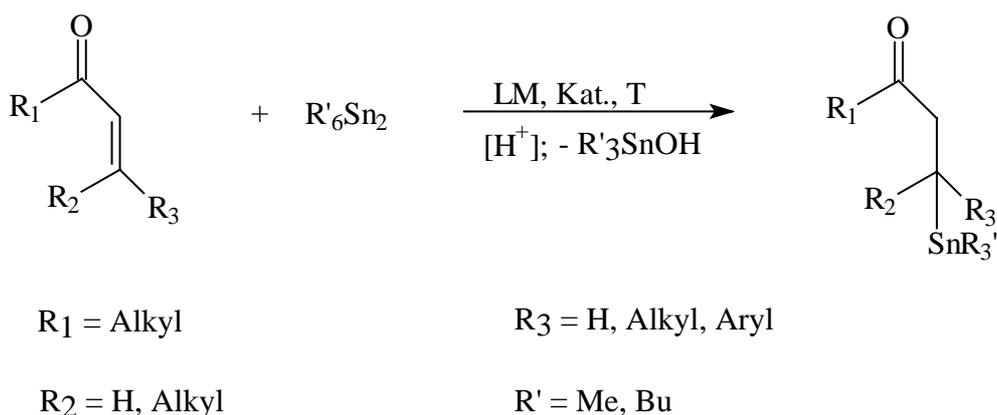


Abb. 1: Michael-Addition von Hexaalkyldistannanen an Enone

### 3.1.1. Addition von Hexabutyldistannan

Die 1,4-Addition von Disilanen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen wird mit  $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6/\text{PBu}_3$  katalysiert. Bei der Anwendung auf  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  kann kein Umsatz beobachtet werden (V. 1). Mit dem komplexen Cu(I)-Katalysator  $\text{CuL}_4\text{Cl}$  wird bei der Reaktion von  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  am Substrat 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-on in DMF nach 22 h ebenfalls kein Umsatz beobachtet (V. 2). Zusätze wie  $\text{Y}(\text{OTf})_3$  und  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  ermöglichen keine Umsatzsteigerung (V. 3-4). Bei Verwendung von  $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (V. 5) einerseits und des bei der Addition von Disilanen angewandten Katalysatorsystems  $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6/\text{PBu}_3$  andererseits kann bei der Reaktion mit 1-Phenylpent-1-en-3-on weder in DMF (V. 6) noch in den Mischungen DMF/Benzol (V. 8) und DMF/Diethylenglykoldimethylether (V. 7) Umsatz beobachtet werden.

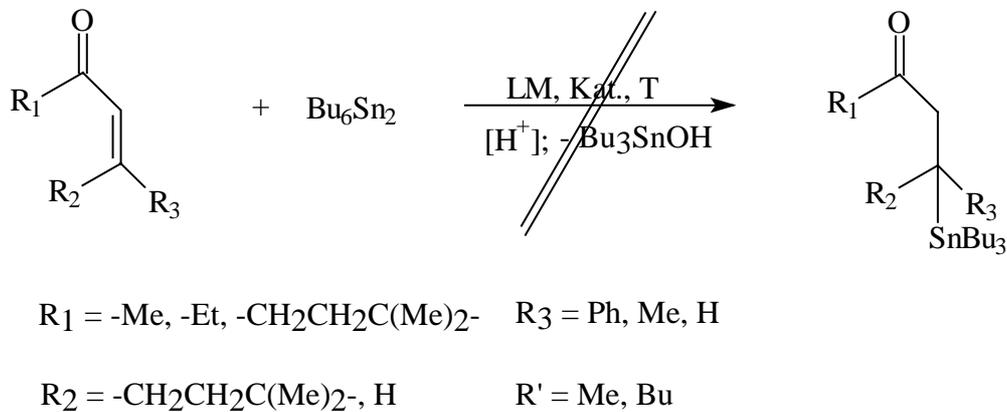


Abb. 2:  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  kann unter den Reaktionsbedingungen nicht an Enone addiert werden

### 3.1.2. Addition von Hexamethyldistannan

Mit  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  findet in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Katalysatorsystemen kein Umsatz statt. Dagegen reagiert  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  im Verlauf der Reaktion zwar vollständig ab. Allerdings führen die Umsetzungen nicht zu den gewünschten Produkten. Vielmehr wird in den meisten Fällen die Bildung von  $\text{Me}_4\text{Sn}$  als Hauptprodukt beobachtet.

Bei der äquimolaren Umsetzung von 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-on und  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  in DMF mit den Katalysatoren  $\text{CuL}_4\text{Cl}$  (V. 9),  $\text{CuL}_4\text{Cl} / \text{Y}(\text{OTf})_3$  (V. 10),  $\text{CuJ}$  (V. 13),  $\text{CuJ} / \text{Y}(\text{OTf})_3$  (V. 14) und  $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 / \text{PBU}_3$  (V. 11) kann ein vollständiger Umsatz von  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  unter Bildung von  $\text{Me}_4\text{Sn}$  registriert werden. Ein 200 %iger Überschuß an  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  führt ebenfalls ausschließlich zur Bildung von  $\text{Me}_4\text{Sn}$  (V. 12).

Die Katalysatorsysteme  $\text{CuJ} / \text{Y}(\text{OTf})_3$  (V. 15) und  $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 / \text{PBU}_3$  (V. 16) werden in DMF auch auf das Substrat Isophoron angewendet, wobei erneut ausschließlich die Bildung von  $\text{Me}_4\text{Sn}$  beobachtet wird.

Der Einfluß des Lösungsmittels soll in einem unpolareneren Lösungsmittel überprüft werden. Allerdings führt die Verwendung von Benzol lediglich zur Bildung von  $\text{Me}_4\text{Sn}$  (V. 17).

Der Ersatz der Cu(I)-Katalysatorsysteme durch  $\text{PdL}_4$  demonstriert aber die Empfindlichkeit der Kombination Solvens/Katalysator. So kann bei der Reaktion von 1-Phenylpent-1-en-3-on und  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  in Benzol kein Umsatz beobachtet werden (V. 18). Dagegen entsteht in DMF erneut  $\text{Me}_4\text{Sn}$  als Hauptprodukt (V. 19).

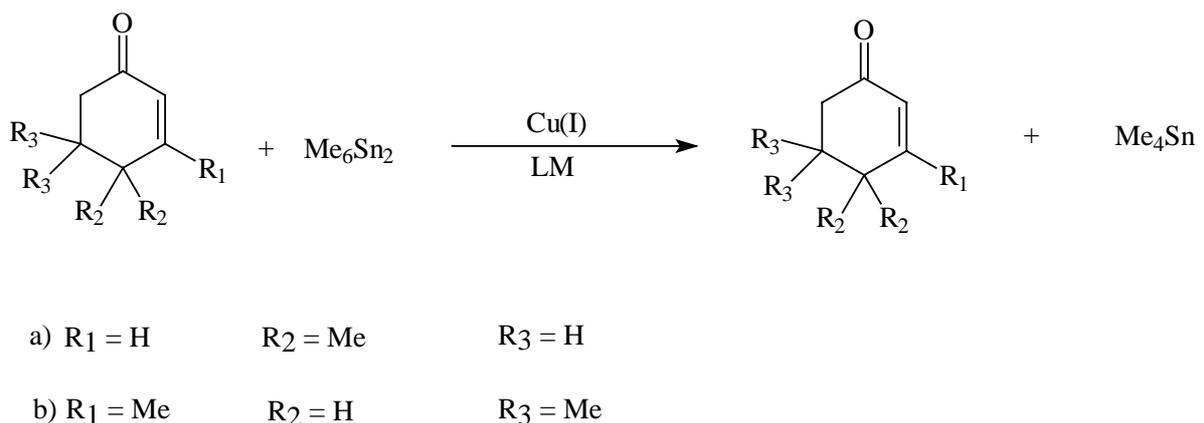


Abb. 3: Die Umsetzung von  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  mit cyclischen Enonen führt zur Bildung von  $\text{Me}_4\text{Sn}$

### 3.2. *ÜM-katalysierte Addition von $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ an terminale Alkine*

Die Addition von  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  an Alkine mit den Katalysatoren  $\text{PdL}_4$  oder  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  bei Temperaturen bis zu  $85^\circ\text{C}$  ist ein etabliertes Verfahren zur Synthese von (Z)-1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkenen. Diese Bedingungen können eine vollständige Addition von  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  an terminale Alkine nicht generell gewährleisten. Unter Berücksichtigung der Reversibilität und des negativen Reaktionsvolumens der Additionsreaktion kann eine Umsatzverbesserung durch eine Reaktionsführung unter hohem Druck erzielt werden<sup>[35]</sup>.

An dieser Stelle soll die Tauglichkeit einiger ÜM-Katalysatoren bzw. Katalysatorsysteme untersucht werden, eine allgemeine Anwendbarkeit der Addition von  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  an terminale Alkine gemäß Abb. 4 zu gewährleisten.

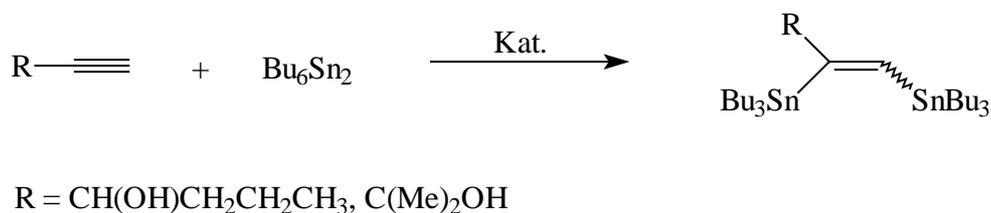


Abb. 4: Addition von  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  an terminale Alkine

Die Reaktion wird an den Modellsubstanzen 3-Hydroxyhex-1-in und 3-Hydroxy-3-methylbut-1-in durchgeführt. Die untersuchten Katalysatoren sind  $\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}$ ,  $\text{Rh}(\text{COD})\text{acac} / 2 \text{PPh}_3$ ,  $\text{RhL}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Rh}(\text{COD})\text{BF}_4$ ,  $\text{PtL}_4$  und  $\text{NiL}_4$ . Dabei werden die  $\text{Rh}(\text{I})$ -Verbindungen wegen ihrer Katalysefähigkeit bei der Hydrosilylierung von Alkinen<sup>[65]</sup> untersucht. Die  $\text{Ni}(0)$ - und  $\text{Pt}(0)$ -Komplexe sollten wegen ihrer Zugehörigkeit zur Gruppe 8b im Periodensystem einen günstigen Ansatzpunkt zur Untersuchung ihrer katalytischen Aktivität bzgl. der Addition von  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  an terminale Alkine bieten.

Die verwendeten  $\text{Rh}(\text{I})$ -Verbindungen zeigen weder bei RT noch bei 60-80°C die gewünschte Katalyseaktivität. Im Fall von  $\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}$  wird bei 20°C weder pur noch in THF das gewünschte Produkt gebildet, während bei 80°C in THF ein Umsatz von < 5 % zu  $\text{Bu}_4\text{Sn}$  und eine Verbindung mit der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) von -67.4 ppm (V. 20) beobachtet wird. Diese Signallage spricht für die Bildung des 1-Tributylstannyl-3-hydroxyhex-1-in<sup>[18,66,67]</sup>. Die Umsetzung von 3-Hydroxyhex-1-in mit  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  in Aceton bei 60°C unter Katalyse mit dem System  $\text{Rh}(\text{COD})\text{acac} / 2 \text{PPh}_3$  zeigt im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum keinen Hinweis auf die Bildung des gewünschten Produktes. Nach Zugabe von THF wird allerdings die gleiche Produkt-/Edukt-Zusammensetzung gefunden wie im oben beschriebenen Beispiel (V. 21). Dies gilt auch bei einer Reaktionsführung in THF unter Verwendung von  $\text{RhL}_3\text{Cl}$  (V. 22),  $\text{Rh}(\text{COD})\text{BF}_4$  (V. 23) oder  $\text{NiL}_4$  (V. 24). Hier wird das erwähnte Produkt- / Edukt-Verhältnis bereits bei 20°C erreicht und bei Temperaturerhöhung nicht geändert.

Auch bei der Verwendung von  $\text{PtL}_4$  als Katalysator der Reaktion von 3-Hydroxyhex-1-in mit  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  bei 20°C wird ein ähnliches Produkt- / Edukt-Verhältnis gefunden (V. 25). Dagegen tritt bei 70°C die Bildung eines Additionsproduktes in den Vordergrund. Die entsprechenden Signale liegen im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum bei -62.9 ppm und -67.5 ppm. Dabei wird nach 42 h ein Umsatz von 20 % erreicht (V. 26), und nach 92 h kann ein Umsatz von 31 % erzielt werden (V. 27).

Die Umsetzung von  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  mit 3-Hydroxy-3-methylbut-1-in unter Katalyse mit  $\text{PtL}_4$  liefert bei  $85^\circ\text{C}$  ein Produkt, dessen Signale im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum chemische Verschiebungen von  $-64.4$  ppm und  $-65.8$  ppm aufweisen. Dabei beträgt nach 19 h der erzielte Umsatz 17 % (V. 28), während durch eine Reaktionszeit von 85 h der Umsatz unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur auf 19 % gesteigert werden kann (V. 29).

Der geringe Umsatz und die Art der Produkte bei Verwendung von  $\text{Rh(I)}$ - und  $\text{Ni(0)}$ -Katalysatoren machen einen Erfolg auf diesem Wege unwahrscheinlich. Der Katalysator  $\text{PtL}_4$  ermöglicht zwar die Bildung der erwarteten Additionsprodukte mit ca. 20-30 %igem Umsatz. Allerdings bewährt er sich als universell einsetzbarer Katalysator zur vollständigen Addition von  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  an terminale Alkine nicht.

### 3.3. $\text{ÜM}$ -katalysierte Addition von Tetrabutyl-distannanen an Alkine

#### 3.3.1. Addition von 1,2-disubstituierten 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distannanen an Alkine

**Scherping**<sup>[20]</sup> konnte die Addition von Dihalogentetramethyldistannanen an Alkine auf thermischem Wege durchführen. Der Einbau der Halogensubstituenten bewirkt eine Aktivierung der Sn-Sn-Bindung, so daß im Gegensatz zum  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  unter den Reaktionsbedingungen die Addition zum Z-konfigurierten Produkt gelingt. Dies ist beispielhaft in Abb. 5 aufgeführt:

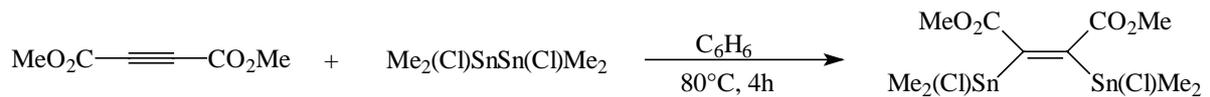


Abb. 5: Thermisch induzierte Addition von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldistannan an Acetylen-dicarbon säuredimethylester

Daher sollte eine Aktivierung der Sn-Sn-Bindung von  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  in Form einer Substitution mit induktiv elektronenziehenden Gruppen eine Addition ähnlich dem  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  an Alkine zu ermöglichen.

In diesem Sinne sollen mit Acetoxy- bzw. Chlor-Substituenten versehene Tetrabutyl-distannane mit Alkinen umgesetzt werden. Dies ist in Abb. 6 schematisch aufgeführt.

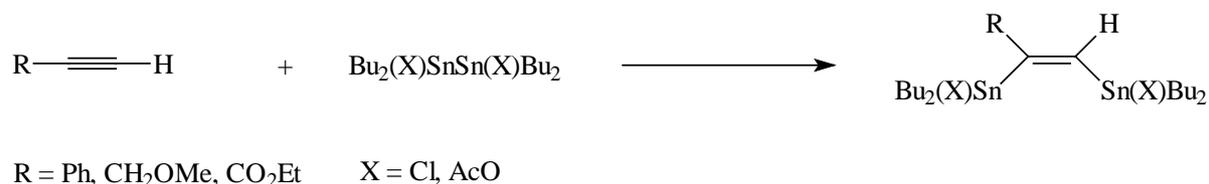


Abb. 6: Addition von Tetrabutyl-distannanen an terminale Alkine

Die Substitution des Liganden X durch eine Alkylgruppe ist im Fall X = Cl durch Grignard-Reaktion möglich, so daß über diesen Weg 1,2-Bis(tributylstannyl)alk-1-ene zugänglich sind. **Mitchell und Moschref** gelang dies am Beispiel des (Z)-3-Bromodibutylstannylpropenyl-2'-furylethers und EtMgBr<sup>[68]</sup>.

### 3.3.2. Synthese der Edukte

Die Synthese von Bu<sub>2</sub>(Cl)SnSn(Cl)Bu<sub>2</sub> durch basen- (V. 30) oder Pd-katalysierte (V. 31) Kupplung des Bu<sub>2</sub>Sn(H)Cl, welches Gleichgewichtsmischungen von Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> und Bu<sub>2</sub>SnH<sub>2</sub> entstammt, kann unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht zum Erfolg geführt werden. Dies ist in Abb. 7 dargestellt.

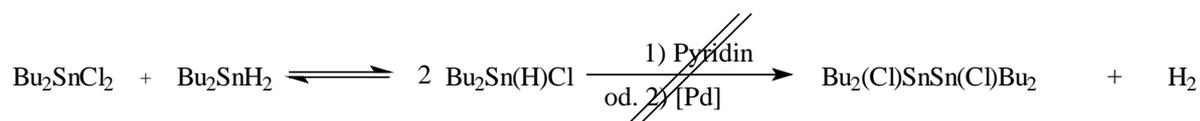


Abb. 7: Die basen- und Pd-katalysierte Darstellung von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrabutyl-1,2-distannan gelingt unter den Versuchsbedingungen nicht

Vielmehr wird laut der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren die Bildung von Produktgemischen beobachtet. Im Fall der basenkatalysierte Methode entsteht  $\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{SnOSn}(\text{Cl})\text{Bu}_2$  ( $\delta / \text{ppm} = -91.1$  und  $-142.2$ ) und  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  ( $\delta / \text{ppm} = 150.8$ ). Das nicht identifizierte Hauptprodukt weist ein Signal bei  $93.1$  ppm auf. Daneben entsteht ein Produkt mit einem Signal bei  $102.4$  ppm. Desweiteren wird ein Signal bei  $120.9$  ppm mit einer Kopplung von  $1456$  Hz gefunden. Dies spricht für die Bildung von  $\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{SnSn}(\text{Cl})\text{Bu}_2$ . Allerdings beträgt die Kopplung eines weiteren Signals bei  $-109.1$  ppm  $1459$  Hz. Dies deutet daher eher auf die Bildung von  $\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{SnSnBu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Bu}_2$  hin.

Im Fall der Pd-katalysierten Kupplung besitzt das Hauptprodukt ein Signal bei  $103.5$  ppm mit einer Kopplung von  $2664$  Hz. Nebenprodukte treten in geringerem Maße auf als bei der basenkatalysierten Reaktion. Man kann  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  ( $\delta = 153.9$  ppm) nachweisen. Die Signale bei  $-108.1$  ppm ( $^1\text{J}(\text{Sn}-\text{Sn}) = 1468$  Hz) und  $128.06$  ppm ( $^1\text{J}(\text{Sn}-\text{Sn}) = 1466$  Hz) treten hier ebenfalls auf und weisen auf die Bildung von  $\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{SnSnBu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Bu}_2$  hin.  $\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{SnOSn}(\text{Cl})\text{Bu}_2$  kann dagegen nicht nachgewiesen werden.  $\text{Bu}_2(\text{OAc})\text{SnSn}(\text{OAc})\text{Bu}_2$  wird aus Eisessig und  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  hergestellt<sup>[69,70]</sup> (V. 32).  $\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{SnSn}(\text{Cl})\text{Bu}_2$  ist am einfachsten durch Einleiten von HCl in eine etherische Lösung von  $\text{Bu}_2(\text{OAc})\text{SnSn}(\text{OAc})\text{Bu}_2$  zugänglich<sup>[71]</sup> (V. 33).

### 3.3.3. Addition von 1,2-Diacetoxy-1,1,2,2-tetrabutyl-distannan an terminale Alkine

Die Pd-katalysierte Addition von 1,2-Diacetoxy-1,1,2,2-tetrabutyl-distannan an terminalen Alkinen mit  $\text{PdL}_4$  und  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  kann nicht realisiert werden. Eine signifikante Abhängigkeit von Substrat oder Reaktionstemperatur wird nicht festgestellt (V. 34-40). Bei der Reaktionskontrolle mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren beobachtet man keinen Umsatz.

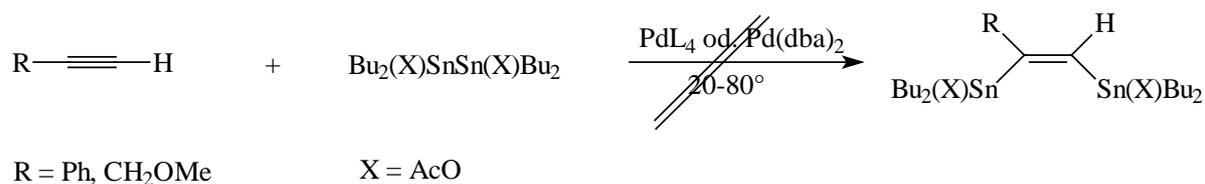


Abb. 8: Reaktion von 1,2-Diacetoxy-1,1,2,2-tetrabutyl-1,2-distannan mit terminalen Alkinen

Die geringe Reaktivität des 1,2-Diacetoxy-1,1,2,2-tetrabutyl-1,2-distannan gegenüber terminalen Alkinen scheint mit Blick auf die gewählten Reaktionstemperaturen in erster Linie sterische Gründe zu haben. So wird bei den beiden Sn-Atomen in  $\text{Bu}_2(\text{OAc})\text{SnSn}(\text{OAc})\text{Bu}_2$  eine ähnliche intramolekulare Stabilisierung wie im Methylderivat gefunden. Diese wird maßgeblich von der Pentakoordination an den Sn-Atomen bestimmt. **Adams et al.**<sup>[72]</sup> konnten außerdem eine Verkürzung der Sn-Sn-Bindung bei acetatverbrückten Tetraphenyldistannanen im Vergleich zum  $\text{Ph}_6\text{Sn}_2$ <sup>[73]</sup> feststellen. Im Bezug auf den für Bismetallierungen durch  $\text{PdL}_4$  allgemein anerkannten Katalysezyklus lassen diese geometrischen Restriktionen eine oxidative Insertion von Pd(0) in die Sn-Sn-Bindung offensichtlich nicht zu, womit die weiteren Katalyseschritte in der bekannten Form nicht beobachtet werden.

### 3.3.4. Addition von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrabutyl-distannan an terminale Alkine

Im Gegensatz zu 1,2-Diacetoxy-1,1,2,2-tetrabutyl-distannan kann bei Umsetzungen von terminalen Alkinen mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrabutyl-distannan unter Verwendung eines Pd(0)-Katalysators der Umsatz der Edukte beobachtet werden. Die Produktbildung ist nicht einheitlich, muß aber von einem Pd(0)-Katalysator eingeleitet werden (V. 41-42). Dabei kann sowohl  $\text{PdL}_4$  (V. 43) als auch  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (V. 44) ohne Änderung der Produktzusammensetzung genutzt werden. Man beobachtet deren Abhängigkeit von Substrat und Reaktionstemperatur. Bei der Umsetzung von Phenylacetylen mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrabutyl-distannan unter Verwendung des Katalysator  $\text{PdL}_4$  kann bei 20°C kein Umsatz nachgewiesen werden (V. 45). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80°C führt zur Bildung von  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  und  $\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{SnOSn}(\text{Cl})\text{Bu}_2$  (V. 44). Daneben tritt ein Signal auf, welches eine chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) von 114.6 ppm aufweist. Das zugehörige Produkt kann nicht identifiziert werden. Sämtliche Produktsignale werden im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum auch bei Verwendung von  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  detektiert.

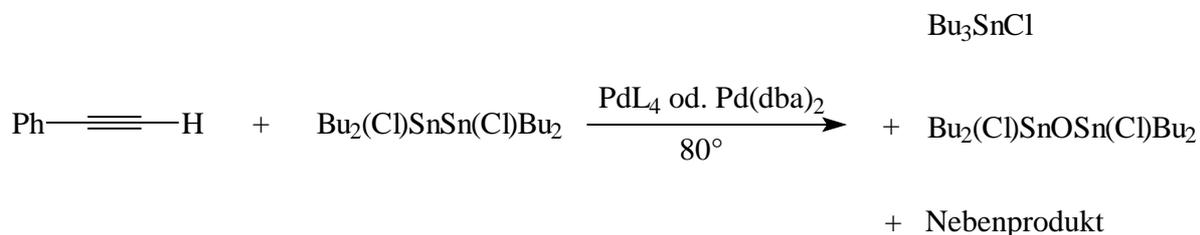


Abb. 9: Reaktion von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrabutyl-distannan mit Phenylacetylen

Allerdings tritt bei der Reaktion mit O-funktionalisierten Alkylsubstraten im Vergleich zu Phenylacetylen eine Ergänzung der Produktzusammensetzung auf. Bei der Verwendung von Methylpropargylether kann neben den oben beschriebenen Produkten die Bildung weiterer mit den vorhandenen Signallagen nicht charakterisierbarer Nebenprodukte nachgewiesen werden (V. 46). Darunter befinden sich Signale mit chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) von 54.8 ppm und 16.9 ppm. Die Lage der Signale und die zugehörigen Kopplungen sprechen für die Bildung eines Additionsprodukts im erwarteten Sinn<sup>[48,59,74]</sup>. Dies gilt auch für die Reaktion zwischen  $\text{Bu}_2(\text{Cl})\text{SnSn}(\text{Cl})\text{Bu}_2$  und Propiolsäureethylester unter Verwendung von  $\text{PdL}_4$  als Katalysator (V. 47). Die betreffenden Signale im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum weisen eine chemische Verschiebung von 57.9 ppm und -12.8 ppm auf.

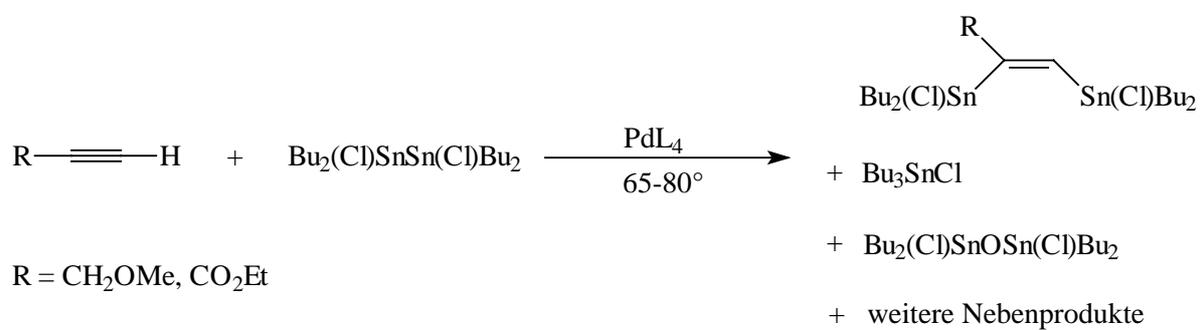


Abb. 10: Reaktion von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrabutyl-distannan mit O-funktionalisierten Alkinen

### 3.4. Stille-Reaktion von Hexabutyldistannan mit 1,2-Dibromalk-1-enen

Das Potential der Stille-Reaktion bei C-C-Verknüpfung ist bekannt. Auch die Knüpfung von C-Si-Bindungen ist hiermit möglich<sup>[75-78]</sup>. Die Stille-Reaktion ist für  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ <sup>[79-87,107-122]</sup> und  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ <sup>[75,88-106]</sup> bei Monostannylierungen von 1-Haloalk-1-enen als Alternative zur Hydrostannylierung terminaler Alkine etabliert und in Abb. 11 am Beispiel des  $\beta$ -Bromstyrens demonstriert.

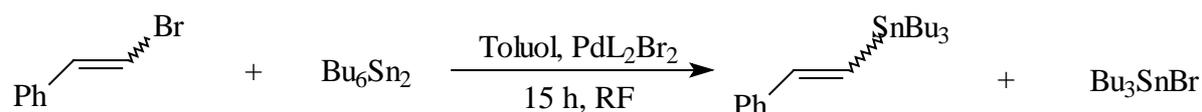
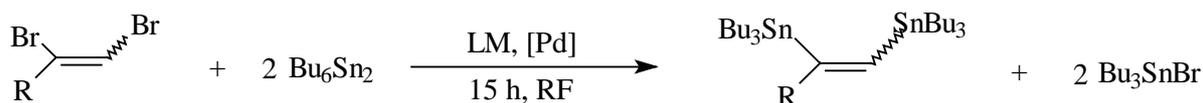


Abb. 11: Stille-Reaktion mit  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  am Substrat  $\beta$ -Bromstyren

Die Anwendung dieses Verfahrens auf die Reaktion zwischen  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  und 1,2-Dibromalk-1-ene sollte eine Möglichkeit darstellen, 1,2-Bis(tributylstannyl)alkene zu synthetisieren (Abb. 12).



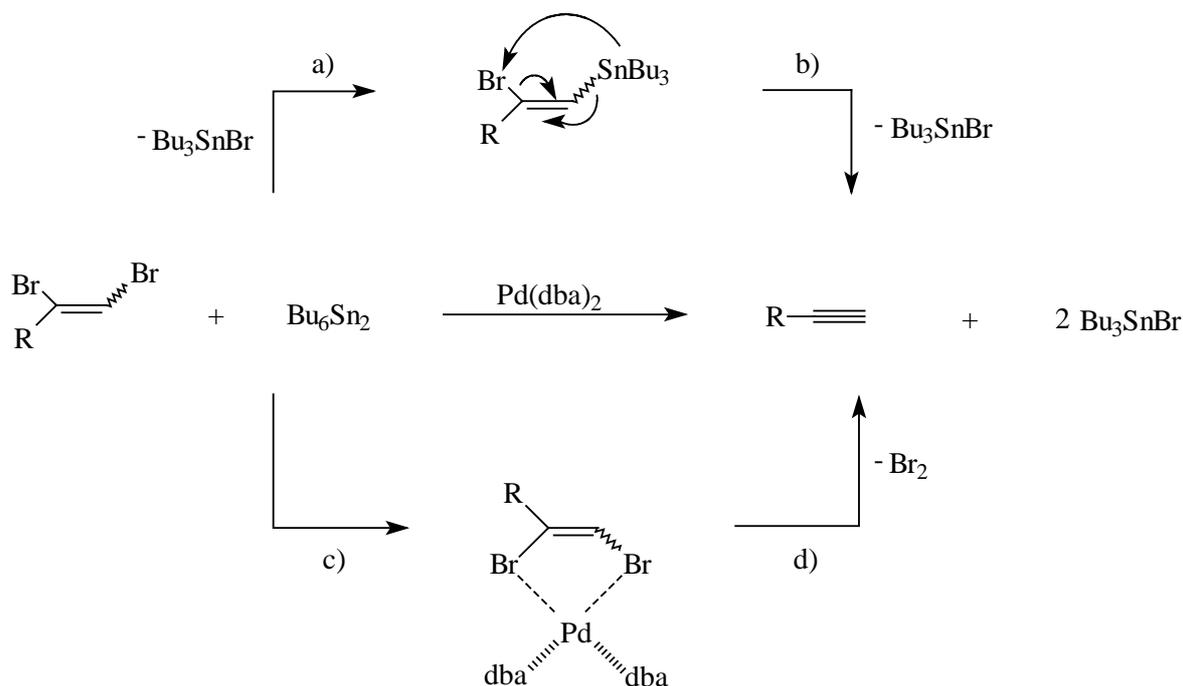
R=Ph,  $\text{CO}_2\text{Et}$ ,  $\text{CH}_2\text{OMe}$ , Bu

Abb. 12: Doppelte Stille-Reaktion von  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  an terminalen Alkinen

Die Ausgangsverbindungen können durch die Reaktion terminaler Alkine mit  $\text{Br}_2$  in Lösungsmittel wie MeOH und  $\text{CHCl}_3$  erzeugt werden<sup>[123-126]</sup>.

Allerdings kann die erwartete Produktbildung nicht registriert werden. Bei komplettem Umsatz wird im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ausschließlich die Bildung von  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$ , was die Reaktion als Eliminierung klassifiziert, detektiert. Äquimolare Mischungen von  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  mit 1,2-Dibromalk-1-enen sind bei  $80^\circ\text{C}$  und einem Katalysator-Anteil von 10 mol-% nach 12 h komplett umgesetzt (V. 48-51). Eine Erniedrigung des Katalysator-Anteils (V. 52-54) oder der Reaktionstemperatur (V. 55-57) hat eine deutliche Verlängerung der Reaktionszeit bzw. bei gleicher Reaktionszeit einen kleineren Umsatzgrad zur Folge ( $\text{R} = \text{MeOCH}_2$ ,  $\text{Bu}_3\text{SnBr}:\text{Bu}_6\text{Sn}_2 = 1:0.76$ , V. 57). Auch die Erhöhung der Konzentration an  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  hat keine Auswirkung auf die Produktzusammensetzung (V. 58-59). Dagegen hat die Verwendung eines Lösungsmittels in Abhängigkeit vom Substrat einen grundsätzlichen Einfluß auf die Produktbildung. Bei  $\text{R} = \text{Ph}$  wird in Kerosin (V. 60), Chinolin (V. 61) und Toluol (V. 62) kein Umsatz, bei  $\text{R} = \text{Bu}$  in diesen Solventien (V. 63-65) dagegen die Bildung des Eliminierungsproduktes  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  beobachtet. Die Reaktion erfolgt in Kerosin und Toluol schneller als im schwach koordinierenden Lösungsmittel Chinolin.

Eine ähnliche 1,2-Eliminierung konnten **Sato et al.**<sup>[127]</sup> bei der Reaktion von  $\text{Me}_3\text{SiSnBu}_3$  und  $\text{CsF}$  mit 1,2-Dibrombenzol feststellen. Das Reaktionsprodukt Dehydrobenzol (Benzin) reagiert in situ mit Furanen zu den entsprechenden Diels-Alder-Produkten. Die vermutete Produktbildung durch Eliminierung ist zusammen mit zwei denkbaren Reaktionswegen in Abb. 13 schematisch dargestellt.



$\text{R} = \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{CH}_2\text{OMe}, \text{Bu}$

Abb. 13: Mögliche Reaktionswege bei der Eliminierung

Der erste Reaktionsweg wird möglicherweise durch eine Stille-Reaktion eingeleitet, wobei ein Äquivalent  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  frei wird (a)). Die Eliminierung eines weiteren Äquivalents  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  (b)) könnte dann die Bildung des terminalen Alkins als zweitem Reaktionsprodukt erklären. Andererseits stellt die Bildung eines Pd-Komplexes durch oxidative Addition (c)) und anschließender reduktiver Eliminierung unter Bildung eines Äquivalents  $\text{Br}_2$ , welches mit  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  zu zwei Äquivalenten  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  reagiert, ebenfalls ein denkbare Modell zur Bildung der Produkte dar.

Die Bildung von  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  kann in allen Fällen nachgewiesen werden. Allerdings wird ausschließlich für  $\text{R} = \text{Ph}$  das erwartete Alkin als Nebenprodukt identifiziert. Bei den Substraten mit  $\text{R} = \text{Bu}$ ,  $\text{CO}_2\text{Et}$  und  $\text{CH}_2\text{OMe}$  kann nur  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  mit Sicherheit detektiert werden.

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß die terminalen Alkine zum einen als Reaktionsprodukte wider Erwarten eine untergeordnete Rolle spielen (1) und zum anderen nach ihrer Bildung unter den Reaktionsbedingungen (Pd(0)-Katalysator) entweder mit sich selbst (2a) oder einer anderen im Reaktionsgemisch vorhandenen Substanz (2b) weiterreagieren.

Im Fall der Reaktion zweier Äquivalente Phenylacetylen könnte sich in Anlehnung an die bekannte Cycloisomerisierung von Diinen<sup>[128,129]</sup> 1,3-Diphenylbut-1-in-2-en bilden. Dies kann in einem Kontrollversuch mit Phenylacetylen und  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  allerdings nicht bestätigt werden. Es findet kein Umsatz statt.

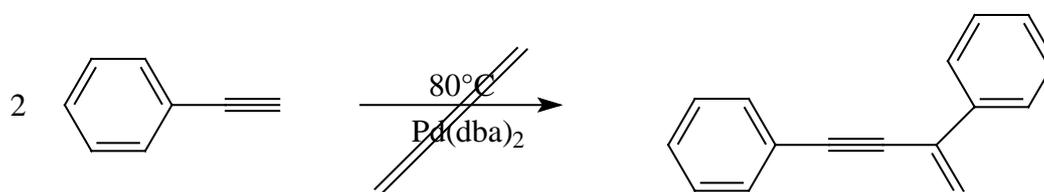


Abb. 14: Die Insertion der acetylenischen C-C-Bindung in die C-H-Bindung von Phenylacetylen kann unter den Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden

Im Sinne von (2b) wäre auch die Kupplung von Phenylacetylen mit  $\alpha,\beta$ -Dibromstyren möglich. Reaktionen dieser Art unter Einbeziehung von Pd(II)-Katalysatoren sind von **Sonogashira**<sup>[8]</sup> und **Heck**<sup>[130]</sup> eingeführt worden und von **Linstrumelle**<sup>[131-133]</sup> und **Burton**<sup>[134]</sup> auf Systeme, die dem vorliegenden ähnlich sind, angewendet worden.

Allerdings kann in einem Kontrollversuch mit Phenylacetylen und  $\alpha,\beta$ -Dibromstyren unter den Reaktionsbedingungen kein Umsatz festgestellt werden. Dagegen ändert sich das Isomerenverhältnis von cis- und trans- $\alpha,\beta$ -Dibromstyren.

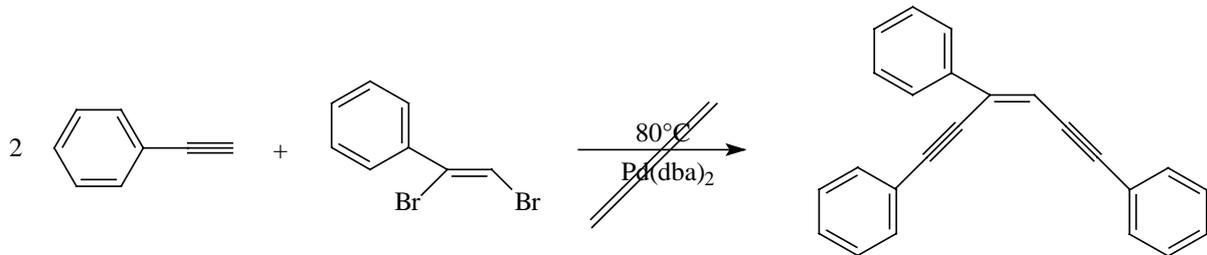


Abb. 15: Die Pd-katalysierte C-C-Kupplung von Phenylacetylen und  $\alpha,\beta$ -Dibromstyren kann unter den Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden

### 3.5. Versuche zur Addition von $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ an terminale Alkine

Bei der Addition von  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  an Alkine haben sich Katalysatoren wie  $\text{PdL}_4$  und  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  bewährt. Allerdings haben sie die Nachteile einer teuren Herstellung, einer bei kommerziell erworbenen Produkten teilweise mangelnden Qualität und einer schlechten Regenerierbarkeit. Durch Anbinden an eine Polymermatrix lässt sich einerseits die Regenerierbarkeit erhöhen. Im Fall des  $\text{PdL}_4$  ist dies von **Pittman und Ng**<sup>[135]</sup> untersucht worden.

Andererseits kann ein kostengünstigeres Produkt ebenfalls in die Überlegungen einfließen. Elemente der Gruppe IIb spielen hier eine wichtige Rolle. Daher wird  $\text{CuI}$  auf seine katalytische Aktivität im Hinblick auf die Addition von  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  an terminale Alkine untersucht. Als Modellsubstanz wird Ethylpropiolat gewählt, da die Vergleichswerte bzgl. Reaktionstemperatur und-zeit ( $25^\circ\text{C}$ , 24 h) bei Verwendung von  $\text{PdL}_4$  als Katalysator günstig sind.

Die Addition von  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  an Ethylpropiolat weist bei  $25^\circ\text{C}$  einen geringen Umsatz auf. Das Gemisch besteht aus nicht umgesetztem  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  und vermutlich sowohl aus dem Additionsprodukt als auch 3-Trimethylstannyl-propionsäureethylester. Im Gegensatz zur durch  $\text{PdL}_4$  katalysierten Addition ist die Reaktion mit  $\text{CuI}$  nach 24 h nicht vollständig. Auch nach 48 h kann keine Umsatzsteigerung festgestellt werden (V. 66). Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $70^\circ\text{C}$  hat die zusätzliche Bildung von  $\text{Me}_4\text{Sn}$  zur Folge und damit einen geringen Einfluß auf die Produktbildung und deren Zusammensetzung (V. 67).

## 4. Synthese von 1,2-Distannacyclen

### 4.1. Synthese von 1,*n*-Distannacyclen

Seit geraumer Zeit besteht ein Interesse an Carbocyclen, die mehrere Sn-Ringglieder aufweisen. Erste Erfolge konnten bei der Synthese von Makrocyclen erzielt werden, deren Sn-Substituenten durch Alkylbrücken verbunden sind. Mit Hilfe der Grignard-Reaktion gelang **Davies et al.**<sup>[136,137]</sup> die Darstellung von 1,1,6,6-Tetraphenyl-1,6-distannacyclodecan.

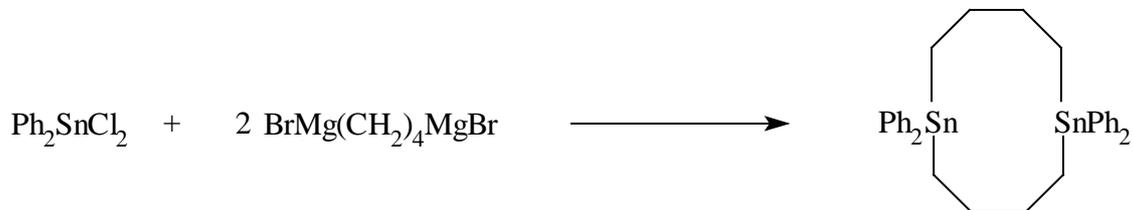


Abb. 16: Darstellung von 1,1,6,6-Tetraphenyl-1,6-distannacyclodecan

Unsymmetrische Verbrückungen lassen sich ebenfalls realisieren. **Jurkschat und Gielen**<sup>[138]</sup> konnten 1,3-Distannacycloalkane aus Bis(natriumdiorganosstannyl)methan und  $\alpha,\omega$ -Dichloralkanen in flüssigem  $\text{NH}_3$  darstellen ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $n = 3,4$ ).

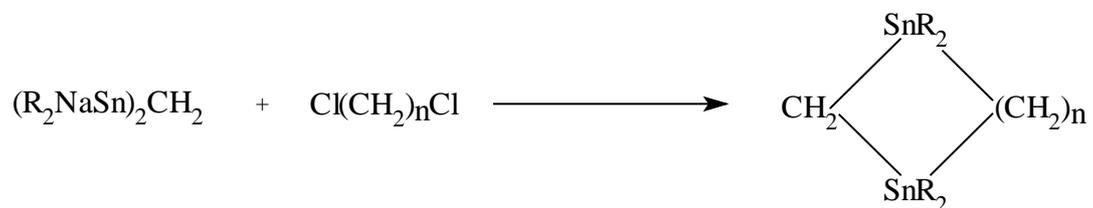


Abb. 17: Bildung von Distannacyclen mit unsymmetrischen Verbrückungen

Auf diese Weise ist es möglich, die Ringgröße und die Anzahl der beteiligten Sn-Atome zu variieren. Durch Substitution von jeweils einer oder zwei der exocyclischen Alkyl- oder Arylsubstituenten an den Sn-Atomen durch Einführung von Halogenliganden kann die Lewis-Acidität erhöht werden. Diese Eigenschaft kann für die Komplexbildung und den Transport von Halogen-Ionen genutzt werden<sup>[139,140]</sup>. Bei der Substitution von Methylgruppen durch Cl am Zentralatom haben sich  $\text{HgCl}_2$ <sup>[139,141]</sup> und  $\text{SnCl}_4$ <sup>[141,142]</sup> bewährt. Gute Ergebnisse werden auch mit der Halodemethylierung mit  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ <sup>[141]</sup> oder  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$ <sup>[142]</sup> erzielt. Die Funktionalisierung von Phenylzinnverbindungen erfolgt mittels  $\text{HBr}$ <sup>[143]</sup> oder  $\text{I}_2$ <sup>[144]</sup>.

Das erste Beispiel für einen Ring mit Distannan-Bindungen ist das von **Jurkschat und Gielen** synthetisierte 1,1,2,2,4,4,5,5-Octaphenyl-1,2,4,5-tetrastannacyclohexan<sup>[145,146]</sup>. Entsprechende methylsubstituierte Tetrastannacyclohexane sind von **Preut et al.**<sup>[147]</sup> und **Mitchell et al.**<sup>[37]</sup> beschrieben worden. **Neumann und Schwarz**<sup>[148]</sup> berichten über die photochemische Synthese eines butylsubstituierten Distannacyclohexens.

#### 4.2. Verwendung von 1,2-Distannacyclen

Die Pd-katalysierte Addition von Hexamethyldistannan an Alkine und Allene wurde von **Mitchell et al.** eingeführt<sup>[28,29,34,149,150]</sup>. Auch die Umsetzung von 1,1,2,2,4,4,5,5-Octamethyl-tetrastannacyclohexanen mit Alkinen ist intensiv untersucht worden<sup>[34,151]</sup>.

Da die Reaktionen von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disilacyclen mit Acetylen, Acetylendicarbonsäuremethylester und Phenylacetylen unter Pd-Katalyse zur Darstellung neuer Si-haltiger organischer Verbindungen geführt hat<sup>[32]</sup>, sollten die analogen Umsetzungen mit 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distannacyclen eine praktikable Methode darstellen, um 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-distannacycloalk-2-ene zu synthetisieren.

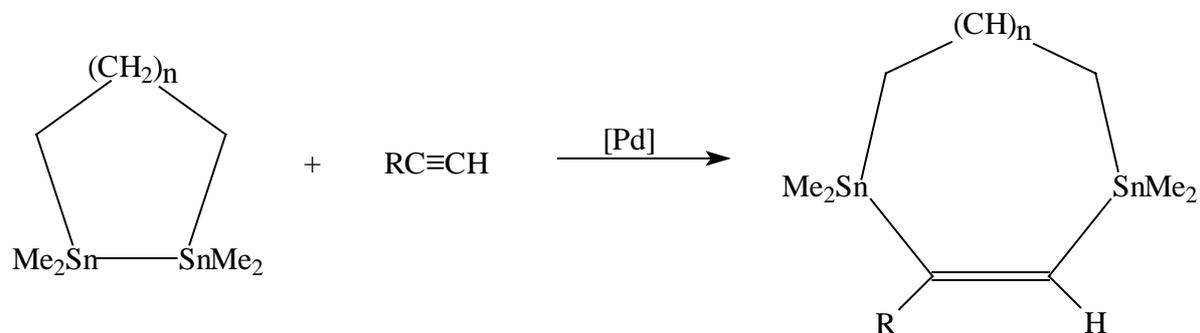


Abb. 18: Syntheseweg zur Darstellung von 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-distannacycloalk-2-enen

Diese Verbindungen lassen sich durch geeignete Hydrierungsreagenzien in die 1,4-Distannacycloalkane überführen. Auch eine metallkatalysierte C-C-Kupplung sollte möglich sein, um etwa den Einfluß von Ringspannung auf die Stille-Reaktion zu untersuchen.

**Sakurai et al.**<sup>[152]</sup> konnten 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disilacycloalkane mit 1,3-Dienen unter Pd-Katalyse zur Reaktion bringen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von **Killing**<sup>[33]</sup> und **Kowall**<sup>[34]</sup>, die 1,3-Diene mit  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  umsetzten, könnte eine Addition der 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distannacycloalkane an (substituierte) 1,3-Diene zu interessanten neuen Distannamakrocyclen führen.

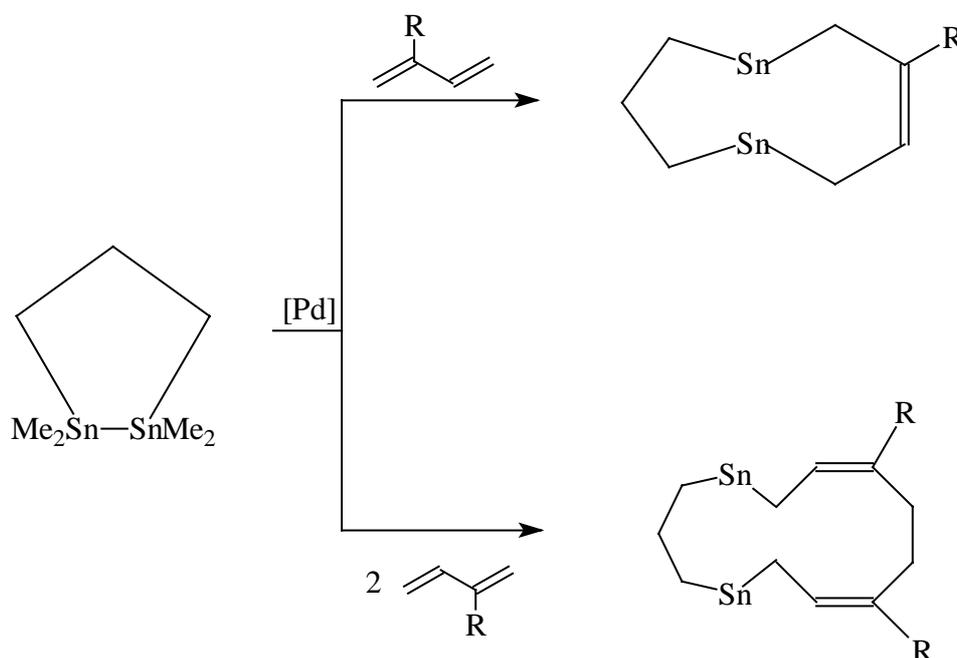
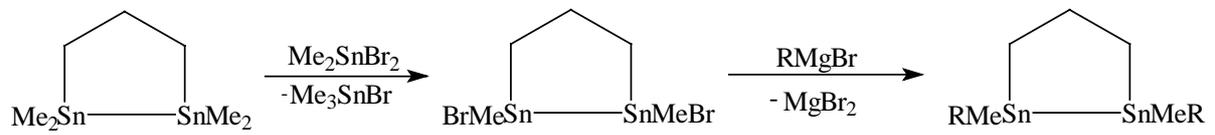


Abb. 19: Addition von 1,2-Distannacycloalkanen an Diene

Weitere Funktionalisierungen an den Sn-Atomen können zur Umalkylierung oder zum Aufbau von Bi- und Tricyclen verwendet werden.



R = Alkyl; Alkenyl; Aryl; Benzyl; 1,n-Alkyliden

Abb. 20: Aufbau von Bi- und Tricyclen mit Sn-Atomen am Brückenkopf

### 4.3. Strategien zur Synthese von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distannacycloalkanen

#### 4.3.1. Synthese von 1,2-Distannacycloalkanen

Zum Aufbau von 1,2-Distannacycloalkanen gibt es mehrere Synthesestrategien. An dieser Stelle sollen drei Möglichkeiten näher betrachtet werden.

##### 4.3.1.1. Wurtz-Kupplung

Das Syntheseprinzip liegt in diesem Fall in der Bildung der Sn-Sn-Bindung durch intramolekulare Reaktion, wobei Reaktionsparameter wie Art und Menge des Lösungsmittels eine wichtige Rolle spielen.

**Fabisch**<sup>[40]</sup> konnte mit Hilfe einer Wurtz-Kupplung 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distannacycloheptan in einer Ausbeute von 4 % aus 1,5-Bis(bromodimethylstannyl)pentan erhalten.

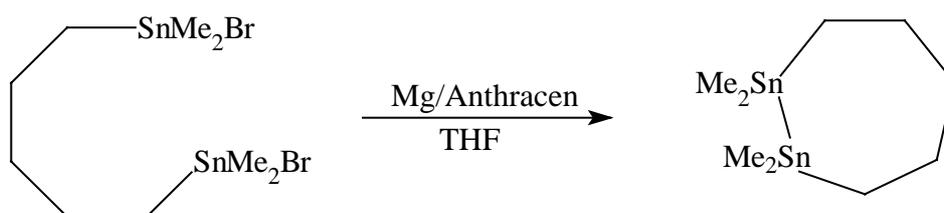


Abb. 21: Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distannacycloheptan durch Wurtz-Kupplung

**Hermann et al.**<sup>[41]</sup> haben diese Strategie auf die Bildung silylverbrückter Distannane übertragen können. Dabei werden die Vier-, Fünf- und Sechsringer in Ausbeuten zwischen 76-84 % erhalten.

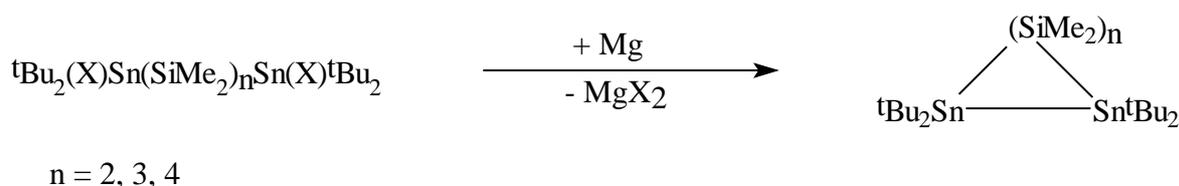


Abb. 22: Synthese von 1,2-Distannacyclosilanen

### 4.3.1.2. Grignard-Reaktion

Die Bildung der verbrückenden Sn-C-Bindungen in einer intermolekularen Reaktion stellt ein weiteres Syntheseprinzip dar. Die Sn-Sn-Bindung ist etwa in 1,2-Dihalo-1,2-dimethyl-2,3-distannabutanen bereits in einem der Reaktionspartner realisiert. Daher ist dessen Reaktion mit Dibrom- $\mu$ -1,n-alkandiyldimagnesium unter Bildung der gewünschten Produkte denkbar.

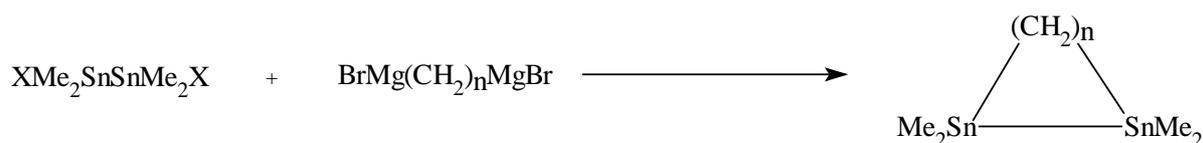


Abb. 23: Syntheseroute zur Bildung von 1,2-Distannacycloalkane

### 4.3.1.3. Pd-katalysierte Kupplung von $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkanen

Eine weitere Synthesestrategie befaßt sich mit einer intramolekularen Kupplung, die nicht auf einer klassischen metallorganischen Reaktion beruht. Hier wird vielmehr die katalytische Wirkung von organischer Pd-Verbindungen genutzt.

**Mitchell et al.**<sup>[29]</sup> und **Bumagin et al.**<sup>[42]</sup> haben die Pd-katalysierte Kupplung von  $\text{Me}_3\text{SnH}$  und  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  zu  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  bzw.  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  eingeführt.

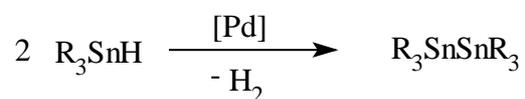
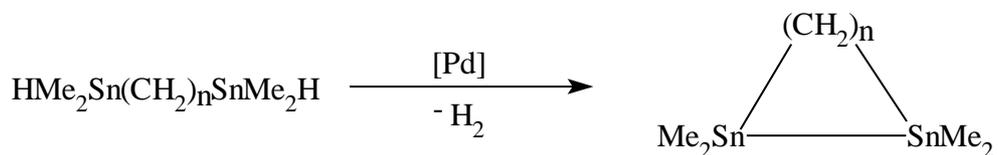


Abb. 24: Pd-katalysierte Kupplung von Trialkylzinnhydriden zu Hexaalkyldistannanen

Es sollte daher möglich sein, unter geeigneten Reaktionsbedingungen eine intramolekulare Kupplung von  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkanen zu den 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distannacyclen zu realisieren.



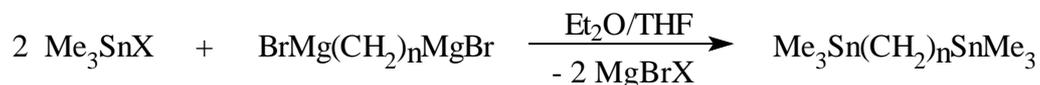
$$n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

Abb. 25: Ein möglicher Weg zur Synthese von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distannacycloalkanen

#### 4.4. Synthese der Ausgangsmaterialien

##### 4.4.1. Wurtz-Kupplung

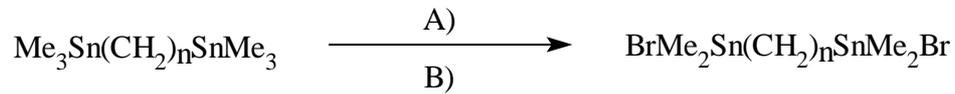
Die  $\alpha,\omega$ -Bis(bromodimethylstannyl)alkane sind in einer zweistufigen Synthesefolge aus Dibrom- $\mu$ -1,n-alkandiyldimagnesium (V. 68-69) und  $\text{Me}_3\text{SnX}$  (X = Cl, Br; V. 70-71) mit anschließendem Methyl-/Brom-Austausch zugänglich.



$$\text{X} = \text{Cl, Br} \quad n = 3, 4, 5$$

Abb. 26: Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Bis(trimethylstannyl)alkanen

Der Alkyl-Halogen-Austausch ist gemäß Abb. 27 sowohl mit  $\text{Br}_2$  (V. 73) als auch mit  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$ <sup>[40,142]</sup> (V. 74-75) durch Bromodemethylierung möglich. Allerdings hat die Anwendung von  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  zum einen den Vorteil, ohne Lösungsmittel auszukommen. Zum anderen kann das entstehende  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  der in Abb. 26 beschriebenen Reaktion als Edukt zugeführt werden



A)  $\text{CCl}_4, \text{Br}_2, - 2 \text{ MeBr}$

B)  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2, - 2 \text{ Me}_3\text{SnBr}$

Abb. 27: Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Bis(bromodimethylstannyl)alkanen

Die NMR-Daten der  $\alpha,\omega$ -Bis(bromodimethylstannyl)alkane mit einer Butyl- und einer Pentylverbrückung entsprechen den von **Fabisch**<sup>[40]</sup> ermittelten Werten.

Die Funktionalisierung des 1,4-Bis(triphenylstannyl)butans (V. 76) erfolgt durch Umsetzung mit  $\text{I}_2$  unter Bildung des 1,4-Bis(iododiphenylstannyl)butans (V. 77).

Die Grignard-Reaktion kann auch auf die Synthese von  $\alpha,\omega$ -Bis(tributylstannyl)alkanen angewandt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird beispielhaft das 1,4-Bis(tributylstannyl)butan dargestellt (V. 72). Die Indizierung der C- und H-Atome erfolgt gemäß Abb. 28 und dient der Zuordnung der in Tab. 1 zusammengefaßten NMR-Daten.

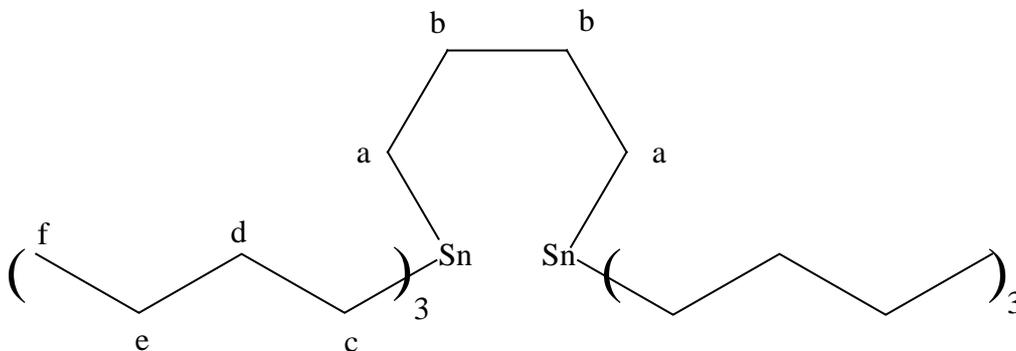


Abb. 28: Indizierung der C- und H-Atome in 1,4-Bis(tributylstannyl)butan

$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
0.80, t, J=8.3, 12 H, Sn-CH <sub>2</sub> (terminal)	8.76, $^1\text{J}=311$ Hz, C <sub>a</sub>	11.5
0.88, t, J=7.3, 18 H, CH <sub>3</sub>	8.80, $^1\text{J}=313$ Hz, C <sub>c</sub>	
0.91, t, J=7.3, 4 H, Sn-CH <sub>2</sub> (Brücke)	13.73, C <sub>f</sub>	
1.29, sx, J=7.4, 12 H,	27.46, $^3\text{J}=53$ Hz, C <sub>e</sub>	
1.34, qi, J=8.3, 4 H	29.33, $^2\text{J}=19$ Hz, C <sub>d</sub>	
1.46, qi, J=7.7, 12 H	31.96, $^2\text{J}= 52$ Hz, $^3\text{J}=19$ Hz, C <sub>b</sub>	

Tab. 1: NMR-Daten des 1,4-Bis(tributylstannyl)butans

Allerdings ist die Darstellung des 1,4-Bis(bromodibutylstannyl)butans durch Funktionalisierung der terminalen Tributylstannyl-Gruppen mittels Bromodemethylierung kaum möglich, da die Bevorzugung einer Substitutionsstelle ähnlich den oben besprochenen Methylzinnverbindungen im Fall der butylverbrückten Tributylzinnverbindungen nicht existiert. Man erhält schwer trennbaren Gemische verschiedener Organozinnbromide und unbefriedigende Ausbeuten.

#### 4.4.2. Grignard-Reaktion

Neben Dibrom- $\mu$ -1,n-alkandiyldimagnesium werden zur Synthese der 1,2-Distannacyclen 2,3-Dihalo-2,3-dimethyl-2,3-distannabutane benötigt, von deren Synthesemöglichkeiten an dieser Stelle einige näher erläutert werden.

##### 4.4.2.1. Wurtz-Kupplung

Nach **Zhivukin et al.**<sup>[153]</sup> soll die Bildung einer Sn-Sn-Bindung mittels Wurtz-Kupplung aus  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und Na möglich sein. Allerdings stimmen die physikalischen Daten des auf diese Weise erhaltenen Produkts mit bekannten Werten nicht überein, so daß Zweifel an der Anwendbarkeit dieser Methode begründet sind.



Abb. 29: Darstellung von 2,3-Dichlor-2,3-dimethyl-2,3-distannabutan mittels Wurtz-Kupplung

#### 4.4.2.2. Halodemethylierung von Hexamethyldistannan

Die Synthese der 2,3-Dihalo-2,3-dimethyl-2,3-distannabutane durch Halodemethylierung von  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  bei RT bzw.  $45^\circ\text{C}$  erfolgt nicht (V. 78-79). Vielmehr wird metallisches Sn und  $\text{Me}_3\text{SnX}$  gebildet.



Abb. 30: Synthese von 2,3-Dihalo-2,3-dimethyl-2,3-distannabutanen mittels Halodemethylierung

#### 4.4.2.3. Basenkatalysierte Sn-Sn-Bindungsbildung

Dihalotetramethyldistannane  $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) sollen laut **Gross et al.**<sup>[154]</sup> durch Insertion des Stannylens  $\text{Me}_2\text{Sn}$  in die Sn-X-Bindung von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) darstellbar sein. Einen anderen Weg zeigen **Neumann und Pédain**<sup>[155]</sup> auf. Sie wiesen darauf hin, daß Verbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{H})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) unter der Einwirkung von Aminen quantitativ Dihalotetraalkyldistannane bilden. Eine für  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  praktikable Lösung bietet **Mathiasch**<sup>[156]</sup> an (V. 80-81). Hierbei werden aus  $\text{Me}_2\text{SnH}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) die benötigten Gleichgewichtsmischungen hergestellt (1). Die Kupplung erfolgt mit Pyridin bei RT unter heftiger  $\text{H}_2$ -Entwicklung (2).

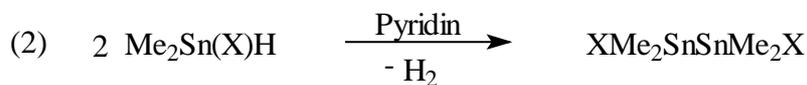
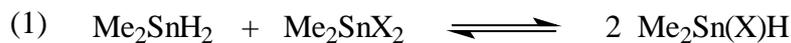


Abb. 31: Darstellung von 1,2-Dihalo-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-distannanen

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren beider Derivate sind in  $\text{d}_4$ -Methanol gemessen. Unter Berücksichtigung der neuen Daten des Br-Derivates sind die Werte des Cl-Derivates als Vergleich in Tab. 2 zusammengefaßt.

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
$\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$	0.70 ppm, s, $^2\text{J}(\text{Sn}, \text{H}) = 60 \text{ Hz}$ , $^3\text{J}(\text{Sn}, \text{H}) = 11 \text{ Hz}$	3.93 ppm, s, $^1\text{J}(\text{Sn}, \text{C}) = 363 \text{ Hz}$ , $^2\text{J}(\text{Sn}, \text{C}) = 94 \text{ Hz}$	16.5, $^1\text{J}(\text{Sn}, \text{Sn}) = 9942 \text{ Hz}$
$\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Br}_2$	0.80 ppm, s, $^2\text{J}(\text{Sn}, \text{H}) = 59 \text{ Hz}$ , $^3\text{J}(\text{Sn}, \text{H}) = 11 \text{ Hz}$	4.22 ppm, s, $^1\text{J}(\text{Sn}, \text{C}) = 355 \text{ Hz}$ , $^2\text{J}(\text{Sn}, \text{C}) = 88 \text{ Hz}$	-13.4, $^1\text{J}(\text{Sn}, \text{Sn}) = 9587 \text{ Hz}$

Tab. 2: NMR-Daten der 1,2-Dihalo-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-distannane

**Mathiasch** konnte zeigen, daß sich 2,3-Dihalo-2,3-dimethyl-2,3-distannabutane zum Einbau in Ringsysteme eignen<sup>[158]</sup>. So liefert die Umsetzung von  $\text{ClMe}_2\text{SnSnMe}_2\text{Cl}$  mit  $\text{Na}_2\text{S}$  2,2,3,3,5,5,6,6-Octamethyl-1,4-dithia-2,3,5,6-tetrastannian.

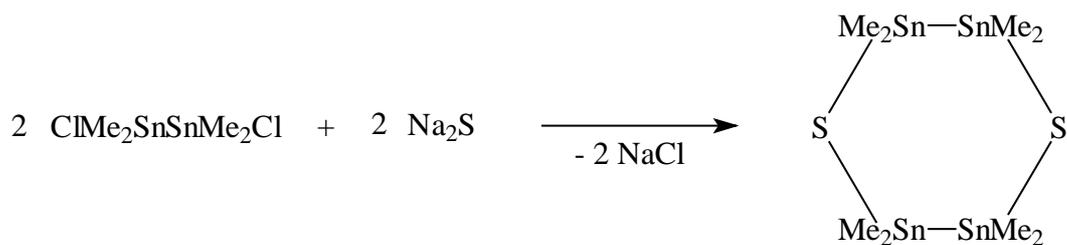


Abb. 32: Synthese von 2,2,3,3,5,5,6,6-Octamethyl-1,4-dithia-2,3,5,6-tetrastannian

### 4.4.3. Pd-katalysierte Kupplung von $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkanen

Die Synthese der  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane kann zum einen durch Halogenid-Hydrid-Austausch an den terminalen Sn-Atomen der Alkylkette realisiert werden. Hierbei werden mit geeigneten Hydridionen-Donatoren die nötigen Sn-H-Bindungen geknüpft; zum anderen kann der Aufbau einer Sn-C-Bindung zwischen einem Zinnhydrid und einer Alkylkette als Syntheseprinzip dienen.

#### 4.4.3.1. X/H-Austausch in terminalen Zinnhalogeniden unverzweigter Alkane

Dialkylaluminiumhydride, Borhydride und  $\text{LiAlH}_4$ <sup>[159]</sup> sind geeignete Reagenzien, um Reduktionen in Form von Halogen/Wasserstoff-Austauschoperationen durchzuführen. Dies konnten **Neumann und Niermann** anhand einiger Substrate demonstrieren<sup>[44]</sup>. Durch  $\text{LiAlH}_4$  gelang **Bulten und Budding**<sup>[43]</sup> mit  $\text{HMe}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_4\text{SnMe}_2\text{H}$  die erste Synthese eines  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkanes mittels  $\text{LiAlH}_4$ .

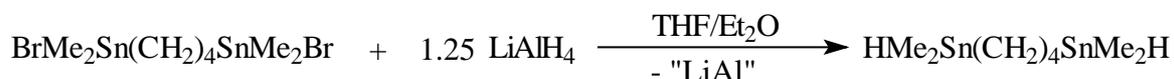


Abb. 33: Synthese von 1,4-Bis(hydridodimethylstannyl)butan

Für die Redktion des 1,4-Bis(bromodimethylstannyl)butan ist  $\text{LiAlH}_4$  am besten geeignet<sup>[22]</sup> (V. 82). Diese Methode ist für längerkettige Substrate wie 1,5-Bis(bromodimethylstannyl)butan wegen kleiner Ausbeuten und geringer Umsätze nicht geeignet (V. 83). Der Reaktionsverlauf ist uneinheitlich, wie die Umsetzung von 1,4-Bis(iododiphenylstannyl)butan bei RT mit  $\text{LiAlH}_4$  zeigt. Das Hauptprodukt hat eine chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) von -59.9 ppm, was unter Berücksichtigung von Lösungsmittelunterschieden dem Edukt entspricht (V. 84).

Eine Alternative stellt der Austausch zwischen einem Organozinnhalogenid und einem Organozinnhydrid dar. Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion.

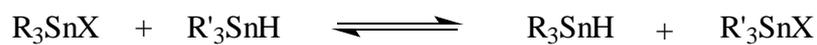


Abb. 34: Gleichgewichtsreaktion zwischen Organozinnhalogeniden und Organozinnhydriden

Daher sollte das gewünschte Organozinnhydrid am leichtesten destillativ aus der Reaktionsmischung zu entfernen sein. Dies kann etwa bei der Synthese von  $\text{Me}_2\text{SnH}_2$  aus  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ) und  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  nach **Kuivila et al.**<sup>[160]</sup> ausgenutzt werden.

Diese Technik wurde von **Mitchell und Bronk**<sup>[22]</sup> erfolgreich auf Organozinnhalogenide  $\text{XMe}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{SnMe}_2\text{X}$  mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  für Kettenlängen  $n = 1,2,3$  und mit  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  auf Kettenlängen  $n = 4,5,6$  angewandt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  als Hydridquelle für den Funktionalitätstransfer bei 1,5-Bis(bromodimethylstannyl)pentan verwendet (V. 85).

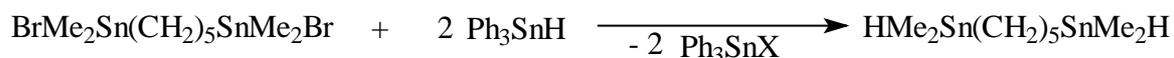


Abb. 35: Darstellung von 1,5-Bis(hydridodimethylstannyl)pentan

Die gemessenen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren stimmen mit den von **Mitchell und Bronk**<sup>[22]</sup> angegebenen Werten überein.

#### 4.4.3.2. $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane durch Bildung zweier Sn-C-Bindungen

In Kapitel 4.4.3.1. wird die Synthese von  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkanen durch Einführung der Funktionalität in das ansonsten vollständig konstituierte Molekül beschrieben. Als Alternative soll hier die Knüpfung von Sn-C-Bindungen zwischen  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen und (Hydridodimethylstannio)-Lithium erwähnt werden. Die endgültige Funktionalität ist hierbei am Sn-Atom bereits vorhanden. Die Generierung der  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane erfolgt in einer mehrstufigen Synthesefolge ausgehend von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und ist an einen Darstellungsmethode für unsymmetrische Organozinnhydride nach **Connil et al.**<sup>[45]</sup> angelehnt.

Im ersten Reaktionsschritt wird aus  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  durch Halogenid/Hydrid-Austausch mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$   $\text{Me}_2\text{SnH}_2$  erzeugt<sup>[160]</sup> (V. 85a)

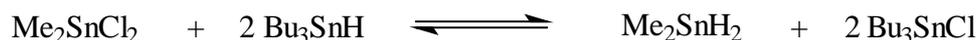


Abb. 36: Darstellung von  $\text{Me}_2\text{SnH}_2$  durch Halogenid/Hydrid-Austausch an  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$

$\text{Me}_2\text{SnH}_2$  ist auch aus  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  und  $\text{LiAlH}_4$ <sup>[162,163]</sup> oder DIBAL-H<sup>[44]</sup> zugänglich. Allerdings hat die beschriebene Methode mehrere Vorteile. Das Produkt kann wegen seines geringen Siedepunktes während der Reaktion bereits teilweise abdestilliert werden. Der Reaktionspartner  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  ist ein leicht zugängliches Reagenz, das bei der Reaktion im Überschuß eingesetzt und nach der Reaktion destillativ zurückgewonnen werden kann. Dies gilt auch für das als Nebenprodukt entstehende  $\text{Bu}_3\text{SnX}$ . Außerdem wird ohne Lösungsmittel gearbeitet und die Hydrolyse der entstehenden Li-Salze entfällt.

Im zweiten Reaktionsschritt wird die nucleophile Spezies durch Metallierung erzeugt. Dies erfolgt durch Umsetzung mit aus BuLi und Diisopropylamin in situ erzeugtem LDA (1). Das entstehende (Hydridodimethylstannio)-Lithium ist bei tiefen Temperaturen stabil (2).

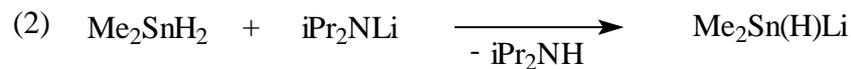
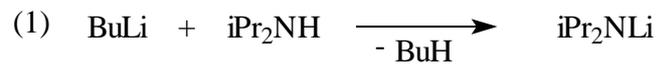


Abb. 37: (Hydridodimethylstannio)-Lithium als Zwischenprodukt bei der Synthese von  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkanen

Anschließend wird bei  $-50^\circ\text{C}$  die Reaktion durch Zugabe der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane eingeleitet (V. 86-91).

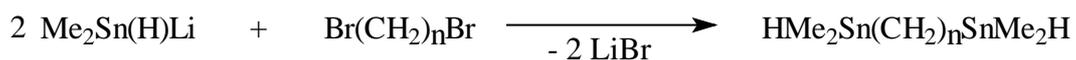


Abb. 38: Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkanen

Grundsätzlich können auch die höheren Alkylhomologen mit Alkylverbrückung synthetisiert werden. Die beschriebene Methode ist andren Synthese von Bis(hydridodimethylstannyl)alkanen deutlich überlegen, da wesentlich bessere Ausbeuten erzielt werden. Die Isolierung bei höheren Homologen ist schwierig, da die Siedepunkte der Produkte sehr hoch sind, und eine destillative Trennung unter Laborbedingungen daher nicht möglich ist. Alkylzinnhydride können zudem nicht adsorptiv filtriert werden.

So kann 1,9-Bis(hydridodimethylstannyl)nonan unter den vorliegenden Bedingungen nicht destillativ abgetrennt werden (V. 92). Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum, welches von dem flüssigen Rückstand aufgenommen wird, zeigen zum einen, daß ein Gemisch mehrerer Sn-

haltiger Verbindungen vorliegt. Zum anderen weist das Signal bei -103.3 ppm mit einer  $^1J(\text{Sn-Sn})$ -Kopplung von 3601 Hz auf die Existenz einer Verbindung mit mindestens einer Distannan-Einheit und damit eines Kupplungsproduktes hin. Vermutlich ist dieser Ringschluß thermisch induziert.

Die Isolierung der Butylzinn-Derivaten auf destillativem Weg ist unter den vorliegenden Laborbedingungen nicht möglich (V. 93-95). Allerdings sind die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) der Rohprodukte 1,3-Bis(hydridodibutylstannyl)propan und 1,4-Bis(hydridodibutylstannyl)butan von -80.5 bzw. -89.6 ppm mit bekannten Werten von Di-n-butyl-n-propylzinnhydrid mit -89.0 ppm oder Di-n-butyl-4-pentenylzinnhydrid mit -87.2 ppm vergleichbar<sup>[161]</sup>.

Die IR-Spektren der  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Das butylidenverbrückte Derivat wird in einer 10 Vol-%igen Lösung in Cyclohexan vermessen, während die übrigen Derivate ohne Verdünnung untersucht werden. Daher können für das butylidenverbrückte Derivat die Valenz- und Deformationsschwingungen im Zusammenhang mit CH-Fragmenten nicht wiedergegeben werden.

Die wichtigste Strukturinformation betrifft die Valenzschwingung  $\nu$  (SnH). Bei den pur vermessenen Substanzen wird sie bei 1823 bzw. 1824  $\text{cm}^{-1}$  angetroffen. Das Valenzschwingung  $\nu$  (SnH) des mit vier Methyleneinheiten verbrückten Derivates weist mit 1827  $\text{cm}^{-1}$  eine geringfügig höhere Wellenzahl auf. Dies ist auf die Gegenwart des Lösungsmittels zurückzuführen. Damit liegen die Banden in allen Fälle im typischen Bereich einer Valenzschwingung  $\nu$  (SnH)<sup>[1044,1045]</sup>. Im Fall des propylidenverbrückten Derivates ist die Bande der Valenzschwingung  $\nu$  (SnH) im Vergleich mit den übrigen hier besprochenen Verbindungen dieser Klasse breiter. Dies deutet auf eine mögliche Assoziation mittels der direkt an den Sn-Atomen gebundenen H-Atome hin. Einerseits handelt es sich um ein schwaches Assoziat, da die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) unter Einwirkung eines Lösungsmittels keinen Hinweis auf eine Koordinationsaufweitung liefert. Andererseits macht die aus einer möglichen Assoziation abzuleitenden räumliche Annäherung gerade das propylidenverbrückte Derivat zu einem interessanten Substrat bei der Pd-katalysierten Kupplung.

Die Valenzschwingungen  $\nu$  (CH) und die Deformationsschwingungen  $\delta$  (CH) der Methyl- und Methyleneinheiten liegen im Rahmen bekannter Werte.

Exakte Aussagen zu den symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen  $\nu$  (SnC) sind zum einen aufgrund der starken Überlagerung der Deformationsschwingungen  $\delta$  (SnH) schwierig. Zum anderen wird die Interpretation durch die Fülle der Schwingungen in diesem Bereich ( $\delta$  (SnH),  $\nu_{\text{asym}}$  (SnC, Methyl),  $\nu_{\text{asym}}$  (SnC, Alkyl),  $\nu_{\text{sym}}$  (SnC, Methyl),  $\nu_{\text{asym}}$  (SnC, Alkyl)) erschwert. Diese Schwierigkeit kann durch eine ergänzende Messung in einem Lösungsmittel umgangen werden.

Die wichtigsten IR-Schwingungen der  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Werte werden in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

V.					
86	87	88	89	90	Zuordnung
2981	-	2980	2963	2977	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$
2910	-	2919	2914	2919	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$
2848	-	2850	2848	2850	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$
2817	-	2816	2816	2811	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$
1828	1827	-	-	-	$\nu(\text{SnH})$
1824	-	1824	1823	1824	$\nu(\text{SnH})$
1456	1449	1462	1461	1453	$\text{CH}_2$ -Scherschwingung
1417	-	1417	1416	1406	$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$
1190	-	1190	1189	1172	$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_2(\text{Sn}))$
1010	-	1018	1019	1036	$\nu(\text{C-C})$
974	-	949	959	989	$\nu(\text{C-C})$
761	761	761	761	761	$\nu(\text{C-C}(\text{Sn}))$
716	712	-	712	714	$\rho(\text{CH}_2)$
507	515	507	511	512	$\delta(\text{SnH})$

Tab. 3: Ausgesuchte IR-Schwingungen der  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane

## 4.5. Versuche zur Darstellung von 1,2-Distannacycloalkanen

### 4.5.1. Versuche zur Cyclisierung der $\alpha,\omega$ -Bis(bromodimethylstannyl)alkane

**Fabisch**<sup>[40]</sup> und **Hermann et al.**<sup>[41]</sup> konnten die Cyclisierung einiger  $\alpha,\omega$ -Bis(bromodimethylstannyl)alkane mit Mg einleiten. Die von **Fabisch**<sup>[40]</sup> für Kohlenstoffverbrückungen erzielten geringen Ausbeuten lassen Versuche im Bezug auf einen Wechsel des cyclisierenden Agens sinnvoll erscheinen. Mit den Systemen Na/NH<sub>3</sub> und Na-K/Benzol konnte **Fabisch** nicht die gewünschten Ergebnisse erzielen.

Die Cyclisierung mit den Systemen Na/THF und Li/THF kann bei Raumtemperatur bzw. unter Rückfluß nicht beobachtet werden (V. 96-100).

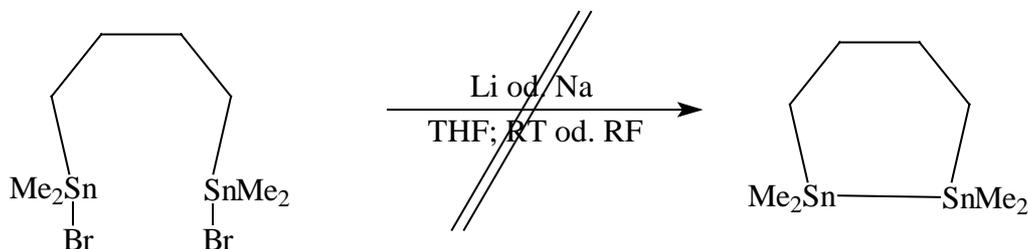


Abb. 39: Die Cyclisierung von 1,4-Bis(bromodimethylstannyl)butan mit Li bzw. Na gelingt unter den Reaktionsbedingungen nicht

Der Austausch der Methylsubstituenten an den Sn-Atomen durch Phenylgruppen führt ebenfalls nicht zu den gewünschten Ergebnissen (V. 101). Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum weist neben dem Edukt- ein weiteres Signal auf, dessen chemische Verschiebung  $\delta (^{119}\text{Sn})$  -115.1 ppm beträgt. Ein Vergleich mit dem  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum des 1,2,4,5-Hexaphenyl-1,2,4,5-tetrastannacyclohexan, welches in  $\text{CDCl}_3$  eine chemische Verschiebung  $\delta (^{119}\text{Sn})$  von -109.3 ppm aufweist<sup>[164]</sup>, legt die Vermutung nahe, daß das zweite Signal zum erwarteten Produkt gehört. Allerdings ist der Umsatz sehr gering. In THF läßt sich dieser auch durch Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht steigern (V. 102). Auch die Verwendung von Na als Kupplungsreagens für 1,4-Bis(iododiphenylstannyl)butan führt bei RT (V. 103) und 70°C (V. 104) nur zur Bildung eines Produktgemisches.

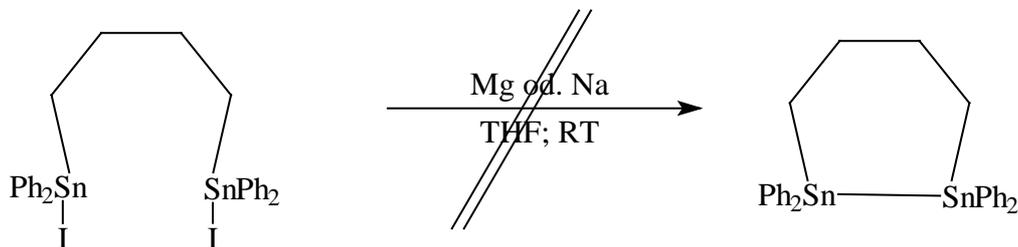


Abb. 40: Die Cyclisierung von 1,4-Bis(iododiphenylstannyl)butan mit Mg bzw. Na gelingt unter den Reaktionsbedingungen nicht

#### 4.5.2. Versuche zur Kupplung von 2,3-Distannabutanen mit $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen

**Mathiasch und Draeger** konnten das Potential der 2,3-Dihalo-2,3-dimethyl-2,3-distannabutane als Bausteine zum Aufbau von Ringen demonstrieren, die das Fragment  $-\text{Me}_2\text{SnSnMe}_2-$  enthalten<sup>[158,165-168]</sup>. Dieses Fragment ist in den entsprechenden Cyclen allerdings zweimal vorhanden und die Verbrückung wird von den Elementen S, Se oder P ermöglicht.

Bei 20-70°C kann kein Ringschluß mit 2,3-Dihalo-2,2,3,3-tetramethyl-2,3-distannabutanen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit Dibrom- $\mu$ -1,4-butandiyldimagnesium oder Dibrom- $\mu$ -1,5-pentandiyldimagnesium beobachtet werden (V. 105-109).

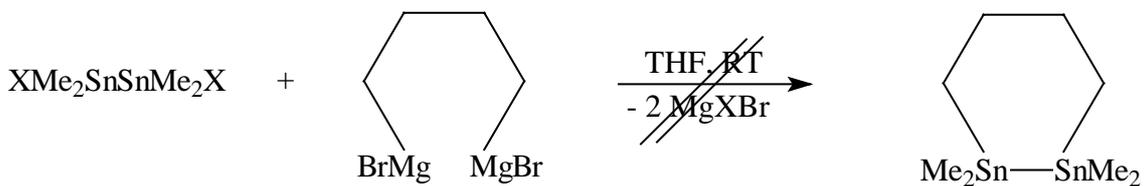


Abb. 41: Der Ringschluß von Dibrom- $\mu$ - $\alpha,\beta$ -alkandiyldimagnesium mit 2,3-Dihalo-2,3-dimethyl-2,3-distannabutanen gelingt unter den Versuchsbedingungen nicht

#### 4.5.3. Versuche zur Cyclisierung der $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane

Sowohl **Bumagin et al.**<sup>[42]</sup> als auch **Mitchell et al.**<sup>[29]</sup> konnten bei der dehydrogenierenden Kupplung von Triorganozinnhydriden unter Pd-Katalyse keinen Reaktivitätsverlust beim Übergang zu den höheren Alkylhomologen feststellen. Allerdings muß im vorliegenden Fall die Bifunktionalität der Edukte beachtet werden. Daher wird die Reaktion in großer Verdünnung durchgeführt, wobei das Lösungsmittel die Art der Reaktion in erheblichem Maße bestimmt. Halogenierte Lösungsmittel unterliegen einem Hydrid-Halogaustausch<sup>[169,170]</sup> und werden von den  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkanen reduziert. Die Untersuchungen werden deshalb in den halogenfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

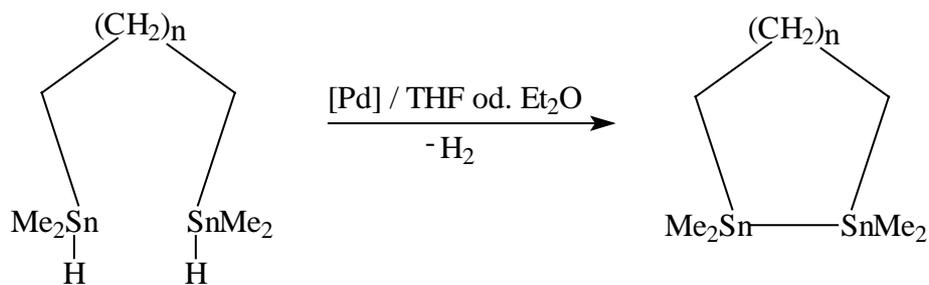
Die parallele Zugabe der gelösten  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane und des  $\text{Pd}(\text{dba})_2$ -Katalysators zum Lösungsmittel bei 0°C hat sich hierbei als vorteilhaft erwiesen (V. 110).

Trotzdem wird bei der Reaktion kein einheitliches Produkt gebildet. Vielmehr entsteht ein Gemisch aus mehreren Organozinnverbindungen, in dessen <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum die beiden höchsten Signale bei - 0.7 ppm ( $\text{Me}_4\text{Sn}$ ) und -102.8 ppm liegen.

Bei Temperaturen unter  $-40^{\circ}\text{C}$  kann bei dieser Reaktion kein Umsatz zu den gewünschten Produkten, auf deren Bildung die  $\text{H}_2$ -Entwicklung hinweist, beobachtet werden (V. 111). Die Reaktion setzt bei höheren Temperaturen ein. Allerdings deutet das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum auf eine andere Produktzusammensetzung hin. So wird das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum des Cyclisierungsversuchs von 1,4-Bis(hydridodimethylstannyl)butan unter dem Einfluß eines Pd-Katalysators in DME bei  $-40^{\circ}\text{C}$  im Bereich tetraalkylierter Sn-Verbindungen von zwei großen Signalen bei  $-0.1$  und  $-0.4$  ppm dominiert. Dagegen sind im Bereich der Hexaalkylstannane drei kleine Signale bei  $-92.7$ ,  $-102.5$  und  $-109.4$  ppm zu sehen (V. 112).

Ein Einfluß des Lösungsmittels kann nicht beobachtet werden. Ein Wechsel von THF zu DE, PE, Cyclohexan, DMF oder DME führt weder zu einem reduzierten Umsatz noch zu einer Veränderung der Produktzusammensetzung (V. 113-117).

Der Katalysator  $\text{PdL}_4$  kann ohne Umsatzverringern und ohne Änderung des Produktgemisches bei der Reaktion eingesetzt werden (V. 118).



$$n = 2, 3, 4, 5$$

Abb. 42: Cyclisierung der  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane

Die Anteile des Gemisches, welche aufgrund des  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrums Tetraalkylstannanen zugeordnet werden, können destillativ weitestgehend entfernt werden. Das Gemisch kann mittels fraktionierender Destillation nicht separiert werden. Die säulenchromatografische Trennung des Gemisches mit den Kombinationen  $\text{SiO}_2/\text{Hexan}$  und  $\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{O}$  gelingt nicht.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und die  $^1J$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{119}\text{Sn}$ )-Kopplungskonstanten der Hauptprodukte der Cyclisierungsversuche mit 1,n-Bis(hydridodimethylstannyl)alkanen ( $n = 4, 6, 7$ ) sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) liegen im Bereich des von **Fabisch** charakterisierten 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distannacycloheptans.

V.	119		120	121
n=	4	5	6	7
$\delta (^{119}\text{Sn})/\text{ppm}$	-102.8	-99.1	-102.4	-102.4
$^1J (^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})/\text{Hz}$	3611	3826	3631	3607

Tab. 4:  $\delta (^{119}\text{Sn})$  und die  $^1J (^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$  der Cyclisierungsversuche mit  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane

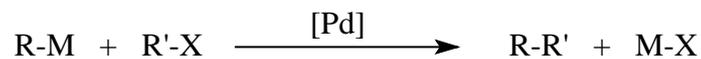
## 5. Cu (I)-katalysierte Stille-Reaktion

### 5.1. *ÜM*-katalysierte Kupplungsreaktionen

Eine der wichtigsten Aufgaben der präparativen organischen Chemie besteht in der Knüpfung von C-C-Bindungen. Hierzu stehen wenige grundlegende Reaktionstypen zur Verfügung.

- Neue C-C-Bindungen können zwischen Olefinen auf thermisch oder photochemisch induziertem Weg geknüpft werden. Die wichtigsten Vertreter dieses Reaktionstyps sind die Diels-Alder-<sup>[171,172]</sup>, die En<sup>[173,174]</sup>- und die Paterno-Büchi-Reaktion<sup>[175]</sup>.
- Zwischen C-H-aciden Carbonylverbindungen können Kondensationsreaktionen zur Bildung von C-C-Bindungen führen. Hier haben sich etwa die Aldol-<sup>[176]</sup>, Claisen-<sup>[177,178]</sup>, Darzens-<sup>[179]</sup> und die Knoevenagel<sup>[180,181]</sup>-Kondensationen etabliert.
- Große Verbreitung hat die Knüpfung von C-C-Bindungen mittels Lewis-Säuren besonders bei der Funktionalisierung von Aromaten gefunden. Die bekanntesten Beispiele hierfür sind sowohl die Blanc-Reaktion<sup>[182,183]</sup> als auch die Acylierung<sup>[184]</sup> und Alkylierung<sup>[185]</sup> nach Friedel-Crafts. In jüngster Zeit konnten Metallsalze bei der Bildung von C-C-Bindungen an Carbonylgruppen wie bei der McMurray-<sup>[186,187]</sup> und der Sakurai-Reaktion<sup>[188,189]</sup> erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt werden.
- Die Verwendung von Metallen bei der C-C-Bindungsknüpfung wird neben der Acyloin-Kondensation<sup>[190]</sup> vor allem in der Grignard-<sup>[191,192]</sup>, der Reformatzky-<sup>[193,194]</sup> und der Wurtz-Reaktion<sup>[195,196]</sup> deutlich.

Allerdings sind die aufgeführten Reaktionstypen jeweils auf bestimmte Substrate beschränkt. Ein allgemeiner anwendbares Synthesekonzept steht daher seit geraumer Zeit im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Dabei kommt den Elementen der Gruppe 8b im Periodensystem eine Schlüsselrolle zu. So katalysieren organische Ni- und Pd-Komplexverbindungen Kupplungsreaktionen von Organometallverbindungen mit organischen Halogeniden (Abb.43).



R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Hetaryl

R' = Alkenyl, Allyl, Aryl, Hetaryl

M = Li, Mg, Cu, Zn, Hg, B, Al, Zr, Si, Sn

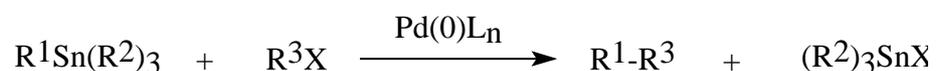
X = Cl, Br, I, OTf

Abb. 43: Pd-katalysierte Kupplungen von Organometallverbindungen mit organischen Halogeniden

Die einfache Durchführbarkeit und die geringen Katalysatormengen sind neben der liberalisierten Verwendung von funktionalisierten Reaktanden Kriterien, welche die Verwendung von Organosilicium- und Organozinnverbindungen besonders erstrebenswert machen. Desweiteren sind sie leicht zugänglich und können auch längere Zeit gelagert werden. Die Umsätze sind sehr hoch und der Anteil an Produkt, welches aus einer symmetrischen Kupplung zweier Moleküle des organischen Halogenids entstehen kann, ist gering.

Die ersten Beispiele Pd-katalysierter Kupplungen von Organozinnverbindungen mit C-Elektrophilen stammen von **Kosugi et al.**<sup>[197-199]</sup>.

Seine intensive Forschung in Bezug auf Präparation und mechanistischen Gesichtspunkten der Pd-katalysierter Kupplungen von Organozinnverbindungen etablierten **J. K. Stille** als Namensgeber dieses Reaktionstyps. Die Stille-Reaktion ist in Abb. 44 schematisch wiedergegeben.



$\text{R}^1$  = Alkenyl, Alkynyl, Allyl, Aryl, Hetaryl

$\text{R}^2$  = Butyl, Methyl

X = Cl, Br, I, OTf

Abb. 44: Schematische Darstellung der Stille-Reaktion

Die vielseitige Anwendbarkeit und die zum Teil milden Reaktionsbedingungen haben die Stille-Reaktion zu einem wertvollen Instrument bei der Präparation schwer zugänglicher Verbindungen wie „Push-Pull“-Eninen<sup>[200]</sup> und Arylcyclobutenen<sup>[201]</sup> oder bei Naturstoffsynthesen gemacht<sup>[202-210]</sup>.

Die Katalyse der direkten Kupplung wird am besten mit Hilfe des Kreisprozesses in Abb. 45 beschrieben, der sich auch bei anderen metallkatalysierten Kupplungsreaktionen bewährt hat.

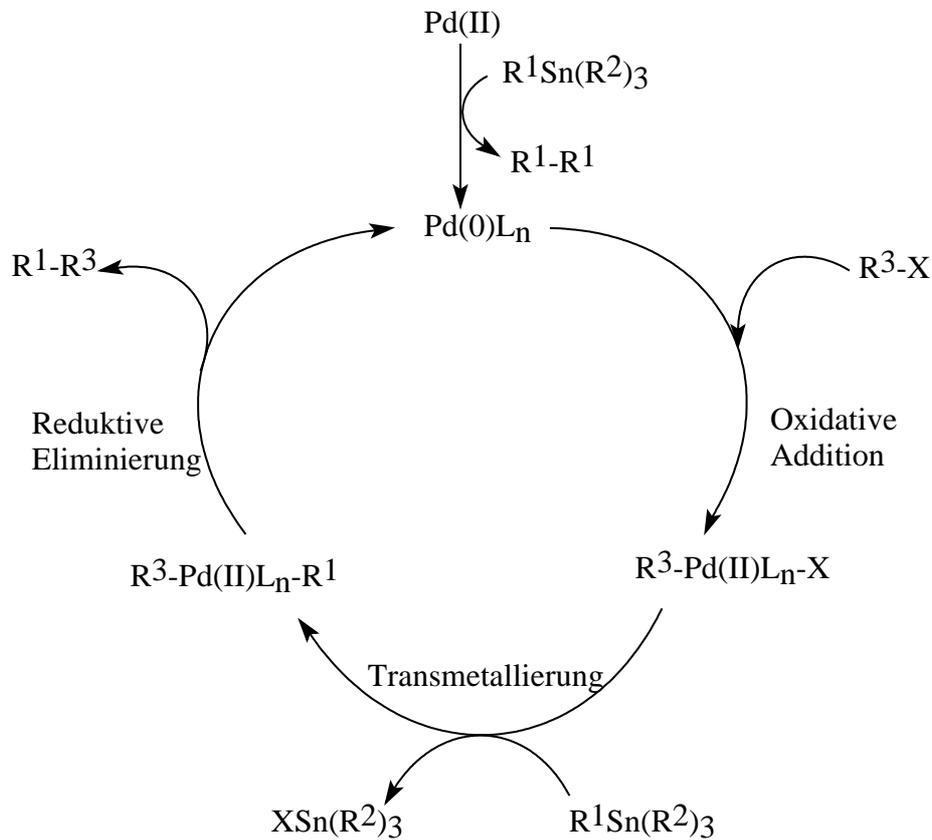


Abb. 45: Mechanismus der katalysierten Stille-Reaktion

Pd-Verbindungen der Oxidationsstufe 0 wird katalytische Wirksamkeit zugeschrieben. Allerdings kann man auch Pd(II)-Katalysatoren verwenden, die durch das eingesetzte Stannan zum Pd(0)-Komplex reduziert werden.

Im ersten Katalyseschritt wird das organischen Halogenid unter Ausbildung eines Pd(II)-Komplexes oxidativ an den Katalysator addiert.

Die Übertragung eines organischen Restes von der Organozinnverbindung auf den Katalysatorkomplex unter Ausbildung eines Organozinnhalogenides erfolgt im zweiten Katalyseschritt.

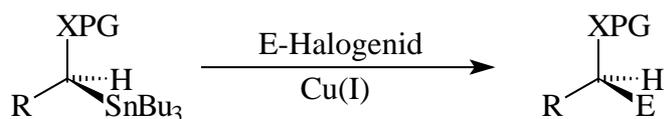
Der dritte Katalyseschritt wird als reduktive Eliminierung bezeichnet. Hier wird das Kupplungsprodukt generiert und der resultierende Pd(0)-Komplex dem Katalysezyklus zugeführt.

## 5.2. Sn-Cu-Transmetallierung

Die Stille-Reaktion stellt heute eine der Hauptmethoden zur Bildung neuer C-C-Bindungen dar. Ihr Anwendungsbereich, ihre Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen und ihre Stereospezifität sind häufig komplementär zu denen konventionellerer anionischer Prozesse auf Basis von Zinn-Transmetallierungen.

**Liebeskind et al.**<sup>[211,212]</sup> konnten das Anwendungsspektrum der Stille-Reaktion durch die ergänzende Einführung von Cu(I)-Katalysatoren erweitern. Diese Modifizierung ermöglichte die intermolekulare Übertragung von  $sp^2$ -Kohlenstoffzentren von  $Sn$ <sup>[213-215]</sup> auf verschiedene Substrate. **Piers und Wong** konnten durch stöchiometrische Einführung von CuCl die intramolekulare Kupplung zwischen Trimethylvinylstannan und organischen Halogeniden ohne Einwirkung eines Pd-Komplexes ermöglichen<sup>[216]</sup>. Weitere Arbeiten zu dieser Art Cu-vermittelter Stille-Kupplung stammen von **Piers und Romero**<sup>[217]</sup>, **Takeda et al.**<sup>[218]</sup> und der Arbeitsgruppe um **Liebeskind**<sup>[219]</sup>.

**Falck et al.** konnten die Kupplung zwischen  $\alpha$ -Heteroatom-substituierten Alkyltributylstannanen und organischen Halogeniden mit katalytischen Mengen CuCN gemäß Abb. 46 bewerkstelligen<sup>[220]</sup>.



PG = Ac, Bz, MOM,  $\text{Ph}_2\text{P(O)}$ ,  $\text{PhOC(S)}$ , Phthalimid,  $\text{RR'NC(S)}$ ,  $\text{MeC(}$

E = Acyl, Allyl, Benzoyl, Phenyl, Propargyl,  $\text{PhOC(S)}$ ,  $\text{EtSC(O)}$

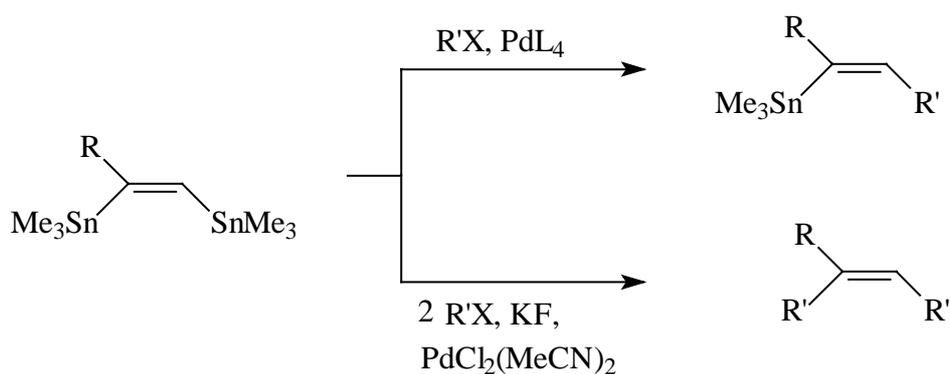
X = O, N

Abb. 46: Cu(I)-katalysierte Stille-Kupplung

**Falck et al.**<sup>[220]</sup> konnten anhand der absoluten Konfiguration ihrer Produkte nachweisen, daß unter den Bedingungen der Stille-Kupplung eine Sn-Cu-Transmetallierung auftritt (**Farina et al.**<sup>[221]</sup>).

### 5.3. Cu(I)-katalysierte Stille Kupplung an 1,2-bismetallierten Alk-1-enen

Die Pd-katalysierte Stille-Kupplung an monostannylierten Alkenen ist seit geraumer Zeit bekannt<sup>[222-227]</sup>. Die einfache Kupplung von (Z)-1,2-Bis(trimethylstannyl)alk-1-enen mit verschiedenen organischen Halogeniden<sup>[228]</sup> ist ebenso wie die symmetrische doppelte Kupplung<sup>[46]</sup> erfolgreich von **Mitchell et al.** durchgeführt worden. Beide Reaktionen sind in Abb. 47 schematisch wiedergegeben.



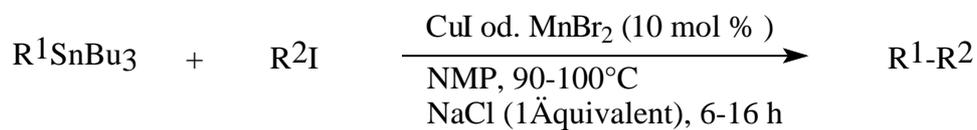
R' = Allyl, Benzyl

R = Phenyl, Methoxymethyl, Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, Isopropyl

Abb. 47: Einfache und doppelte symmetrische Stille-Kupplung an 1,2-Bis(trimethylstannyl)alkenen

An  $\alpha$ -Stannylepoxiden und  $\alpha,\beta$ -Distannylepoxiden als synthetische Äquivalente von Stannylalkenen demonstrierten **Falck et al.**<sup>[50]</sup> die Stille-Reaktion mittels  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

**Kang et al.**<sup>[49]</sup> konnten an monostannylierten Alkenen die Cu-katalysierte Stille-Kupplung mit überzeugenden Ausbeuten anwenden. MnBr<sub>2</sub> ist ebenfalls ein hervorragender Katalysator der Stille-Reaktion. Dies ist in Abb. 48 verdeutlicht



R<sup>1</sup> = Vinyl, (E)-Styryl, Phenyl, 2-Thienyl, 2-Furyl, Phenylethynyl

R<sup>2</sup> = (E)-Styryl, (Z)-Styryl, Phenyl, p-Tolyl, p-Anisyl, p-Diiodophenyl

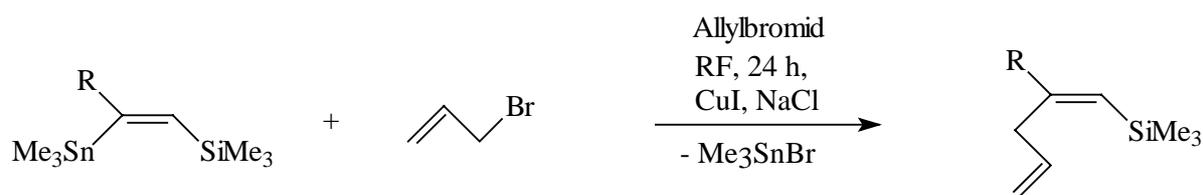
Abb. 48: Cu- und Mn-katalysierte Kupplung von Tetraorganostannanen und organischen Iodiden

Diese Ergebnisse sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf 1,2-bismetallierte Alkene übertragen werden. Desweiteren werden einige Cu(I)-Verbindungen hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysator der Stille-Kupplung geprüft.

### 5.3.1. Cu(I)-katalysierte Stille-Kupplung an 1-silylierten Alkenen

Die Pd-katalysierte Kupplung von organischen Halogeniden an 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-1-alkenen wurde von **Mitchell et al.**<sup>[59]</sup> und **Chenard et al.**<sup>[31,57,58]</sup> untersucht, bisher im Bezug auf die Cu(I)-katalysierte Kupplung aber nicht bearbeitet.

Die Kupplung der Substrate mit Allylbromid gelingt mit CuI als Katalysator und einem Zusatz von NaCl in Ausbeuten von 11-26 % (V. 122-126) und ist in Abb. 50 schematisch dargestellt.



R = Phenyl, Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, Isopropyl, Phenoxyethyl

Abb. 49: Pd-katalysierte Kupplung Allylbromid mit 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-1-alkenen

### 5.3.2. Cu(I)-katalysierte Stille-Kupplung eines bisstannylierten olefinischen Esters

Der Erfolg der Cu(I)-katalysierte Stille-Reaktion ist signifikant von den Kupplungspartnern und den Reaktionsbedingungen abhängig<sup>[220,229]</sup>. Eine neue Substratklasse erfordert eine Optimierung im Bezug auf Lösungsmittel und Katalysatorsystem. Daher werden im Zusammenhang mit der Cu(I)-katalysierten Kupplung zwischen Allylbromid und 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkenen orientierende Versuche im Bezug auf die ideale Reaktionsparameter Solvens, Katalysator, Zutropfgeschwindigkeit und Halogenkomponente unternommen.

Die Reaktion ist am Beispiel von Allylbromid und 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester in Abb. 50 schematisch dargestellt.

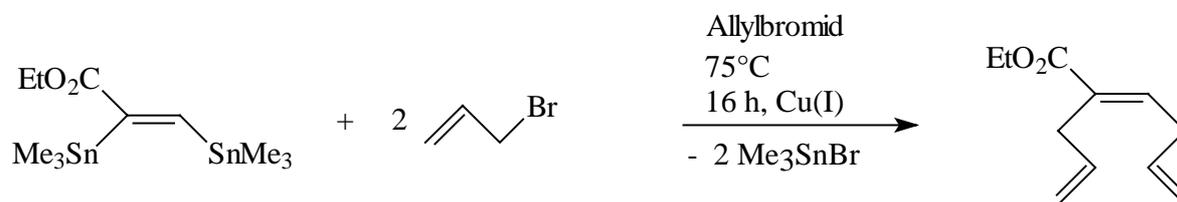


Abb. 50: Doppelte Cu(I)-katalysierte Stille-Kupplung

### 5.3.2.1. Lösungsmittelabhängigkeit

Zur Ermittlung des „idealen“ Lösungsmittels für die Cu(I)-katalysierte Stille-Reaktion zwischen 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkenen und organischen Halogeniden werden die Modellsubstanzen Allylbromid und 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester in den Lösungsmitteln THF, NMP, DME und DMF mit dem Katalysatorsystem  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{NaCl}$  zur Reaktion gebracht. Der Umsatzgrad wird  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopisch ermittelt. Ein Umsatz von 100 % wird dabei nach 21 h bei 85°C nur in NMP erzielt (V. 127). Unter ähnlichen Temperatur- und Zeitvorgaben kann in DME (V. 128) und DMF (V. 129) nur ein Umsatz von 40 bzw. 35 % erreicht werden. In THF ist nach 22 h bei 70°C nur ein Umsatz von 10 % möglich (V. 130).

In ein Kontrollversuch mit einem 6fachen Überschuß an Allylbromid kann nach 14 h ebenfalls ein Umsatzgrad von 100 % ermittelt werden (V. 131). Daher wird für die Kupplungen von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkene mit Allylbromid quasi als „Lösungsmittel“ eingesetzt. Beim Einsatz organischer Halogenide mit deutlich niedrigeren Dampfdrücken als Allylbromid ist NMP ein geeignetes Lösungsmittel. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Lösungsmittelabhängigkeit sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

V.	Lösungsmittel	t/h	T/°C	Umsatz/%
132	THF	22	70	10
133	NMP	21	85	100
134	DME	33	75	40
135	DMF	19	80	35
136	Allylbromid	14	75	100

Tab. 5: Solvensabhängigkeit der Reaktion zwischen Allylbromid und einem 1,2-bisstannylierten Ester

### 5.3.2.2. Einfluß der Kupplungskomponente

Ein entscheidender Faktor bei der Stille-Reaktion ist die Wahl des organischen Halogenides im Bezug auf das Funktionalitätszentrum. Unterschiede in der Reaktivität zwischen Chloriden, Bromiden, Iodiden und Triflaten auch im Bezug auf die in Kapitel 5.3.2.1. getroffenen Aussagen zur Eignung der Halogenkomponente als Lösungsmittel sind zu erwarten.

Daher werden die Modellsubstanz 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester und das Katalysatorsystem  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{NaCl}$  mit einem Überschuß an Allylchlorid, -bromid, iodid und -triflat versetzt. Mit Allylchlorid wird nach 28 h und einer Temperatur von 45°C ein Umsatz von 95 % erreicht (V. 132). Damit liegt der Umsatzgrad bedingt durch die geringere Reaktionstemperatur niedriger als bei den drei anderen untersuchten Kupplungskomponenten. Neben der annähernd doppelten Reaktionszeit wirkt sich die geringere isolierte Produktausbeute im Vergleich mit den anderen organischen Halogeniden nachteilig im Vergleich zu den höheren Homologen aus.

Die bistannylierte Verbindung ist mit diesen nach 16 h bei einer Reaktionstemperatur von 75°C komplett umgesetzt (V. 133-135). Die isolierten Ausbeuten unterscheiden sich nicht gravierend, so daß Allylbromid als leicht zugängliche Chemikalie die geeignete Kupplungskomponente darstellt. Die Untersuchungsergebnisse zum Einfluß des kuppelnden Halogenids sind in Tab. 6 aufgeführt.

V.	Ansatz	t/h	T/°C	Umsatz	Ausbeute/%
137	2.30 g Chlorid	28	45	95	36
138	3.63 g Bromid	16	75	100	42
139	5.04 g Iodid	16	75	100	40
140	4.47 g Triflat	16	75	100	42

Tab. 6: Einfluß des Funktionalitätszentrums der Kupplungskomponente

### 5.3.2.3. Einfluß der Zutropfgeschwindigkeit

**Kang et al.**<sup>[49]</sup> konnten einen signifikanten Einfluß der Zutropfgeschwindigkeit auf die Ausbeute und die Bildung von Nebenprodukten feststellen. Dies ist für die Kupplung zwischen 2-Tributylstannylthiophen und Phenyljodid in Abb. 51 verdeutlicht.

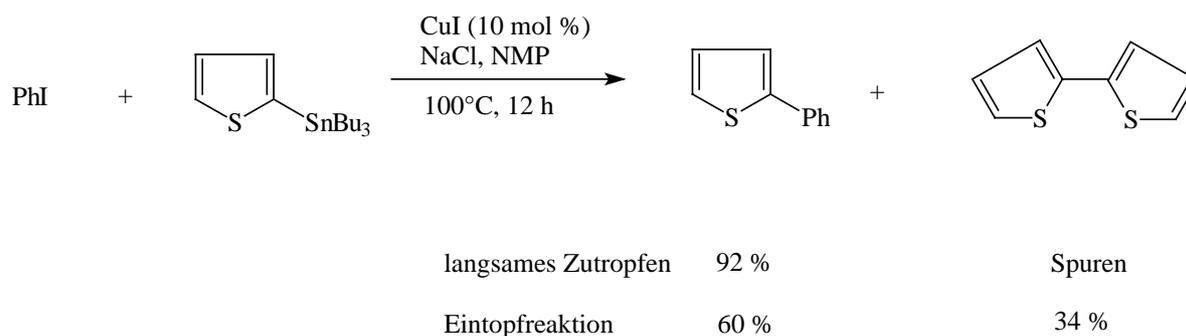


Abb. 51: Ausbeutesteigerung durch Veränderung der Zutropfgeschwindigkeit

Dieses Ergebnis wird für die doppelte Stille-Kupplung anhand der Modellreaktion zwischen Allylbromid und 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester überprüft. Diese wird zum einen im Sinne einer Eintopfreaktion durchgeführt (V. 136). Zum anderen wird das möglichst langsame Zutropfen des bisstannylierten Alkens durch den Einsatz einer Dosierpumpe gewährleistet (V. 137). Beide Reaktionsmischungen werden 16 h bei 75°C gerührt. Ähnlich dem in Abb. 51 von **Kang et al.**<sup>[49]</sup> geschilderten Fall kann auch hier eine absolute Ausbeutesteigerung um 19 % erzielt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

V.	Sdp./°C (bei 11 mbar)	Ausbeute/%
141	135	42
142	135	61

Tab. 7: Relative Ausbeutesteigerung um 50 % bei der Modellreaktion

### 5.3.2.4. Optimierung des Katalysators

Der Pd-Katalysator einer Stille-Reaktion kann nicht immer auf die Kupplung anderer Reaktanden übertragen werden. Daher wird die Eignung der Katalysator-Systeme  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{NaCl}$ ,  $\text{CuI}$  und  $\text{CuL}_4\text{Cl}$  für die beschriebene Modellreaktion überprüft. Hierzu werden die Modellsubstanzen Allylbromid und die 2,3-Bis(trimethylstannyl)-propencarbonsäureethylester in einer Eintopfreaktion bei  $75^\circ\text{C}$  mit den Katalysatoren bis zu einem Umsatzgrad von 100 % gerührt. Allerdings lassen sich zwischen den Katalysatoren keine signifikanten Auswirkungen auf die isolierte Ausbeute des doppelten Kupplungsprodukts erkennen (V. 138-142). So erweist sich die von **Kang et al.**<sup>[49]</sup> für deren Reaktionen erforderliche Zugabe von  $\text{NaCl}$  als nicht notwendig (V. 142). Eine Verdoppelung der Katalysatormenge am Beispiel des  $\text{Cu}_2\text{S}$  führt zwar zu einer geringen Verkürzung der Reaktionszeit, hat aber auf die isolierte Produktmenge keinen Einfluß (V. 138). Aus ökonomischen und apparativen Gründen wird daher dem Katalysator  $\text{Cu}_2\text{S}$  Vorrang gegeben (Tab. 8).

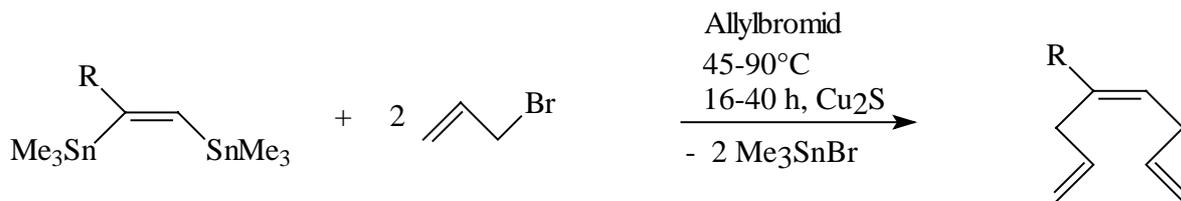
V.	Ansatz	t/h	Sdp./°C (bei 11 mbar)	Ausbeute (g/%)
138	4.3 mmol (1.83 g) Ester 30 mmol (3.63 g, 2.60 mL) Allylbromid 8 mol-% (130 mg) $\text{Cu}_2\text{S}$ 166 mg $\text{NaCl}$	14	135	0.48/62
139	4.8 mmol (2.04 g) Ester 30 mmol (3.63 g, 2.60 mL) Allylbromid 4 mol-% (65 mg) $\text{Cu}_2\text{S}$ 166 mg $\text{NaCl}$	16	135	0.50/58
140	4.9 mmol (2.07 g) Ester 30 mmol (3.63 g, 2.60 mL) Allylbromid 8 mol-% (75 mg) $\text{CuI}$ 166 mg $\text{NaCl}$	16	135	0.52/59
141	4.5 mmol (1.90 g) Ester 30 mmol (3.63 g, 2.60 mL) Allylbromid 8 mol-% (400 mg) $\text{CuL}_4\text{Cl}$ 166 mg $\text{NaCl}$	16	135	0.48/59
142	4.5 mmol (1.90 g) Ester 30 mmol (3.63 g, 2.60 mL) Allylbromid 8 mol-% (57 mg) $\text{Cu}_2\text{S}$	16	135	0.49/61

Ester = 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester

Tab. 8: Vergleich einiger Katalysatorsysteme

#### 5.4. Anwendung auf andere bisstannylierte Alkene

Die Cu(I)-katalysierte Stille-Kupplung mit Allylbromid lässt sich auch auf andere m,n-Bis(trimethylstannyl)alkene anwenden. Bei den untersuchten bisstannylierten Verbindungen handelt es sich neben 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester hauptsächlich um weitere funktionalisierte Alkene.



R = Butyl, Phenyl, Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, Isopropyl, Phenoxyethyl, N,N-Dimethylaminomethyl, EtOC(O), MeOC(O)

Abb. 52: Doppelte Cu(I)-katalysierte Stille-Kupplung an 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkenen

Allerdings kann nur bei der Kupplung mit 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureestern eine akzeptable Ausbeute erzielt werden. Beim Wechsel vom Ethyl- (V. 137) zum 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäuremethylester ändert sich die Ausbeute mit 59 % geringfügig (V. 143). Für die Reste R = Bu (V. 144) und Ph (V. 145) können Ausbeuten von 35 bzw. 42 % erzielt werden. Die Einführung von Hydroxy- oder Methoxyfunktionen (V.146) verlängert die Reaktionszeit wie etwa im Fall bisstannylierter Allylalkohole zum Teil beträchtlich und lässt die isolierten Ausbeuten auf unter 15 % sinken (V. 147-148). Ein Vergleich mit den Werten von **Kwetkat**<sup>[46]</sup> zeigt, daß speziell in den Fällen der Kupplung bisstannylierter Allylalkohole die Pd-katalysierte Stille-Reaktion der Cu(I)-katalysierten Kupplung überlegen ist.

Bei 2,3-Bis(trimethylstannyl)-1-N,N-dimethylamino-prop-2-en (V. 149) und 2,3-Bis(trimethylstannyl)-1-phenoxy-prop-2-en (V. 150) kann zwar kompletter Umsatz festgestellt werden, die Isolierung der Kupplungsprodukte wird aber nicht erreicht.

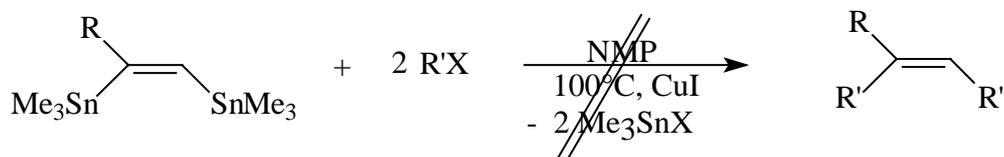
Eine Erklärung für die guten Ausbeuten bei der Verwendung bisstannylierter Ester im Vergleich mit anderen Funktionalitäten könnte nach **Falck et al.**<sup>[220]</sup> ein durch die Carbonylgruppe koordinativ stabilisiertes Organokupfer-Intermediat sein. Demnach sollte die Carbonylgruppe in Relation zu anderen funktionellen Gruppen die besten geometrischen und im Sinne des HSAB-Konzeptes elektronischen Voraussetzungen zur Komplexierung der Organokupferverbindung besitzen.

Dies hätte aber zur Folge, daß bei einer Monokupplung mit 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester die Me<sub>3</sub>Sn-Gruppe in 2-Position bevorzugt substituiert wird. Die Kontrolle der 1:1 Umsetzung von Allylbromid mit 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester mittels <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie bestätigt diese Annahme nicht. Vielmehr nehmen beide Signale im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum in gleichem Maße ab (V. 151).

Der Einfluß der Carbonylgruppe auf den Katalysator sollte etwa durch die Synthese bisstannylierter Enone und deren Einsatz als Substrat der Stille-Kupplung deutlich werden. Allerdings weist die Addition von Me<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> an But-3-in-2-on bei RT einen geringen Umsatz auf. Die Hauptbestandteile des Gemisches sind Me<sub>4</sub>Sn, nicht umgesetztes Me<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>, das Additionsprodukt und 4-Trimethylstannyl-but-3-in-2-on (V. 152). Eine Temperaturerhöhung ähnlich der Addition von Me<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> an Ethylpropiolat liefert einen zähen, gummiartigen Feststoff (V. 153).

### 5.5. Anwendung anderer organischer Halogenide und Acylhalogenide

Die doppelte Cu(I)-katalysierte Kupplung von m,n-Bis(trimethylstannyl)alkenen und Allylbromid wird in Kapitel 5.4. diskutiert. Die Erweiterung des Anwendungsspektrums auf aromatische und propargylische Substrate ist daher wünschenswert (V. 154-164). Allerdings können trotz vollständigen Umsatzes die Produkte weder destillativ noch durch adsorptive Filtration sauber isoliert werden.



R = Ph, EtO<sub>2</sub>C

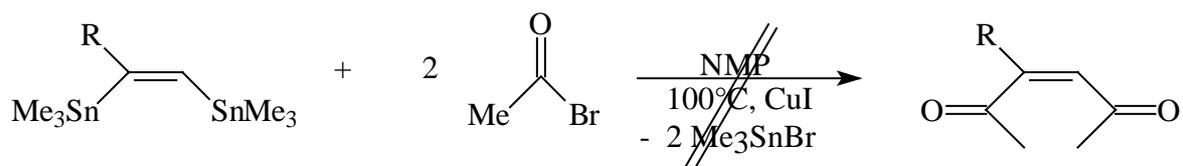
R' = Anisyl, Benzyl, Phenyl, Toly, Propargyl

X = Br, I

Abb. 53: Versuche zur doppelten Kupplung von bismetallierten Alkenen mit Halogeniden

Wie in Abb. 54 demonstriert sollten die Umsetzungen von m,n-Bis(trimethylstannyl)alkenen mit Acylbromid zu 3-substituierten Hex-2-en-1,4-dionen führen, die als Edukte zur Synthese von Furanen dienen können<sup>[230,231]</sup>.

Allerdings können auch diese Stille-Kupplungen unter den Versuchsbedingungen nicht zum Erfolg geführt werden (V. 165-167).



R = Ph, EtO<sub>2</sub>C

Abb. 54: Umsetzungen von m,n-Bis(trimethylstannyl)alkene mit Acylbromid

## 6. Molekulare Komplexe von Dimethylzinn-dihalogeniden

Organozinnhalogenide sind seit Mitte der sechziger Jahre Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Studien. Die wichtigsten Vertreter sind die Methylzinnhalogenide  $\text{Me}_n\text{SnX}_{4-n}$  ( $n = 1-3$ ,  $X = \text{Cl, Br, I}$ ), anhand derer etwa die Wirkung von Lösungsmittelleffekten auf die Kinetik und auf Mechanismen metallorganischer Reaktionen untersucht werden können. Dabei spielen molekulare Komplexe eine wichtige Rolle.

### 6.1. Organozinnhalogenide

Organozinnhalogenide sind Lewis-Säuren, d.h. sie haben Akzeptorcharakter und können Assoziate mittels  $\sigma$ -Donorbrücken bilden.

Molekulare Komplexe der Trialkylzinnhalogenide gehen aus 1:1 Umsetzungen mit einzähnigen Lewis-Basen wie Pyridin oder aus 2:1 Umsetzungen mit zweizähnigen Liganden hervor. In solchen Verbindungen bleibt die Pentakoordination am Sn-Atom erhalten. Das bevorzugte Koordinationspolyeder ist die trigonale Bipyramide, in der die elektronegativen Substituenten axiale Positionen besetzen und die organischen Reste die äquatoriale Ebene aufspannen.

$\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) bildet in der Regel mit einzähnigen Liganden 1:2 Komplexe und mit bidenten Liganden molekulare Komplexe der Zusammensetzung 1:1<sup>[27]</sup>. Hierbei ist das Sn-Atom oktaedrisch koordiniert und die organischen Reste ordnen sich bevorzugt in trans-Stellung an. Die Veränderung der beteiligten Liganden bei der Komplexbildung wirken sich erheblich auf die magnetischen Eigenschaften des  $^{119}\text{Sn}$ -Kerns aus. Die Werte von  $^1J$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ ) und  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) lassen häufig Rückschlüsse auf die Koordinationszahl des Sn-Atoms in Lösung zu<sup>[232-234]</sup> und sind stark vom gewählten Lösungsmittel abhängig.

### 6.2. Koordinationszahlen bei Sn-Verbindungen

Sn(IV)-Verbindungen repräsentieren eine große Vielfalt an Strukturtypen. Die meisten organischen Sn(IV)-Verbindungen weisen die Koordinationszahlen 4, 5 und 6 auf. Die Koordinationszahl 7 findet man vorwiegend in jenen Sn-organischen Komplexen, in denen ein elektronenziehender anorganischer Ligand an der Komplexbildung beteiligt ist. Dies wird etwa mit sauerstoffreichen Resten erreicht<sup>[235-241]</sup>.  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$  ist eines der wenigen Beispiele, in denen die Koordinationszahl 8 in einer Sn(IV)-Verbindung realisiert ist.

### 6.2.1. Penta- und Hexakoordination

Die wichtigsten Organozinnverbindungen mit einer Tetrakoordination an Sn sind die Tetraalkylstannane. Eine Pentakoordination am Zentralatom wird erreicht, wenn mindestens ein elektronenziehender Liganden X (X = Cl, NO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub> etc.) am Sn-Atom gebunden ist. X kann als starker Donor intra- und intermolekular wirksam sein. Penta- und Hexakoordinationen am Sn-Atom sind auch mit Solventien möglich, die über Atome mit freien Elektronenpaaren verfügen. Chinolin weist solche lewis-basischen Eigenschaften auf<sup>[242]</sup>. Die Adduktbildung mit Me<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> spiegelt sich entsprechend der molaren Verhältnisse besonders in den <sup>13</sup>C- und <sup>119</sup>Sn-NMR-Daten wider (Tab. 9). Dieser Sachverhalt wird im Verlauf von Kapitel 6 eingehend diskutiert.

	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>119</sup> Sn
Me <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	1.33, <sup>2</sup> J (Sn, H) = 69 Hz	8.6, <sup>1</sup> J (Sn-C) = 440 Hz	70
1:1	1.41, s, <sup>2</sup> J (Sn, H) = 69 Hz	10.43, s, <sup>1</sup> J (Sn-C) = 484 Hz	37.6
1:2	1.40, s, <sup>2</sup> J (Sn, H) = 68 Hz	12.25, s, <sup>1</sup> J (Sn-C) = 506 Hz	13.1

Tab. 9: NMR-Daten des reinen Me<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> sowie der 1:1 und 1:2 Mischungen mit Chinolin

### 6.3. Komplexe von Me<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) mit Amiden

#### 6.3.1. Realisierung der Hexakoordination

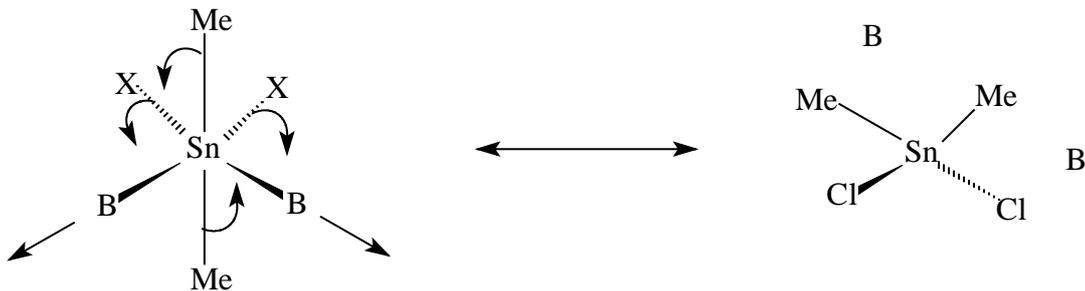
Durch die Vergrößerung der Koordinationszahl am Sn-Atom verschiebt sich bei unveränderten Substituenten die <sup>119</sup>Sn-Resonanz zu hohem Feld. Dies soll anhand von molekularen Komplexen von Me<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) mit NMP und DMA exemplarisch verdeutlicht werden.

Die bekannten physikalischen Eigenschaften machen NMP auch in metallorganischen Reaktionen wie z. B. der Stille-Reaktion zu einem praktikablen Lösungsmittel. Bei Reaktionskontrollen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie sind nicht zuletzt Kenntnisse über Signallagen und Kopplungsinformationen aus <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie erforderlich, auch weil der Einsatz hypervalenter Organozinnverbindungen in Kupplungsreaktionen immer größere Verbreitung findet<sup>[243-248]</sup>.

Die gebildeten NMP-Komplexe werden in definierter Konzentration in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> vermessen, um die Zusammensetzung zu prüfen. Die DMA-Komplexe sollen als Vergleich dienen und werden wegen der besseren Löslichkeit in CDCl<sub>3</sub> gemessen.

Daraus ergeben sich für die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und Kopplungskonstanten  $^1J$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ ) und  $^2J$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ ) strukturelevante Werte, die einen Gleichgewichtszustand repräsentieren. Dieser spiegelt das Komplexierungsverhalten koordinierender Solventien beim Lösen der entsprechenden Komplexe in einem Lösungsmittel mit anderen Komplexierungseigenschaften wider. Daher sind zwei Vorgänge denkbar. In einem Lösungsmittel mit wenig ausgeprägter Neigung zur Komplexbildung ist ein einfaches Ablösen der komplexierenden Liganden aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen wie van-der-Waals-Kräften denkbar, die stärker sind als die Komplexbildungsenthalpie. Das komplexierende Agens gelangt ins Lösungsmittel und kann bei erneuter Annäherung an den Sn-organischen Komplexpartner wirksam werden. In diesem dynamischen Prozeß sollte eine Konzentrationsabhängigkeit wirksam werden, die zu einem Zustand führen kann, in dem die Komplexpartner bei der spektroskopischen Analyse als unabhängige Substanzen aufgefaßt werden.

Dies hätte eine Verringerung der Koordinationszahl von 6 auf 4 am Zentralatom zur Folge. Die Veränderung der Molekülgeometrie würde sich in den NMR-Parametern niederschlagen.



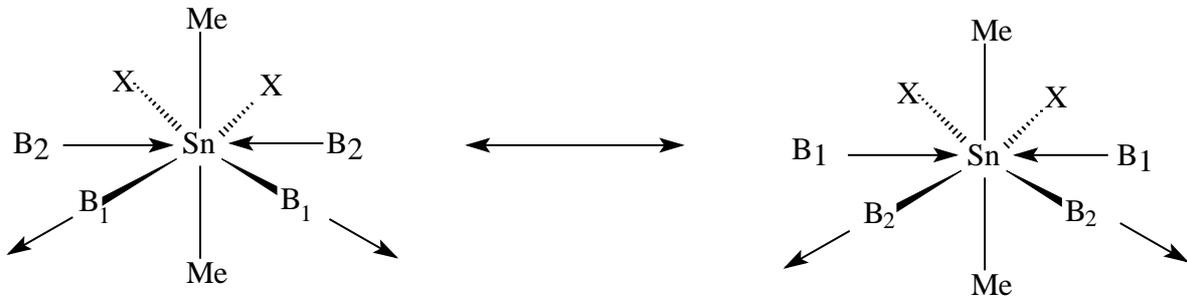
X = Cl, Br, I

B = lewis-basisches Solvens

Abb. 55: Mögliches Verhalten von Methylzinnaddukten beim Lösen in einem nicht-koordinierenden Solvens in großer Verdünnung

Die Auswirkungen dieses Effektes können dadurch vernachlässigt werden, daß man die Komplexe in einem Überschuß an komplexierendem Solvens ( $B_1$ ) löst und NMR-spektroskopisch untersucht. Die komplexierenden Liganden können zwar auch in diesen Solventien abgelöst werden. An ihre Stelle treten aber identische Liganden, so daß ein Lösungsmiteleinfluß im eigentlichen Sinne ausgeschlossen werden kann.

Diese Methode ist natürlich nur bei Komplexen sinnvoll, bei denen eine weitere Erhöhung der Koordinationszahl nicht zu erwarten ist (Abb. 56:  $B_1 = B_2$ ).



$X = \text{Cl, Br, I}$ ;  $B_1 =$  lewis-basisches Solvens 1;  $B_2 =$  lewis-basisches Solvens 2

Abb. 56: Verhalten von Methylzinnaddukten beim Lösen in einem koordinierenden Solvens

### 6.3.1.1. NMP

Die Indizierung der C- und H-Atome zur Zuordnung der NMR-Daten in Tab. 10 erfolgt gemäß Abb. 57.

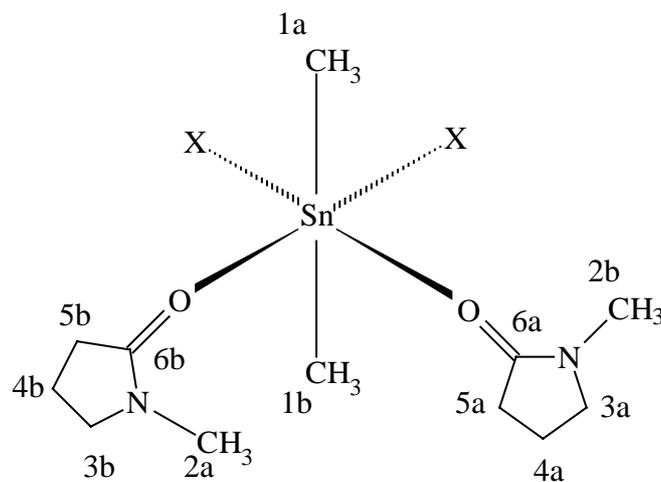


Abb. 57: Indizierung der H- und C-Atome des 1:2 Adduktes aus NMP und  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ )

Hierzu werden Lösungen der Komplexe aus 1:2 Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit NMP in deuteriertem Benzol in den angegebenen Konzentrationen angesetzt.

Beim Vergleich der  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}$ )-Kopplungen fällt der geringe Wert des I-Derivates mit 71 Hz bei einer chemischen Verschiebung  $\delta$  von 1.45 ppm auf. Die Cl- und Br-Derivate weisen mit 86 Hz bei 1.34 ppm bzw. 84 Hz bei 1.55 ppm vergleichbare Werte auf.  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  werden in einer Lösung aus  $\text{CCl}_4$  durch die strukturelevanten Daten  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}$ ) und  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) beschrieben: (a) 69 Hz, 1.15 ppm; (b) 66.3 Hz, 1.33 ppm<sup>[24,249]</sup>.  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  weist in Benzol eine  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}$ )-Kopplungskonstante von 69.2 Hz und eine chemische Verschiebung  $\delta$  von 0.66 ppm auf, während diese Werte in DMF mit 106 Hz und 1.37 ppm angegeben werden<sup>[250]</sup>. Für  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$  findet man entsprechend in  $\text{CCl}_4$ : 63.5 Hz, 1.65 ppm; in Benzol: 64.0 Hz, 0.95 ppm und in DMF: 102 Hz, 1.67 ppm<sup>[250]</sup>.

Die Komplexe liegen demnach in  $\text{C}_6\text{D}_6$  in schwach assoziierter Form vor. Die Stabilität der Komplexe wächst nach den  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}$ )-Kopplungen in der Reihenfolge  $\text{Cl} > \text{Br} \gg \text{I}$ . Allerdings paßt die chemische Verschiebung  $\delta$  des Br-Derivates nicht in die erwartete Reihenfolge Cl-Br-I. Ähnliche Resultate haben **Van den Berghe und Van der Kelen**<sup>[251]</sup> bei ihren Arbeiten über Pyridinkomplexe erhalten.

Deutlicher werden die Unterschiede bei den  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ )-Kopplungen, deren Werte in der Reihenfolge Cl-Br-I mit 678 Hz > 636 Hz >> 462 Hz abnehmen.  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  weist in Benzol eine chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) von 5.4 ppm und eine  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ )-Kopplung von 469.4 Hz auf<sup>[252]</sup>. In  $d_7$ -DMF sind die entsprechenden Werte 19.8 ppm und 886.9 Hz<sup>[252]</sup>. Die analogen Daten für  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  lauten in Benzol 7.8 ppm bei 442.6 Hz und in  $d_7$ -DMF 15.0 ppm bei 820.8 Hz<sup>[252]</sup>. Für  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$  werden im Rahmen dieser Arbeit in  $\text{CDCl}_3$  die chemische Verschiebung  $\delta$  mit 7.05 ppm und die  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ )-Kopplungskonstante mit 386.8 Hz bestimmt. Damit können die aus den Daten der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren gezogenen Schlüsse bzgl. Assoziation in Lösung und Komplexstabilität durch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestätigt werden.

Die Lage der Signale im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum bietet aufgrund der großen Bandbreite neben der  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ )-Kopplung die beste Möglichkeit die Komplexe zu unterscheiden. So weist das I-Derivat eine chemische Verschiebung  $\delta$  von -198 ppm auf und liegt damit zu deutlich höherem Feld verschoben als das Cl-Derivat mit -48 ppm bzw. das Br-Derivat mit -94 ppm. Allerdings wird der stärkere Einfluß der Komplexierung und damit der Koordinationsaufweitung in den Signallagen der niedrigeren Homologen deutlich ( $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ : +140 ppm,  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$ : +70 ppm,  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$ : -159 ppm (jeweils in Benzol)<sup>[253,254]</sup>). Daraus ergeben sich relative Hochfeldverschiebungen von 188 ppm, 164 ppm und 39 ppm.

Der Gehalt der Lösungen wird in mg Komplex/mg  $\text{C}_6\text{D}_6$  angegeben und hat folgende Werte: 40/650 (Cl), 50/670 (Br), 50/700 (I).

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
Chlorid (168)	1.32-1.36, m, 4H, $\text{H}_{4\text{a,b}}$ 1.34, s, 6H, $^2\text{J}=86\text{ Hz}$ , $\text{H}_{1\text{a,b}}$ 2.10, t, 4H, $\text{J}=8.4\text{Hz}$ , $\text{H}_{5\text{a,b}}$ 2.45, s, 6H, $\text{H}_{2\text{a,b}}$ 2.61, t, 4H, $\text{J}=7.2\text{Hz}$ , $\text{H}_{3\text{a,b}}$	12.47, s, $^1\text{J}=678\text{Hz}$ 17.37, d 29.32, s 31.07, d 48.82, d 174.81, q	-47.53
Bromid (169)	1.31-1.39, m, 4H, $\text{H}_2$ 1.55, s, 6H, $^2\text{J}=84\text{Hz}$ 2.09, t, 4H, $\text{J}=8.2\text{ Hz}$ , $\text{H}_3$ 2.45, s, 6H, $\text{H}_4$ 2.61, t, 4H, $\text{J}=7.2\text{Hz}$ , $\text{H}_1$	14.83, s, $^1\text{J}=636\text{Hz}$ 17.39, d 29.36, s 30.62, d 48.82, d 174.75, q	-94.01
Jodid (170)	1.24-1.32, m, 4H, $\text{H}_2$ 1.45, s, 6H, $^2\text{J}=71\text{ Hz}$ 2.02, t, 4H, $\text{J}=8.2\text{Hz}$ , $\text{H}_3$ 2.48, s, 6H, $\text{H}_4$ 2.53, t, 4H, $\text{H}_1$	10.37, s, $^1\text{J}=462\text{Hz}$ 17.43, d 29.19, s 30.45, d 48.49, d 173.92, q	-197.87

Tab. 10: NMR-Daten der 1:2 Addukte von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit NMP in  $\text{d}_6$ -Benzol

Die Werte der  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}$ )- und der  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ )-Kopplungskonstanten sowie der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) sind hinsichtlich der gewählten Verdünnung unerwartet. Nach Abb. 55 sollte ein Lewis-Säure-/Lewis-Base-Addukt in einem nicht-kordinierenden Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Komplexbildungsenthalpie dissoziieren. Eine Multikern-NMR-Analyse liefert dann die Daten der reinen Komplexpartner. Die gemessenen Werte sprechen im Fall der Cl- und Br-Derivate aber vielmehr für eine Pentakoordination am Sn-Atom<sup>[255]</sup>. Ähnliche Addukte konnten von **Matsubayashi et al.**<sup>[256]</sup> aus  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und DMF bzw. aromatischen Carbonylverbindungen synthetisiert und von **Petrosyan et al.**<sup>[257]</sup> analysiert werden.

Laut **McManus et al.**<sup>[258]</sup> besteht bei dieser Art molekularer Komplexe ein Unterschied zwischen der Chemie in Lösung und im festen Zustand. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel neigt  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit einzähnigen Liganden zur Bildung von Komplexen mit 1:1 und / oder 1:2 Zusammensetzung<sup>[259,260]</sup>. Hierauf weisen sowohl kalorimetrische Daten<sup>[259-261]</sup> als auch  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Untersuchungen von **Cunningham et al.**<sup>[262]</sup> und **Yoder et al.**<sup>[261]</sup> hin. **Fujiwara et al.**<sup>[263-265]</sup> konnten spektroskopisch zeigen, daß die Syntheseführung (Überschuß an Base) und die allgemein schlechtere Löslichkeit von 1:2 Addukten für die Bevorzugung der 1:2 Addukte verantwortlich ist.

Auch bei anderen Lewis-Säuren wie z.B.  $\text{Me}_3\text{SnX}^{[266]}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}^{[267,268]}$ ,  $\text{Me}_3\text{GeX}^{[269]}$  und  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) kann dieses Verhalten bei der Adduktbildung beobachtet werden<sup>[270,271]</sup>.

Ein denkbares Modell ist in den Abb. 58 und 59 wiedergegeben. Im ersten Schritt (Abb. 58) wird beim Kontakt mit dem Solvens LM ein Äquivalent Lewis-Base vom Komplexverband getrennt. Die trans-ständigen Methylgruppen Me dominieren durch Winkelverkleinerung in Richtung der Position der sich vom Komplex lösenden Lewis-Base vermutlich die Bildung einer trigonalen Bipyramide. Allerdings ist durch einfaches Abtrennen der Lewis-Base ohne Veränderung des Winkels zwischen den beiden Methylgruppen auch eine quadratische Pyramide als Repräsentant der Pentakoordination denkbar.

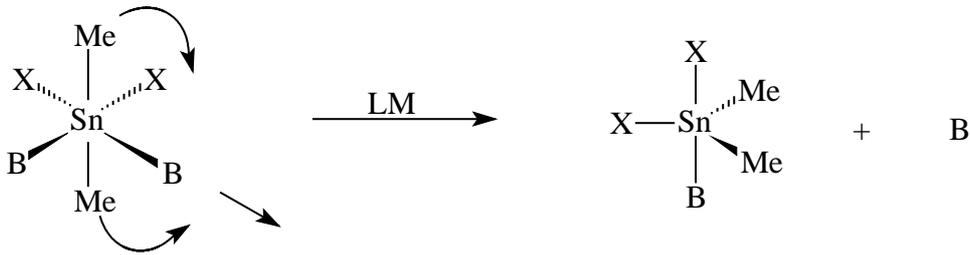


Abb. 58: Mögliche Verkleinerung des Koordinationspolyeders in einem Lösungsmittel

Durch den ständigen Eintritt eines Lewis-Basen-Moleküls in den Komplexverband bei gleichzeitigem Austritt eines entsprechenden Äquivalentes an Lewis-Base wird ein Gleichgewichtszustand erreicht (Abb. 59). Dieser wird durch eine Gleichgewichtsstruktur des Komplexes repräsentiert. Diese Struktur wird in den strukturelevanten NMR-Daten in benzolischer Lösung wiedergegeben.

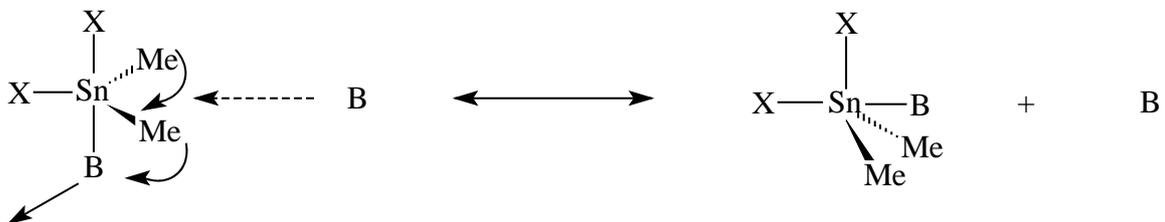


Abb. 59: Gleichgewichtsstruktur des Komplexverbandes

Die strukturelevanten NMR-Parameter der Cl- und Br-Derivate in Benzol sprechen für eine Pentakoordination dieser Komplexe in Lösung. Die Werte der  $^1J$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )- und der  $^2J$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplung sowie der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) des I-Derivates können dagegen nicht eindeutig einer Pentakoordination zugewiesen werden. Sie liegen mit 462 Hz, 71 Hz und -198 ppm näher an den Werten des unkoordinierten  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$  ((a) 387 Hz, (b) 64 Hz, (c) -159 ppm) als die Cl- und Br-Derivate. Das Verhalten des I-Derivats in Lösung und seine NMR-Daten sprechen für geringere Stabilität dieses Komplex im Vergleich zu den Addukten der niedrigeren Homologen.

Diese kann aus thermodynamischen Daten einer Studie von **Farhangi und Graddon**<sup>[259]</sup> abgeleitet werden, in welcher der Lewis-Säure-Charakter von Organozinnverbindungen untersucht wird. Dabei wird die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ ) mit Lewis-Basen wie 4-Methylpyridin durch die Werte der Komplexbildungskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  (L/mol) und der Komplexbildungsenthalpien  $\Delta H_1$  und  $\Delta H_2$  (kJ/mol) quantifiziert.

Die Indizes 1 und 2 stehen für die in Abb. 60 aufgeführte Additionsreihenfolge der beiden Basenäquivalente an  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ ).

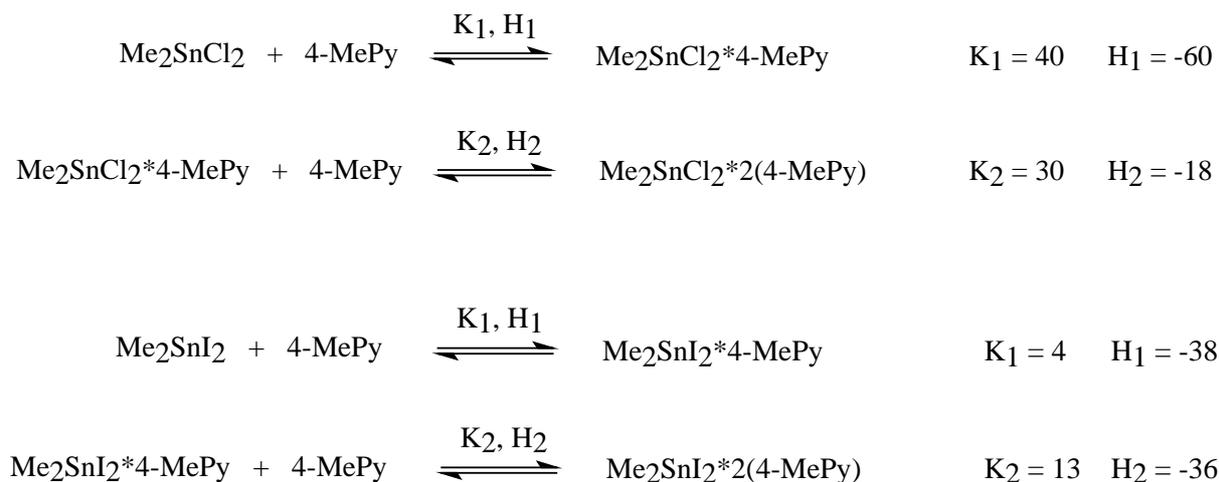


Abb. 60: Gleichgewichtssysteme von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$  mit 4-Methylpyridin

Die Gesamtenthalpie  $\Delta H_{1+2}$  beider Schritte hat unabhängig vom Halogen die gleiche Größenordnung. Die Enthalpie des ersten Additionsschritts ist beim Cl-Derivat deutlich größer als die des zweiten, während beim I-Derivat beide Enthalpien etwa gleich groß sind. Die Komplexbildungskonstanten  $K$  verdeutlichen einen weiteren Unterschied der Homologen. Die Konstante  $K_1$  in einem Cl-System ist größer als die Konstante  $K_2$  der zweiten Additionsstufe. Beim I-Derivat ist die Reihenfolge im analogen Säure-Base-System dagegen  $K_2 > K_1$ .

Weiterhin sind die Werte  $K$  der einzelnen Additionsschritte im System mit einem Organozinnchlorid größer sind als bei einem Organozinniodid. Beim Eintritt der hexakoordinierten Komplexe in das Lösungsmittel stellen sich Gleichgewichte zwischen hexa-, penta- und tetrakoordinierter Organozinnverbindung ein. Die geringen Werte von  $K_1$  und  $K_2$  sind bei I-Derivaten vermutlich dafür verantwortlich, daß die Gleichgewichtslage weiter auf der Seite der dissoziierten Reaktionspartner liegt als bei Cl-Derivaten.

Beim Cl-Derivat liegt das jeweiligen Gleichgewicht deutlich auf der Seite der koordinativ aufgeweiteten Organozinnverbindung. Die stark unterschiedlichen Werte der Komplexbildungsenthalpien ( $\Delta H_1 > \Delta H_2$ ) des Cl-Derivates führen zur Ablösung von nur einem Äquivalent Lewis-Base aus dem Komplexverband. Die Enthalpie, die zum Ablösen des zweiten Äquivalentes Base nötig ist, kann im System aus Lösungsmittel, freier Base und pentakoordiniertem Komplex nicht mehr aufgebracht werden. Die Werte  $K_1$  und  $K_2$  des Cl- und des Br-Derivates haben vermutlich ähnliche Größenordnung. Die Komplexbildungskonstante  $K_1$  (Cl) dürfte ein wenig größer sein als  $K_1$  (Br). Ähnliches gilt für die Komplexbildungsenthalpien  $\Delta H$ :  $\Delta H_1$  (Cl)  $\approx$   $\Delta H_1$  (Br)  $>$   $\Delta H_2$  (Cl)  $\approx$   $\Delta H_2$  (Br).

In Tab. 11 sind die Daten der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der Komplexe, die aus 1:2 Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  und NMP hervorgehen, zusammengefaßt. Hierzu werden definierte Konzentrationen dieser Komplexe in NMP angesetzt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Die  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplungen der Komplexe in NMP sind größer als in  $d_6$ -Benzol und unterscheiden sich in ihrer Größenordnung kaum. Die Komplexe weisen die größten Unterschiede in der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) der Protonen der am Sn gebundenen Methylgruppe auf. Dagegen unterscheiden sich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in den  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplungen geringfügig, allerdings ist eine eindeutige Identifizierung ähnlich den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nur unter Zuhilfenahme der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) der am Sn gebundenen Methylgruppen möglich. Die Verschiebung zu tieferem Feld verläuft in der Reihenfolge der Derivate Cl-Br-I.  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  weist in NMP dabei eine chemische Verschiebung von 19.76 ppm auf. Die  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplung beträgt 865 Hz. Die von **Petrosyan et al.**<sup>[252]</sup> gefundenen Werte für  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  in  $d_7$ -DMF (19.8 ppm, 886.9 Hz) liegen in diesen Größenordnungen. Das Signal des Br-Derivats liegt bei 24.54 ppm mit einer  $^2\text{J}$ -Kopplung von 863 Hz. **Petrosyan et al.**<sup>[252]</sup> geben für  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  in  $d_7$ -DMF die Werte von 15.0 ppm und 820.8 Hz an. Das Signal des I-Derivats liegt mit einer  $^2\text{J}$ -Kopplung von 859 Hz bei 28.63 ppm. Demnach verhalten sich die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der drei Sn-Halogenide in den beiden Lösungsmitteln gerade gegenläufig und die  $^1\text{J}$ -Kopplungen werden in NMP im Gegensatz zu DMF nivelliert. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in NMP haben eine größere Bandbreite als in  $d_6$ -Benzol. Außerdem liegt das Signal des I-Derivats anders als in  $d_6$ -Benzol im Fall der NMP-Lösung bei tieferem Feld als die beiden anderen Derivate, so daß man eine Reihenfolge Cl-Br-I erhält. In geringerem Ausmaß trifft dies auch bei den vergleichbaren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu. Die für die Komplexe gefundenen  $^1\text{J}$ -Kopplungen sprechen laut **Mitchell**<sup>[255]</sup> für eine Hexakoordination der Komplexe in Lösung.

Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren erfährt das Cl-Derivat durch das Lösen in NMP eine Hochfeldverschiebung um 107 ppm auf -155 ppm bezogen auf die benzolische Lösung. Das Br-Derivat wird um 110 ppm auf -204 ppm verschoben. Die Hochfeldverschiebung des I-Derivats fällt mit 87 ppm auf -285 ppm etwas geringer aus als bei den niedrigeren Homologen.

Die Spektren werden im Fall der Cl- und Br-Derivate mit D<sub>2</sub>O-, für das I-Derivat mit CD<sub>3</sub>OD-Inlock-Röhrchen vermessen. Der Gehalt der Lösungen wird in mg Komplex/mg NMP angegeben und hat für die Komplexe folgenden Werte: 40/590 (Cl), 40/410 (Br), 60/370 (I). Die Werte der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektren der Cl- und Br-Derivate sind auf 1.61 ppm und 174.97 ppm der analogen Spektren des I-Derivates kalibriert.

V.	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>119</sup> Sn
168	0.79, s, <sup>2</sup> J=104Hz 1.61, qi, J=7.8 1.84, t, J=8.0 2.38, s 3.01, t, J=7.1	18.90, d 19.76, s, <sup>1</sup> J=865Hz 30.03, s 31.55, d 50.05, d 174.97, q	-154.6
169	1.07, s, <sup>2</sup> J=105Hz 1.61, qi, J=7.9 1.84, t, J=8.4 2.38, s 3.01, t, J=7.2	18.90, 24.54, s, <sup>1</sup> J=863Hz 30.06, s 31.56, d 50.06, d 174.97, q	-204.5
170	1.29, s, <sup>2</sup> J=103Hz 1.46, qi, J=7.8 1.70, t, J=8.4 2.24, s 2.87, t, J=7.2	18.84, d 28.63, s, <sup>1</sup> J=854Hz 30.07, s 31.54, d 50.04, d 174.97, q	-284.8

Tab. 11: NMR-Daten der 1:2 Addukte von Me<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) mit NMP in NMP

Das Cl-Derivat wird exemplarisch IR-spektroskopisch im Bereich  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  vermessen. Dabei können Hinweise auf die Komplexierung ermittelt werden. Hierzu werden die Schwingungen in Tab. 12 zusammengefaßt.

Wellenzahl	Zuordnung
2956	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$
2947	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$
2927	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$
2879	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$
1640	$\nu(\text{C}'=\text{O})$
1508	$\nu(\text{C}'\text{-N})$
1475	$\delta_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$
1459	$\text{CH}_2\text{-Scherschwingung}$
1407	$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$
801	$\rho_{\gamma}(\text{CH}_3(\text{Sn}))$
752	$\nu(\text{C-C})$
663	$\nu(\text{C-N})$
615	$\nu(\text{CH}_3\text{-N})$
567	$\nu_{\text{asym}}(\text{Sn-C})$
517	$\nu_{\text{sym}}(\text{Sn-C})$
471	$\chi(\text{C}=\text{O})$

Tab. 12: IR-Frequenzen des Komplexes  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{ NMP}$

Die Streckschwingungen  $\nu_{\text{sym}}$  und  $\nu_{\text{asym}}$  der C-H-Fragmente der im Komplex vorhandenen Methyl- und Methylengruppen sind in beiden Komponenten vergleichbar und eindeutig zuzuordnen. Sie liegen zwischen ca.  $2956\text{ cm}^{-1}$  und  $2879\text{ cm}^{-1}$ . Die Deformationsschwingungen  $\delta$  innerhalb der Methylgruppe im NMP entsprechen ähnlich den  $\text{CH}_2\text{-Scherschwingungen}$  den von **McDermott**<sup>[272]</sup> veröffentlichten Daten. Die Bande bei  $752\text{ cm}^{-1}$  kann einer Streckschwingung  $\nu(\text{C-C})$  zugeordnet werden.

Die Streckschwingungen  $\nu(\text{C}'=\text{O})$  der Carbonylgruppe werden mit  $1640\text{ cm}^{-1}$  angegeben. Sie wird bei niedrigeren Wellenzahlen angetroffen als beim freien NMP mit  $1670\text{ cm}^{-1}$ . Diese Erniedrigung entspricht der allgemeinen Erwartung bei der Koordination, da durch die Reduzierung der Elektronendichte in der C=O-Bindung die Kraftkonstante verringert wird. **Matsubayashi et al.**<sup>[256]</sup> haben bei 1:1 Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  mit DMA die analogen Signale bei  $1643\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert.

Entsprechend werden die Banden der Streckschwingungen  $\nu$  (C'-N) bei  $1508\text{ cm}^{-1}$  und damit im Vergleich zum freien NMP mit  $1489\text{ cm}^{-1}$  bei höheren Wellenzahlen gefunden. Dies bestätigt die theoretische Annahme auf Basis der Regeln von **Gutmann**<sup>[273,274]</sup>. Die offensichtliche Stärkung der C-N-Bindung kann mit einer Erhöhung der Elektronendichte in dieser Bindung begründet werden. Ein partieller Doppelbindungscharakter kann aufgrund der p-Orbitale sowohl am N- als auch am Carbonyl-C-Atom Grund dieser Erhöhung sein. Die anderen Streckschwingungen am N-Atom im NMP-Liganden liegen im Rahmen bekannter Werte.

Die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{asym}}$  (Sn-C) weist eine Bande bei  $567\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Bande der entsprechenden symmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{sym}}$  (Sn-C) liegt bei  $517\text{ cm}^{-1}$ . Die Daten liegen im Rahmen bekannter Werte. **Matsubayashi et al.**<sup>[256]</sup> haben etwa für  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{DMA}$  für die beiden Streckschwingungen Banden bei  $574\text{ cm}^{-1}$  und  $515\text{ cm}^{-1}$  ermittelt.

### 6.3.1.2. DMA

N,N-Dimethylacetamid (DMA) bildet ebenfalls molekulare Komplexe mit  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I). Diese Addukte erlauben Vergleiche mit den analogen Komplexen des cyclischen NMP in Lösung und im Kristall.

In Tab. 13 sind die Daten der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der Komplexe zusammengefasst, die aus 1:2 Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  und DMA hervorgehen und in definierten Konzentrationen in  $\text{CDCl}_3$  vermessen werden.

Die Größenordnung der chemischen Verschiebung  $\delta$  und der  $^2J$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplungen sind mit den entsprechenden NMP-Addukten vergleichbar. Sie liegen bei  $1.15\text{ ppm}$  und  $82\text{ Hz}$  für Cl (NMP:  $86\text{ Hz}$ ), bei  $1.33\text{ ppm}$  und  $79\text{ Hz}$  (NMP:  $84\text{ Hz}$ ) und bei  $1.58\text{ ppm}$  und  $67\text{ Hz}$  für I (NMP:  $71\text{ Hz}$ ). Anders als bei den NMP-Komplexen ist die chemischen Verschiebungen zu höherem Feld somit durch die Reihenfolge I-Br-Cl gegeben. Außerdem entsprechen die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) der DMA-Komplexe fast denen der unkomplexierten  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) in  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CHCl}_3$  (Cl:  $1.15\text{ ppm}$  ( $\text{CCl}_4$ ); Br:  $1.33\text{ ppm}$  ( $\text{CCl}_4$ ),  $1.36\text{ ppm}$  ( $\text{CHCl}_3$ ); I:  $1.65\text{ ppm}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). Die  $^2J$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplungen unterscheiden sich aber deutlich. Deren Werte betragen für  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  in  $\text{CCl}_4$   $69\text{ Hz}$ , für  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  in  $\text{CCl}_4$   $67.4\text{ Hz}$  und in  $\text{CHCl}_3$   $68\text{ Hz}$ , sowie für  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$  in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CHCl}_3$   $63.5\text{ Hz}$ .

Die  $^1J$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplungen nehmen in der Reihenfolge  $636\text{ Hz}$  (Cl) >  $589\text{ Hz}$  (Br) >  $435\text{ Hz}$  (I) ab und können als Identifikationsmerkmal herangezogen werden. Sie sind nur geringfügig kleiner als die Werte der NMP-Komplexe (Cl:  $678\text{ Hz}$ ; Br:  $636\text{ Hz}$ ; I:  $462\text{ Hz}$ ). Dies ist auf den Wechsel des Lösungsmittels zurückzuführen. Ähnliches gilt für die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) der an das Sn-Atom gebundenen Methylgruppe. So zeigt das Cl-Derivat in  $\text{CDCl}_3$  eine chemische Verschiebung von  $11.30\text{ ppm}$ . Das Br-Derivat weist im gleichen Lösungsmittel eine chemische Verschiebung von  $13.11\text{ ppm}$  auf, während das I-Derivat eine chemische Verschiebung von  $9.06\text{ ppm}$  hat.

Die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) des I-Derivates beträgt  $-180\text{ ppm}$  und liegt damit zu deutlich höherem Feld verschoben als das Cl-Derivat mit  $-22\text{ ppm}$  bzw. das Br-Derivat mit  $-69\text{ ppm}$ . Das Signal des unkomplexierten  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  liegt bei  $+140\text{ ppm}$ , jenes von  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  bei  $+70\text{ ppm}$ ; dagegen wird die Lage des Signals des unkomplexierten  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$  mit  $-159\text{ ppm}$  angegeben<sup>[253,254]</sup>. Daraus ergeben

sich bei den angegebenen Konzentrationen relative Hochfeldverschiebungen um 162 ppm (Cl), 139 ppm (Br) und 21 ppm (I), wobei der stärkere Einfluß der Komplexbildung und damit der Koordinationsaufweitung auf die Signallage der niedrigeren Homologen erneut deutlich wird.

Der Gehalt der Lösungen wird in mg Komplex/mg  $\text{CDCl}_3$  angegeben und hat folgende Werte: 50/930 (Cl), 50/870 (Br), 50/750 (I).

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
Chlorid (189)	1.15, s, $^2\text{J}=82\text{Hz}$ , 6H 2.03, s, 6H 2.87, s, 6H 2.97, s, 6H	11.30, s, $^1\text{J}=636\text{Hz}$ 21.24, s 35.44, s 38.09, s 171.17, q	-21.7
Bromid (190)	1.33, s, $^2\text{J}=79\text{Hz}$ , 6H 2.01, s, 6H 2.84, s, 6H 2.95, s, 6H	13.11, s, $^1\text{J}=589\text{Hz}$ 21.20, s 35.51, s 38.12, s 171.14, q	-68.6
Jodid (191)	1.58, s, $^2\text{J}=67\text{Hz}$ , 6H 2.02, s, 6H 2.87, s, 6H 2.96, s, 6H	9.06, s, $^1\text{J}=435\text{Hz}$ 21.49, s 35.20, s 38.00, s 170.66, q	-180.8

Tab. 13: NMR-Daten der 1:2 Addukte von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) mit DMA in  $\text{CDCl}_3$

Wie bei den in Kap. 6.3.1.1. besprochenen Komplexen kann bei den DMA-Addukten von einer Pentakoordination am Sn ausgegangen werden. Die Einflüsse durch den Lösungsmittelwechsel sind gering. Allerdings wird mit Blick auf die strukturelevanten Parameter deutlich, daß die NMP-Komplexe etwas stabiler sind als die analogen DMA-Komplexe. Die Aussagen zu den Komplexbildungsenthalpien und -konstanten der NMP-Komplexe treffen auch auf DMA-Komplexe zu, wobei die Komplexbildungskonstanten in den DMA-Systemen vermutlich etwas kleiner sind.

In Tab. 14 sind die Daten der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren aus 1:2 Addukten von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  mit DMA in definierten Konzentrationen in DMA zusammengefaßt.

Es treten die gleichen Nivellierungseffekte auf wie bei NMP. Die Derivate lassen sich mit der chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) der am Sn gebundenen Methylgruppen unterscheiden, deren Signale in der Reihenfolge Cl (0.88 ppm) - Br (1.17 ppm) - I (1.48 ppm) zu tieferem Feld verschoben werden.

Die  $^2J$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplungen unterscheiden sich mit Werten von 105 Hz (Br), 104 Hz (Cl) und 102 Hz (I) kaum. **Richie und Eng**<sup>[250]</sup> geben für  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  folgende Vergleichsdaten in DMF an: 1.37 ppm, 106 Hz. Die entsprechenden Werte für  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$  lauten: 1.67 ppm, 102 Hz.

Für die C-Atome der an das Sn-Atom gebundenen Methylgruppen erfolgt die Verschiebung der Derivate zu tieferem Feld gemäß der Reihenfolge Cl (19.98 ppm)-Br (24.31 ppm)-I (27.76 ppm). Der Unterschied zu den entsprechenden NMP-Komplexen beträgt für Cl 0.12 ppm, für Br 0.23 ppm und für I 0.87 ppm. **Petrosyan et al.**<sup>[252]</sup> geben die chemische Verschiebung  $\delta$  von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  in DMF mit 19.8 ppm und 15.0 ppm an. Auch in diesem Fall ist wie bei den NMP-Komplexen der Trend gerade gegenläufig zu den DMF-Komplexen. Dagegen unterscheiden sich die  $^1J$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplungen nur geringfügig (Cl: 857 Hz, Br: 855 Hz, I: 846 Hz). Sie sind damit jeweils um 8 Hz kleiner als die Werte der analogen NMP-Komplexe. Demnach liegt auch hier eine Hexakoordination in Lösung vor. Durch das Lösen in DMA erfährt das Cl-Derivat eine Hochfeldverschiebung um 131 ppm auf -153 ppm bezogen auf die Lösung in  $\text{CDCl}_3$ . Das Br-Derivat wird um 138 ppm auf -207 ppm verschoben. Die Hochfeldverschiebung des I-Derivats fällt mit 96 ppm auf -277 ppm etwas geringer aus als bei den niedrigeren Homologen. Die Unterschiede zu den entsprechenden Werten der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) der NMP-Komplexe sind gering. Die Messungen werden unter Verwendung von  $\text{CD}_3\text{OD}$ -Inlock-Röhrchen durchgeführt. Der Gehalt der Lösungen wird in mg Komplex/mg DMA angegeben und nimmt folgende Werte an: 70/440 (Cl), 60/430 (Br), 80/510 (I).

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
Chlorid (189)	0.88, s, $^2J=104\text{Hz}$ 1.73, s 2.56, s 2.74, s	19.98, s, $^1J=857\text{Hz}$ 22.47, s 35.61, s 38.72, s 170.99, q	-152.5
Bromid (190)	1.17, s, $^2J=105\text{Hz}$ 1.73, s 2.57, s 2.75, s	22.47, s 24.31, s, $^1J=855\text{Hz}$ 35.58, s 38.70, s 170.94, q	-206.9
Jodid (191)	1.48, s, $^2J=102$ 1.74, s 2.57, s 2.75, s	22.42, s 27.76, s, $^1J=846\text{Hz}$ 35.58, s 38.70, s 170.94, q	-277.0

Tab. 14: NMR-Daten der 1:2 Addukte von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) mit DMA in DMA

In Tab. 15 sind die Werte der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren exemplarisch anhand des Cl-Derivates für die reine Substanz bei  $50^\circ\text{C}$  zusammengefaßt.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist für die Protonen der Methylzinngruppen ein Signal bei 1.24 ppm mit einer  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplung von 94 Hz auf. Das entsprechende Signal der Protonen der Methylzinngruppen in der DMA-Lösung wird bei 0.88 ppm angetroffen. Die zugehörige  $^2\text{J}$ -Kopplung beträgt 104 Hz und ist damit um 10 Hz größer als im Fall der unverdünnt vermessenen Substanz. Alle Signale erfahren im Vergleich zu den Werten in der DMA-Lösung eine Verschiebung um ca. 0.4 ppm zu tieferem Feld. Die Elektronendichte an den Protonen ist demnach erniedrigt.

Aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann für die Signallage der Methylzinngruppen ein Wert von 15.72 ppm ermittelt werden. Dieses Signal liegt somit um ca. 4.2 ppm bei höherem Feld als der vergleichbare Wert in der DMA-Lösung. Die  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplung ist mit 754 Hz um 103 Hz kleiner als in der DMA-Lösung. Dagegen erfährt nur das Signale der C-Atome 2a und 2b des DMA-Liganden (Indizierung Abb. 61) eine deutliche Verschiebung (ca. 1.2 ppm) zu höherem Feld im Vergleich zur DMA-Lösung. Die Elektronendichte an den C-Atomen der Methylzinngruppen ist im Vergleich zur Lösung in DMA erhöht.

Das Signal im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum wird bei -101.6 ppm gefunden. Es liegt somit um ca. 51 ppm zu tieferem Feld verschoben als der entsprechende Wert in DMA. Dies spricht für eine Erniedrigung der Elektronendichte am Sn-Atom.

Die Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ <sup>[275]</sup>- und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren<sup>[276]</sup> ist bekannt. Allerdings ist ihr Einfluß eher gering, so daß für die beobachteten Unterschiede zwischen der DMA-Lösung bei Raumtemperatur und der reinen Substanz bei  $50^\circ\text{C}$  andere Faktoren entscheidend sind. Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung  $\delta$  bei den drei NMR-Kernen wird oben mit der Elektronendichte am jeweiligen Kern erklärt. Die Veränderungen der Kopplungskonstanten können auf eine Erniedrigung der Elektronendichte zwischen den Kernen zurückgeführt werden. Die DMA-Liganden können aufgrund der verstärkten Beweglichkeit bei erhöhten Temperatur leichter vom Zentralatom aus der Gleichgewichtslage entfernt werden.

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
Chlorid (189)	1.24, s, $^2\text{J} = 94$ 0Hz, 6H 2.17, s, 6H 2.99, s, 6H 3.14, s, 6H	15.72, s, $^1\text{J} = 754$ Hz 21.30, s 35.60, s 38.39, s 171.29, q	-101.6

Tab. 15: NMR-Daten des reinen 1:2 Addukts von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  mit DMA bei  $50^\circ\text{C}$

Die Einflüsse des Lösungsmittels auf die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) werden durch die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  des reinen DMA-Liganden in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren deutlich. Sie betragen 2.08 ppm, 2.94 ppm und 3.02 ppm<sup>[277]</sup> sowie 21.45 ppm, 34.54 ppm, 37.66 ppm<sup>[278]</sup> und 169.84 ppm.

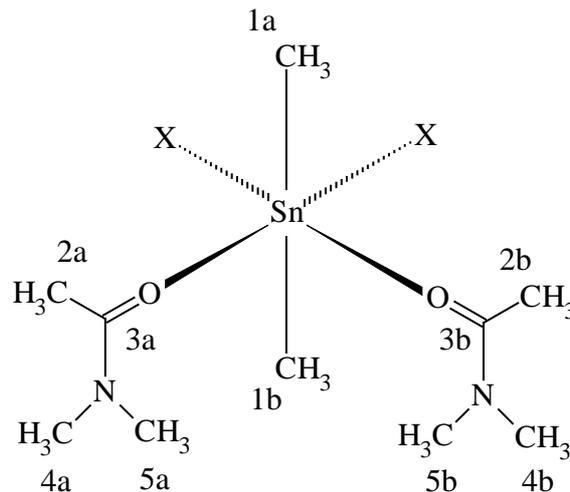


Abb. 61: Indizierung der H- und C-Atome in den 1:2 Addukt von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  und DMA

### 6.3.2.1. Röntgenstrukturanalysen der 1:2 Addukte von $\text{Me}_2\text{SnX}_2$ ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) und NMP

Die in Kap. 6.3.1.1. besprochenen Komplexe bilden Kristalle, deren Struktur im festen Zustand durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden kann.

Molekulare Komplexe von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) mit ein- oder mehrzähligen Lewis-Basen sind seit langer Zeit Gegenstand reger Forschungstätigkeit<sup>[279-297]</sup>. Addukte mit Donorlösungsmitteln wie DMSO und DMF sind ebenfalls intensiv untersucht worden, und von einigen dieser Verbindungen konnte die Struktur ermittelt werden. Allerdings sind Komplexverbindungen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) mit NMP nicht bekannt. Diese können aber als Nebenprodukte bei der Stille-Reaktion auftreten.

Hierzu werden  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und NMP im Verhältnis 1:2 in Diethylether umgesetzt.

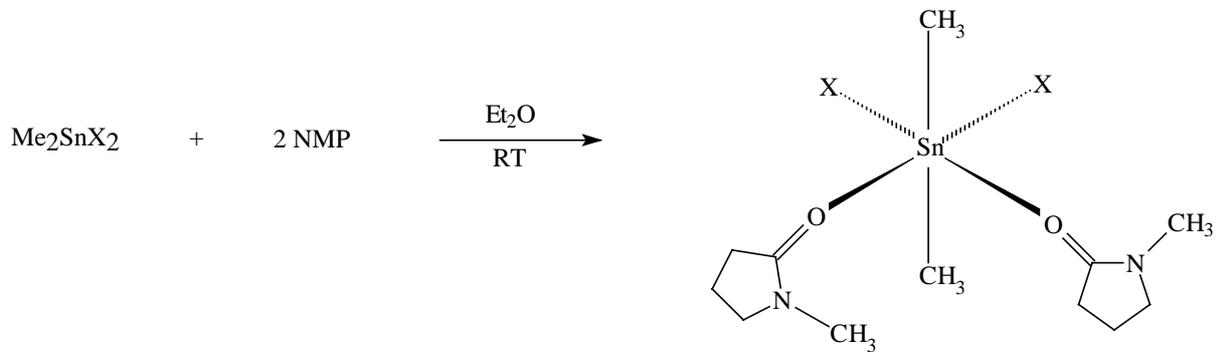


Abb. 62: Darstellung der 1:2 Addukte aus  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und NMP

Der analoge Komplex mit  $\text{X} = \text{F}$  kann durch Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SnF}_2$  mit NMP (V. 182) nicht dargestellt werden (Abb. 63a).

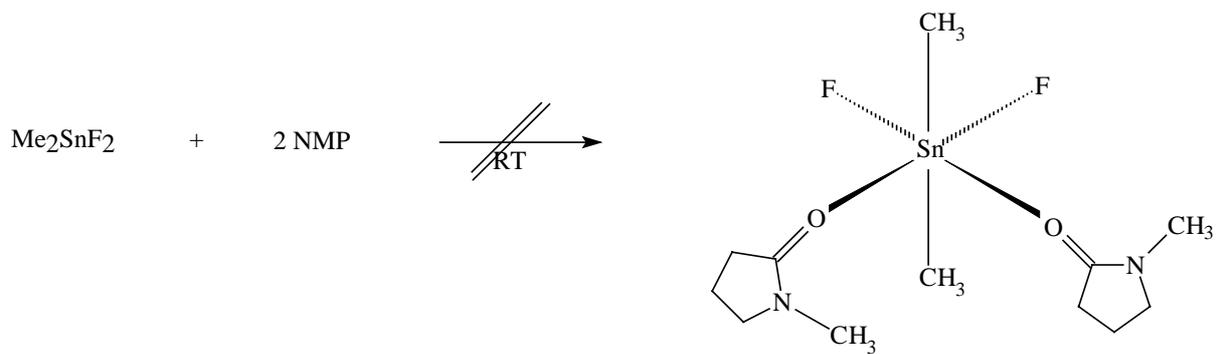


Abb. 63a: Versuch zur Synthese des 1:2 Adduktes aus  $\text{Me}_2\text{SnF}_2$  und NMP

Der Halogenaustausch mit NaF oder  $\text{NH}_4\text{F}$  an den 1:2 Komplexen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ; V.184-186) führt ebenfalls nicht zur Bildung des F-Adduktes (Abb. 63b)

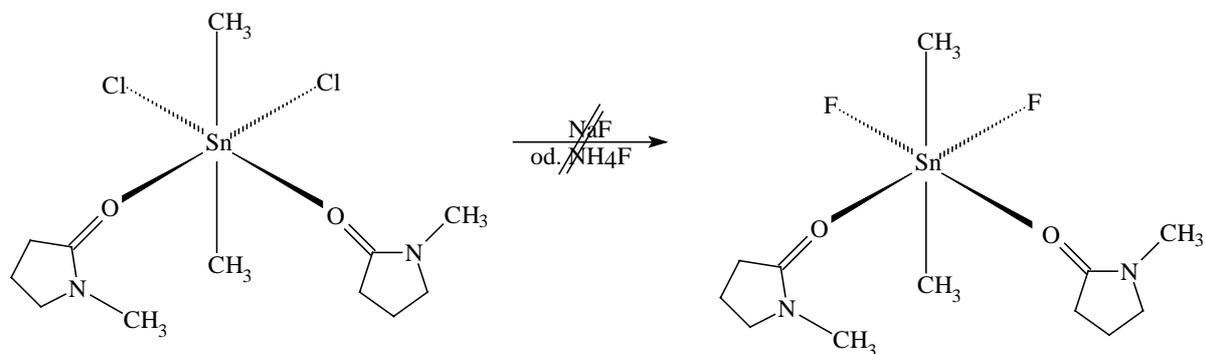


Abb. 63b: Versuch zur Synthese des 1:2 Adduktes aus  $\text{Me}_2\text{SnF}_2$  und NMP

Im Fall (a) ergeben sich präparative Probleme wegen der Schwerlöslichkeit von  $\text{Me}_2\text{SnF}_2$  in organischen Lösungsmitteln. Im Fall (b) wird bei der Umsetzung als Produkt  $\text{Me}_2\text{SnF}_2$  freigesetzt. Die reguläre Hexakoordination von  $\text{Me}_2\text{SnF}_2$  kann durch NMP nicht aufgebrochen werden.

Die folgende Diskussion der drei Strukturen wird anhand der Indizierung in Abb. 64 geführt.

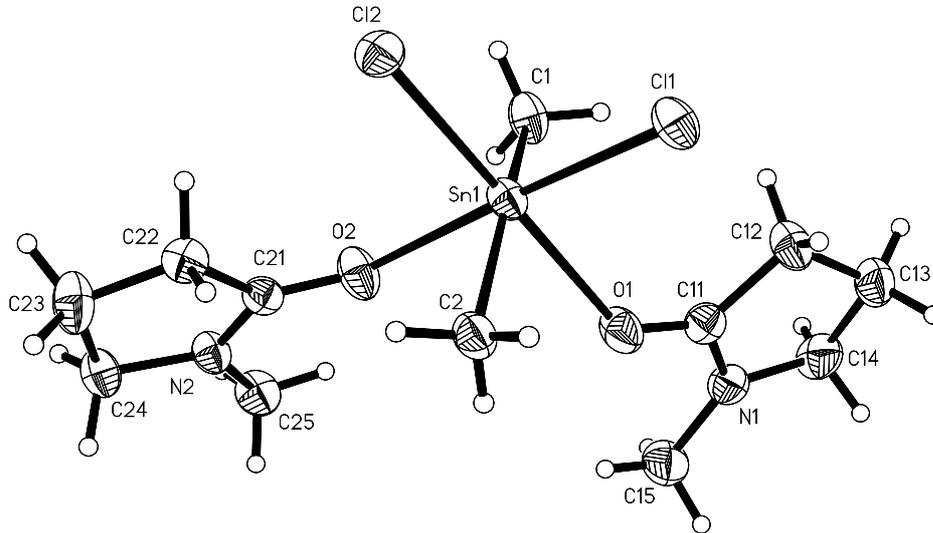


Abb. 64: Indizierung der Atome in den 1:2 Komplexen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und NMP am Beispiel des Cl-Derivates

Die Kristalle der resultierenden Feststoffe cis-Dichlor-trans-dimethyl-cis-bis(N-methylpyrrolidinon)zinn(IV) (V. 168), cis-Dibrom-trans-dimethyl-cis-bis(N-methylpyrrolidinon)zinn(IV) (V. 169), cis-Diod-trans-dimethyl-cis-bis(N-methylpyrrolidinon)zinn(IV) (V. 170) haben eine verzerrte oktaedrische Geometrie. Es liegt jeweils ein monoklines Kristallsystem vor. Die Raumgruppe des Cl-Derivats ist  $P 2_1/c$ , die der beiden höheren Homologen  $Pn$ . Die verzerrte oktaedrische Geometrie zeigt sich besonders deutlich beim Vergleich der C-Sn-C- und O-Sn-X-Bindungswinkel. Die größte Abweichung vom idealen Oktaeder (C-Sn-C- und O-Sn-X-Bindungswinkel jeweils  $180^\circ$ ) findet man beim Cl-Derivat mit einem C-Sn-C-Bindungswinkel von  $159.57(9)^\circ$  und den beiden O-Sn-X-Bindungswinkeln von  $177.76(4)^\circ$  bzw.  $178.02(4)^\circ$ . Die Werte der beiden anderen Komplexe lauten wie folgt: (Br) C-Sn-C  $169.6(4)^\circ$ , O-Sn-Br  $172.4(2)^\circ$ ,  $173.8(2)^\circ$ ; (I) C-Sn-C  $170.3(2)^\circ$ , O-Sn-I  $173.19(8)^\circ$ ,  $175.46(7)^\circ$ .

Die Bindungswinkel und -längen im komplexierenden Liganden liegen im Bereich des freien NMP <sup>[298]</sup>. Die erwarteten Veränderungen der Bindungslängen durch Koordinationserweiterung am Sn werden dennoch deutlich.

NMP-Ligand	d (C <sub>11</sub> =O)/pm	d (C <sub>11</sub> -N)/pm	d(C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )/pm
unkomplexiert	122.5	134.5	151.4
V. 168	125.3 (3)	132.2 (3)	149.5 (3)
	124.8 (2)	133.2 (3)	150.0 (3)
V. 169	124.6 (5)	131.8 (4)	149.9 (6)
	125.3 (4)	132.2 (5)	150.4 (6)
V. 170	125.1 (8)	131.0 (9)	149.9 (10)
	124.5 (8)	133.5 (8)	151.7 (9)

Tab. 16: Vergleich einiger Bindungslängen in den NMP-Liganden der Addukte

Im Vergleich zum unkomplexierten NMP beobachtet man bei den Bindungen N1-C14 und N1-C15 bzw. N2-C24 und N2-C25 in den Komplexen *V. 168-V. 170* die nach den Regeln von **Gutmann**<sup>[273,274]</sup> erwarteten Bindungsstreckungen.

Im Cl-Derivat entsprechen die Torsionswinkel des NMP-Liganden denen des unkomplexierten NMP. Dagegen wächst in *V. 169* der Torsionswinkel C11-C12-C13-C14 auf 23.7 (10)° und in *V. 170* auf 22.3 (5)°. Die Abweichung von der idealen Planarität ist in den Br- und I-Komplexen größer als im Cl-Komplex (*V. 168*). Die Orientierung der NMP-Liganden kann durch die in Tab. 17 aufgeführten Torsionswinkel Sn-O1-C11-N1 (a) und Sn-O2-C21-N2 (b) beschrieben werden. Die Angaben über die Bindungswinkel C11-O1-Sn1 [c] und C21-O1-Sn1 [d] erweisen sich in diesem Zusammenhang ebenfalls als nützlich.

V.	Torsionswinkel/°	Bindungswinkel/°
168 (Chlorid)	(a) -153.53 (18) (b) -165.15 (16)	[c] 133.83 (15)° [d] 136.09 (14)°
169 (Bromid)	(a) 152.4 (6) (b) 171.3 (6)	[c] 133.9 (5)° [d] 138.9 (5)°
170 (Jodid)	(a) -160.0 (3) (b) -177.4 (3)	[c] 135.0 (3)° [d] 139.6 (3)°

Tab. 17: Orientierung der NMP-Liganden durch Torsions- und Bindungswinkel

Diese Orientierungen können durch die Wechselwirkungen in den Fragmenten C15-H $\cdots$ O1 und C25-H $\cdots$ O2 ermittelt werden. Dabei werden H $\cdots$ O-Abstände zwischen 241 pm bis 247 pm und C $\cdots$ O-Abstände im Bereich von 281.1 (12) pm und 285.0 (3) pm gefunden. Die Winkel in den Fragmenten C-H $\cdots$ O liegen zwischen 103° und 104°.

Die Unterschiede der Sn-C-Bindungslängen zwischen den drei Komplexen sind gering und mit bekannten Werten anderer Methylzinnverbindungen vergleichbar.

Verbindung	d(Sn-C)/pm	d(Sn-X)/pm
Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> · 2 NMP	210.5 (2), 211.1 (2)	247.37 (7), 247.68 (8)
Me <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub> · 2 NMP	209.8 (8), 211.4 (9)	267.38 (10), 267.61 (12)
Me <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub> · 2 NMP	210.9 (4), 211.9 (4)	291.35 (7), 292.99 (7)
Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> · 2 DMSO <sup>[301,302]</sup>	208.0 (5)	251.0 (1)
Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> · 2 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO <sup>[300]</sup>	222.5 (25)	258.4 (10)
Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> · 2 DMF <sup>[303]</sup>	213.0 (2)	247.0 (1)
C <sub>26</sub> H <sub>14</sub> N <sub>8</sub> SnCl <sub>2</sub> <sup>[304]</sup>	-	242.14 (11)
Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> · (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ClN <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>[305]</sup>	-	259.1 (2)
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Sn <sup>[306]</sup>	211.0 (3)	259.55 (7)
Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> (NMiz) <sub>2</sub> <sup>[307]</sup>	211.8 (5)	257.1 (3)
Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>[308]</sup>	211.4 (13)	257.0 (3)
Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> (dmp) <sub>2</sub> <sup>[309]</sup>	211 (1), 212 (1)	258.1 (2)
Bis(μ-1,8-naphthalenediyl)(μ-chloride)methyltin(IV)chlorogallium(III) <sup>[310]</sup>	211.7 (3)	245.71 (6)
Bis(pyridin)bis(μ-1,8-naphthalenediyl)methylchlorotin(IV)chlorogallium(III) <sup>[310]</sup>	216.4 (3)	245.19 (88)
Me <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub> · 2 DMF <sup>[303]</sup>	215.0 (4)	275.0 (2)
Me <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub> · Pyrazin <sup>[311]</sup>	210.0 (2)	272.3 (3)
SnBr <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> <sup>[312]</sup>	226	251.6, 258.8
SnBr <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> <sup>[313]</sup>	224	250.4
SnI <sub>4</sub> · 2 DPSO <sup>[314]</sup>	-	278.1 (1), 277.6 (1) 280.6 (1), 277.3 (1)
EtSnI <sub>3</sub> · 2 DPSO <sup>[314]</sup>	221.8 (5)	286.9 (1) 284.0 (1) 282.1 (1)

Tab. 18: Vergleichsdaten der Sn-C- und Sn-X-Bindungslängen

Die Sn-X-Bindungen in den Komplexen sind länger als im unkomplexierten  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (Cl: 240.0 (4) pm, 241.0 (4) pm<sup>[315]</sup>; Br: 248.0 (2) pm; I: 269.0 (3) pm<sup>[316]</sup>). Nach der VB-Theorie ist hierfür die Beteiligung von d-Orbitalen an kovalenten Bindungen mit den Liganden verantwortlich. Die Sn-Atome sind in  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$   $\text{sp}^3$ -hybridisiert und gehen vier kovalente Bindungen ein. Die Beteiligung von zwei d-Orbitalen ermöglicht sechs neue Hybridorbitale des Typs  $\text{d}^2\text{sp}^3$  und die Ausbildung von sechs Bindungen mit oktaedrischer Geometrie.

Die Sn-Cl-Bindungslängen korrelieren aber mit den Werten des von **Isaacs et al.**<sup>[302]</sup> dargestellten Komplexes  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$  (248.0 (1) pm, 253.0 (1) pm) und dem von **Aslanov et al.**<sup>[303]</sup> synthetisierten cis-Dichlor-trans-dimethyl-cis-bis(N,N-dimethylformamid)zinn(IV) (247.0 (1) pm).

Die Sn-Br-Bindungslänge im von **Aslanov et al.**<sup>[303]</sup> generierten trans-Dibrom-trans-dimethyl-trans-bis(N,N-dimethylsulfoxid)zinn(IV) unterscheidet sich mit 275.0 (2) pm nur wenig von derjenigen in Komplex V. 169. Damit sind die Auswirkungen auf die Sn-Br-Bindung durch cis-trans-Isomerie vermutlich gering. Die wenigen bekannten Daten von Organozinniodiden zeigen, daß eine Einführung von organischen Resten in die cis-Position zum Halogenliganden die Sn-I-Bindungen verlängert und damit schwächt.

Dagegen führt der Einfluß einer trans-ständigen Alkylgruppe zu einer Bindungsverkürzung im Fragment  $\text{Sn-X}$ <sup>[314,317]</sup>. Diese Beobachtungen ermöglichen einen Vergleich mit den Sn-I-Bindungslängen in Komplex V. 170, in welchem eine weitere Alkylgruppe eingeführt ist. Dies führt erwartungsgemäß zu einer Verlängerung der Sn-I-Bindungen. Im Cl-Derivat sind die Sn-O-Bindungen länger als bei den anderen Homologen (Tab. 19).

Verbindung	d(Sn-O)/pm
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{NMP}$	244.60 (16), 245.98 (15)
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{NMP}$	232.3 (6), 234.6 (6)
$\text{Me}_2\text{SnI}_2 \cdot 2 \text{NMP}$	229.4 (3), 232.6 (3)
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{DMF}$ <sup>[303]</sup>	239.0 (2)
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$ <sup>[301, 302]</sup>	231.0 (1), 227.0 (1)
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$ <sup>[303]</sup>	222.0 (2)
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ <sup>[300]</sup>	225.1 (3)
$\text{SnBr}_2\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$ <sup>[312]</sup>	246, 245
$\text{SnBr}_2\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$ <sup>[313]</sup>	249
$\text{EtSnI}_3 \cdot 2 \text{DPSO}$ <sup>[314]</sup>	213.2 (3), 221.2 (3)
$\text{SnI}_4 \cdot 2 \text{DPSO}$ <sup>[314]</sup>	224.9 (6), 218.9 (6)

Tab. 19: Vergleichsdaten der Sn-O-Bindungslänge

Dies kann mit dem Elektronenakzeptorcharakter eines Cl-Substituenten erklärt werden. Im dreikernigen, fast linearen Fragment O-Sn-Cl kann der Cl-Substituent Elektronendichte aus der Sn-O- in die Sn-Cl-Bindung verlagern, was die Sn-Cl-Bindung verkürzt und die Sn-O-Bindung verlängert<sup>[303]</sup>.

Dieser Effekt sollte beim Übergang von Br zu I noch eindrücklicher sein. Der Vergleich zeigt allerdings, daß die Sn-O-Bindungslängen in Komplex V. 169 nur geringfügig länger sind als in Komplex V. 170. Der Einfluß der Ligandengröße scheint vorherrschend zu werden.

In den Br- und I-Komplexen sind keine intermolekularen Wechselwirkungen vorhanden, die über van-der-Waals-Kräfte hinausgehen. Dagegen sind im Cl-Komplex elektrostatische Kräfte wirksam, die von schwachen Wechselwirkungen C-H...Cl herrühren. Die im NMP existierenden H-Brücken zwischen H-Atomen der N-Methylgruppe und zweier O-Atome benachbarter Carbonylgruppen sind relativ schwach. Sie werden durch die Koordination des NMP an Me<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) aufgebrochen.

NMP ist ein einzähniger Ligand, der nur über das O-Atom der C=O-Doppelbindung koordinativ wirkt. Dies überrascht bei oberflächlicher Betrachtung, da das N-Atom der Lactamgruppe aufgrund seines freien Elektronenpaares als zweites basisches Zentrum vorstellbar ist. Die sperrigen organischen Reste am N-Atom und dessen Einbindung in ein cyclisches System führen zu einer Spreizung seiner Bindungswinkel; der angenäherte Tetraederwinkel geht in Abhängigkeit von den Liganden in einen Winkel von 120° über. Der s-Anteil in diesen Bindungen nimmt zu, während das freie Elektronenpaar mehr p-Charakter aufweist. Der Extremfall sieht die Bildung eines trigonal-planaren Moleküls vor, dessen nicht bindendes Elektronenpaar ein reines p-Orbital besetzt und damit zur Bindung an eine Säure wenig geeignet ist<sup>[318]</sup>. Der experimentelle Befund der annähernden Planarität der NMP-Liganden und der geringen Torsion um die C-N-Amidbindung stützt diese Theorie. Die Werte von O1-C11-N1-C15, O1-C11-N1-C14, O2-C21-N2-C25 und O2-C21-N2-C24 für die Komplexe V. 168-170 sind in Tab. 20 zusammengefaßt.

Verbindung	< (O1-C11-N1-C15)	< (O1-C11-N1-C14)	< (O2-C21-N2-C25)	< (O2-C21-N2-C24)
Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> · 2 NMP	1.4 (4)°	175.4 (2)°	0.7 (4)°	177.8 (2)°
Me <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub> · 2 NMP	2.2 (13)°	179.4 (8)°	5.7 (14)°	179.7 (8)°
Me <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub> · 2 NMP	-1.2 (4)°	-177.3 (2)°	179.4 (4)°	172.0 (4)°

Tab. 20: Torsionswinkel der Amidbindung im NMP-Liganden

Eine weitere Konsequenz aus der (sp<sup>2</sup>+p)-Hybridisierung ist die Verkürzung der Bindung zwischen dem Amid-N- und dem Carbonyl-C-Atom, da beide Partner Orbitale mit erhöhtem s-Charakter (sp<sup>2</sup> statt sp<sup>3</sup>) bei der Bindungsbildung zur Verfügung stellen. Dies gilt auch für die Carbonylbindung.

Die Basizität cyclischer Amine und cyclischer Ether wie THF ändert sich mit der Ringgröße, die somit die Hybridisierung, die Fähigkeit zur Überlappung und die Elektronegativität des basischen Zentrums und auch der C-Atome im Ring beeinflusst. In Lactamen wie NMP ist das basische Zentrum exocyclisch. Die inneren Bindungswinkel und damit auch der s-Anteil der im Ring liegenden Hybridorbitale und deren Elektronegativität werden kleiner, wenn die Größe des Rings abnimmt.

Die Bindungen zwischen den Atomen haben erhöhten p-Anteil. Daher muß das Carbonyl-C-Atom zur Bindung des exocyclischen O-Atoms (basisches Zentrum) ein Hybridorbital mit einem größeren s-Anteil und einer höheren Elektronegativität aktivieren. Die Carbonylgruppen kleinerer Ringverbindungen sind daher weniger basisch.

So nimmt etwa die Basizität in der Reihenfolge N-Methylazetidion, N-Methylpyrrolidinon und N-Methylpiperidinon zu. Im Sinne des HSAB-Konzepts wird die Härte ebenfalls zunehmen. Bei der Reaktion dieser drei Basen mit  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  als harter Lewis-Säure sollte die Stabilität der resultierenden Säure-Base-Addukte parallel mit dem Anstieg der Basizität bei Ringerweiterung verlaufen<sup>[319,320]</sup>.

Viele dieser Säure-Base-Addukte sind als Feststoffe isolierbar, deren Schmelzpunkte als Stabilitätskriterium ansteigende Werte in der Reihenfolge der Basenstärke erwarten lassen. Tatsächlich bilden offenkettige, durch die Ringspannung nicht beeinflusste Lactame wie DMF Addukte mit höheren Schmelzpunkten als die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten molekularen Komplexe (Tab. 21).

Verbindung	Smp./°C
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ NMP}$	46
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{ NMP}$	43
$\text{Me}_2\text{SnI}_2 \cdot 2 \text{ NMP}$	52
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ DMF}$	85-86
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{ DMF}$	69-71

Tab. 21: Schmelzpunkte einiger molekularer Komplexe

Die Verkürzung der Bindung zwischen dem Carbonyl-C-Atom und dem Amid-N-Atom ist auf die Nutzung von Orbitalen mit  $sp^2$ -Charakter zurückzuführen. Dies gilt auch für die Carbonylbindung. Die Werte der C=O- und der C-N-Bindung der Komplexe V. 168-170 und einiger Modells-substanzen sind in Tab. 22 zusammengefaßt.

Verbindung	d(C=O)/pm	d(C-N)/pm
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ NMP}$	125.3 (3)	132.2 (3)
	124.8 (2)	133.2 (3)
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{ NMP}$	125.2 (10)	133.6 (11)
	123.4 (10)	131.5 (11)
$\text{Me}_2\text{SnI}_2 \cdot 2 \text{ NMP}$	124.9 (5)	132.8 (5)
	125.7 (5)	131.7 (5)
$\text{NMP}^{[298]}$	122.5 (1)	134.5 (2)
Formamid <sup>[321]</sup>	-	131.9 (2)
Acetamid <sup>[321]</sup>	-	133.6 (4)
NMA (N-Methylacetamid) <sup>[322]</sup>	124.6 (2)	132.5 (3)
<sup>[323]</sup>	120.5 (8), 116.1 (8), 110.6 (14)	133.1 (8), 109.5 (10), 117.5 (14)
<sup>[324]</sup>	124.2 (8), 124.2 (8)	130.8 (9), 131.0 (8)
	125.9 (8), 123.8 (8)	130.4 (8), 131.8 (9)

Tab. 22: Beispiele einiger C=O- und C-N-Bindungen in Amiden

Hier fällt besonders die Länge der C-N-Bindung auf, die als Einfachbindung allgemein anerkannt ist. Allerdings rückt diese in allen betrachteten freien oder komplexierten Amiden in die Nähe einer C=N-Doppelbindung ( $d(\text{C-N})_{\text{Methylenamin}} = 127 \text{ pm}$ ,  $d(\text{C=N})_{\text{Methylamin}} = 147 \text{ pm}$ ). Eine Verlängerung der verschiedenen C=O-Doppelbindungen etwa durch Ladungsverschiebung aus der C=O-Bindung in die C-N-Bindung wird nicht beobachtet. Sie liegen alle im erwarteten Bereich ( $d(\text{C-O}) = 143 \text{ pm}$ ,  $d(\text{C=O}) = 123 \text{ pm}$ )<sup>[273,274]</sup>.

### 6.3.2.2. Röntgenstrukturanalyse des 1:2 Adduktes von $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$ und DMA

Am Beispiel des cis-Dibrom-trans-dimethyl-cis-bis(dimethylacetamid)zinn(IV)  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{DMA}$  sollen die Unterschiede bei der Koordination von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit cyclischen und offenkettigen Liganden aufgezeigt werden. Die Konstitution von DMA ist mit derjenigen von NMP vergleichbar. Die beiden Amide unterscheiden sich nur um eine Methyleneinheit.  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{DMA}$  kann durch eine 1:2 Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  und DMA in etherischer Lösung gewonnen werden.

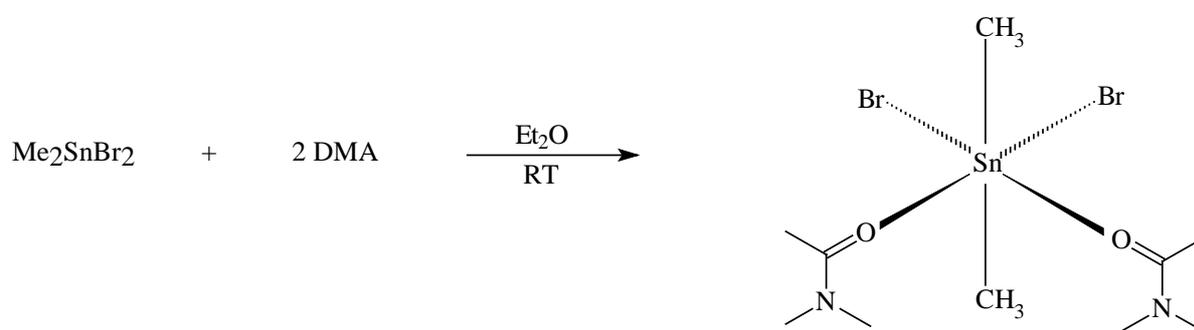


Abb. 65: Darstellung von  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{DMA}$

Die Diskussion der Röntgenstruktur wird mit der Indizierung der Atome im 1:2 Komplex von  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  und DMA in Abb. 66 geführt.

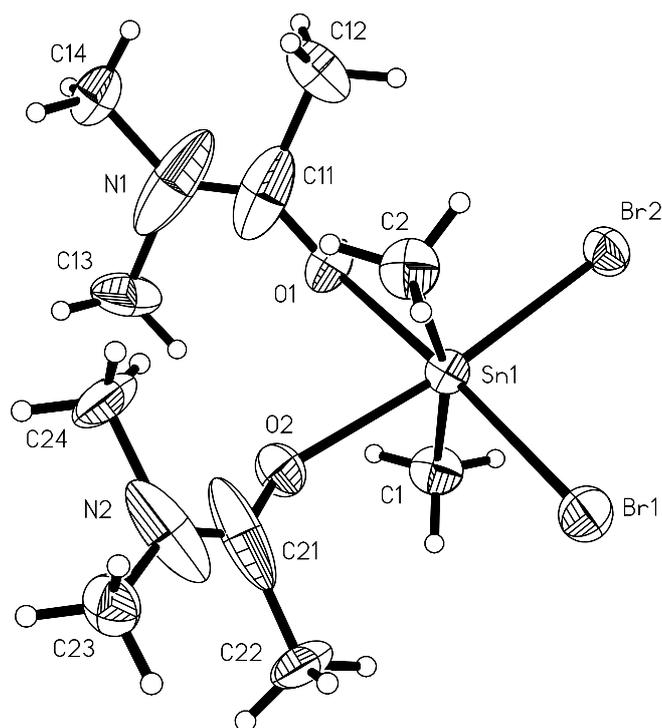


Abb. 66: Indizierung der Atome im 1:2 Komplex von  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  und DMA

Die Sn-C-Bindungslängen betragen 2.107(4) Å und 2.117(5) Å und unterscheiden sich von den Werten beim analogen NMP-Derivat mit 2.111(5) Å und 2.115(4) Å kaum.

Die Sn-O-Abstände weisen Werte von 2.348(3) Å und 2.398(3) Å auf. Sie sind damit länger als die entsprechenden Abstände im NMP-Derivat mit 2.308(3) Å und 2.352(3) Å. Die Unterschiede zwischen den beiden Bindungen der Derivate sind mit 0.050 Å und 0.044 Å gering.

Dagegen sind die Sn-Br-Bindungen mit 2.6385(7) Å und 2.6589(8) Å nach den Beobachtungen von **Aslanov et al.**<sup>[303]</sup> zwar erwartungsgemäß kürzer als diejenigen im NMP-Derivat mit 2.6717(14) Å und 2.6791(10) Å.

Dennoch überrascht der Unterschied von 0.0204 Å im DMA-Derivat im Vergleich zu den 0.0074 Å im NMP-Derivat. Die Werte der C-O-Bindungslängen des DMA-Derivates sind mit 1.236(8) und 1.256(8) Å mit denen des analogen NMP-Derivates von 1.246(5) Å und 1.253(4) Å vergleichbar. Erwartungsgemäß sind sie auch etwas länger als im unkomplexierten NMP mit 1.225 Å.

Die Abweichungen von der idealen Geometrie zeigen sich am deutlichsten im Bindungswinkel C1-Sn1-C2 mit 164.2(2)°. Er weicht stärker vom idealen Bindungswinkel von 180° ab als im entsprechenden NMP-Derivat mit 169.10(18)°. Die Abweichungen der trans-stehenden Liganden in der Ebene sind dagegen weniger stark. Die Werte für die Winkel O1-Sn1-Br1 und O2-Sn1-Br2 lauten 176.46(9)° und 172.61(8)°.

Die Auslenkung der beiden Methylgruppen verläuft in Richtung der beiden DMA-Liganden. Dies wird an den in Tab. 23 zusammengefaßten Winkel deutlich.

Winkel	X = O	X = Br
C1-Sn1-X1	83.70(16)	93.51(14)
C2-Sn1-X1	87.75(16)	94.45(14)
C1-Sn1-X2	82.48(16)	96.91(14)
C2-Sn1-X2	83.44(16)	96.12(14)

Tab. 23: Auslenkung der beiden Methylgruppen

Die Verzerrung der Struktur wird auch in den Winkel zwischen den beiden DMA- und den beiden Br-Liganden deutlich. Im ersten Fall beträgt er 84.46(11)°, im Fall der beiden Br-Atomen 94.37(2)°. Desweiteren betragen die Winkel O1-Sn1-Br2 88.15(9)° und O2-Sn1-Br1 93.02(8)°.

Die Orientierung der DMA-Liganden läßt sich mit Hilfe von Bindungs- und Torsionswinkel festlegen. So betragen etwa die Bindungswinkel C11-O1-Sn1 und C21-O2-Sn1 135.5(3)° bzw. 137.9(4)°. Die Werte der entsprechenden Winkel im NMP-Derivat unterscheiden sich untereinander mit 138.7(2)° und 133.8(13)° etwas deutlicher. Die Ausrichtung des Liganden wird durch die Torsionswinkel Sn1-O1-C11-C12, Sn1-O1-C11-N2, Sn1-O2-C21-C22 und Sn1-O2-C21-N2 festgelegt, deren Werte 72.0(7)°, -109.9(9)°, -69.1(7)° und 115.1(8)° betragen. Sie unterscheiden sich somit deutlich von den entsprechenden Werten des NMP-Adduktes mit 10.5(7)°, -172.0(3)°, 29.8(6)° und -151.8(3)°.

Die Bindungslängen im Rest des DMA-Liganden können wegen Fehlordnung der beiden Amid-N-Atome und des Carbonyl-C-Atoms C21 nicht genau bestimmt werden. Die fehlgeordneten Bereiche des Kristalls werden durch ein Splitatom-Modell verfeinert. Kommen sich dabei Atomlagen zu nahe, so treten hohe Korrelationen auf, was sich in großen Schwingungsellipsoiden äußert. Die Aufspaltung der Atomlagen von N1, N2 und C21 sind in Tab. 24 verdeutlicht.

Atom	gemittelte Koordinaten		
N1	0.4003(4)	0.4098	0.3908
	-0.2093(8)	-0.2227	-0.1960
	-0.0510(7)	-0.0360	-0.0659
N2	0.1149(4)	0.1173	0.1125
	-0.2756(7)	-0.2627	-0.2886
	0.1400(5)	0.1526	0.1275
C21	0.1598(5)	0.1598	0.1598
	-0.1739(8)	-0.1647	-0.1830
	0.1653(7)	0.1794	0.1794

Tab. 24: Aufspaltung der Atomlagen von N1, N2 und C21

Dieser Effekt tritt beim NMP-Derivat nicht auf. Beide Kristalle werden bei  $-100^{\circ}\text{C}$  vermessen. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, daß es sich um einen Temperatureffekt handelt, relativ gering. Auch die Werte der Gütefaktoren R, wR und S lassen den Schluß zu, daß die Qualität des gemessenen Kristalls zufriedenstellend ist. Fehlordnungen können auf chemische und physikalische Vorgänge im Kristall zurückgeführt werden. Hier sind etwa Diffusion und Phasenübergänge zu nennen. Allerdings sind die geringen Schwingungen der den Amid-N-Atomen benachbarten terminalen Methylgruppen ungewöhnlich. Diese Schwingungsellipsoide sind im ähnlich konstituierten NMP nicht vorhanden. Dafür kann die unterschiedliche Hybridisierung der beiden Liganden verantwortlich sein. Im Fall des NMP weist das Amid-N-Atom eine  $sp^2$ -Hybridisierung auf. Das zugehörige freie Elektronenpaar hat 100 %igen p-Charakter, während dies beim offenkettigen DMA nicht zu erwarten ist. Beim NMP ist eine Fixierung der Ringglieder durch den cyclischen Charakter denkbar. Diese schränkt die Flexibilität des NMP-Gerüsts ein und schränkt dabei etwa die Inversion des Moleküls am Amid-N-Atom ein.

### 6.3.3. Pentakoordination von komplexierten $\text{Me}_2\text{SnX}_2$ (X = Cl, Br, I)

Molekulare Komplexe aus 1:2 Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) mit monodenten Donorlösungsmitteln sind hinlänglich bekannt. Auch NMP kann für diese Zwecke verwendet werden<sup>[326]</sup>. Die Produkte aus den analogen 1:1 Umsetzungen sind seltener beschrieben. Dies kann laut der erweiterten Faustregel, wonach  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) im kristallinen Zustand mit einzähnigen Liganden 1:2 Komplexe und mit bidenten Liganden 1:1 Komplexe bildet, erwartet werden<sup>[27]</sup>. Die wenigen Beispiele stellen aber interessante Verbindungen dar, bei denen eine Pentakoordination am Sn realisiert wird. Die Koordinationszahl ist gegenüber  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) erniedrigt.

Die 1:1 Addukte sind aus  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) und NMP bzw. DMA in etherischer Lösung zugänglich. Bei Verwendung anderer Lösungsmittel beobachtet man wie bei den 1:2 Addukten schlechteres Kristallisieren.

### 6.3.3.1. NMP

In Tab. 25 sind die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren von Dichlor-dimethyl-(N-methylpyrrolidinon)zinn(IV) (V. 171), Dibrom-dimethyl-(N-methylpyrrolidinon)zinn(IV) (V. 172) und Diiod-dimethyl-(N-methylpyrrolidinon)zinn(IV) (V. 173) in definierter Konzentration in benzolischer Lösung zusammengefaßt.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) der am Sn gebundenen Methylgruppen betragen in der Reihenfolge Cl > Br > I 1.13 ppm, 1.28 ppm und 1.31 ppm. Für das unkomplexierte  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$  werden die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in Benzol mit 0.66 ppm und 0.95 ppm angegeben. Die Unterschiede der entsprechenden  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplungen sind geringer. Sie betragen 69.2 Hz und 64.0 Hz. Hiervon weichen die Werte der pentakoordinierten Komplexe im Fall von Br mit 77 Hz um 8 Hz und im Fall von I mit 68 Hz um 4 Hz ab. Die größte  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplung weist das Cl-Derivat mit 81 Hz auf. Diese Werte sind ein Hinweis auf die wachsende Stabilität der Addukte in der Reihenfolge Cl > Br > I.

Die chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) und die  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplungen werden in der Reihenfolge Cl > Br > I angetroffen. Die Werte lauten: (Cl) 10.32 ppm, 618 Hz; (Br) 11.65 ppm, 561 Hz; (I) 12.10 ppm, 494 Hz. Die Werte der  $^1\text{J}$ -Kopplungen sind etwa 10% kleiner als diejenigen der entsprechenden 1:2 Addukte. Trotzdem kann man in den vorliegenden Fällen vom Cl- und vom Br-Derivat von Pentakoordinationen ausgehen. Ähnlich dem bereits bei den hexakoordinierten Komplexen beschriebenen Lösungsphänomenen liegen auch im Fall der 1:1 Addukte Gleichgewichte vor, die durch Gleichgewichtsstrukturen repräsentiert und NMR-spektroskopisch erfaßt werden. Die geringeren Werte der  $^1\text{J}$ -Kopplungen der 1:1 Addukte weisen auf eine andere Gleichgewichtslage als bei den 1:2 Addukten in benzolischer Lösung hin. Dies kann am zunehmenden Einfluß der tetrakoordinierten Spezies liegen. Bei den 1:1 Addukten spielen im Vergleich zu den 1:2 Addukten hexakoordinierte Komplexe für die Gleichgewichtslage keine Rolle.

Die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) der 1:1 Addukte sind schwer einzuordnen. Die Reihenfolge bzgl. der Verschiebung zu höherem Feld wird zwar gemäß I > Br > Cl eingehalten. Es werden folgende Werte ermittelt: (I) -207.5 ppm, (Br) -34.8 ppm, (Cl) 4.9 ppm. Die Werte für das Cl- und das Br-Derivat weisen bei den 1:1 Addukten dabei deutlich zu tieferem Feld verschobene Werte auf als die entsprechenden Lösungen der 1:2 Addukte. Das Signal des 1:1 Addukts des I-Derivats liegt bei höherem Feld als das analoge 1:2 Addukt.

Der Gehalt der Lösungen wird in mg Komplex/mg  $\text{C}_6\text{D}_6$  angegeben und hat folgende Werte: 50/720 (Cl), 50/750 (Br), 70/730 (I).

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
171 (Chlorid)	1.13, s, 6H, $^2\text{J}=81\text{Hz}$ 1.22, m, 2H 2.03, t, 2H, $\text{J}=8.0$ 2.28, s, 3H 2.45, t, 2H, $\text{J}=7.2$	10.32, s, $^1\text{J}=618\text{Hz}$ 17.19, d 29.30, s 30.52, d 48.45, d 175.33, q	4.89
172 (Bromid)	1.24, m, 2H 1.28, s, 6H, $^2\text{J}=77\text{Hz}$ 2.01, t, 2H, $\text{J}=8.1$ 2.31, s, 3H 2.47, t, 2H, $\text{J}=7.2$	11.65, s, $^1\text{J}=561\text{Hz}$ 17.25, d 29.33, s 30.57, d 48.78, d 175.01, q	-34.77
173 (Jodid)	1.26, m, 2H 1.31, s, 6H, $^2\text{J}=68\text{Hz}$ 2.01, t, 2H, $\text{J}=8.1$ 2.47, s, 3H 2.52, t, 2H, $\text{J}=7.2$	12.10, s, $^1\text{J}=494\text{Hz}$ 17.39, d 29.38, s 30.64, d 174.46, q	-207.49

Tab. 25: NMR-Daten der 1:1 Addukte von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und NMP in  $d_6$ -Benzol

Bei den 1:2 Addukte werden zur Bestimmung der Kopplungen die Komplexe in der entsprechend komplexierenden Base gelöst und dann NMR-spektroskopisch untersucht. Diese Methode kann im Fall der 1:1 Addukte nicht genutzt werden, da die Koordinationszahl von 5 auf 6 erweitert wird. Daher werden die Addukte bei erhöhten Temperaturen analysiert. Die Meßtemperatur liegt hierbei ca.  $10^\circ\text{C}$  über dem Schmelzpunkt der Substanz. Die Daten des Br-Derivates sind in Tab. 26 beispielhaft zusammengefaßt.

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
172 (Bromid)	1.09, s, 6H, $^2\text{J}=83\text{ Hz}$ 1.73, qi, 2H, $\text{J}=7.6$ 2.15, t, 2H, $\text{J}=8.1$ 2.52, s, 3H 3.18, t, 2H, $\text{J}=7.2$	16.28, s, $^1\text{J}=637\text{Hz}$ 17.61, d 30.55, s 31.05, d 49.99, d 175.83, q	-95.77

Tab. 26: NMR-Daten von reinem  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{NMP}$  bei  $50^\circ\text{C}$

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergeben die Protonen (Abb. 67) der an Sn gebundenen Methylgruppen ein Signal bei 1.09 ppm mit einer  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplung von 83 Hz. Dieses Signal ist um 0.19 ppm zu höherem Feld verschoben als im analogen Spektrum in benzolischer Lösung. Die Protonen der Methyl- und Methylengruppen im NMP-Liganden erfahren eine Verschiebung zu tieferem Feld. Besonders deutlich wird dies an den Protonen  $\text{H}_{3a}$  der sich in Nachbarschaft zum Lactam-N-Atom befindlichen Methylengruppe. Diese sind um 0.71 ppm zu tieferen Feld im Vergleich zum Wert in benzolischer Lösung verschoben. Allerdings liegen die Signale der im NMP vorhandenen Protonen mit Ausnahme der exocyclischen Methylgruppe bei tieferem Feld als diejenigen des unkomplexierten NMP bei Raumtemperatur. Mit Blick auf die  $^2\text{J}$ -Kopplungskonstante sollte dies nicht als Dissoziation des Komplexes gewertet werden.

Die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) der an Sn gebundenen Methylgruppen und die  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplung betragen 16.28 ppm und 637 Hz. Damit liegt das Signal um ca. 4.5 ppm bei tieferem Feld als in benzolischer Lösung, während die  $^1\text{J}$ -Kopplungskonstante ca. 76 Hz größer ist.

Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum wird der Unterschied zwischen dem Komplex in benzolischer Lösung und dem geschmolzenen 1:1 Addukt am deutlichsten. So weist der 1:1 Komplex bei 50°C eine chemischen Verschiebung  $\delta$  von -95.8 ppm auf. Damit ist er im Vergleich zum Wert in benzolischer Lösung ( $\delta = -34.8$  ppm) um 61 ppm zu höherem Feld verschoben.

Die  $^1\text{J}$ - und  $^2\text{J}$ -Kopplungen sowie die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) werden als strukturelevanten Parameter in der benzolischen Lösung des 1:2 Addukts (a) als Indizien einer Pentakoordination aufgefaßt. Sie sind mit den analogen Parametern des 1:1 Adduktes bei erhöhter Temperatur (b) fast identisch: (a) 84 Hz, 636 Hz, 94.0 ppm; (b) 83 Hz, 637 Hz, -95.8 ppm.

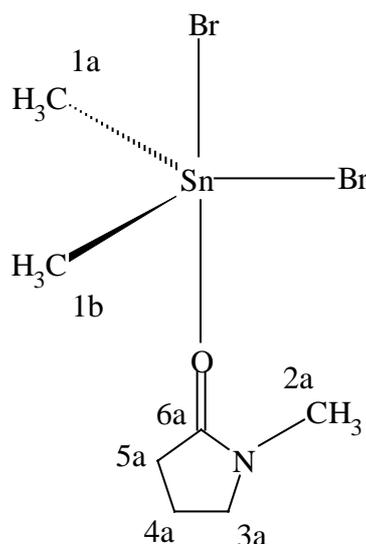


Abb. 67: Indizierung der H- und C-Atome in  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{NMP}$

Die Cl- und Br-Derivate werden IR-spektroskopisch im Bereich 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  untersucht. Zusammen mit der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Röntgenstruktur des Br-Derivates sollten damit Aussagen zur Struktur des Cl-Derivates möglich sein. Hierzu werden die Wellenzahlen in Tab. 27 exemplarisch gegenübergestellt.

Wellenzahlen $\text{cm}^{-1}$		
Cl-Derivat	Br-Derivat	Zuordnung
2989	2982	$\nu_{\text{asym}} (\text{CH}_3)$
2970	-	$\nu_{\text{asym}} (\text{CH}_2)$
2932	2928	$\nu_{\text{sym}} (\text{CH}_2)$
2891	2897	$\nu_{\text{sym}} (\text{CH}_3)$
1635	1637	$\nu (\text{C}'=\text{O})$
1511	1511	$\nu (\text{C}'-\text{N})$
1477	1475	$\delta_{\text{asym}} (\text{CH}_3)$
1451	1443	$\text{CH}_2$ -Scherschwungung
1406	1396	$\delta_{\text{sym}} (\text{CH}_3)$
790	792	$\rho_{\gamma} (\text{CH}_3 (\text{Sn}))$
756	750	$\nu (\text{C}-\text{C})$
665	666	$\nu (\text{C}-\text{N})$
620	619	$\nu (\text{CH}_3-\text{N})$
571	562	$\nu_{\text{asym}} (\text{Sn}-\text{C})$
519	514	$\nu_{\text{sym}} (\text{Sn}-\text{C})$
478	481	$\chi (\text{C}=\text{O})$
338	330	$\nu (\text{Sn}-\text{O}) ?$
312	-	$\nu_{\text{asym}} (\text{Sn}-\text{Cl})$
256	-	$\nu_{\text{sym}} (\text{Sn}-\text{Cl})$
-	222	$\nu_{\text{asym}} (\text{Sn}-\text{Br})$
-	211	$\nu_{\text{asym}} (\text{Sn}-\text{Br})$

Tab. 27: Ausgewählte IR-Schwingungen in den Komplexen V.171 und V. 172, C' = Carbonyl-C-Atom

Die Streckschwingungen  $\nu_{\text{sym}}$  und  $\nu_{\text{asym}}$  der C-H-Fragmente der im Komplex vorhandenen Methyl- und Methylengruppen sind in beiden Komponenten vergleichbar und eindeutig zuzuordnen. Sie liegen etwa zwischen  $2990\text{ cm}^{-1}$  und  $2830\text{ cm}^{-1}$ .

Die Deformationsschwingungen  $\delta$  innerhalb der Methylgruppe im NMP entsprechen ähnlich den  $\text{CH}_2$ -Scherschwingungen den von **McDermott**<sup>[272]</sup> veröffentlichten Daten.

Die Bande bei  $756\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $750\text{ cm}^{-1}$  kann einer Streckschwingung  $\nu$  (C-C) zugeordnet werden.

Die Streckschwingungen  $\nu$  (C=O) der Carbonylgruppe, über die eine Koordination an das Sn-Atom erfolgt, werden im Fall des Cl-Derivats mit  $1635\text{ cm}^{-1}$  und im Fall des Br-Derivats mit  $1637\text{ cm}^{-1}$  angegeben. Sie werden somit bei niedrigeren Wellenzahlen angetroffen als beim freien NMP. Dort findet man die C=O-Streckschwingung bei  $1670\text{ cm}^{-1}$ . Diese Erniedrigung entspricht der allgemeinen Erwartung bei der Koordination, da durch die Reduzierung der Elektronendichte in der C=O-Bindung die Kraftkonstante verringert wird. **Matsubayashi et al.**<sup>[256]</sup> haben bei 1:1 Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br) mit DMA die analogen Signale bei  $1643\text{ cm}^{-1}$  und  $1646\text{ cm}^{-1}$  ermittelt.

Entsprechend werden die Banden der Streckschwingungen  $\nu$  (C'-N) bei  $1511\text{ cm}^{-1}$  und damit im Vergleich zum freien NMP mit  $1489\text{ cm}^{-1}$  bei höheren Wellenzahlen gefunden. Dies bestätigt die theoretische Annahme auf Basis der Regeln von **Gutmann**<sup>[273,274]</sup>. Die offensichtliche Stärkung der C-N-Bindung kann mit einer Erhöhung der Elektronendichte in dieser Bindung begründet werden. Ein partieller Doppelbindungscharakter kann aufgrund der p-Orbitale sowohl am N-Atom als auch am Carbonyl-C-Atom dieser Erhöhung der Elektronendichte zugrunde liegen. Die anderen Streckschwingungen im Zusammenhang mit dem N-Atom im NMP-Liganden liegen im Rahmen bekannter Werte.

Die asymmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{\text{asym}}$  (Sn-C) weisen im Fall des Cl-Derivats eine Bande bei  $571\text{ cm}^{-1}$  und im Fall des Br-Derivats bei  $562\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Banden der entsprechenden symmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{\text{sym}}$  (Sn-C) liegen bei  $519\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $514\text{ cm}^{-1}$ . Die Daten liegen im Rahmen bekannter Werte. **Matsubayashi et al.**<sup>[256]</sup> haben etwa für  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{DMA}$  für die beiden Streckschwingungen Banden bei  $574\text{ cm}^{-1}$  und  $515\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Die Werte für das Br-Derivat sind  $569\text{ cm}^{-1}$  und  $513\text{ cm}^{-1}$ .

Im Cl-Derivat werden die Banden der Streckschwingungen  $\nu_{\text{asym}}$  (Sn-Cl) und  $\nu_{\text{sym}}$  (Sn-Cl) bei  $312\text{ cm}^{-1}$  und  $256\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Diese Werte können durch die von **Liengme et al.**<sup>[53]</sup> für  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{DMA}$  erhaltenen Daten verglichen werden. Dagegen werden die für den Komplex erwarteten zwei Sn-Cl-Fragmente mit diesen Werten nicht untermauert.

Das Br-Derivat weist zwei asymmetrische Streckschwingungen  $\nu_{\text{asym}}$  (Sn-Br) bei  $222\text{ cm}^{-1}$  und  $211\text{ cm}^{-1}$  auf. Dies liefert einen Hinweis auf zwei unterschiedlich Sn-Br-Fragmente. Dies kann bei einem äquatoriale und einem apikale Br-Liganden erwartet werden. Die symmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{\text{sym}}$  (Sn-Br) liegen vermutlich unterhalb der hier gewählten Meßgrenze von  $200\text{ cm}^{-1}$ .

Die Schwingungen bei  $338\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $330\text{ cm}^{-1}$  können Streckschwingungen  $\nu$  (Sn-O) zugeordnet werden.

### 6.3.3.2. DMA

In Tab. 28 sind die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der 1:1 Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  mit DMA in definierten Konzentrationen in  $\text{CDCl}_3$  zusammengefaßt. Der Gehalt der Lösungen wird in mg Komplex/mg  $\text{CDCl}_3$  angegeben und hatt folgende Werte: 60/830 (Cl), 50/990 (Br), 40/740 (I).

Verbindung	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{DMA}$	1.17, s, $^2\text{J}=80\text{Hz}$ , 6H 2.06, s, 6H 2.89, s, 6H 3.00, s, 6H	10.62, s, $^1\text{J}=608\text{Hz}$ 21.13, s 35.75, s 38.25, s 171.62, q	4.55
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{DMA}$	1.36, s, $^2\text{J}=73\text{Hz}$ , 6H 2.06, s, 6H 2.89, s, 6H 3.00, s, 6H	10.43, s, $^1\text{J}=518\text{Hz}$ 21.36, s 35.63, s 38.19, s 171.27, q	6.01
$\text{Me}_2\text{SnI}_2 \cdot \text{DMA}$	1.59, s, $^2\text{J}=65\text{Hz}$ , 6H 2.04, s, 6H 2.90, s, 6H 2.98, s, 6H	8.08, s, $^1\text{J}=414\text{Hz}$ 21.54, s 35.28, s 38.05, s 170.75, q	-162.54

Tab. 28: NMR-Daten der 1:1 Addukte aus  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) und DMA in  $\text{CDCl}_3$

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) der am Sn gebundenen Methylgruppen und die  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplungen findet man in der Reihenfolge Cl > Br > I bei 1.17 ppm, 1.36 ppm und 1.59 ppm mit 80 Hz, 73 Hz und 65 Hz. Das unkomplexierte  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  (a) und  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$  (b) weisen in  $\text{CDCl}_3$  folgende Werte auf: (a) 1.36 ppm, 68.0 Hz; (b) 1.65 ppm, 63.5 Hz. Für  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  werden in  $\text{CCl}_4$  für die chemische Verschiebung  $\delta$  1.15 ppm und für die  $^2\text{J}$ -Kopplung 69.0 Hz angegeben. Diese Werte können als Hinweis auf die wachsende Stabilität der 1:1 Addukte aus  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) und DMA in der Reihenfolge Cl > Br > I aufgefaßt werden.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der 1:1 Addukte enthalten für die am Sn-Atom gebundenen C-Atome folgende Parameter: (Cl) 10.62 ppm, 608 Hz; (Br) 10.43 ppm, 518 Hz; (I) 8.08 ppm, 414 Hz. Die analogen Werte für  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  in  $\text{CCl}_4$  lauten für die chemische Verschiebung  $\delta$  6.2 ppm und für die  $^1\text{J}$ -Kopplung 468 Hz.  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  weist in  $\text{CCl}_4$  die Werte 7.7 ppm und 443 Hz auf. Für  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$  werden in  $\text{CDCl}_3$  diese Werte mit 7.05 ppm und 387 Hz bestimmt.

Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren weisen in der Reihenfolge  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  in  $\text{CDCl}_3$  eine Verschiebung zu höherem Feld auf. Der Wert für  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{DMA}$  beträgt 4.6 ppm. Für  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{DMA}$  findet man ein Signal bei 6.0 ppm, für das I-Derivat eines bei -162.5 ppm. Damit ist das Cl-Derivat im Vergleich zum unkomplexierten  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  von 140 ppm um ca. 135 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Verschiebung im Fall des Br-Derivats von ursprünglich 70 ppm beträgt ca. 65 ppm. Das unkomplexierte  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$  weist  $\text{CDCl}_3$  im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei -159 ppm auf. Damit ergibt sich eine Verschiebung von ca. 3.5 ppm zu höherem Feld.

Die Werte der chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) und die Größe der  $^1\text{J}$ -Kopplungen unterstützen die Aussagen zur Stabilität der Addukte. Die Werte für das I-Derivat sprechen für eine weitestgehende Dissoziation des Adduktes in  $\text{CDCl}_3$ . Das vergleichbare 1:1 Addukt aus  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$  und NMP zeigt in benzolischer Lösung für die strukturelevanten Parameter  $^1\text{J}$ - und  $^2\text{J}$ -Kopplungen sowie die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) folgende Werte: 494 Hz, 68 Hz, -207.5 ppm. Die Werte des Br-Derivates mit NMP in Benzol lauten: 561 Hz, 77 Hz, -34.8 ppm. Dagegen werden die entsprechenden Daten des Cl-Derivates mit 618 Hz, 81 Hz und 4.89 ppm angegeben. Die große Ähnlichkeit der Meßwerte weist deutlich auf die Unabhängigkeit der Stabilität der Cl-Derivate vom Lösungsmittel hin. Das Br-Derivat ist mit NMP in benzolischer Lösung stabiler als mit DMA in  $\text{CDCl}_3$ , wobei die strukturelevanten NMR-Parameter anders als beim I-Derivat nicht auf eine komplette Dissoziation schließen lassen.

### 6.3.4. Röntgenstrukturdaten

Die 1:1 Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit NMP ergeben niedrig schmelzende Feststoffe.

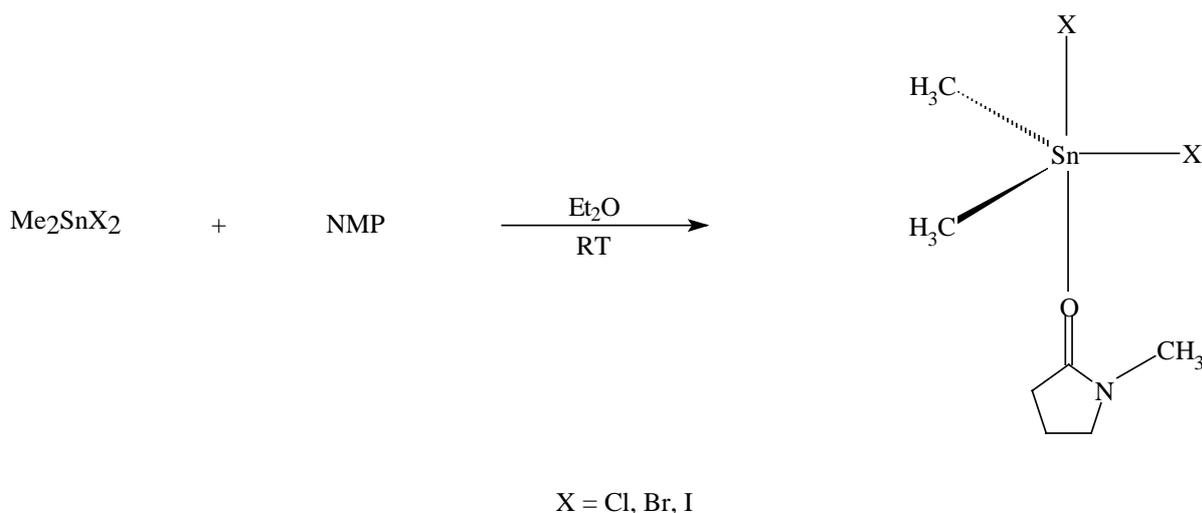


Abb. 68: Darstellung der 1:1 Addukt von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und NMP

Die bereits bei den 1:2 Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  mit NMP untersuchten Reaktionen zur Darstellung der homologen Fluor-Komplexe konnten auch mit den 1:1 Addukten nicht realisiert werden (V. 183, V. 187). Das Produkt ist auch hier  $\text{Me}_2\text{SnF}_2$ .

Von den 1:1 Addukten kann Dibrom-dimethyl-(N-methylpyrrolidinon)zinn(IV) röntgenspektroskopisch charakterisiert werden, dessen Indizierung in Abb. 69 die Diskussion der Röntgenstruktur erleichtert.

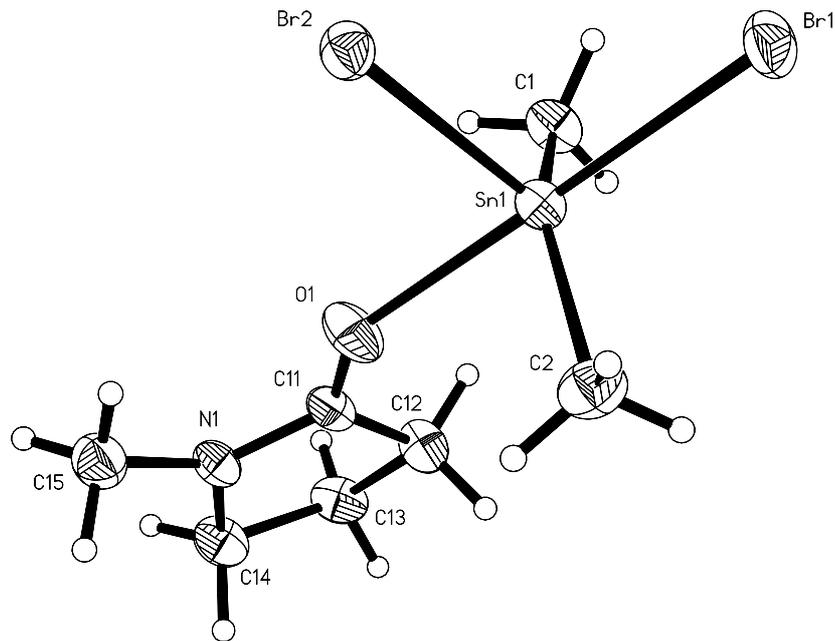


Abb. 69: Indizierung des 1:1 Komplexes von  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  und NMP

Es liegt die Raumgruppe  $P2_1/c$  zu Grunde. Das Sn-Atom ist Zentrum einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Die beiden Methylgruppen und ein Br-Substituent bilden die äquatoriale Ebene, während der zweite Br- und der heterocyclische Ligand die apikalen Positionen einnehmen. Der Winkel zwischen den beiden apikalen Liganden beträgt  $177.50(5)^\circ$ . Er unterscheidet sich somit nur wenig vom Idealfall von  $180^\circ$ . Die Abweichung von der idealen Geometrie wird bei der Betrachtung der Winkel zwischen den äquatorialen Nachbarn deutlich, wo der ideale Winkel  $120^\circ$  beträgt. Im vorliegenden Komplex findet man einen aufgeweiteten  $\text{C1-Sn1-C2}$ -Winkel von  $144.11(11)^\circ$  und einen verkleinerte Winkel  $\text{C1-Sn1-Br2}$  von  $105.58(8)^\circ$  und  $\text{C2-Sn1-Br2}$  von  $108.98(8)^\circ$ .

Die äquatoriale Ebene ist wie ein Schirm in Richtung des NMP-Liganden geklappt. Dies kann den Winkeln zwischen den äquatorialen und axialen Liganden entnommen werden: (a) O1-Sn1-C1 89.35 (9)°, O1-Sn1-C2 84.94 (10)°, O1-Sn1-Br2 84.02 (5)°; (b) Br1-Sn1-C1 92.82 (7)°, Br1-Sn1-C2 94.00 (8)°, Br1-Sn1-Br2 94.201 (12)°. Diese Geometrie ist von **Matsubayashi et al.**<sup>[256]</sup> und **Liengme et al.**<sup>[53]</sup> auch für andere pentakoordinierte Komplexe von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) ermittelt worden. Für die Sn-C-Bindungslängen im Dibrom-dimethyl-(N-methylpyrrolidinon)zinn(IV) ergeben sich keine fundamentalen Unterschiede zu anderen pentakoordinierten Methylzinnverbindungen und zu beschriebenen 1:2 Komplexen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) mit NMP. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 29 zusammengefaßt.

Verbindung	d (Sn-C)/pm
176	210.7 (3) 211.9 (2)
172	210.5 (2) 211.1 (2)
(173	209.8 (8) 211.4 (9)
174	210.9 (4) 211.9 (4)
$\text{Me}_3\text{SnCl}$ <sup>[326]</sup>	214.0 210.6 (6)
$\text{Me}_3\text{SnF}$ <sup>[328]</sup>	210.0
$\text{Me}_3\text{SnCN}$ <sup>[327]</sup>	216.0 (3)
$\text{Me}_3\text{SnNCS}$ <sup>[329,330]</sup>	210.0 (5) 215.0 (5) 215.0 (6)
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Br})\text{C}_4\text{Ph}_4\text{Br}$ <sup>[331,332]</sup>	215.0 (25) 219.5 (24)

Tab. 29: Vergleichsdaten der Sn-C-Bindungslängen

Die Sn-O-Bindungslänge in Komplex V. 172 beträgt 232.05 (17) pm. Sie liegt damit im Bereich der in Kap. 6.3.1.1. angegebenen Werte. Diese sind zusammen mit einigen Vergleichswerten in Tab. 30 aufgeführt.

Verbindung	d (Sn-O)/pm
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{NMP}$	232.05 (17)
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{NMP}$	232.3 (6), 234.6 (6)
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{DMF}^{[303]}$	239.0 (2)
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{DMSO}^{[301,302]}$	231.0 (1), 227.0 (1)
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{DMSO}^{[303]}$	222.0 (2)

Tab. 30: Vergleichsdaten der Sn-O-Bindungslängen

Die beiden Sn-Br-Bindungslängen unterscheiden sich deutlich, wobei in der äquatorialen Ebene die kürzere Sn-Br-Bindung zu finden ist, deren Wert mit denen des unkomplexierten  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  und des (4-Brom-1,2,3,4-tetraphenyl-cis,cis-1,3-butadienyl)-dimethylzinnbromids<sup>[331,332]</sup> vergleichbar ist. Die Bindungslänge zwischen dem Zentralatom und dem apikalen Br-Substituenten liegt im Bereich von cis-Dibrom-trans-dimethyl-cis-bis(N-methylpyrrolidinon)zinn(IV) und dem von **Aslanov et al.**<sup>[303]</sup> untersuchten trans-Dibrom-trans-dimethyl-trans-bis(N,N-dimethylsulfoxid)zinn(IV). Dies geht aus Tab. 31 hervor.

Verbindung	d (Sn-Br)/pm
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{NMP}$	267.37 (4) ax 252.56 (4) eq
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{NMP}$	267.38 (10) 267.61 (12)
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2$	248.0 (2)
(4-Brom-1,2,3,4-tetraphenyl-cis,cis-1,3-butadienyl)-dimethylzinnbromid	254.4 (5) 377.4 (5)
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$	275.0 (2)

Tab. 31: Vergleichsdaten der Sn-Br-Bindungslängen

Die Werte der Bindungslängen und -winkel im NMP-Liganden liegen im Bereich anderer NMP-komplexierter Organometallverbindungen und des freien NMP. Diese sind für die wichtigsten Abstände in den Komplexen V. 172 und V. 169 sowie in freiem NMP in Tab. 32 zusammengefasst.

Verbindung	d (C=O)/pm	d (C-N)/pm	d (CH <sub>2</sub> -N)/pm	d (CH <sub>3</sub> -N)/pm
Me <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub> · NMP	125.6 (3)	132.1 (3)	145.4 (3)	145.8 (3)
Me <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub> · 2 NMP	125.2 (10)	133.6 (11)	147.8 (11)	142.9 (12)
	123.4 (10)	131.5 (11)	144.9 (12)	144.5 (12)
NMP	122.5 (1)	134.5 (2)	145.4 (1)	144.7 (1)

Tab. 32: Vergleichsdaten einiger Winkel im NMP-Liganden

So ergeben sich für die Torsionswinkel im Komplex Werte zwischen 1.3° für C12-C11-N1-C14 und 23.4° für C12-C13-C14-N1. Die analogen Werte im unkomplexierten NMP sind 4.5° und 19.8°. Die Torsion ist größer als im freien NMP; allerdings kann man aus den obigen Werten sowie aus den Werten der Torsionswinkel O1-C11-N1-C14 mit -178.1 (2)° und O1-C11-N1-C15 mit -7.5 (4)° des Komplexes und den Winkelsummen um das Carbonyl-C-Atom C11 und das N-Atom N1 der Amidgruppe (N1/C11=359.3°/360°) auf die annähernden Planarität des NMP-Liganden schließen.

Die Orientierung des NMP-Liganden kann durch den Bindungswinkel Sn1-O1-C11 beschrieben werden. Dieser hat den Wert 138.44 (17)° und liegt im Bereich der aus 1:2 Umsetzungen hervorgehenden molekularen Komplexe. Einen weiteren Hinweis erhält man durch den Torsionswinkel Sn1-O1-C11-N1 mit einem Wert von 178.07 (18)°. Die Winkel des aus der 1:2 Umsetzung von Me<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> mit NMP hervorgehenden Komplexes betragen 152.4 (6)° und 171.3 (6)°.

### 6.3.5. Addukte mit einer 2:1 Zusammensetzung

#### 6.3.5.1. Cl-Derivat

Bei den Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit NMP in den Verhältnissen 1:2 und 1:1 konnte gezeigt werden, daß NMP über die freien Elektronenpaare am O-Atom mit  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) Addukte bildet. Die Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  mit NMP im Verhältnis 2:1 sollte eine Möglichkeit darstellen, die zweite potentielle Koordinationsstelle des NMP am Stickstoff zu aktivieren. Die Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  mit NMP im angesprochenen Verhältnis liefert allerdings einen Mischkristall. Dieser besteht aus einem 1:1 Addukt von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und NMP sowie einem weiteren Äquivalent  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ .

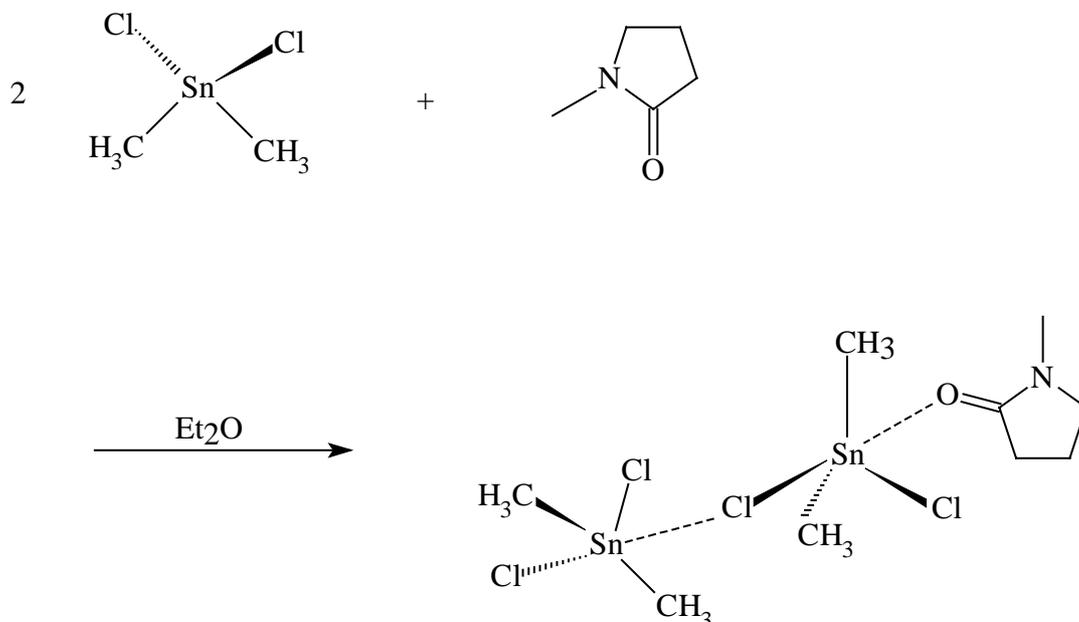


Abb. 70: 2:1 Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und NMP

Dieses Ergebnis stützt die Theorie, wonach eine Koordination über das N-Atom wegen des p-Charakters des freien Elektronenpaares nicht möglich ist (Kap. 6.3.1.1.). Allerdings können qualitative Aussagen über den Kristall des 1:1 Adduktes aus  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und NMP gemacht werden, die wegen der schlechten Qualität der aus einer „normalen“ 1:1 Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und NMP hervorgegangenen Kristalle nicht möglich sind.

### 6.3.5.2. Br-Derivat

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  mit einem Äquivalent NMP ergibt ebenfalls einen Mischkristall. Dieser setzt sich aus einem 1:1 Addukt aus  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  und NMP sowie einem weiteren Äquivalent  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  zusammen; an diesem wird wie beim Cl-Derivat eine Pentakoordination beobachtet. Allerdings erfährt das mit NMP komplexierte Sn-Atom anders als beim Cl-Derivat durch einen benachbarten Br-Liganden eine Vergrößerung der Koordinationszahl auf 6.

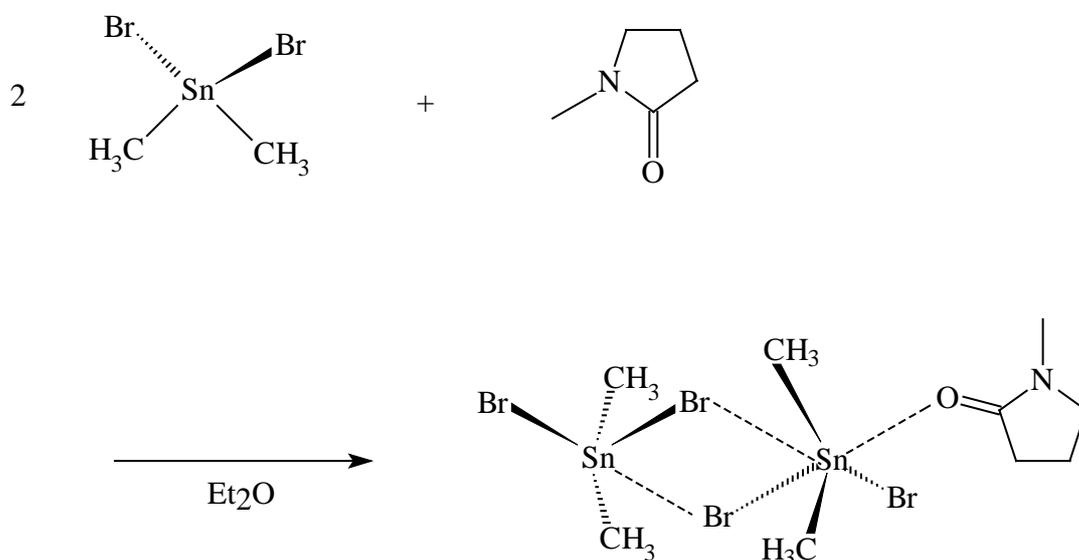


Abb. 71: 2:1 Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  und NMP

Das 2:1 Addukt aus  $\text{Me}_2\text{SnI}_2$  und NMP bleibt auch bei 248 K flüssig und kann daher nicht röntgenspektroskopisch untersucht werden.

### 6.3.5.3. NMR-Spektren

In Tab. 33 sind die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Daten der Cl- und Br-Komplexe in benzolischer Lösung aufgeführt. Diese Messungen bestätigen durch die Integrationsinformation die Zusammensetzung der Komplexe.

Die chemische Verschiebung  $\delta$  und der  $^1J$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )- sowie der  $^2J$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplungen innerhalb der Reihe der unterschiedlichen Zusammensetzungen eines Homologen ( $a_{1-3}$ ,  $b_{1-3}$ ), aber auch zwischen den beiden Homologen Cl ( $c_1$ ) und Br ( $c_2$ ), verhalten sich erwartungsgemäß. Die Werte der beiden Homologen lauten wie folgt: ( $c_1$ ) 79 Hz, 590 Hz, 30.1 ppm; ( $c_2$ ) 71 Hz, 506 Hz, 11.6 ppm. Die  $^nJ$ -Kopplungen des Cl-Derivates sind größer als die des Br-Derivates. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) haben die erwartete Reihenfolge.

Die Werte der strukturelevanten Parameter für die Cl-Derivate der Zusammensetzung 1:2 ( $a_1$ ), 1:1 ( $a_2$ ) und 2:1 ( $a_3$ ) sind: ( $a_1$ ) 86 Hz, 678 Hz, -47.5 ppm; ( $a_2$ ) 81 Hz, 618 Hz, 4.9 ppm; ( $a_3$ ) 79 Hz, 590 Hz, 30.1 ppm. Die strukturelevanten Kopplungen werden mit steigendem NMP-Gehalt der Komplexe größer. Dies gilt in gleicher Weise für die Verschiebung zu höherem Feld.

Für die Br-Derivate der Zusammensetzung 1:2 ( $b_1$ ), 1:1 ( $b_2$ ) und 2:1 ( $b_3$ ) findet man folgende strukturelevanten NMR-Parameter: ( $b_1$ ) 84 Hz, 636 Hz, -94.0 ppm; ( $b_2$ ) 77 Hz, 561 Hz, -34.8 ppm; ( $b_3$ ) 71 Hz, 506 Hz, 11.6 ppm.

Teil der vorliegenden Komplexe sind jeweils zwei Sn-Atome, die unterschiedliche Liganden tragen und die mit einer Halogenbrücke gemäß Sn-X-Sn verbunden sind. Die Stärke dieser Halogenbrücke ist abhängig von der Elektronegativität des Halogenliganden. Im Sinne der VB-Theorie erhöht ein elektronegativer Ligand die effektive Kernladungszahl am Zentralatom und sorgt für eine Kontraktion der leeren d-Orbitale. Die Beteiligung verdichteter Orbitale an Hybridorbitalen führt zu einer effektiveren Überlappung mit gefüllten Orbitalen von Liganden. Mit Blick auf die vorhandenen Daten scheint die Cl-Brücke stärker zu sein als die Br-Brücke. Eine Erklärung liefert folgendes Modell: Die Komplexe  $(\text{Me}_2\text{SnX}_2)_2 \cdot \text{NMP}$  sind Hybride aus  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SnX}_2 \cdot \text{NMP}$ , deren strukturelevante NMR-Parameter in benzolischer Lösung bekannt sind. Ein Hinweis auf den Bruch der Halogenbrücke kann aus den  $^1J$ - und  $^2J$ -Kopplungskonstanten erhalten werden. So sprechen Meßwerte, die ähnlich den Mittelwerten aus den Hybriden sind, für den Verlust der Halogenverbrückung.

Für  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  findet man folgende strukturelevanten Parameter ( $^1J$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )- und  $^2J$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplung; chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ): 69 Hz, 443 Hz; 7.8 ppm, 70 ppm. Die entsprechenden Werte für  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{NMP}$  sind 77 Hz, 561 Hz; 11.7 ppm, -34.8 ppm. Aus diesen Daten ergeben sich folgende Mittelwerte: 73 Hz, 502 Hz; 9.7 ppm, 52.4 ppm. Die für  $(\text{Me}_2\text{SnBr}_2)_2 \cdot \text{NMP}$  gemessenen Werte werden mit 71 Hz, 506 Hz; 9.4 ppm und 11.6 ppm angegeben. Hier zeigen die Werte der  $^1J$ -Kopplung, der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) und der  $^2J$ -Kopplung große Ähnlichkeit mit den berechneten Mittelwerten. In diesen Rahmen paßt auch die Größenordnung des Meßwertes der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) mit 1.04 ppm. Der interessierende Mittelwert beträgt 0.97 ppm. Folglich wird in benzolischer Lösung die Br-Verbrückung in  $(\text{Me}_2\text{SnBr}_2)_2 \cdot \text{NMP}$  aufgebrochen.

Dagegen werden für  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  folgende strukturelevanten Parameter gefunden: 69 Hz, 469 Hz, 5.4 ppm, 140 ppm. Die entsprechenden Werte für  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{NMP}$  lauten: 81 Hz, 618 Hz; 10.3 ppm, 4.9 ppm. Aus diesen Daten ergeben sich folgende Mittelwerte: 75 Hz, 544 Hz; 7.9 ppm, 68 ppm. Die für  $(\text{Me}_2\text{SnCl}_2)_2 \cdot \text{NMP}$  gemessenen Werte weichen mit 79 Hz, 590 Hz, 9.8 ppm und 30.1 ppm deutlich ab. Im Vergleich zum Br-Derivat ist die Halogenverbrückung im Cl-Derivat stabiler.

Der Gehalt der Lösungen wird in mg Komplex/mg C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> angegeben und hat folgende Werte: 80/470 (Cl), 40/420 (Br).

Verbindung	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>119</sup> Sn
Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> · 1/2NMP	1.08, s, 12H, <sup>2</sup> J = 79Hz 1.29, qi, 2H, J=7.8 2.06, t, 2H, J=8.2 2.27, s, 3H 2.53, t, 2H, J=7.3	9.80, s, <sup>1</sup> J = 590Hz 17.15, d 29.49, s 30.64, d 49.15, d 175.86, q	30.10
Me <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub> · 1/2NMP	1.04, s, 12H, <sup>2</sup> J = 71Hz 1.21, qi, 2H, J=7.5 1.98, t, 2H, J=8.2 2.23, s, 3H 2.43, t, 2H, J=7.1	9.40, s, <sup>1</sup> J = 506Hz 17.16, d 29.42, s 30.63, d 48.92, d 175.45, q	11.59

Tab. 33: NMR-Daten der Komplexe (Me<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · NMP (X = Cl, Br) in benzolischer Lösung

### 6.3.5.4. Röntgenstrukturdaten

#### 6.3.5.4.1. Cl-Derivat

Die Indizierung der Atome im 2:1 Komplex von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und NMP in Abb. 72 erleichtert die Diskussion der Röntgenstruktur.

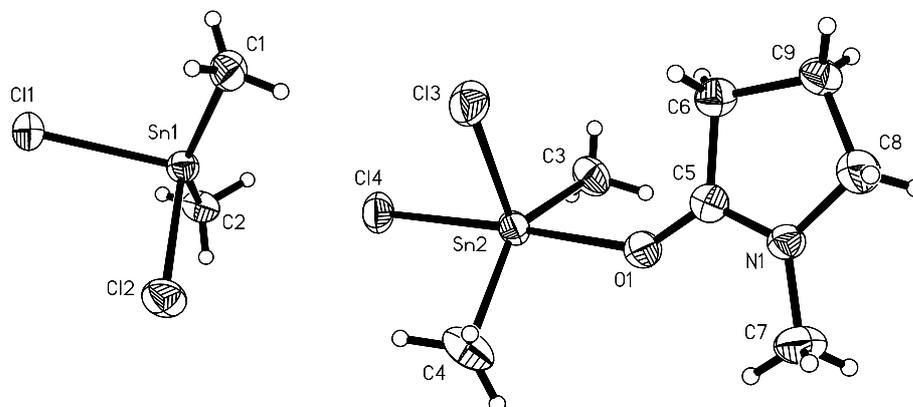


Abb. 72: Indizierung der Atome im 2:1 Komplex von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und NMP

Im Cl-Derivat entsprechen die Sn-C-Bindungslängen mit jeweils ca. 210 pm gängigen Werten, die auch schon bei den in Kap. 6.3.2.1. und 6.3.4. erwähnten Komplexen gefunden werden. Diese sind in den Tab. 18 und 29 zusammengefaßt.

Die Bindung zwischen Sn und O liegt mit ca. 228 pm im Rahmen analoger Komplexverbindungen. Allerdings fällt deren Verkürzung im Vergleich zum aus der 1:2 Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  mit NMP resultierenden hexakoordinierten Addukt auf, dessen Sn-O-Bindungslängen mit 246 pm und 247 pm angegeben werden. Die Sn-O-Bindungslänge ändert sich bei den entsprechenden 1:1 bzw. 1:2 Addukten des  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  dagegen kaum. Die entsprechenden Daten aus einer 1:1 Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und NMP sind bis dato nicht zugänglich. Die große Sn-O-Bindungslänge wird in Kapitel 6.3.2.1. mit einem Ladungstransfer von O nach Cl über Sn in dem linearen Fragment O-Sn-Cl erklärt, welches auch im pentakoordinierten Komplex vorliegt.

Allerdings kann sich der NMP-Ligand zum einen aus sterischen Gründen stärker an das Zentralatom annähern als im hexakoordinierten Komplex, zum anderen ist der axiale Cl-Ligand an einer elektrostatischen Wechselwirkung mit dem nicht mit NMP komplexierten  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  beteiligt. Der Abstand Sn1-Cl4 beträgt 3.1159 (13) Å und liegt damit deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien von 390-410 pm<sup>[333]</sup>. Vermutlich ist daher der Elektronenzug des Cl, der auf das Fragment O-Sn-Cl wirkt, geringer als im 1:2 Komplex.

Hierauf deutet auch ein Vergleich der verschiedenen Sn-Cl-Bindungslängen im 2:1 Addukt, deren Werte im Falle des mit dem benachbarten axialen Cl-Liganden komplexierten  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  für den äquatorialen 2.3702 (13) Å und für den axialen Cl-Liganden 2.4197 (12) Å betragen. Die axiale Sn-Cl-Bindungslänge ist damit sehr kurz (Tab. 34).

Die Bindung zwischen dem Zentralatom und dem äquatorialen Cl-Liganden ist nur geringfügig länger als die im anionischen Teil  $\text{Me}_3\text{SnCl}_3^-$  des von **Einstein et al.**<sup>[334]</sup> beschriebenen Komplexes  $[\text{Me}_2\text{SnCl} \cdot \text{terpy}]^+[\text{Me}_2\text{SnCl}_3]^-$ . Die beiden Sn-Cl<sub>ax</sub>-Bindungen sind dagegen im Vergleich zu anderen pentakoordinierten Methylzinnverbindungen lang.

Verbindung	d/Å
$(\text{Me}_2\text{SnCl}_2)_2 \cdot \text{NMP}$	2.3702 (13) (äquatorial)
	2.4197 (12) (axial)
$\text{Me}_3\text{SnCl}$	2.434 (5)
$\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{Pyridin}$	2.42 (4)
$[\text{Ph}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_{12}$ <sup>[335]</sup>	2.338 (2) (äquatorial)
	2.4686 (14) (axial)
$[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot [\text{Ni}(3\text{MeO-salphen})]$ <sup>[262]</sup>	2.367 (4) (äquatorial)
	2.477 (4) (axial)
$[\text{Me}_2\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot [\text{Ni}(3\text{MeO-salen})]$ <sup>[262]</sup>	2.363 (3) (äquatorial)
	2.501 (4) (axial)
$[\text{Me}_2\text{SnCl}_3]^-$ <sup>[334]</sup>	2.32 (1) (äquatorial)
	2.53 (2) (axial)
	2.55 (2) (axial)

Tab. 34: Vergleichsdaten zur Sn-Cl-Bindung

Die vergleichbaren Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und dem axialen und dem äquatorialen Cl-Liganden sind ungewöhnlich. Vermutlich sind hierfür identische Hybridisierungen der Orbitale der Cl-Liganden oder ähnliche prozentuale s- und p-Anteile verantwortlich.

Die wesentlichen Bindungswinkel haben ebenfalls Werte, die nicht eindeutig einer  $sp^2$ - oder  $sp^3$ -Hybridisierung zuzuordnen sind. Elektrostatische Wechselwirkungen der Cl-Substituenten mit H-Atomen aus benachbarten Methyl- und Methylengruppen können zudem einen Einfluß auf das Energieminimum und somit auf die Konstitution und Konformation des Gesamtkomplexes haben. Dies schließt auch die lange Sn1-Cl4-Bindung mit 3.1159 (13) Å ein.

Die Sn-Cl-Bindungen im „regulär“ pentakoordinierten Teil der Komplexverbindung sind 2.3777 (13) Å und 2.5704 (13) Å lang. Der äquatoriale Cl-Liganden bildet mit einem  $sp^3$ -Hybridorbital eine Bindung mit einem  $sp^2$ -Hybridorbital am Sn aus. Das diffuse p-Orbital des Sn-Atoms dient der Ausbildung zweier „langer“ Bindungen zu den axialen Liganden (Sn-Cl-Mehrzentrenbindung).

Die Werte der Sn-Br-Bindungslängen im hexakoordinierten Komplex betragen jeweils ca. 267 pm. Im pentakoordinierten Komplex mit einem axialen und einem äquatorialen Br-Liganden liegen Werte von ca. 253 pm und 267 pm vor. Eine andere Hybridisierung bewirkt im Br-Derivat eine Verkürzung nur einer Sn-Br-Bindung, während im Cl-Derivat beide Sn-Cl-Bindungen verändert werden. Der Grund für die Verkürzung der Bindung zum äquatorialen Cl-Liganden ist der gleiche wie beim Br-Derivat. Die Bindung zwischen Sn und dem axiale Cl-Liganden, der vermutlich in eine elektrostatische Wechselwirkung mit dem Sn-Atom des nicht mit NMP komplexierten  $Me_2SnCl_2$  involviert ist, wird länger. In einem pentakoordinierten Komplex aus  $Me_2SnCl_2$  und NMP würde man wie beim analogen Br-Derivat und dem in Tab. 34 beschriebenen  $Ph_2SnCl_2$ -Komplex<sup>(335)</sup> im Vergleich zum hexakoordinierten Komplex verkürzte äquatoriale und äquidistante axiale Sn-Cl-Bindungen antreffen.

Das Sn-Atom des nicht mit NMP komplexierte  $Me_2SnCl_2$  ist durch Einwirkung des axialen Cl-Liganden am NMP-Addukt ebenfalls pentakoordiniert und Zentrum einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Zwei Methylgruppen und ein Cl-Substituent bilden die äquatoriale Ebene. Die axialen Positionen werden von zwei Cl-Liganden besetzt, wobei der eine Ligand Teil des besagten NMP-Adduktes ist. Die Molekülgeometrie und die Besetzung der einzelnen Positionen steht im Einklang mit der Theorie von **Gillespie und Nyholm**<sup>[336,337]</sup>.

Die Pentakoordination des  $Me_2SnCl_2$  ohne NMP-Ligand, die Bildung eines neuen Koordinationspolyeders und die resultierende Verzerrung manifestieren sich deutlich in den veränderten Bindungswinkeln in diesem Kristallteil. Der Winkel zwischen den beiden axialen Liganden Cl1 und Cl4 beträgt 175.67 (4)° und weicht damit unwesentlich vom idealen Winkel von 180° zwischen axialen Liganden ab. Im Vergleich zu einem idealen Winkel von 120° in der äquatorialen Ebene ist der C1-Sn1-C2-Winkel mit 142.33 (17)° aufgeweitet, während die Winkel C2-Sn1-Cl2 und C1-Sn1-Cl2 mit 105.64 (11)° und 103.99 (12)° gestaucht sind. Die äquatorialen Liganden sind aus der Ebene zum koordinierenden Cl-Liganden des NMP-Adduktes geneigt. Dies kann man an den folgenden Bindungswinkeln ablesen: (a) C2-Sn1-Cl1 99.50 (12)°, Cl2-Sn1-Cl1 95.67 (5)°, C1-Sn1-Cl1 100.18 (12)°; (b) C2-Sn1-Cl4 76.30 (12)°, Cl2-Sn1-Cl4 86.58 (5)°, C1-Sn1-Cl4 82.82 (12)°.

Im NMP-Addukt beträgt der Winkel zwischen den beiden axialen Liganden Cl4 und NMP 177.35 (7)°. Im Br-Derivat wird dieser Winkel mit 177.50 (5)° angegeben. Die Abweichung von der idealen Geometrie zeigt sich im NMP-Addukt an dem aufgeweiteten C3-Sn2-C4 Winkel von 146.29 (17)° und an den gestauchten C3-Sn2-Cl3 und C4-Sn2-Cl3 Winkeln von 106.58 (11)° und 106.37 (13)°. Die Liganden der äquatorialen Ebene sind trotz der verkürzten Sn-O-Bindung und der verlängerten Sn2-Cl4-Bindung in Richtung des NMP-Liganden geneigt und weisen Parallelen zum Br-Derivat auf.

Dies wird durch die Werte der Winkel zwischen den axialen und den äquatorialen Liganden deutlich: (a) O1-Sn2-C3 89.91 (14)°, O1-Sn2-C4 83.59 (15)°, O1-Sn2-Cl3 89.24 (8)°; (b) Cl4-Sn2-C3 91.98 (12)°, Cl4-Sn2-C4 93.81 (14)°, Cl4-Sn2-Cl3 92.00 (5)°. Diese Geometrie wird auch bei anderen pentakoordinierten Komplexen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) beobachtet<sup>[256,53]</sup>.

Auf die lange Sn2-Cl4 Bindung mit 2.5704 (13) Å wurde bereits hingewiesen. Der Abstand zwischen Sn1 und Cl4 beträgt 3.1159 (13) Å und ist im Vergleich mit anderen verbrückenden Sn-Cl-Bindungen kurz. **Davies**<sup>[338]</sup> und **Fujii**<sup>[339]</sup> konnten die Kristallstruktur des  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  bestimmen. Die Sn-C-Bindungslänge beträgt 221 pm. Die Sn-Cl-Bindungslängen werden mit 240 pm und 354 pm (Verbrückung) angegeben. Außerdem werden folgende Bindungswinkel ermittelt: a) Cl-Sn-Cl: 93.0°, b) C-Sn-C: 123.3°, c) C-Sn-Cl: 109.0°.  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  bildet im Kristall Ketten aus stark verzerrten, kantenverknüpften Oktaedern mit schwachen Cl-Brücken:

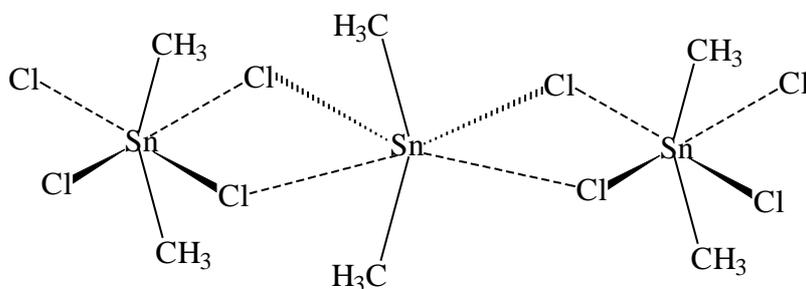


Abb. 73:  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  im Kristallverband

Dagegen bildet  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  zwar Ketten, die aus trans-eckenverknüpften trigonalen Bipyramiden bestehen. Trotzdem existieren zwischen diesen unsymmetrische Sn-Cl-Sn-Brücken. Es liegt eine Pentakoordination vor<sup>[326]</sup>. Der Abstand zwischen Sn und C ist 214 pm lang. Der Bindungswinkel Sn-Cl-Sn beträgt 151°, die Bindungslängen Sn-Cl werden mit 243 pm bzw. 326 pm (Verbrückung) angegeben.

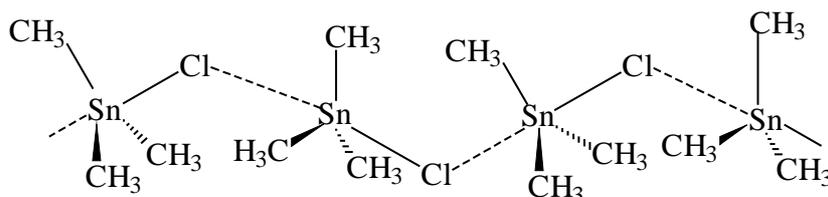


Abb. 74:  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  im Kristallverband

Der Winkel  $\text{Sn1-Cl4-Sn2}$  beträgt  $135.56 (5)^\circ$  und ist kleiner als in kristallinem  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ . Dagegen liegt der  $\text{Cl1-Sn1-Cl4}$ -Bindungswinkel mit  $175.67 (4)^\circ$  nahe bei dem analogen Wert von  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  mit  $176.8 (2)^\circ$ . Ein kürzer werdender Abstand zwischen dem Zentralatom und dem axialen Liganden führt somit zu einer Verlängerung des verbrückenden Abstands.

Im NMP-Liganden weichen die interatomaren Abstände im Rahmen der Regeln von **Gutmann**<sup>[273,274]</sup> vom unkomplexierten NMP ab. Die Torsionswinkel der Ringbindungen im NMP-Ligand betragen maximal  $-16.5 (5)^\circ$ . Die Amidbindung  $\text{N1-C5}$  hat mit  $-0.7 (7)^\circ$  für  $\text{C7-N1-C5-O1}$  sowie  $-177.9 (4)^\circ$   $\text{C8-N1-C5-O1}$  die kleinsten Torsionswinkel. Die fast perfekte Planarität kann an der Summe der Winkel um  $\text{N1}$  und  $\text{C5}$  von jeweils  $359.9^\circ/360^\circ$  abgelesen werden. Der Torsionswinkel  $\text{Sn2-O1-C5-N1}$  von  $-175.3 (4)^\circ$  beschreibt die Orientierung des NMP-Liganden.

#### 6.3.5.4.2. Br-Addukt

Im Br-Addukt wird die Pentakoordination am nicht von NMP komplexierten Sn-Atom weniger deutlich. Am von NMP koordinierten Sn-Atom im Br-Addukt wird eine Hexakoordination realisiert. Die wird in Abb. 75 deutlich, wo auch zur erleichterten Diskussion der Röntgenstruktur eine Indizierung der Atome eingeführt ist.

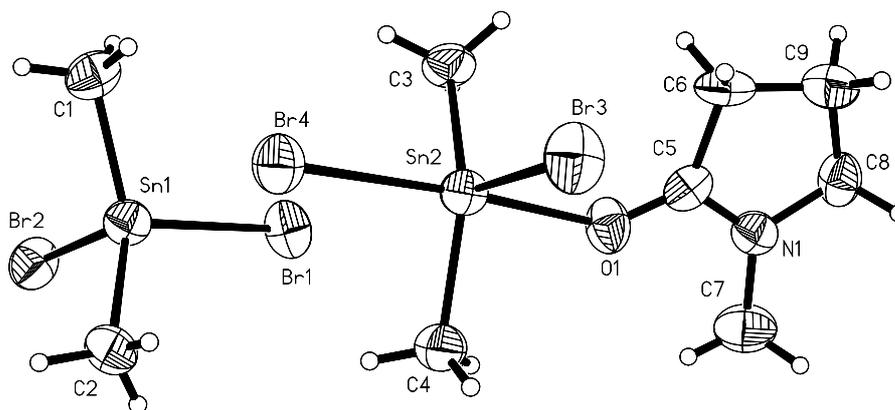


Abb. 75: Indizierung der Atome im 2:1 Komplex von  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  und NMP

Folgende Sn-C-Bindungslängen werden an diesem Sn-Atom gefunden: 2.101 (7) Å, 2.112 (7) Å. Die Sn-O-Bindung weist mit 2.271(5) Å eine fast identische Länge mit dem analogen Cl-Derivat mit 2.278 (3) Å auf. Dagegen ist diese Bindung im 1:1 Addukt aus  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  und NMP mit 2.3205 (17) Å länger. Dies könnte an sterischen Gründen in Zusammenhang mit dem anderen axialen Bindungspartner des Zentralatoms liegen. Die axialen Sn-Br-Bindung mit 2.7153 (10) Å ist länger als im regulären 1:1 Addukt und im 1:2 Addukt aus  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  mit NMP. Für solch eine Verlängerung ist vermutlich die Beteiligung des axialen Br-Liganden Br4 an einem Kontakt mit dem Sn-Atom Sn1 des sich im Mischkristall befindlichen weiteren Äquivalents  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  verantwortlich. Der Abstand zwischen Sn1 und Br4 beträgt 3.5834 (10) Å. Er liegt damit ca. 13 % unter dem Mittelwert der Summe der Van-der-Waals-Radien von Br und Sn von 410 pm<sup>[134]</sup>. Dies ermöglicht eine stärkere Annäherung des NMP-Liganden an das Zentralatom. Ein Sn-Br-Kontakt besteht auch zwischen Sn2 und dem Br-Liganden Br1 in der äquatorialen Ebene um das Sn-Atom Sn1. Dieser Abstand beträgt 3.7126 (11) Å und liegt ca. 10 % unter dem Mittelwert der Summe der Van-der-Waals-Radien von Br und Sn<sup>[333]</sup>.

Die Hexakoordination an Sn1 wird in einem verzerrten Oktaeder mit trans-ständigen Methylgruppen und den elektronenziehenden Substituenten in einer Ebene realisiert. Die Verzerrung wird durch den großen Abstand Sn2-Br1 von 3.7119 (1) Å ausgelöst. Sie wird am deutlichsten beim Winkel zwischen den beiden Methylgruppen mit 138.29 (3)°. Der Winkel zwischen Br3 und Br1 beträgt 169.69 (3)° und zwischen dem NMP-Liganden und Br4 175.81 (14)°.

Die Winkel zwischen den Liganden Br3 bzw. Br1, die hier als Spitzen einer quadratischen Bipyramide angesehen werden, und den Liganden C3, C4, Br4 und O1 in der Ebene heben die Verzerrung ebenfalls heraus. Diese Winkel sind in Tab. 35 zusammengefasst.

	Br3, deg°	Br1, deg°
C3-Sn2-	111.22 (22)	70.21 (22)
C4-Sn2-	109.48 (19)	71.45 (19)
Br4-Sn2-	92.11 (3)	
O1-Sn2-	87.09 (12)	103.18 (12)

Tab. 35: Winkel zwischen äquatorialen und axialen Liganden in der quadratischen Bipyramide

Die Abweichungen der Winkel zwischen äquatorialen Substituenten vom idealen Winkel von 90° bzw. 180° sind in Tab. 36 aufgeführt.

Winkel	deg/°
C3-Sn2-Br4	94.04 (20)
C3-Sn2-O1	90.07 (24)
C3-Sn2-C4	138.29 (30)
C4-Sn2-Br4	93.24 (22)
C4-Sn2-O1	83.16 (26)
Br4-Sn2-O1	175.82 (14)

Tab. 36: Winkel zwischen den äquatorialen Liganden der quadratischen Bipyramide

Die Werte in den Tab. 35 und 36 machen deutlich, daß die Molekülgeometrie um das von NMP koordinierte Sn unter Nichtberücksichtigung des Liganden Br1 einer trigonalen Bipyramide entsprechen würde, die mit der Geometrie des  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{NMP}$  vergleichbar ist. Der Winkel C3-Sn2-C4 beträgt  $138.3 (3)^\circ$ , während die Winkel C3-Sn2-Br3 und C4-Sn2-Br3 mit  $111.3 (2)^\circ$  und  $109.4 (2)^\circ$  verengt werden. Im Fall von  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{NMP}$  lauten die analogen Werte:  $144.11 (11)^\circ$ ,  $108.98 (8)^\circ$ ,  $105.58 (8)^\circ$ . Kleine C-Sn-C-Winkel in hexakoordinierten Komplexen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sind nicht ungewöhnlich, wie das Beispiel  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  mit einem C-Sn-C-Winkel von  $123^\circ$  zeigt<sup>[338]</sup>.

Der Br-Ligand Br3 hat zum Zentralatom einen Abstand von  $2.5057 (10) \text{ \AA}$  und ist somit kürzer als die Sn-Br<sub>äq</sub>-Bindung im 1:1 Addukt mit  $2.5256 (4) \text{ \AA}$ . **Boer et al.**<sup>[331]</sup> berichten von einer äquatorialen Sn-Br-Bindung von  $2.504 (5) \text{ \AA}$ . Diese große Übereinstimmung mit der Sn-Br<sub>äq</sub>-Bindungslänge im vorliegenden Komplex trifft man auch in der intramolekularen Wechselwirkung zwischen Sn und Br des pentakoordinierten Komplexes an. Der Sn-Br-Abstand wird von **Boer et al.**<sup>[331]</sup> mit  $3.774 (5) \text{ \AA}$  angegeben und ist somit länger als beide im vorliegenden Komplex beobachteten intermolekularen Sn-Br-Wechselwirkungen. Die Winkel zwischen den beiden Sn-Atomen Sn1-Br1-Sn2 und Sn1-Br4-Sn2 sind mit  $100.17 (3)^\circ$  und  $99.29 (3)^\circ$  relativ klein.

Die C-O-Bindung im NMP-Liganden liegt mit  $1.236 (9) \text{ \AA}$  zwischen den Werten des unkomplexierten NMP mit  $1.225 (1) \text{ \AA}$  und des 1:1 Adduktes mit  $1.256 (3) \text{ \AA}$ . Die C-O-Bindung im analogen 2:1 Addukt des Cl-Homologen ist  $1.259 (5) \text{ \AA}$  lang. Diese Werte sprechen für eine Schwächung der C-O-Bindung im 2:1-Addukt des Br-Derivates. Dies widerspricht auf den ersten Blick der Tatsache, daß die Sn-O-Bindung kürzer ist als im 1:1 Addukt, was als Bindungsstärkung interpretiert wird. Allerdings geht mit der sterischen Effektreihe der Entfernung des axialen Br-Liganden vom Zentralatom bei gleichzeitiger Annäherung des NMP-Liganden ein elektronischer Effekt einher. **Aslanov et al.**<sup>[303]</sup> erklärten diesen mit der Fähigkeit von Halogenatomen, Elektronendichte aus einem linearen Fragment mit einem Elektronendonator über ein Mittleratom zu ziehen (z.B. Cl-Sn-O(DMSO) o.ä.). Die größere Entfernung des Halogenatoms vom Zentralatom bei gleichzeitiger stärkerer Abweichung von der Linearität der apikalen Positionen kann die Verkürzung der C-O-Bindung plausibler machen. Für die weiteren interatomaren Abstände im NMP-Liganden findet man die im Rahmen der Regeln von **Gutmann**<sup>[273,274]</sup> vom unkomplexierten NMP abweichenden Werte.

Die Abweichungen der Torsionswinkel der Ringbindungen im NMP-Ligand betragen maximal 8.6 (9)°. Die Amidbindung N1-C5 hat mit -2.5 (11)° für C7-N1-C5-O1 sowie -179.9 (7)° C8-N1-C5-O1 die kleinsten Torsionswinkel. Die Planarität lässt sich auch an der Summe der Winkel um N1 und C5 von jeweils 360°/360° ablesen. Der Torsionswinkel Sn2-O1-C5-N1 beträgt 174.8 (4)° und kann die Orientierung des NMP-Liganden beschreiben. Die Orientierung im Vergleich zum Cl-Derivat des 2:1 Addukt lässt sich allerdings am besten am Torsionswinkel X4-Sn2-O1-C5 festmachen, dessen Werte im Fall des Cl-Derivats -163.0 (14)° und im Fall des Br-Derivats -133.8 (16)° betragen.

Die Länge der Sn-C-Bindungen des Me<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> betragen 2.093 (5) Å und 2.125 (5) Å. Die beiden Sn-Br-Bindungen weisen mit 2.5085 (11) Å und 2.5268 (10) Å übliche Abstände auf. Die jeweiligen Unterschiede der Werte der Sn-C- und der Sn-Br-Bindungslängen weisen auf eine Abweichung von der Tetraedergeometrie hin, die bei der Betrachtung der Bindungswinkel zwischen den Liganden deutlich wird. Die Werte sind in Tab. 37 zusammengefasst. **Skinner und Sutton**<sup>[316]</sup> haben die Struktur von tetrakoordiniertem Me<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> in der Gasphase mit einer Sn-C-Bindungslänge von ca. 2.17 Å und einer Sn-Br-Bindungslänge von 2.48 (2) Å bestimmt.

Winkel	deg/°
C1-Sn1-C2	132.6 (3)
C1-Sn1-Br1	106.92 (15)
C1-Sn1-Br2	102.35 (15)
C2-Sn1-Br1	107.69 (15)
C2-Sn1-Br2	103.77 (15)
Br1-Sn1-Br2	98.13 (3)

Tab. 37: Abweichung von der Tetraedergeometrie im Br-Derivat

Auch hier wird die trigonale Bipyramide als Koordinationspolyeder angestrebt. Die Liganden C1, C2 und Br1 bilden vermutlich die äquatoriale Ebene, während der Ligand Br2 eine apikale Position einnimmt. Dies kann den kleinen Winkeln zwischen dem Substituenten Br2 und den restlichen Liganden entnommen werden.

## 6.4. Hexakoordination bei Komplexen mit $Bu_2SnX_2$ ( $X = Cl, Br, I$ )

Butylzinnverbindungen können aufgrund ihrer Lewis-sauren Eigenschaften Addukte mit Lewis-Basen bilden. Allerdings ist über diese Substanzklasse wenig bekannt. Komplexe von  $BuSnX_3$  sind verbreiteter als von  $Bu_2SnX_2$ <sup>[340-343]</sup> oder  $Bu_3SnX$  ( $X = Cl, Br, I$ ). **Saraswat et al.**<sup>[285]</sup> berichten etwa über 1:2 Addukte zwischen  $Bu_nSnCl_{4-n}$  ( $n = 1, 2$ ) und aromatischen Iminen. Die Schwingungsspektroskopie ist die bevorzugte Methode zur Strukturaufklärung. Einige Komplexverbindungen sind NMR-spektroskopisch analysiert worden<sup>[255,344,345]</sup>. Hierbei gilt das Interesse ähnlich den Spektren der Methylzinnverbindungen vor allem den strukturelevanten NMR-Parametern. Die  $^{13}C$ -NMR-Spektren enthalten zudem  $^2J$ - und  $^3J$  ( $^{119}Sn$ - $^{13}C$ )-Kopplungen, die weitere indirekte Hinweise auf die Struktur der Komplexe aufweisen. Die zunehmende Verbreitung sowohl der NMR-Spektroskopie im allgemeinen als auch der  $^{119}Sn$ -NMR-Spektroskopie im besonderen und dem damit verbundenen routinemäßigen Gebrauch lassen den schnellen Zugriff auf Informationen über diesen Kern wünschenswert erscheinen. Gerade der unter toxikologischem Aspekt bevorzugte Gebrauch der Butylzinnverbindungen macht die Ermittlung der strukturelevanten NMR-Daten wünschenswert. Die Spektren in unterschiedlichen Lösungsmitteln ermöglichen zudem Aussagen über Komplexierungsverhalten und Struktur der Organozinnverbindungen.

### 6.4.1. Hexakoordination von $Bu_2SnX_2$ ( $X = Cl, Br, I$ )

#### 6.4.1.1. Komplexe mit $Bu_2SnX_2$ ( $X = Cl, Br, I$ ) und NMP

In Tab. 38 sind die  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{119}Sn$ -NMR-Spektren der 1:2 Addukte aus  $Bu_2SnX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) und NMP in benzolischer Lösung zusammengefasst. Die bei den Methylzinnverbindungen wichtige  $^2J$  ( $^{119}Sn$ ,  $^1H$ )-Kopplung kann bei den Protonen des  $\alpha$ -C-Atoms einer Butylgruppe in den vorliegenden Fällen nicht detektiert werden. Allerdings werden zusätzliche Informationen durch die  $^2J$ - und  $^3J$  ( $^{119}Sn$ ,  $^{13}C$ )-Kopplungen erhalten.

Daher wird exemplarisch das  $^1H$ -NMR-Spektrum eines Derivates aufgeführt. Die  $^{13}C$ - und  $^{119}Sn$ -NMR-Spektren aller Derivate werden dagegen vergleichend gegenübergestellt. Die Indizierung der H- und C-Atome erfolgt gemäß Abb. 76.

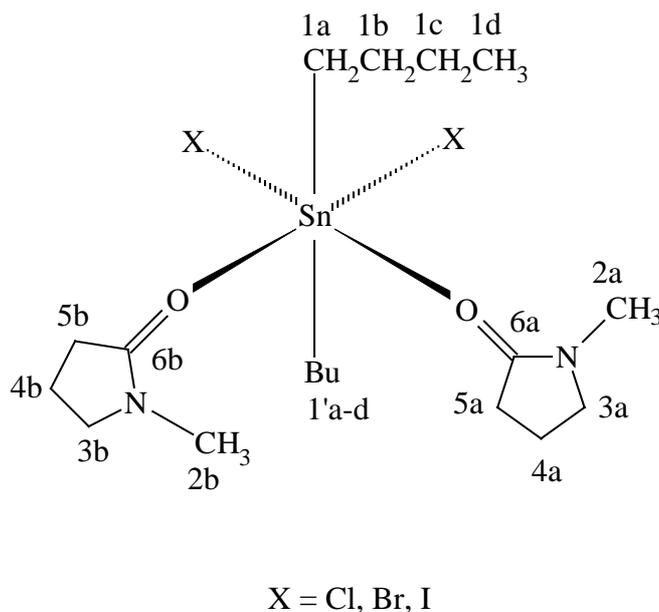


Abb. 76: Indizierung der H- und C-Atome in  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2 \cdot 2 \text{NMP}$  (X = Cl, Br, I)

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Cl-Derivats (V. 176) zeigen die Protonen der Methylen- und der Methylgruppe folgende chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm): 1.01 ( $\text{H}_{1\text{d}}, 1'\text{d}$ ), 1.54 ( $\text{H}_{1\text{c}}, 1'\text{c}$ ), 1.98 ( $\text{H}_{1\text{b}}, 1'\text{b}$ ), 2.06 ( $\text{H}_{1\text{a}}, 1'\text{a}$ ). Die Protonen des NMP-Liganden weisen mit 1.38 ( $\text{H}_{4\text{a}, \text{b}}$ ), 2.13 ( $\text{H}_{5\text{a}, \text{b}}$ ), 2.49 ( $\text{H}_{2\text{a}, \text{b}}$ ), 2.65 ( $\text{H}_{3\text{a}, \text{b}}$ ) die gleichen chemischen Verschiebungen  $\delta$  wie das 1:2 Addukt von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und NMP in benzolischer Lösung auf.

Die Butyl-C-Atome des Cl-Derivates haben folgende chemische Verschiebungen  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ )/ppm und  $^n\text{J}$ -Kopplungen/Hz: 13.5 ( $\text{C}_{1\text{d}, 1'\text{d}}$ ), 26.3/102 ( $\text{C}_{1\text{c}, 1'\text{c}}$ ), 27.5/37 ( $\text{C}_{1\text{b}, 1'\text{b}}$ ), 30.7/584 ( $\text{C}_{1\text{a}, 1'\text{a}}$ ). Das unkomplexierte  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  weist folgende Werte auf: 13.5 ( $\text{CH}_3$ ), 25.9/85, 26.6/36, 26.9/424<sup>[255,346,347]</sup>. In diesem Beispiel erfahren die C-Atome  $\text{C}_{1\text{c}, \text{d}}$  und  $\text{C}_{1'\text{c}, \text{d}}$  des Komplexes eine Verschiebung zu tieferem Feld. Die  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplung ist um 160 Hz, die  $^3\text{J}$ -Kopplung um 17 Hz größer als im entsprechenden unkomplexierten  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ , was für eine Koordinationsaufweitung am Sn spricht.

$\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  hat in  $\text{CHCl}_3$  eine chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) von 121.8 ppm<sup>[346]</sup>, während beim entsprechenden Komplex eine Hochfeldverschiebung zu einem Wert von -35.8 ppm beobachtet wird.

Die Butyl-C-Atome des Br-Derivates (V. 177) haben folgende chemische Verschiebungen  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ )/ppm und  $^n\text{J}$ -Kopplungen/Hz: 13.5 ( $\text{C}_{1\text{d}, 1'\text{d}}$ ), 26.3/103 ( $\text{C}_{1\text{c}, 1'\text{c}}$ ), 28.4/37 ( $\text{C}_{1\text{b}, 1'\text{b}}$ ), 32.6/555 ( $\text{C}_{1\text{a}, 1'\text{a}}$ ). Die wesentlichen Unterschiede zum Cl-Derivat liegen in der Größe der  $^1\text{J}$ -Kopplung und in der Lage der C-Atome  $\text{C}_{1\text{a}, \text{b}}$  und  $\text{C}_{1'\text{a}, \text{b}}$ . Auch hier kann von einer Koordinationsaufweitung am Sn-Atom ausgegangen werden. Dies wird auch durch die Signallage im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum bei -37.7 ppm bestätigt.

Die Butyl-C-Atome des I-Derivates (V. 178) haben folgende chemische Verschiebungen  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ )/ppm und  $^n\text{J}$ -Kopplungen/Hz: 13.64 ( $\text{C}_{1\text{d}, 1'\text{d}}$ ), 25.7/92 ( $\text{C}_{1\text{c}, 1'\text{c}}$ ), 28.2/401 ( $\text{C}_{1\text{a}, 1'\text{a}}$ ), 29.5/34 ( $\text{C}_{1\text{b}, 1'\text{b}}$ ).

Die Werte ähneln denen des unkomplexierten  $\text{Bu}_2\text{SnI}_2$  in  $\text{CDCl}_3$ : 13.4 ( $\text{C}_{1d,1'd}$ ), 20.8/383 ( $\text{C}_{1a,1'a}$ ), 26.7/79 ( $\text{C}_{1c,1'c}$ ), 27.3/27 ( $\text{C}_{1b,1'b}$ ). Die Gleichgewichte zwischen 1:2 Addukt, 1:1 Addukt und unkomplexiertem  $\text{Bu}_2\text{SnI}_2$  scheinen wie beim Methylzinnerivat auf der Seite der Dissoziate zu liegen. Das unkomplexierte  $\text{Bu}_2\text{SnI}_2$  weist eine chemische Verschiebung  $\delta$  von -57 ppm auf. Der entsprechende Wert des 1:2 Adduktes beträgt -82.5 ppm, womit dieser nur um ca. 25 ppm zu höherem Feld verschoben ist.

Der Gehalt der Lösungen wird in mg Komplex/mg  $\text{C}_6\text{D}_6$  angegeben und hat folgende Werte: 140/780 (Cl), 140/720 (Br), 120/790 (I).

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
176 (Chlorid)	1.01, t, J=7.4Hz, 6H, $\text{CH}_3$ 1.38, qi, J=7.6Hz, 4H 1.54, sx, J=7.3Hz, 4H 1.98, m, 4H 2.06, m, 4H 2.13, t, J=8.1, 4H 2.49, s, 6H 2.65, t, J=7.0, 4H	13.52, s 17.11, d 26.28, d, $^3\text{J} = 102\text{Hz}$ 27.46, d, $^2\text{J} = 37\text{Hz}$ 29.00, s 30.32, d 30.70, d, $^1\text{J} = 584\text{Hz}$ 48.55, d 174.54, q	-35.8
177 (Bromid)	1.01, t, J=7.5Hz, 6H, $\text{CH}_3$ 1.42, m (breit), 4H 1.53, sx, J=7.2Hz, 4H 2.04-2.14, m, 8H 2.52, s, 6H 2.70, m (breit), 4H	13.84, s 17.49, d 26.32, d, $^3\text{J} = 103\text{Hz}$ 28.40, d, $^2\text{J} = 37\text{Hz}$ 29.37, s 30.69, d 32.64, d (breit), $^1\text{J} = 555\text{Hz}$ 48.88, d 174.62, q	-37.7
178 (Jodid)	0.94, t, J=7.4, 6H, $\text{CH}_3$ 1.33, qi, J=7.6, 4H 1.41, sx, J=7.5, 4H 1.77, qi, J=8.0, 4H 1.94, m, 4H 2.06, t, J=8.2, 4H 2.52, s, 6H 2.60, t, J=7.2, 4H	13.64, s 17.48, d 25.71, d, $^3\text{J} = 92\text{Hz}$ 28.21, d, $^1\text{J} = 401\text{Hz}$ 29.24, s 29.50, d, $^2\text{J} = 34\text{Hz}$ 30.55, d 48.55, d 173.94, q	-82.5

Tab. 38: NMR-Daten der 1:2 Addukte von  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) mit NMP in  $d_6$ -Benzol

In Tab. 39 sind die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der 1:2 Addukte aus  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und NMP in NMP zusammengefasst. Die  $^1\text{H}$ -Spektren werden wegen des geringen Informationsgehalts nicht besprochen.

Die Butyl-C-Atome des Br-Derivates haben folgende chemische Verschiebungen  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ )/ppm und  $^n\text{J}$ -Kopplungen/Hz: 14.7 ( $\text{C}_{1\text{d},1'\text{d}}$ ), 27.2/127 ( $\text{C}_{1\text{c},1'\text{c}}$ ), 28.9/43 ( $\text{C}_{1\text{b},1'\text{b}}$ ), 35.2/696 ( $\text{C}_{1\text{a},1'\text{a}}$ ). Alle C-Atome erfahren eine Tieffeldverschiebung. Die C-Atome  $\text{C}_{1\text{a}}$  und  $\text{C}_{1'\text{a}}$  werden mit 8.3 ppm am stärksten betroffen. Bei den C-Atomen  $\text{C}_{1\text{b}}$  und  $\text{C}_{1'\text{b}}$  wirkt sich die Komplexierung mit 2.3 ppm weniger aus. Die dritte Methylengruppe und die endständige Methylgruppe weisen Tieffeldverschiebungen von 1.3 ppm und 1.2 ppm auf. Die zugehörigen Kopplungen sind ein Indiz für Koordinationsaufweitung des Sn-Atoms, die sich im Vergleich zum Spektrum in  $\text{d}_6$ -Benzol sichtbar auf die  $^3\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplung auswirkt.

Allerdings sind die  $^1\text{J}$ - und  $^3\text{J}$ -Kopplungen im von **Mitchell**<sup>[255]</sup> vermessenen Komplex  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2$  Pyridin mit 860 Hz und 150 Hz deutlich größer als im Addukt aus  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  und NMP. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) jenes Komplexes haben folgende Werte (in ppm): 13.6 ( $\text{C}_{1\text{d},1'\text{d}}$ ), 26.0 ( $\text{C}_{1\text{c},1'\text{c}}$ ), 28.4 ( $\text{C}_{1\text{b},1'\text{b}}$ ), 38.4 ( $\text{C}_{1\text{a},1'\text{a}}$ ). Die chemische Verschiebung der direkt an Sn gebundenen C-Atome und die zugehörige Kopplung sprechen für eine stärkere Wechselwirkung zwischen Lewis-Säure und Lewis-Base im Fall des Pyridin-Adduktes. Die Wechselwirkung im NMP-Addukt ist somit für eine Hexakoordination sehr schwach.

Die Kopplung im NMP-Addukt entsprechen nicht dem von **Mitchell** empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplung und der Koordinationszahl am Zentralatom<sup>[255]</sup>. Hexakoordinierte Dialkylzinnverbindungen weisen eine  $^1\text{J}$ -Kopplung im Bereich von 900-970 Hz auf. Für intermolekulare Komplexe sind diese Werte ca. 50 Hz kleiner. In  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2$  NMP liegt demnach keine Hexakoordination vor.

Dies könnte zum einen an dem größeren sterischen Anspruch des NMP-Liganden liegen. Pyridin und NMP besitzen raumfüllende p-Orbitale. Der „Größe“ des NMP resultiert aber aus der exocyclischen Methylgruppe. Die Sn-O-Bindungslängen des Butylderivates sollten in der Größenordnung des 1:2 Adduktes aus  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und NMP (Kap. 6.3.2.1.) liegen. Damit ist eine stärkere Annäherung von Pyridin an das Zentralatom als im Rahmen der für NMP üblichen 230-240 pm zu erwarten. Wechselwirkungen in Form von H-Brücken etwa zwischen  $\alpha$ -ständigen Protonen und den an Sn gebundenen Cl-Liganden werden möglich.

Die unterschiedliche Koordination durch NMP bzw. Pyridin an  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  soll durch ein Modell erläutert werden. Zwei Äquivalente Pyridin können in zwei Schritten eine Oktaedergeometrie am Sn-Atom realisieren. Die Annäherung des ersten Pyridin-Moleküls führt zu einer Pentakoordination. Die beiden Butylgruppen nehmen daher vermutlich äquatoriale Positionen ein (Abb. 77).

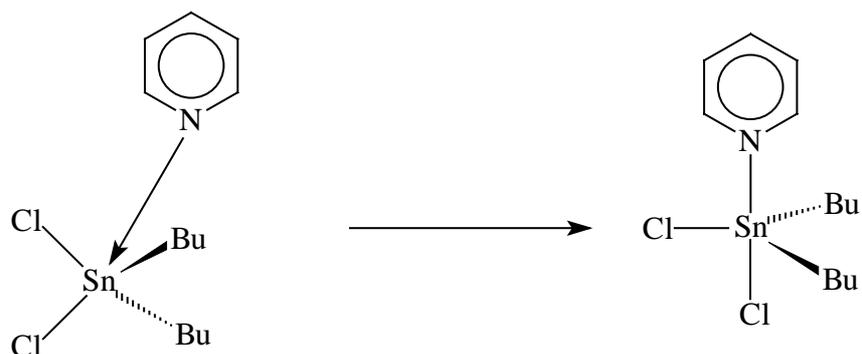


Abb. 77: Annäherung eines Pyridin-Moleküls an  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$

Das zweite Pyridin-Molekül nähert sich dem Zentralatom zwischen den beiden Butylgruppen und erzeugt damit eine Oktaedergeometrie mit trans-ständigen Butylgruppen (Abb. 78). Der zweite Schritt ist bei NMP durch dessen Größe vermutlich nicht möglich.

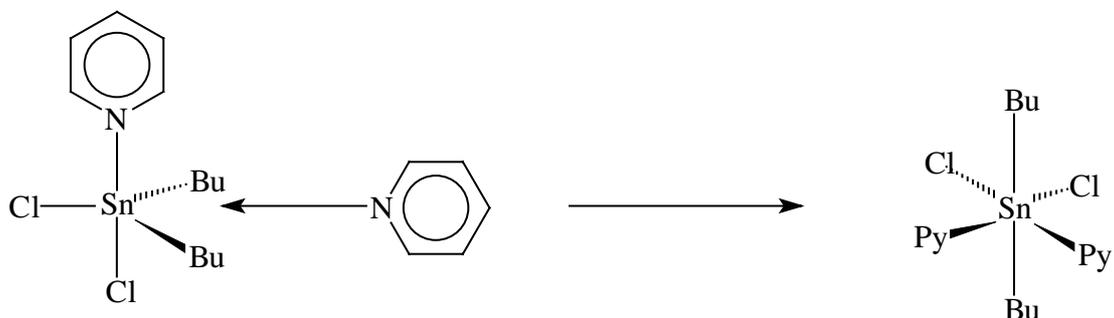


Abb. 78: Die Annäherung des zweiten Pyridin-Moleküls führt zur Hexakoordination an  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$

Das erste NMP-Molekül nähert sich  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  aus sterischen Gründen möglicherweise so, daß zwei Cl-Liganden axiale Positionen einnehmen (Abb. 79: A). Das eintretende NMP ist dann Teil der äquatorialen Ebene und kann die Bindungswinkel und die Bindungslängen so entscheidend ändern, daß ein zweites NMP-Molekül eine Koordinationsaufweitung des Gesamtkomplexes nicht mehr ermöglichen kann.

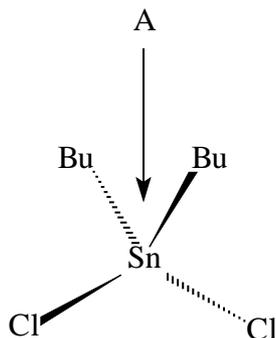


Abb. 79: Mögliche Annäherung eines NMP-Moleküls an  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$

Die Butyl-C-Atome in  $\text{Bu}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{NMP}$  weisen folgende strukturrelevanten NMR-Parameter auf ( $\delta/\text{ppm}$ ,  $J/\text{Hz}$ ): 14.7 ( $\text{C}_{1d,1'd}$ ), 26.9/133 ( $\text{C}_{1c,1'c}$ ), 29.6/43 ( $\text{C}_{1b,1'b}$ ), 38.0/688 ( $\text{C}_{1a,1'a}$ ). Die entsprechenden Werte des I-Derivates lauten: 14.8 ( $\text{C}_{1d,1'd}$ ), 26.5/138 ( $\text{C}_{1c,1'c}$ ), 31.0/44 ( $\text{C}_{1b,1'b}$ ), 39.6/644 ( $\text{C}_{1a,1'a}$ ). Aus der Homologenreihe können folgende Tendenzen abgelesen werden:

1. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) der Methylgruppe im Butylrest ändern sich innerhalb der Reihe nicht. Sie werden um ca. 1 ppm zu tieferem Feld als in Benzol verschoben.
2. Die Hochfeldverschiebung der Signale der Methylengruppen  $\text{C}_{1c}$  und  $\text{C}_{1'c}$  und die  $^3J$  ( $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$ )-Kopplung werden in der Reihenfolge  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  größer.
3. Die Signale der Methylengruppen  $\text{C}_{1a}$ ,  $\text{C}_{1'a}$ ,  $\text{C}_{1b}$  und  $\text{C}_{1'b}$  werden in der Reihenfolge  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  zu tieferem Feld verschoben.

Die Spektren in NMP ermöglichen qualitative Aussagen über die Stabilität zwischen den Homologen. Das I-Derivat dissoziiert zwar in  $d_6$ -Benzol. In NMP liegen die Werte der strukturrelevanten Parameter in der Größenordnung der niedrigeren Homologen. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und die  $^1J$ -Kopplung im I-Derivat sprechen für eine geringere Stabilität.

$\text{Bu}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ NMP}$  hat eine chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) von -117.1 ppm und wird somit im Vergleich zum unkomplexierten  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  um ca. 239 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Hochfeldverschiebung des Br-Derivat ist ähnlich, während sie im Falle des I-Derivates mit ca. 100 ppm vergleichsweise gering ausfällt.

Der Gehalt der Lösungen wird in mg Komplex/mg NMP angegeben und hat folgende Werte: 150/820 (Cl), 180/830 (Br), 130/810 (I). Die Messungen werden mit  $\text{CD}_3\text{OD}$ -Inlock-Röhrchen durchgeführt.

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
176 (Chlorid)	0.39, t, J=7.4 0.86, m 1.23, m (breit) 1.46, qi, J=8.0 1.69, t, J=8.6 2.24, s 2.86, t, J=7.7	14.72, s 18.83, d 27.21, d, $^3\text{J} = 127\text{Hz}$ 28.88, d, $^2\text{J} = 43\text{Hz}$ 30.01, s 31.50, d 35.17, d, $^1\text{J} = 696\text{Hz}$ 50.01, d 174.96, q	-117.1
177 (Bromid)	0.35, m (breit) 0.83, m (breit) 1.21, m (breit) 1.42, m (breit) 1.66, m (breit) 2.21, s 2.84, m (breit)	14.70, s 18.81, d 26.88, d, $^3\text{J} = 133\text{Hz}$ 29.58, d, $^2\text{J} = 43\text{Hz}$ 30.03, s 31.49, d 37.96, d, $^1\text{J} = 688\text{Hz}$ (breit) 50.00, d 174.93, q	-128.7
178 (Jodid)	0.91, t, J=7.3 1.41, sx, J=7.3 1.73, m 1.96, m 2.07, m 2.19, t, J=8.6 2.74, s 3.36, t, J=7.5	14.78, s 18.93, d 26.48, d, $^3\text{J} = 138\text{Hz}$ 30.10, s 30.97, d, $^2\text{J} = 44\text{Hz}$ 31.59, d 39.63, d, $^1\text{J} = 644\text{Hz}$ 50.09, d 174.96, q	-157.4

Tab. 39: NMR-Daten der 1:2 Addukte von  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) mit NMP in NMP

In Tab. 40 sind die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen aus  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  und NMP im molaren Verhältnis 1:2 zusammengefasst, allerdings wird auf eine eingehende Diskussion der  $^1\text{H}$ -Spektren verzichtet.

Die Butyl-C-Atome weisen im Fall des Cl-Derivates folgende chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) und  $^n\text{J}$ -Kopplungen (Hz) auf: 14.6 ( $\text{C}_{1\text{d},1'\text{d}}$ ), 27.0/108 ( $\text{C}_{1\text{c},1'\text{c}}$ ), 28.4/39 ( $\text{C}_{1\text{b},1'\text{b}}$ ), 33.3/649 ( $\text{C}_{1\text{a},1'\text{a}}$ ). Die entsprechenden Werte des Br-Derivates lauten: 14.6 ( $\text{C}_{1\text{d},1'\text{d}}$ ), 26.7/117 ( $\text{C}_{1\text{c},1'\text{c}}$ ), 29.0/40 ( $\text{C}_{1\text{b},1'\text{b}}$ ), 35.7/623 ( $\text{C}_{1\text{a},1'\text{a}}$ ). Für das I-Derivat werden folgende Werte gefunden: 14.7 ( $\text{C}_{1\text{d},1'\text{d}}$ ), 26.1/109 ( $\text{C}_{1\text{c},1'\text{c}}$ ), 30.0/39 ( $\text{C}_{1\text{b},1'\text{b}}$ ), 34.8/524 ( $\text{C}_{1\text{a},1'\text{a}}$ ).

Folgende Tendenzen lassen sich beim Vergleich dieser Werte ermitteln:

1. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) der Methylgruppen im Butylsubstituenten ist unabhängig vom Halogenliganden und entsprechen denen der Komplexe in einer Lösung in NMP.
2. Die Signale der C-Atome  $\text{C}_{1\text{c}}$  und  $\text{C}_{1'\text{c}}$  werden in der Reihenfolge  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  zu höherem Feld verschoben.
3. Die Signale der C-Atome  $\text{C}_{1\text{b}}$  und  $\text{C}_{1'\text{b}}$  werden in der Reihenfolge  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  zu tieferem Feld verschoben.
4. Die Vergrößerung der  $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ -Kopplungen in der Reihenfolge  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  zeigt deutlich die größere Stabilität der niedrigeren Homologen.

Die chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) des Cl-Derivates liegt mit -88.4 ppm um 28.7 ppm bei tieferem Feld als in der Lösung aus NMP. Dies ist im Vergleich zu den höheren Homologen zwar ein größerer Absolutwert, aber die relative Verschiebung entspricht ca. 12 % der Differenz zwischen  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  in  $\text{CDCl}_3$  Lösung und dem Wert in NMP.

Das Signal des Br-Derivates liegt mit -102.0 ppm im Vergleich zur Messung in NMP um 26.7 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das I-Derivat weist ein Signal bei -157.4 ppm. Dieser Wert ist um 23.1 ppm zu tieferem Feld als im vergleichbaren Fall der NMP-Lösung verschoben. Dies bedeutet eine 25 %ige Reduzierung der absoluten Verschiebung von  $\text{Bu}_2\text{SnI}_2$  in  $\text{CDCl}_3$  zum Wert in NMP.

Die Messungen werden im Fall des Br-Derivates mit einem  $\text{D}_2\text{O}$ - und bei den Cl- und I-Derivaten mit  $\text{CD}_3\text{OD}$ -Inlock-Röhrchen durchgeführt.

V.	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>119</sup> Sn
176 (Chlorid)	0.11, t, J=7.4Hz, 6H 0.59, sx, J=7.2, 4H 0.93, m (breit), 8H 1.22, qi, J=7.7, 4H 1.56, t, J=8.2, 4H 2.01, s, 6H 2.65, t, J=7.2, 4H	14.56, s 18.64, d 26.99, d, <sup>3</sup> J = 108Hz 28.37, d, <sup>2</sup> J = 39Hz 30.50, s 31.65, d 33.27, d, <sup>1</sup> J = 649Hz 50.43, d 176.17, q	-88.4
177 (Bromid)	0.11, t, J=7.5, 6H, CH <sub>3</sub> 0.59, sx, J=7.3, 4H 0.95, qi, J=8.0, 4H 1.06, m, 4H 1.22, qi, J=7.3, 4H 1.56, t, J=8.0, 4H 2.01, s, 6H 2.65, t, J=7.0, 4H	14.63, s 18.66, d 26.68, d, <sup>3</sup> J = 117Hz 28.98, d, <sup>2</sup> J = 40Hz 30.65, s 31.69, d 35.68, d, <sup>1</sup> J = 623Hz 50.43, d 175.95, q	-102.0
178 (Jodid)	0.11, t, 6H, J=7.2 0.61, sx, 4H, J=7.2 0.91, qi, 4H, J=7.5 1.23, m, 8H 1.56, t, 4H, J=8.1 2.01, s, 6H 2.65, t, 4H, J=7.0	14.67, s, 18.64, d 26.07, d, <sup>3</sup> J = 109Hz 29.95, d, <sup>2</sup> J = 39Hz 30.96, s 31,78, d 34.77, d, <sup>1</sup> J = 524Hz 50.39, d 175.57, q	-134.3

Tab. 40: NMR-Daten der 1:2 Mischungen von Bu<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) mit NMP

Geeignete Methoden zur Untersuchung molekularer Komplexe sind die verschiedenen Arten der Schwingungsspektroskopie. Die Ergebnisse der IR- und Raman-Analysen der 1:2 Umsetzungen aus Bu<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) und NMP sind in Tab. 41 zusammengefaßt. Der Meßbereich der Cl- und Br-Derivate liegt für die IR- und die Raman-Spektren zwischen 3500 cm<sup>-1</sup> und 100 cm<sup>-1</sup>. Das I-Derivat wird zwischen 3500-400 cm<sup>-1</sup> (IR) bzw. 3500-100 cm<sup>-1</sup> (Raman) vermessen. Die durch Fluoreszenz verursachten Intensitätsverluste der Linien reduzieren den Informationsgehalt der Raman-Spektren.

IR			Ra			Zuordnung
Cl	Br	I	Cl	Br	I	
2958	2958	2957	2964	2964	2958	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$
2933	2927	2925	2933	2928	2925	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$
2875	2869	2871	2874	2875	2872	$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$
1691	1691	1686	1694	1692	1693	$\nu(\text{C=O})$
1652		1655	1646		-	$\nu(\text{C=O})$
-	1646	1647	-	1648	1648	$\nu(\text{C=O})$
1511	1508	1505	1512	1512	1509	$\nu(\text{C}'\text{-N})$
1483	-	-	1480	1479	1477	$\delta_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$
1465	1457	1459	1448	1447	1445	$\text{CH}_2$ -Scherschwingung
1425	1428	1425	1429	1430	1426	$\text{CH}_2$ -Scherschwingung
1411	1408	1405	-	1408	1409	$\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$
777	-	770	-	-	-	-
756	757	748	752	751	750	$\nu(\text{C-C})$
705	704	689	-	-	-	$\rho(\text{CH}_2)$
662	665	662	-	-	-	$\nu(\text{C-N})$
562	565	560	-	-	-	$\nu_{\text{asym}}(\text{Sn-C})$
518	509	504	515	512	505	$\nu_{\text{sym}}(\text{Sn-C})$
475	470	470	-	-	-	$\chi(\text{C=O})$
338	327	-	332	314	313	$\nu(\text{Sn-O}) ?$
281	-	-	280	-	-	$\nu_{\text{asym}}(\text{Sn-Cl})$
234	-	-	222	-	-	$\nu_{\text{sym}}(\text{Sn-Cl})$
-	241	-	-	219	-	$\nu_{\text{asym}}(\text{Sn-Br})$
-	183	-	-	191	-	$\nu_{\text{sym}}(\text{Sn-Br})$
-	-	-	-	-	181	$\nu(\text{Sn-I})$
-	-	-	-	-	145	$\nu(\text{Sn-I})$

Tab. 41: Schwingungsspektren der 1:2 Mischungen aus  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und NMP

Für hexakoordinierte Komplexe  $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n} \cdot 2 \text{DMSO}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) beobachtete **Tanaka**<sup>[348]</sup> bei den Streckschwingungen  $\nu_{\text{asym}}(\text{Sn-Cl})$  und  $\nu_{\text{sym}}(\text{Sn-Cl})$  eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen beim Übergang von Methyl- zum Ethylhomologen. Diese Signale sind für  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$  bei  $575 \text{ cm}^{-1}$  und  $507 \text{ cm}^{-1}$  und für das Ethylderivat bei  $532 \text{ cm}^{-1}$  und  $481 \text{ cm}^{-1}$  zu finden. Ähnliche Beobachtungen müssten für die Butylzinnkomplexe auch gemacht werden.

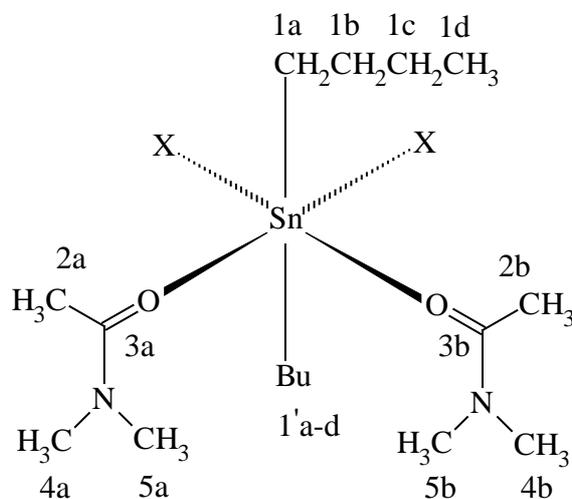
Beim Cl-Derivat liegen allerdings die Streckschwingungen  $\nu_{\text{asym}}(\text{Sn-C})$  bei  $562 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{sym}}(\text{Sn-C})$  bei  $518 \text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht ungefähr den Werten im pentakoordinierten Komplex  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{NMP}$

( $\nu_{\text{asym}} = 571 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{sym}} = 519 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Signale der Streckschwingungen  $\nu_{\text{asym}}$  und  $\nu_{\text{sym}}$  im vermeintlichen  $\text{Bu}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{ NMP}$  liegen bei  $565 \text{ cm}^{-1}$  und  $509 \text{ cm}^{-1}$ . Die analogen Signale in  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{NMP}$  liegen bei  $562 \text{ cm}^{-1}$  und  $514 \text{ cm}^{-1}$ . Komplexe mit Hexakoordination haben nur eine C=O-Streckschwingung. Die Schwingungsspektren pentakoordinierter Derivate weisen laut **Liengme et al.**<sup>[53]</sup> hier mehrere Banden auf. Die Schwingungen liegen aber nah zusammen und unterscheiden sich wie im IR-Spektrum des vorliegenden I-Derivates nur um wenige Wellenzahlen. Die Cl- und Br-Derivate zeigen bei  $1691 \text{ cm}^{-1}$ , das I-Derivat bei  $1686 \text{ cm}^{-1}$  eine weitere Streckschwingung  $\nu(\text{C=O})$ . Dies spricht für freies NMP, was aus den  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ -Kopplungen und den chemischen Verschiebungen  $\delta(^{119}\text{Sn})$  bereits geschlossen wird.

#### 6.4.1.2. Komplexe mit $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und DMA

In Tab. 42 sind die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der 1:2 Addukte aus  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und DMA in  $\text{CDCl}_3$  zusammengefasst.

Die Indizierung der C-Atome zur Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgt gemäß Abb. 80.



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Abb. 80: Indizierung der C-Atome in 1:2 Mischungen aus  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und DMA

Die Butyl-C-Atome im Cl-Derivat (V. 195) haben folgende chemischen Verschiebungen  $\delta$  (ppm) und  $^nJ$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplungen (Hz): 13.2 ( $C_{1d,1'd}$ ), 25.8/104 ( $C_{1c,1'c}$ ), 26.8/37 ( $C_{1b,1'b}$ ), 30.5/566 ( $C_{1a,1'a}$ ). Das unkomplexierte  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  weist dagegen die folgenden Werte auf: 13.5 ( $C_{1d,1'd}$ ), 25.9/85, 26.6/36, 26.9/424<sup>[255,346,347]</sup>. Die entsprechenden Werte des Br-Derivats (V. 196) sind: 13.2 ( $C_{1d,1'd}$ ), 25.5/103 ( $C_{1c,1'c}$ ), 27.4/36 ( $C_{1b,1'b}$ ), 30.9/501 ( $C_{1a,1'a}$ ), während für das I-Derivat (V. 197) folgende Werte beobachtet werden: 13.2 ( $C_{1d,1'd}$ ), 25.2/91 ( $C_{1c,1'c}$ ), 26.9/378 ( $C_{1b,1'b}$ ), 28.8/34 ( $C_{1a,1'a}$ ). Die Werte des unkomplexierten  $\text{Bu}_2\text{SnI}_2$  sind: 13.4 ( $C_{1d,1'd}$ ), 20.8/383 ( $C_{1a,1'a}$ ), 26.7/79 ( $C_{1c,1'c}$ ), 27.3/27 ( $C_{1b,1'b}$ ). Diesen Meßwerten kann man folgende Ergebnisse entnehmen:

1. Die direkt an Sn gebundenen C-Atome  $C_{1a}$  und  $C_{1'a}$  des DMA-Addukts werden um 3.6 ppm zu tieferem Feld als im unkomplexierten  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  verschoben. Die  $^1J$ -Kopplung ist um ca. 140 Hz größer und weist auf eine Koordinationserweiterung hin. Dies kann auch an der  $^3J$ -Kopplung von 104 Hz abgelesen werden.
2. Der I-Komplex dissoziiert in  $d_6$ -Benzol vollständig, da sich die  $^1J$ -Kopplungen des unkomplexierten und des vermeintlich komplexierten  $\text{Bu}_2\text{SnI}_2$ , dessen Signal um 6.1 ppm zu tieferem Feld verschoben ist, unwesentlich unterscheiden. Die Werte der  $^2J$ - und  $^3J$ -Kopplungen von 34 Hz bzw. 91 Hz sind im Addukt um 7 Hz bzw. 12 Hz größer als im unkomplexierten  $\text{Bu}_2\text{SnI}_2$ .
3. Der Vergleich mit den 1:2 Addukten von  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit NMP zeigt in den  $^1J$ -Kopplungen im Fall des Cl-Derivats eine Erniedrigung um 18 Hz und beim Br-Derivat gar um 54 Hz. Dies demonstriert eine größeren Stabilität der DMA-Addukte in einer Lösung in  $\text{CDCl}_3$  in der Reihenfolge  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ .

Das Cl-Derivat weist eine chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) von -31.7 ppm auf. Der Unterschied zum NMP-Addukt mit -35.8 ppm ist gering. Beim Br-Addukt werden die Unterschiede mit -11.6 ppm im Vergleich zum NMP-Addukt mit -37.7 ppm besonders deutlich. Der Wert des I-Derivates mit -68.4 ppm unterstreicht mit einer Tieffeldverschiebung von ca. 11 ppm die Annahme, daß die Komponenten DMA und  $\text{Bu}_2\text{SnI}_2$  separiert vorliegen.

Der Gehalt der Lösungen wird in mg Komplex/mg  $\text{CDCl}_3$  angegeben und hat folgende Werte: 170/740 (Cl), 150/790 (Br), 210/850 (I).

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
195 (Chlorid)	0.76, t, J=7.4, 6H 1.23, sx, J=7.3, 4H 1.62, m, 8H 1.93, s, 6H 2.77, s, 6H 2.88, s, 6H	13.20, s 21.00, s 25.80, d, $^3\text{J}=104\text{Hz}$ 26.79, d, $^2\text{J}=37\text{Hz}$ 30.46, d, $^1\text{J}=566\text{Hz}$ 35.07, s 37.85, s 170.80, q	-31.7
196 (Bromid)	0.76, t, J=7.4, 6H 1.24, sx, J=7.4, 4H 1.62, qi, J=7.8, 4H 1.75, t, J=8.3, 4H 1.92, s, 6H 2.76, s, 6H 2.87, s, 6H	13.19, s 21.10, s 25.52, d, $^3\text{J}=103\text{Hz}$ 27.38, d, $^2\text{J}=36\text{Hz}$ 30.86, d, $^1\text{J}=501\text{Hz}$ 35.03, s 37.83, s 170.58, q	-11.6
197 (Jodid)	0.81, t, J=7.3, 6H 1.28, sx, J=7.4, 4H 1.56, qi, J=7.9, 4H 1.89, m, 4H 1.93, s, 6H 2.78, s, 6H 2.88, s, 6H	13.22, s 21.31, s 25.17, d, $^3\text{J}=91\text{Hz}$ 26.89, d, $^1\text{J}=378\text{Hz}$ 28.83, d, $^2\text{J}=34\text{Hz}$ 34.93, s 37.81, s 170.31, q	-68.4

Tab. 42: NMR-Daten der 1:2 Mischungen von  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) mit DMA in  $\text{CDCl}_3$

In Tab. 43 sind die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der 1:2 Mischungen von  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  mit DMA in reinem Zustand zusammengefaßt.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) der direkt an Sn gebundenen Methylengruppen können zur Produktidentifikation beitragen und haben folgende Werte: 0.94 ppm (Cl) > 1.08 ppm (Br) > 1.24 ppm (I).

Das Cl-Derivat weist folgende chemische Verschiebungen  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) in ppm und  $^n\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{13}\text{C}$ )-Kopplungen in Hz auf: 14.6 ( $\text{C}_{1\text{d},1\text{d}}$ ), 27.1/112 ( $\text{C}_{1\text{c},1\text{c}}$ ) 28.5/38 ( $\text{C}_{1\text{b},1\text{b}}$ ), 33.7/654 ( $\text{C}_{1\text{a},1\text{a}}$ ). Die entsprechenden Werte des Br-Derivats sind: 14.7 ( $\text{C}_{1\text{d},1\text{d}}$ ), 26.7/115 ( $\text{C}_{1\text{c},1\text{c}}$ ) 29.0/40 ( $\text{C}_{1\text{b},1\text{b}}$ ), 35.6/612

(C<sub>1a,1'a</sub>), während für das I-Derivat: 14.6 (C<sub>1d,1'd</sub>), 26.0/110 (C<sub>1c,1'c</sub>) 30.0/40 (C<sub>1b,1'b</sub>), 35.0/530 (C<sub>1a,1'a</sub>) gefunden werden.

Diesen Daten kann man folgende Ergebnisse entnehmen:

1. Im Vergleich zum unkomplexierten Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> werden die Signale der Butyl-C-Atome der DMA-Addukte zu tieferem Feld verschoben. Die Tieffeldverschiebung der direkt an Sn gebundenen C-Atome beträgt 6.8 ppm, während die Verschiebungen der anderen C-Atome bei 1.1 ppm (C<sub>1d,1'd</sub>), 1.2 ppm (C<sub>1c,1'c</sub>) und 1.9 ppm (C<sub>1b,1'b</sub>) liegen.
2. Beim I-Derivat sind die C-Atome C<sub>1c</sub> und C<sub>1'c</sub> um 0.7 ppm zu höherem Feld verschoben. Die C-Atome der Methylgruppen werden im Vergleich zum unkomplexierten Bu<sub>2</sub>SnI<sub>2</sub> um 1.2 ppm zu tieferen Feld verschoben. Die Tieffeldverschiebung der C-Atome C<sub>1b</sub> und C<sub>1'b</sub> beträgt 2.7 ppm. Das Signal der direkt an Sn gebundenen C-Atome werden um 14.2 ppm zu tieferen Feld verschoben.
3. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  und die <sup>n</sup>J-Kopplungen sprechen für eine Koordinationsaufweitung. Die Meßwerte deuten auf eine Pentakoordination von Bu<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) mit DMA. Die Stabilität der Addukte steigt in der Reihenfolge Cl > Br > I.
4. Die erhaltenen Meßwerte ähneln denen der NMP-Addukte. Die <sup>1</sup>J (<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)-Kopplungen der Cl- und I-Derivate der DMA-Addukte sind etwa 1 % kleiner als in den vergleichbaren NMP-Komplexen, während die <sup>1</sup>J-Kopplung des Br-Derivat ca. 2 % größer ist.

Das Cl-Derivat weist eine chemische Verschiebung  $\delta$  (<sup>119</sup>Sn) von -84.1 ppm auf. Das Signal des NMP-Adduktes tritt bei einer chemischen Verschiebung  $\delta$  (<sup>119</sup>Sn) von -88.4 ppm auf und ist somit nur wenig zu höherem Feld verschoben. Beim Br-Addukt werden die Unterschiede mit -94.5 ppm im Vergleich zum NMP-Addukt mit -102.0 ppm deutlicher. Der Wert des I-Derivates mit -130.4 ppm im DMA-Addukt unterstreicht mit einer Tieffeldverschiebung von ca. 73 ppm, daß die Komponenten DMA und Bu<sub>2</sub>SnI<sub>2</sub> im Gegensatz zur Messung in CDCl<sub>3</sub> nicht separiert vorliegen. Das entsprechende Signal im NMP-Addukt liegt bei -134.3 ppm

Die Messungen werden im Fall des Br-Derivates mit einem D<sub>2</sub>O- und sonst mit CD<sub>3</sub>OD-Inlock-Röhrchen durchgeführt.

V.	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>119</sup> Sn
195 (Chlorid)	0.10, t, J=7.5, 6H 0.59, sx, J=7.0, 4H 0.94, m (breit), 8H 1.28, s, 6H 2.10, s, 6H 2.25, s, 6H	14.64, s (Signal-Verdopplung) 22.20, s 27.05, d, <sup>3</sup> J = 112Hz 28.48, d, <sup>2</sup> J = 38Hz 33.74, d, <sup>1</sup> J = 654Hz 36.16, s, 39.08, s 171.77, q	-84.1

Tab. 43: NMR-Daten der 1:2 Addukte von Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> mit DMA

196 (Bromid)	0.10, t, J=7.2, 6H 0.59, sx, J=7.3, 4H 0.95, qi, J=7.9, 4H 1.08, t, J=8.7, 4H 1.28, s, 6H 2.10, s, 6H 2.25, s, 6H	14.66, s 22.41, s 26.71, d, $^3J = 115\text{Hz}$ 29.03, d, $^2J = 40\text{Hz}$ 35.64, d, $^1J = 612\text{Hz}$ 36.35, s 39.27, s 171.63, q	-94.5
197 (Jodid)	0.10, t, J=7.4, 6H 0.59, sx, J=7.5, 4H 0.90, qi, J=7.9, 4H 1.24, t, J=8.5, 4H 1.25, s, 6H 2.08, s, 6H 2.20, s, 6H	14.57, s 22.59, s 25.99, d, $^3J = 110\text{Hz}$ 29.97, d, $^2J = 40\text{Hz}$ 35.03, d, $^1J = 530\text{Hz}$ 36.33, s 39.28, s 170.99, q	-130.4

Forts. Tab. 43: NMR-Daten der 1:2 Addukte von  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  (X = Br, I) mit DMA

NMR-Spektren in DMA werden nicht aufgenommen. Eine Abschätzung der strukturelevanten Parameter der DMA-Addukte erscheint wegen der Übereinstimmungen zu den NMP-Addukten dennoch möglich (Tab. 44).

Parameter	Cl	Br	I
$^1J$	685-700	690-700	635-645
$^2J$	43	43	43
$^3J$	125-130	135-140	135-140
$^{119}\text{Sn}$	-113	-125	-153

Tab. 44: Geschätzte Werte der strukturelevanten Parameter in  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) in DMA

## 6.5. Pentakoordination bei Komplexen von $Bu_2SnX_2$ ( $X = Cl, Br, I$ )

### 6.5.1. Komplexe mit $Bu_2SnX_2$ ( $X = Cl, Br, I$ ) und NMP

In Kap. 6.4. konnte gezeigt werden, daß 1:2 Mischungen von  $Bu_2SnX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) mit NMP und DMA Addukte mit äquimolarer Zusammensetzung bilden. Dies soll mit Multikern-NMR-Analysen von Reaktionen zwischen  $Bu_2SnX_2$  und NMP im Verhältnis 1:1 verifiziert werden.

In Tab. 45 sind die  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{119}Sn$ -NMR-Spektren der 1:1 Mischungen von  $Bu_2SnX_2$  und NMP in  $d_6$ -Benzol zusammengefaßt. Die Indizierung der C-Atome erfolgt gemäß Abb. 81.

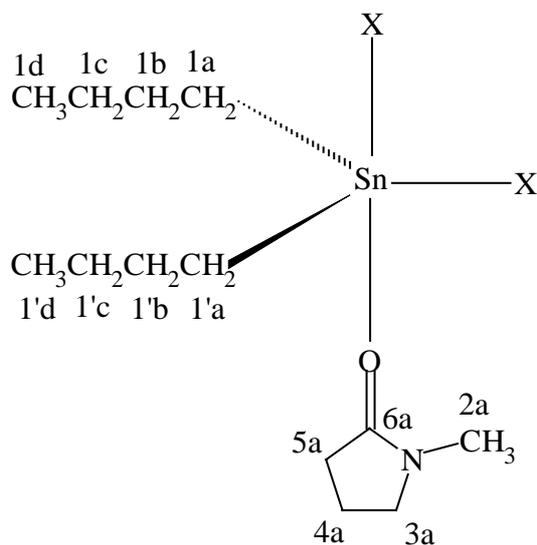


Abb. 81: Indizierung der C-Atome in 1:1 Mischungen aus  $Bu_2SnX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) und NMP

Die  $^1H$ -Spektren beinhalten als wichtigsten Hinweis neben der Integrationsinformation die ähnliche Lage der Signale im Vergleich mit den 1:2 Mischungen.

Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum des Cl-Derivates (V. 179) werden für Butyl-C-Atome folgende Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  (ppm) und der  $^nJ$ -Kopplung gefunden: 13.8 ( $C_{1d,1'd}$ ), 26.6/101 ( $C_{1c,1'c}$ ), 27.7/36 ( $C_{1b,1'b}$ ), 30.8/571 ( $C_{1a,1'a}$ ). Die entsprechenden Werte des Br-Derivates (V. 180) lauten: 13.8 ( $C_{1d,1'd}$ ), 26.3/1032 ( $C_{1c,1'c}$ ), 28.3/36 ( $C_{1b,1'b}$ ), 31.7/516 ( $C_{1a,1'a}$ ). Für das I-Derivat (V. 181) beobachtet man folgende Werte: 13.9 ( $C_{1d,1'd}$ ), 25.9/107 ( $C_{1c,1'c}$ ), 29.4/38 ( $C_{1b,1'b}$ ), 31.2/485 ( $C_{1a,1'a}$ ).

Diese Werte ermöglichen folgende Aussagen:

1. Die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) und der  $^n\text{J}$ -Kopplungen der Butyl-C-Atome im vermeintlichen 1:2 Addukt des Cl-Derivates lauten: 13.5 ( $\text{C}_{1\text{d},1'\text{d}}$ ), 26.3/102 ( $\text{C}_{1\text{c},1'\text{c}}$ ), 27.5/37 ( $\text{C}_{1\text{b},1'\text{b}}$ ), 30.7/584 ( $\text{C}_{1\text{c},1'\text{c}}$ ). Sie unterscheiden sich kaum vom 1:1 Addukt. Einzig die  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplung ist um 13 Hz kleiner als bei der Vergleichsmischung. Dies bestätigt die Annahme, daß in  $\text{d}_6$ -Benzol im vermeintlichen 1:2 Addukt eine Pentakoordination realisiert wird. Die Verdünnung beim Übergang vom 1:2 zum 1:1 Addukt scheint keine stärkere Dissoziation auszulösen.
2. Das Br-Derivat des 1:1 Adduktes zeigt bei der chemischen Verschiebung  $\delta$  der C-Atome  $\text{C}_{1\text{a}}$  und  $\text{C}_{1'\text{a}}$  und der zugehörigen  $^1\text{J}$ -Kopplung stärkere Abweichungen von den entsprechenden Werten der 1:2 Mischung. Das Signal ist um ca. 1 ppm zu höherem Feld bei gleichzeitiger Verkleinerung der Kopplung um 37 Hz verschoben.
3. Im I-Derivat des vermeintlichen 1:2 Adduktes findet man folgende chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) und  $^n\text{J}$ -Kopplungen: 13.6 ( $\text{C}_{1\text{d},1'\text{d}}$ ), 25.7/92 ( $\text{C}_{1\text{c},1'\text{c}}$ ), 28.2/401 ( $\text{C}_{1\text{a},1'\text{a}}$ ), 29.5/34 ( $\text{C}_{1\text{b},1'\text{b}}$ ). Die  $^1\text{J}$ - und  $^3\text{J}$ -Kopplungen vergrößern sich um 84 Hz bzw. 15 Hz. Im Fall des 1:1 Adduktes ist das Signal der C-Atome  $\text{C}_{1\text{a}}$  und  $\text{C}_{1'\text{a}}$  um 3 ppm zu tieferem Feld verschoben als bei der 1:2 Mischung. Der Trend beim I-Derivat kehrt sich gegenüber seinen niedrigeren Homologen um, bei denen eine Verkleinerung der  $^1\text{J}$ -Kopplung beim Übergang von der 1:2 zur 1:1 Mischung festgestellt wird.

Ähnliche Beobachtungen werden auch bei den 1:1 und 1:2 Addukten von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in  $\text{d}_6$ -Benzol gemacht. Während sich beim Cl-Derivat beim Übergang vom 1:2 Addukt zum 1:1 Addukt die  $^1\text{J}$ -Kopplung von 678 Hz zu 618 Hz verkleinert, steigt sie beim I-Derivat von 462 Hz auf 494 Hz an.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) des Cl- und des Br-Derivates liegen mit -26.3 ppm bzw. -28.0 ppm nur jeweils ca. 9.5 ppm zu tieferem Feld verschoben als die entsprechenden Werte der 1:2 Mischungen. Das I-Derivat weist ein Signal bei -118.4 ppm auf. Dies entspricht einer Hochfeldverschiebung von 36 ppm im Vergleich zum Wert der 1:2 Mischung. Gegenüber dem unkomplexierten  $\text{Bu}_2\text{SnI}_2$  bedeutet dies sogar eine Hochfeldverschiebung um ca. 61 ppm.

Der Gehalt der Lösungen wird in mg Komplex/mg  $\text{C}_6\text{D}_6$  angegeben und hat folgende Werte an: 110/750 (Cl), 120/700 (Br), 130/720 (I).

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
179 (Chlorid)	0.99, t, J=7.5Hz, 6H, CH <sub>3</sub> 1.40, qi, J=7.8, 2H 1.50, sx, J=7.3Hz, 4H 1.92, m, 4H 2.00, qa, J=7.0, 4H 2.17, t, J=8.3, 2H 2.43, s, 3H 2.67, t, J=7.2, 2H	13.84, s 17.36, d 26.57, d, $^3\text{J} = 101\text{Hz}$ 27.71, d, $^2\text{J} = 36\text{Hz}$ 29.54, s 30.77, d, $^1\text{J} = 571\text{Hz}$ 30.82, d 49.19, d 175.65, q	-26.3
180 (Bromid)	0.99, t, J=7.4Hz, 6H, CH <sub>3</sub> 1.38, sx, J=7.7, 2H 1.49, sx, J=7.2, 4H 2.01, m (breit), 8H 2.13, t, J=8.2, 2H 2.45, s, 3H 2.65, t, J=7.2, 2H	13.83, s 17.40, d 26.30, d, $^3\text{J} = 102\text{Hz}$ 28.31, d, $^2\text{J} = 36\text{Hz}$ 29.53, s 30.82, d 31.67, d, $^1\text{J} = 518\text{Hz}$ 49.04, d 175.20, q	-28.0
181 (Jodid)	0.99, t, J=7.4Hz, 6H 1.48, sx, J=8.1, 4H 1.92, qi, J=7.5, 2H 2.13, m, 8H 2.16, t, J=8.5, 2H 2.57, s, 3H 2.78, t, J=7.2, 2H	13.85, s 17.57, d 25.90, d, $^3\text{J} = 107\text{Hz}$ 29.44, d, $^2\text{J} = 38\text{Hz}$ 29.63, s 30.88, d 31.15, d, $^1\text{J} = 485\text{Hz}$ 49.14, d 174.87, q	-118.4

Tab. 45: NMR-Daten der 1:1 Mischungen von Bu<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) und NMP in d<sub>6</sub>-Benzol

In Tab. 46 sind die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der unverdünnten 1:1 Addukte aus  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und NMP zusammengefaßt.

Die Butyl-C-Atome des Cl-Derivats haben folgende chemische Verschiebungen  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) und  $^n\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{13}\text{C}$ )-Kopplungen (ppm / Hz): 14.5 ( $\text{C}_{1\text{d},1'\text{d}}$ ), 26.9/101 ( $\text{C}_{1\text{c}, 1'\text{c}}$ ), 28.2/37 ( $\text{C}_{1\text{b}, 1'\text{b}}$ ), 32.3/599 ( $\text{C}_{1\text{a}, 1'\text{a}}$ ). Die entsprechenden Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) und der  $^n\text{J}$ -Kopplungen des Br-Derivates lauten: 14.6 ( $\text{C}_{1\text{d},1'\text{d}}$ ), 26.6/104 ( $\text{C}_{1\text{c}, 1'\text{c}}$ ), 28.7/38 ( $\text{C}_{1\text{b}, 1'\text{b}}$ ), 34.0/562 ( $\text{C}_{1\text{a}, 1'\text{a}}$ ). Für das I-Derivat werden folgende Werte gefunden: 14.7 ( $\text{C}_{1\text{d},1'\text{d}}$ ), 26.1/116 ( $\text{C}_{1\text{c}, 1'\text{c}}$ ), 30.0/39 ( $\text{C}_{1\text{b}, 1'\text{b}}$ ), 35.8/547 ( $\text{C}_{1\text{a}, 1'\text{a}}$ ).

Aufgrund dieser Werte kann man Folgendes feststellen:

1. Die Unterschiede zum vermeintlichen 1:2 Addukt des Cl-Derivates werden in der  $^1\text{J}$ -Kopplung der direkt an Sn gebundenen Methylengruppen deutlich. Sie ist mit 649 Hz um 50 Hz höher als im 1:1 Addukt.
2. Die Abweichungen der direkt an Sn gebundenen Methylengruppen sind im Br- größer als beim Cl-Derivat. Die chemische Verschiebung beträgt 35.7 ppm, was einer Tieffeldverschiebung um ca. 1.7 ppm im Vergleich zum 1:1 Addukt entspricht. Die zugehörige Kopplung ist mit 623 Hz dagegen 61 Hz größer.
3. Im I-Derivat des vermeintlichen 1:2 Adduktes findet man folgende Signale: 14.7 ( $\text{CH}_3$ ), 26.1/109 ( $\text{C}_{1\text{c},1'\text{c}}$ ), 30.0/39 ( $\text{C}_{1\text{b},1'\text{b}}$ ), 34.8/485 ( $\text{C}_{1\text{a},1'\text{a}}$ ). Der Trend der  $^1\text{J}$ -Kopplung zu einer Vergrößerung wird bestätigt. In  $\text{d}_6$ -Benzol fällt die um 62 Hz größere  $^1\text{J}$ -Kopplung des I-Derivats im 1:1 Addukt auf. Das Signal der direkt an Sn gebundenen C-Atome sind um ca. 1 ppm zu tieferem Feld verschoben als bei der vergleichbaren 1:2 Mischung. Bei den niedrigeren Homologen wird dagegen eine Verkleinerung der  $^1\text{J}$ -Kopplung bei gleichzeitiger Hochfeldverschiebung beim Übergang von der 1:2 zur 1:1 Mischung festgestellt.

Die  $^1\text{J}$ -Kopplung ist im unverdünnten I-Derivat und in  $\text{d}_6$ -Benzol beim 1:1 Addukt größer als beim 1:2 Addukt. Die Signale der direkt an Sn gebundenen C-Atome liegen außerdem im 1:1 Addukt bei tieferem Feld als beim 1:2 Addukt. Dies spricht für eine Erhöhung der Elektronendichte am Sn-Atom (s.u.:  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ )) bei gleichzeitiger Verringerung der Elektronendichte an den C-Atomen. Beim Übergang vom 1:2 Addukt zum 1:1 Addukt erfahren die  $^1\text{J}$ -Kopplungen der Cl- und Br-Derivate in  $\text{d}_6$ -Benzol eine geringere Veränderung als das I-Derivat. In unverdünnten Proben ist das Verhalten entgegengesetzt.

Insgesamt weist das I-Derivat die schwächsten Wechselwirkungen mit NMP auf. Allerdings scheint dieser Sachverhalt in  $\text{d}_6$ -Benzol durch die Anwesenheit eines Überschusses an NMP verstärkt zu werden. Auf die möglichen dynamischen Prozesse in den 1:2 Mischungen von  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und NMP ist bereits eingegangen worden. Es muß hier Wechselwirkungen zwischen dem freien NMP und dem komplexierenden NMP-Liganden geben. Diese Wechselwirkungen sind vermutlich stärker als die regulären Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen NMP und den Organozinnverbindungen.

Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der unverdünnten 1:1 Addukte unterscheiden sich deutlich von denen der entsprechenden 1:2 Addukten. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) des Cl-Derivates beträgt -51.8 ppm.

Dagegen trifft man im 1:2 Addukt ein Signal bei -88.4 ppm an. Beim Br-Derivat steht der chemischen Verschiebung von -66.7 ppm im 1:1 Addukt eine solche von -102.0 ppm im 1:2 Addukt entgegen. In beiden Fällen sieht man sich mit einer Tieffeldverschiebung konfrontiert.

Dagegen weist das I-Derivat des 1:1 Adduktes eine chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) von -142.5 ppm auf. Dies entspricht einer Hochfeldverschiebung im Vergleich zur 1:2 Mischung von ca. 8 ppm.

Die Messungen werden mit  $\text{CD}_3\text{OD}$ -Inlock-Röhrchen durchgeführt.

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
179 (Chlorid)	0.11, t, J=7.5, 6H 0.59, q, J=7.0, 4H 0.94, breit, 8H 1.24, qi, J=7.6, 2H 1.65, t, J=8.1, 2H 2.03, s, 3H 2.68, t, J=7.4, 2H	14.52, s 18.60, d 26.94, d, $^3\text{J} = 101\text{Hz}$ 28.20, d, $^2\text{J} = 37\text{Hz}$ 30.84, s 31.82, d 32.31, d, $^1\text{J} = 599\text{Hz}$ 50.71, d 176.80, q	-51.8
180 (Bromid)	0.11, t, J=7.5, 6H 0.61, sx, J=7.4, 4H 0.96, qi, J=7.8, 4H 1.08, t, J=8.3, 4H 1.24, qi, J=7.6, 2H 1.63, t, J=8.1, 2H 2.02, s, 3H 2.68, t, J=7.2, 2H	14.57, s 18.60, d 26.62, d, $^3\text{J} = 104\text{Hz}$ 28.74, d, $^2\text{J} = 38\text{Hz}$ 30.97, s 31.82, d 34.03, d, $^1\text{J} = 562\text{Hz}$ 50.65, d 176.45, q	-66.7
181 (Jodid)	0.11, t, J=7.5, 6H 0.61, sx, J=7.3, 4H 0.91, qi, J=8.1, 4H 1.23, m, 6H 1.54, t, J=8.3, 2H 2.00, s, 3H 2.64, t, J=7.3, 2H	14.67, s 18.66, d 26.10, d, $^3\text{J} = 116\text{Hz}$ 30.03, d, $^2\text{J} = 39\text{Hz}$ 30.81, s 31.72, d 35.75, d, $^1\text{J} = 547\text{Hz}$ 50.34, d 175.49, q	-142.5

Tab. 46: NMR-Daten der 1:1 Mischungen von  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) und NMP

Die strukturelevanten NMR-Parameter der 1:2 Mischungen von  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit NMP und DMA verdeutlichen die maximale Möglichkeit dieser Systeme zur Ausbildung einer Pentakoordination am Zentralatom. Die Daten der NMR-Spektren in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bzw.  $\text{CDCl}_3$  und unverdünnt zeigen die etwas größere Stabilität des Cl- im Vergleich zum Br-Derivat. Die strukturelevanten Parameter der Cl- und Br-Derivate der 1:2 Mischungen sind größer als diejenigen der 1:1 Mischungen. Dagegen beobachtet man bei der 1:1 Mischung des I-Derivates mit NMP größere Kopplungen und eine Verschiebung zu höherem Feld im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum als in der 1:2 Mischung.

In Tab. 47 sind die IR-Spektren der reinen 1:1 Addukte aus  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und NMP im Bereich von  $3000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  exemplarisch gegenübergestellt. Die Zuordnung erfolgt anhand von Literaturdaten<sup>[256,272,349,350]</sup>.

An dieser Stelle sollen nur einige Schwingungen interpretiert werden. Die symmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{sym}}$  (Sn-C) ist nur für die Cl-Derivat mit Sicherheit zuzuordnen. Sie liegt bei  $515\text{ cm}^{-1}$ . Dagegen lassen sich die Banden der asymmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{asym}}$  (Sn-C) aller drei Homologer lokalisieren. Die Werte ( $\text{cm}^{-1}$ ) lauten: 562 (Cl), 561 (Br), 560 (I). Die Werte ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Streckschwingungen  $\nu$  (C=O) sprechen mit 1647 (Cl), 1644 (Br), 1659 (I) für eine schwache Komplexierung. Dabei weist das I-Derivat die schwächste Säure-Base-Wechselwirkung auf, da sie nahe an der Bande der Streckschwingungen  $\nu$  (C=O) des freien Liganden bei  $1670\text{ cm}^{-1}$  liegt. Die Annäherung an das Zentralatom wird erschwert, da I ein voluminöser Ligand ist.

Cl	Br	I	Zuordnung
2958	2957	2958	$\nu_{\text{asym}}$ (CH <sub>3</sub> )
2927	2926	2927	$\nu_{\text{asym}}$ (CH <sub>2</sub> )
2871	2871	2871	$\nu_{\text{asym}}$ (CH <sub>3</sub> )
1647	1644	1659	$\nu$ (C=O)
1508	1507	1505	$\nu$ (C'-N)
1475	1474	-	$\delta_{\text{asym}}$ (CH <sub>2</sub> )
1463	1459	1460	CH <sub>2</sub> -Scherschwingung
1424	1424	1425	CH <sub>2</sub> -Scherschwingung
1407	1406	1405	$\delta_{\text{sym}}$ (CH <sub>2</sub> )
1378	1377	1377	$\delta_{\text{sym}}$ (CH <sub>3</sub> )
1362	1362	-	*
1342	1341	-	*
1306	1305	1302	*
1263	1263	1263	*
1228	1227	1226	$\tau$ (CH <sub>2</sub> , NMP)
1178	1176	1172	*
1153	1148	1147	*
1115	1115	1114	$\nu$ (C-N), $\nu$ (CH <sub>3</sub> -N)
1080	1078	1078	$\nu$ (C-C)
1025	1024	1023	$\nu$ (C-C)
987	986	986	$\nu$ (C-C)
929	928	927	$\nu$ (C-C, NMP)
880	879	878	$\rho$ (CH <sub>3</sub> )
851	851	851	$\rho$ (CH <sub>2</sub> )
770	770	-	$\rho$ (CH <sub>2</sub> )
750	749	749	$\nu$ (C-C), $\nu$ (CH <sub>3</sub> -N)
710	-	-	$\rho$ (CH <sub>2</sub> )
689	688	690	$\rho$ (CH <sub>2</sub> )
664	664	661	$\nu$ (C-N)
611	615	-	$\nu_{\text{asym}} + \nu_{\text{sym}}$ (Sn-C)
595	591	-	$\nu_{\text{asym}} + \nu_{\text{sym}}$ (Sn-C)
562	561	560	$\nu_{\text{asym}}$ (Sn-C)
515	-	-	$\nu_{\text{sym}}$ (Sn-C)
471	470	470	$\chi$ (C=O)

Tab. 47: IR-Banden der Komplexe Bu<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> · NMP (X = Cl, Br, I); \* ≡  $\tau$  (CH<sub>2</sub>, Butyl), w (CH<sub>2</sub>, Butyl)

## 7. Bindungstheorie molekularer Organozinnkomplexe

Seit langem beschäftigt die Koordinationsaufweitung von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) die Wissenschaft in Bezug auf die Art der Bindungen und der beteiligten Orbitalen.

Im Sinne der "Valence-Bond" -Theorie sind für die Ausbildung von sechs Bindungen sechs Atomorbitale nötig. Daher geht die Modellvorstellung von der „Bildung“ von  $d^2sp^3$ -Hybridorbitalen aus einem s-, drei p- und zwei d-Orbitalen aus. Fünf Bindungen benötigen ebensoviele Atomorbitale. Die  $dsp^3$ -Hybridorbitale „bestehen“ aus jeweils einem s- und einem d-Orbital sowie drei p-Orbitalen.

Die Beteiligung von d-Orbitalen an Hybridorbitalen ist allerdings umstritten. Daher werden neuerdings Elektronenmangelbindungen zur Erklärung von Bindungsphänomenen herangezogen.

Die Anwendbarkeit auf die beschriebenen molekularen Komplexe soll hier kurz beleuchtet werden. Hierzu wird eine computerunterstützte Analyse auf Basis der Korrelationsmethode MP2 durchgeführt. Für Sn wird der relativistischen ECP-Basissatz von **Bergner et al.**<sup>[351]</sup> und für die anderen Elemente ein double-zeta-Basissatz von **Dunning und Hay**<sup>[352]</sup> genutzt. Mittels der vorliegenden Röntgenstrukturen wird eine Analyse der Orbitalbesetzung unter ausschließlicher Berücksichtigung von s- und p-Orbitalen erstellt. Mit Hilfe einer nachfolgenden Populationsanalyse nach **Carpenter und Weinhold**<sup>[353]</sup> bzw. **Reed et al.**<sup>[354]</sup> (NBO-Analyse) können Aussagen zur „natürlichen Ladung“ der einzelnen Atome, der Besetzung der Bindungen mit Elektronen (Bindungsordnung) und deren s- und p-Anteile gemacht werden.

Dabei sollte bei den „natürlichen Ladungen“ beachtet werden, daß der Nullpunkt (Referenzpunkt) der Ladungen willkürlich gelegt sein kann. Die Bezeichnung „natürliche Ladung“ ist an die Ergebnisse der NBO-Analyse angelehnt, die mit dem natürlichen Verständnis der Chemiker von Ladungsverteilung gut in Einklang zu bringen ist.

## 7.1. 1:2 Addukte

### 7.1.1. Natürliche Ladungen

Die Diskussion der elektronischen und bindungstheoretischen Aspekte der 1:2 Komplexe von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und NMP wird mit der Indizierung nach Abb. 82 geführt.

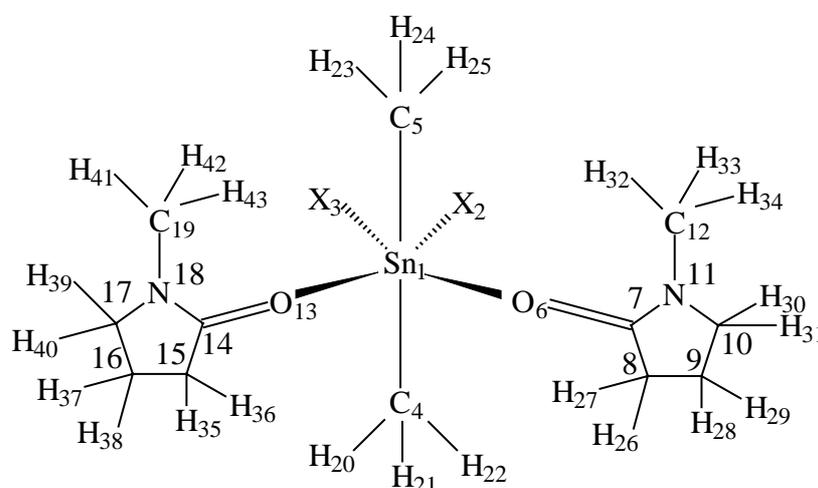


Abb. 82: Indizierung der 1:2 Komplexe von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit NMP

Am Beispiel des  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{NMP}$  sollen die natürlichen Ladungen detailliert beschrieben werden. Die Ladung des Sn-Atoms beträgt +1.94 und die der beiden Br-Atome -0.61 bzw. -0.62. Dagegen werden die Ladungen bei den C-Atomen mit -1.07 bzw. -1.04 angegeben. Sie sind unter Berücksichtigung der positiven Ladungen der Protonen damit negativer als diejenigen der Br-Atome. Dies ist nach den Elektronegativitätswerten der betreffenden Elemente von **Pauling** nicht ungewöhnlich. Sn(IV) ist mit einer Elektronegativität von 1.96 das elektropositivste der vorliegenden Elemente. Der Wert für H wird von **Pauling** mit 2.20 angegeben. C besitzt eine Elektronegativität von 2.50 und ist im Vergleich zu den beiden anderen Elementen elektronegativer. Br weist zwar eine Elektronegativität von 2.96 auf, kann aber ausschließlich Elektronendichte vom Zentralatom abziehen. Diese Werte sind in Tab. 48 denen des Cl- und des I-Derivates gegenübergestellt.

Atom	Cl-Derivat	Br-Derivat	I-Derivat
Sn	+2.01	+1.94	+1.78
X	-0.63	-0.61	-0.54
X	-0.63	-0.62	-0.54
C	-1.05	-1.07	-1.08
C	-1.05	-1.04	-1.06

Tab. 48: Atomladungen des Fragments  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  in den Komplexen  $\text{Me}_2\text{SnX}_2 \cdot 2 \text{NMP}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Die positive Ladung des Sn-Atoms wird ebenso geringer wie mit steigender Ordnungszahl die negativen Ladungen der Halogenatome. Die Ladung der C-Atome wird beim Übergang zu den höheren Halogenhomologen negativer, wofür vermutlich eine Erniedrigung des ionischen Bindungsanteils in der Sn-C-Bindung verantwortlich ist. Höhere Halogenhomologe ziehen weniger Elektronendichte von Sn ab. Die positive Ladung am Zentralatom wird geringer, wodurch der Anteil der „Anion/Kation-Wechselwirkung“ reduziert wird, was bei höheren Homologen einen geringen Anstieg der Ladung an den C-Atomen bewirkt.

In den beiden beteiligten NMP-Liganden findet man für die O-Atome mit -0.71 und -0.74 weniger negative Ladung als erwartet, während den beiden Carbonyl-C-Atome mit jeweils +0.73 als einzigen C-Atomen im Komplex positive Ladungswerte zugeordnet werden. Die Ladungen auf den Protonen variieren in engen Grenzen zwischen +0.17 und +0.23. Diese Differenzen treten auch bei Protonen auf, die am gleichen C-Atom gebunden sind. Dabei deuten Werte über +0.2 auf verstärkte Wechselwirkungen mit Atomen negativer Ladung hin. Die Werte der Protonen der Methylgruppen im NMP sind in Tab. 49 aufgeführt und mit denen des Cl- und des I-Derivates verglichen.

H	Cl	Br	I
32	0.204	0.182	0.189
33	0.181	0.213	0.184
34	0.178	0.180	0.216
41	0.204	0.200	0.180
42	0.180	0.188	0.192
43	0.178	0.178	0.208

Tab. 49: Ladungen der Methylprotonen in den beiden NMP-Liganden der Komplexe  $\text{Me}_2\text{SnX}_2 \cdot 2 \text{NMP}$

Die Werte sprechen für eine ekliptische Konformation, bei der sich ein Proton der exocyclischen Methylgruppe parallel zu der C=O-Doppelbindung anordnet. Dies ergibt sich aus dem Vergleich mit Werten, die **Müller et al.**<sup>[298]</sup> durch Frequenzanalyse auf der Ebene der "Restricted Hartree-Fock"-Methode RHF mit einem 6-31G\*-Basissatz anhand des kristallinen NMP erstellten. Die Werte der Ladungen im Fragment N(Me)-C(O) sind für NMP und Me<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> · 2 NMP in Tab. 50 vergleichend gegenübergestellt. Die Populationsanalyse des freien NMP geht auf die Arbeit von **Reed et al.**<sup>[355]</sup> zurück.

Atom	NMP	Komplex
O	-0.72	-0.71, -0.74
C	+0.85	+0.72, +0.73
N	-0.59	-0.43, -0.42
C	-0.40	-0.31, -0.31
H	+0.25	+0.21, +0.20
H	+0.20	+0.18, +0.19
H	+0.20	+0.18, +0.18

Tab. 50: Ladungen im Fragment N(Me)-C(O) für NMP und Me<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> · 2 NMP

### 7.1.2. Bindungsordnung und Orbitalzusammensetzung

Die Analyse der „natürlichen Bindungsorbitale“ (NBO-Analyse) liefert interessante Einblicke in die Elektronenbesetzung der Orbitale. Die bindenden Molekülorbitale (MOe) in der molekularen Einheit Me<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> sind mit 1.89-1.97 Elektronen besetzt. Dies entspricht in der Terminologie der VB-Theorie einer Bindungsordnung von 1 und somit einer Einfachbindung. Die antibindenden MOe, die aus einer Kombination der Atomorbitale (AOe) von Sn, C und Br hervorgehen, sind mit 0.13-0.16 Elektronen besetzt. Damit ist deren Besetzung um den Faktor 10 größer als in den antibindende MOe der Kombination der AOe von C und H. Dies deutet auf eine Schwächung der Sn-Br- und Sn-C-Bindungen im Vergleich mit den C-H-Bindungen.

In Tab. 51 sind die Werte sowohl der Bindungsordnung als auch der s- und p-Anteile der Hybridorbitale des Sn aller drei Komplexe aufgeführt.

Bindung	Bindungsordnung	s-Anteil	p-Anteil
Sn-C	0.891 (Cl)	38	62
	0.882 (Br)	40	60
	0.877 (I)	42	58
Sn-C	0.890 (Cl)	38	62
	0.880 (Br)	41	59
	0.876 (I)	42	58
Sn-X	0.906 (Cl)	24	76
	0.904 (Br)	9	91
	0.897 (I)	8	92
Sn-X	0.906 (Cl)	12	88
	0.900 (Br)	10	90
	0.900 (I)	9	91

Tab. 51: Bindungsordnung und s- und p-Anteile der Hybridorbitale von Sn

Auf die s- und p-Anteile wird weiter unten nochmals detaillierter eingegangen. Die Bindungsordnungen der Sn-C- und Sn-X-Bindungen (X = Cl, Br, I) können als ein Maß für die Stärke der Bindungen nicht generalisiert werden. Man beobachtet aber folgende Tendenzen:

1. Die Sn-C-Bindungsordnungen sind um jeweils ca. 2 % kleiner als die entsprechenden Sn-X-Bindungsordnungen.
2. Die Ordnungen der Sn-C- und der Sn-X-Bindungen nehmen in der Reihenfolge Cl > Br > I zu. Der Unterschied bei den Sn-C-Bindungen sind dabei zwischen Cl und Br größer als zwischen Br und I.
3. Mit steigendem s-Anteil der Hybridorbitale wachsen bei Sn-X-Bindungen die Ordnung und die Stärke der Bindung. Allerdings überrascht beim Cl-Derivat die gleiche Bindungsordnung der beiden Sn-X-Bindungen, obwohl sich die Hybridorbital deutlich unterscheiden. Die Ordnung der Sn-C-Bindung wird mit steigendem s-Anteil des Hybridorbitals des Sn-Atoms geringer.

In den molekularen Einheiten C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO (NMP) interessieren die nichtbindenden MOe von N und O, die freien Elektronenpaaren entsprechen. Dabei sind zwei der nichtbindenden MOe von O nur mit 1.85 Elektronen besetzt. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die Wirksamkeit der Koordination.

NMP wirkt als einzähniger Ligand, da das freie Elektronenpaar des Amid-Stickstoffs wegen seines p-Charakters nicht zur Koordination geeignet ist. Die NBO-Analyse liefert hierfür eine Erklärung. Die nichtbindenden MOe der N-Atome der beiden NMP-Liganden sind statt mit den erwarteten 2 nur mit 1.58 und 1.59 Elektronen besetzt. Die Ausbildung einer koordinativen Bindung mittels des freien Elektronenpaares am N ist daher nicht möglich.

Der experimentelle Befund aus den IR-Spektren bzgl. der Erniedrigung der Wellenzahl der C=O-Streckschwingung bestätigt die NBO-Analyse. Die Besetzung zweier antibindender MOe, die aus der Kombination der AOs von C und O hervorgehen, liegt bei 0.42 und 0.43 Elektronen. Dies sollte eine erhebliche Schwächung der C-O-Bindung hervorrufen. Beide Fragmente haben eine Bindungsordnung von 0.76 bzw. für die gesamte Doppelbindung von 1.73.

Die gesamte Elektronendichte der antibindenden MOe der C-O-Bindung sollte von der Erniedrigung der Elektronendichte im nichtbindenden Elektronenpaar des Amid-N-Atoms stammen. Nach der klassischen VB-Betrachtungsweise ist dies aufgrund der Planarität und des  $sp^2$ -Charakters aller an der Amidgruppe beteiligten Atome durchaus denkbar. Allerdings können auch hyperkonjugative Effekte zwischen dem N-Atom und der Methylgruppe eine Rolle spielen, was die relativ hohe negative Ladung dieser Methylgruppe erklären könnte.

Die s- und p-Anteile in den C-H-Bindungen im molekularen Fragment  $Me_2SnBr_2$  entsprechen den Vorgaben gemäß der VB-Theorie. Zur Bindungsbildung werden von den C-Atomen reine  $sp^3$ -Orbitale zur Verfügung gestellt, während die H-Atome Bindungen zum C-Atom mit s-Elektronen realisieren. Die Knüpfung von Sn-C- und Sn-Br-Bindungen ist komplexer. Für eine Sn-Br-Bindung stellt das Sn-Atom ein Orbital zur Verfügung, welches einen s-Anteil von 9-10 % und einen p-Anteil von 90-91 % hat. Dies entspricht praktisch einem p-Orbital. Die Br-Atome gehen die Bindungen unter Beteiligung von Orbitalen ein, die ca. 21 % s- und 79 % p-Anteil aufweisen. Das entspricht prinzipiell einem  $sp^3$ -Orbital. Die Bindungen von C zu Sn wird mit Orbitalen geknüpft, deren s-Anteil 20-21 % und deren p-Anteil 79-80 % betragen. Das Sn-Atom ermöglicht die Bindungsbildung mit Orbitalen, die s-Anteile von 40-41 % und p-Anteile von 59-60 % besitzen. Dies entspricht einem Orbitalcharakter zwischen  $sp$  und  $sp^2$ . Die Werte sind in Tab. 52 zusammengefasst.

Bindung	Atom	s-Anteil	p-Anteil
Sn-Br	Sn	9.18	90.82
	Br	20.87	79.13
	Sn	9.57	90.43
	Br	21.22	78.78
Sn-C	Sn	40.41	59.59
	C	20.51	79.49
	Sn	40.98	59.02
	C	20.02	79.98

Tab. 52: s- und p-Anteile der an Sn-Br- und Sn-C-Bindungen beteiligten Orbitale in  $Me_2SnBr_2 \cdot 2 NMP$

Die Werte der s- und p-Anteile des Cl- und des I-Derivates sind in Tab. 53 aufgeführt. Die Hybridisierung des Sn-Atoms beim Cl-Derivat scheint wenig  $sp^2$ -Charakter zu besitzen, auch wenn sich dies nicht in der Struktur niederschlägt. Die Bindungen zu den beiden Methylgruppen werden vom Sn mit Orbitalen geknüpft, die einen s-Anteil von 38 % und einen p-Anteil von 62 % haben. Beim I-Derivat haben die entsprechenden Hybridorbitale einen s-Anteil von 42 % und einen p-Anteil von 58 %. Mit steigender Ordnungszahl des Halogens steigt demzufolge der s-Anteil in den Hybridorbitalen des Zentralatoms zu den C-Atomen an. Die Hybridorbitale des Zentralatoms zum Halogen besitzen beim I-Derivat 8 % s-Anteil und 92 % p-Anteil. Sie unterscheiden sich damit kaum vom Br-Derivat. Die Hybridorbitale des Zentralatom zu den Halogenen unterscheiden sich beim Cl-Derivat, wobei das erste einen s-Anteil von 12 % und einen p-Anteil von 88 % hat und damit mit denen des Br- und des I-Derivats vergleichbar ist. Das zweite Hybridorbital weist einen s-Anteil von 24 % und einen p-Anteil von 76 % auf. Damit entsprechen die Durchschnittswerte aus den s- und p-Anteile dieses Hybridorbitals und der beiden auf die Methylgruppen gerichteten Hybridorbitale mit 33 % und 67 % genau den Werten einer  $sp^2$ -Hybridisierung. Vermutlich ist eine stärkere Annäherung des Cl an Sn aufgrund seiner geringeren Größe im Vergleich zu Br und I möglich. Eine Bindung kann mit „kernnahen“ Valenzelektronen erfolgen, die sich in Hybridorbitalen mit höherem s-Anteil als bei den höheren Homologen befinden. Eine Bindung zwischen Sn und Br oder I kann dagegen nur mit Hybridorbitalen mit erhöhtem p-Anteil geknüpft werden. Dies soll in Abb. 83 verdeutlicht werden. Bei Sn und I liegen die für die Bindung wesentlichen 5p-Valenzelektronen auf ähnlichem Energieniveau (idealerweise ist das 5p-Niveau der beiden Atome gleich hoch). Die 5s-Valenzelektronen haben daher kaum einen Einfluß auf die Bindungsbildung. Dagegen wird von Seiten des Br bei der Knüpfung der Bindung zum Sn ein Elektron aus einem 4p-Orbital genutzt. Dieses liegt energetisch näher an einem 5s-Elektron. Daher wird der Einfluß des 5s-Energieniveaus des Sn bei der Bindungsbildung einen größeren Einfluß haben als bei der Bindung zwischen Sn und I. Bei der Bindung zwischen Sn und Cl ist der Einfluß des 5s-Niveaus noch stärker ausgeprägt, da die Bindungsbildung mit Cl auf dessen 3p-Niveau stattfindet.

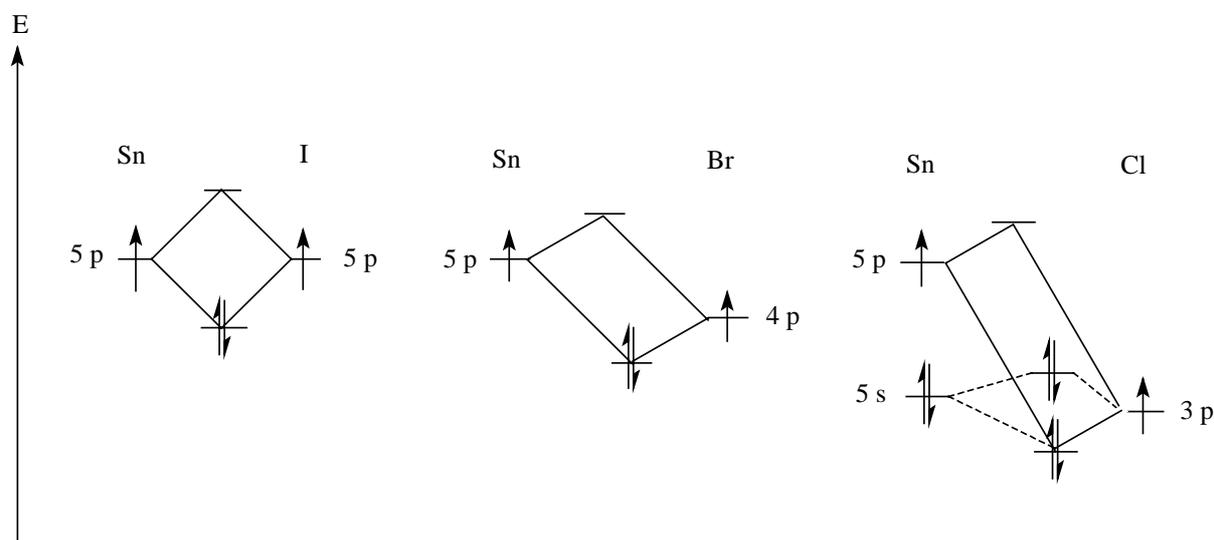


Abb. 83: Relative Energieniveaus der Valenzorbitale von Sn, Cl, Br, I

In  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{NMP}$  werden für die Bindung des Zentralatoms zu den C-Atomen zwei sp-Orbitale genutzt. Dabei zeigt sich der erhöhte p-Charakter dieser Orbitale aber in der Abweichung von der linearen Geometrie mit einem Winkel zwischen den beiden C-Atomen von  $169.6 (4)^\circ$ . Die Bindung zu den Br-Atomen kann von Seiten des Sn mit zwei p-Orbitalen realisiert werden, die auch für die Bindungen zu den NMP-Liganden herangezogen werden. Dabei handelt es sich um eine Elektronenmangelbindung, da die für diese Bindung notwendige Elektronendichte von nichtbindenden Elektronen bzw. von freien Elektronenpaaren der molekularen Fragmente NMP kommt. Diese sind 3-Zentren-2-Elektronenbindungen ähnlich.

Auch bei den Cl- und I-Derivaten schlägt sich die Hybridisierung in der Geometrie nieder. Durch die Erhöhung des s-Anteils in einer Bindung zum Cl wird die Verteilung der Orbitale zu den Methylgruppen verändert. Der Winkel zwischen diesen beträgt  $158.57 (9)^\circ$  und weicht damit deutlich vom Wert im Br-Derivat ab. Im I-Derivat ist die sp-Hybridisierung ausgeprägter als im Br-Derivat, was in einem größeren C-Sn-C-Bindungswinkel deutlich wird. Er ist mit  $170.3 (2)^\circ$  fast linear.

Im  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{NMP}$  haben die freien Elektronenpaare der beiden N-Atome reinen p-Charakter. Dies gilt auch für vier der sechs freien Elektronenpaare der beiden Br-Atome, wogegen die restlichen beiden einen s-Anteil von 79 % und einen p-Anteil von 21 % aufweisen. Dies steht in Einklang zu den in Tab. 52 für die zur Bindung mit Sn ermittelten s- und p-Anteile von 21 % bzw. 79 %. Damit weicht Br stark von der klassischen Vorstellung der  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung ab. Vielmehr sollte mit diesen Werten eine Separation der s- und p-Orbitale angenommen werden. Die freien Elektronenpaare von O zeigen solche Unterschiede, da jeweils ein Orbital angenähert  $\text{sp}^2$ -Charakter aufweist, welches die O-Sn-Bindung bildet. Das andere  $\text{sp}^2$ -Orbital dient der Ausbildung der  $\sigma$ -Bindung zum Carbonyl-C-Atom. Die beiden anderen Elektronenpaare haben dagegen eher p-Charakter, wobei mit dem einen die  $\pi$ -Bindung zum Carbonyl-C-Atom realisiert wird. Diese Ergebnisse sind in Tab. 53 verdeutlicht.

Atom	s-Anteil	p-Anteil
Br	79.02	20.98
	0.02	99.98
	0.07	99.93
Br	78.70	21.30
	0.00	100.00
	0.06	99.94
N	0.04	99.96
N	0.01	99.99
O	46.37	53.63
	15.94	84.06
O	41.06	58.94
	18.75	81.25

Tab. 53: s- und p-Anteile der freien Elektronenpaare in  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{NMP}$

Die Koordination der NMP-Liganden erfolgt jeweils über das freie Elektronenpaar an O, welches sich in einem angenäherten  $sp^2$ -Orbital befinden. Mit Blick auf Tab. 53 wird deutlich, daß das Orbital, welches einen s-Anteil von 41.06 % und einen p-Anteil von 58.94 % hat, einen ausgeprägteren  $sp^2$ -Charakter besitzt als jenes, welches aus 46.37 % s-Anteil und aus 53.63 % p-Anteil besteht. Die Unterschiede der freien Elektronenpaaren der O-Atome manifestiert sich auch in der Geometrie des Komplexes. Die Winkel Sn-O-C beschreiben die Ausrichtung des Liganden zum Zentralatom und betragen  $133.4 (6)^\circ$  und  $139.4 (5)^\circ$ . Der kleinere Winkel gehört zu dem Orbital mit niedrigerem s-Anteil, welches mehr  $sp^2$ -Charakter hat und bei dem die Abweichung vom idealen Winkel zwischen  $sp^2$ -hybridisierten Orbitalen von  $120^\circ$  geringer ist.

## 7.2. 1:1 Addukt

### 7.2.1. Natürliche Ladungen

Die Diskussion der elektronischen und bindungstheoretischen Aspekte der 1:1 Komplexe von  $Me_2SnX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) und NMP wird durch die Indizierung nach Abb. 84 vereinfacht.

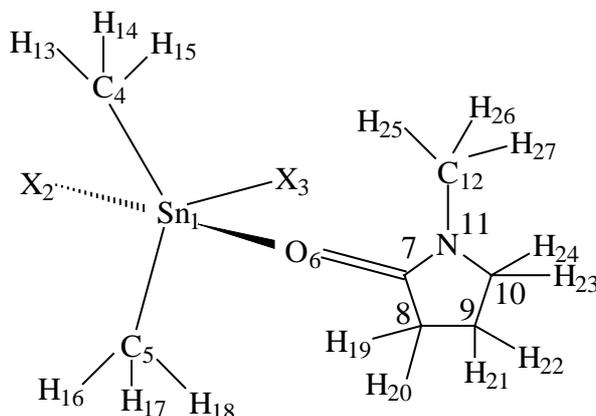


Abb. 84: Indizierung der 1:1 Komplexe von  $Me_2SnX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) mit NMP

Die Verhältnisse in einem 1:1 Addukt sollen am Beispiel des  $Me_2SnBr_2 \cdot NMP$  detailliert beschrieben werden. Die Ladung des Sn-Atoms ist mit +1.80 kleiner als im 1:2 Addukt. Auch die Ladungen der beiden Br-Atome werden mit -0.60 bzw. -0.49 kleiner als im 1:2 Addukt mit Werte von jeweils -0.63.

Der Unterschied beim 1:1 Addukt liegt an den verschiedenen Positionen der beiden Br-Liganden im Komplex. Die Ladung des apikalen Br-Liganden bleibt mit -0.60 im Vergleich mit dem 1:2 Addukt fast erhalten. Im Gegensatz zu den Br-Liganden des 1:2 Addukt und dem apikalen Liganden des 1:1 Adduktes liegt dem äquatorialen Br-Liganden kein NMP-Ligand gegenüber. **Aslanov et al.** erklären die Verkürzung einer Sn-X-Bindung (X = Cl, Br) in molekularen Komplexen, in denen lineare Fragmente X-Sn-O existieren, mit der Fähigkeit der Halogene, Elektronendichte vom O-Atom über das Zentralatom zu sich zu ziehen. Dem äquatorialen Br-Substituenten fehlt das linear angeordnete Pendant. Demnach kann eine Erhöhung der Ladung nicht erfolgen.

Dagegen werden die Ladungen bei den C-Atomen mit jeweils -1.03 angegeben. Sie sind etwas weniger negativ als beim 1:2 Addukt mit -1.07 bzw. -1.04. Die hohen negativen Werte - auch im Vergleich mit Br - können wie bei den 1:2 Addukten mit den zusätzlichen Ladungen der an die C-Atome gebundenen H-Atome erklärt werden.

Die Werte für die Ladung der Wasserstoffe der an Sn gebundenen Methylgruppen und der exocyclischen Methylgruppe des NMP-Liganden sind in Tab. 54 zusammengefasst.

Fragment	H-Atom	Ladung
Sn-C	13	0.195
	14	0.224
	15	0.201
Sn-C	16	0.199
	17	0.221
	18	0.203
NMP	25	0.181
	26	0.185
	27	0.214

Tab. 54: Ladung der Methylprotonen in  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{NMP}$

Die Werte der Protonen der am Zentralatom gebundenen Methylgruppen sprechen für eine ekliptische Konformation der Protonen H 14 und H 17 mit dem apikalen Br-Liganden.

Die Konformation der exocyclischen Methylgruppe ist ebenfalls ekliptisch bzgl. der Ausrichtung von H 27 auf die C=O-Doppelbindung.

Im beteiligten NMP-Liganden findet man für das O-Atom mit -0.74 einen ähnlichen Wert wie im Fall des 1:2 Adduktes. Die Ladung des Carbonyl-C-Atoms beträgt +0.72. Als einziges C-Atom im Komplex ist diesem wie beim 1:2 Addukt somit ein positiver Ladungswert zugeordnet. Das N-Atom weist eine Ladung von -0.42 auf. Das C-Atome der exocyclischen Methylgruppe hat eine Ladung mit einem Betrag von -0.31. Diese beiden Werte sind niedriger als im Fall des 1:2 Adduktes. Dagegen hat das dem N-Atom benachbarte C-Atom der Methylengruppen mit -0.12 einen geringen Wert im Vergleich mit dem C-Atom, welches dem Carbonyl-C-Atom benachbart ist. Dies trägt eine negative Ladung von -0.42. Ähnlich liegen die Verhältnisse mit -0.33 beim mittleren C-Atom.

## 7.2.2. Bindungsordnung und Orbitalzusammensetzung

In Tab. 55 sind die Bindungsordnungen der Sn-C- und der Sn-Br-Bindungen sowie die s- und p-Anteile der Hybridorbitale von Sn, C und Br zusammengefaßt.

Bindung	Bindungsordnung	s-Anteil Sn	p-Anteil Sn	s-Anteil C/X	p-Anteil C/X
Sn-C	0.904	35.47	64.53	19.46	80.54
Sn-C	0.904	36.19	63.81	19.58	80.42
Sn-Br	0.901	9.59	90.41	17.08	82.92
Sn-Br	0.930	18.80	81.20	16.76	83.24

Tab. 55: Ordnungen und s- und p-Anteile der an Sn-C- und Sn-Br-Bindungen beteiligten Orbitale

Die Bindungsordnungen der Sn-C-Bindungen liegen jeweils bei 0.904. Sie liegen damit höher als im Fall der entsprechenden Werte der 1:2 Addukte mit 0.880 und 0.882. Die Sn-C-Bindungen im 1:1 Addukt sind allerdings nicht stärker als im 1:2 Addukt. Dies manifestiert sich in den s- und p-Anteilen der entsprechenden Bindungen. Eine Bindung sollte um so stärker sein, je größer der s-Anteil in den beteiligten Hybridorbitalen ist. Die s-Anteile der an den Sn-C-Bindungen im 1:2 Addukt beteiligten Hybridorbitale sind mit 40.41 % bzw. 40.98 % (Sn) und 20.51 % bzw. 20.02 % (C) größer als im 1:1 Addukt und müßten somit zu einer Stärkung der Bindung führen. Ein direkter Zusammenhang zwischen s-Anteil und Bindungsordnung besteht bei Sn-C-Bindungen nicht.

Die Bindungsordnungen der Sn-Br-Bindungen unterscheiden sich deutlich. Die Bindung vom Zentralatom zum apikalen Br-Liganden weist eine Bindungsordnung von 0.901 auf. Sie liegt damit im Rahmen der im 1:2 Addukt für diese Bindungen ermittelten Werte. Dies gilt auch für die s-Anteile der beteiligten Hybridorbitale.

Dagegen beträgt die Bindungsordnung im Fall des äquatorialen Br-Liganden 0.930. Sie ist somit erwartungsgemäß höher als im Fall des apikalen Liganden. Dies manifestiert sich auch in den s- und p-Anteilen der an dieser Bindung beteiligten Hybridorbitale. Das Zentralatom geht diese Bindung mit einem Hybridorbital ein, welches einen s-Anteil von 18.80 % und einen p-Anteil von 81.20 % besitzt. Damit ist der s-Anteil in diesem Orbital fast doppelt so hoch wie im vom Zentralatom zur Bindung mit dem apikalen Br-Liganden genutzten Hybridorbital. Die s- und p-Anteile des Hybridorbitals des äquatorialen Br betragen 16.76 % und 83.24 %. Hiervon unterscheidet sich das Hybridorbital des apikalen Br mit 17.08 % und 82.92 % für die s- und p-Anteile nur geringfügig.

In Tab. 56 sind die s- und p-Anteile der freien Elektronenpaare der beiden Br-Liganden aufgeführt. Hieraus geht klar hervor, daß sich die freien Elektronenpaare nicht in  $sp^3$ -Hybridorbitalen befinden. Vielmehr haben jeweils zwei Orbitale reinen p-Charakter.

Br	s-Anteil [%]	p-Anteil [%]
1	82.60	17.40
	0.03	99.97
	0.28	99.72
2	83.05	16.95
	0.11	99.89
	0.08	99.92

Tab. 56: s- und p-Anteile der freien Elektronenpaare der beiden Br-Liganden

Die C-H-Bindungen in den am Zentralatom gebundenen Methylgruppen weisen Bindungsordnungen zwischen 0.979 und 0.980 auf. Für diese Bindungen werden von H s-Orbitale und von C  $sp^3$ -Orbitale zur Verfügung gestellt.

In den molekularen Einheiten  $C_5H_9NO$  (NMP) interessieren die nichtbindenden MOe von N und O. Sie entsprechen freien Elektronenpaaren, welche im Fall des O die Koordination an das Sn-Atom realisieren. Dabei ist eines dieser nichtbindenden MOe nur mit 1.85 Elektronen besetzt. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die Koordination. Die s- und p-Anteile der beiden freien Elektronenpaare (LP) des Sauerstoffs sind in Tab. 57 zusammengefaßt.

LP	s-Anteil	p-Anteil
1	44.06	55.94
2	18.27	81.73

Tab. 57: s- und p-Anteile der beiden freien Elektronenpaare (LP) des Sauerstoffs

Die Koordination erfolgt mittels LP 2, da dessen größere p-Anteil eine geringere Annäherung an das Zentralatom zur Bindungsbildung erfordert.

Die Besetzung des nichtbindenden MO des N-Atoms im NMP-Liganden beträgt 1.57. Hierdurch ist eine koordinative Bindung mittels des freien Elektronenpaares am N nicht möglich. Der p-Anteil am freien Elektronenpaar des N-Atoms beträgt 99.98 %.

Der experimentelle Befund aus den IR-Spektren wird durch die NBO-Analyse bestätigt. Die Besetzung des antibindenden MO aus der Kombination der AOe von C und O beträgt 0.44. Dies schwächt die C-O-Bindung mit einer Bindungsordnung von 1.72 erheblich.

Die Werte der übrigen Bindungen sind in Tab. 58 aufgeführt.

Bindung	Bindungsordnung	s-Anteil	p-Anteil	(Hybrid-) Orbital
C-H	0.9652	25.62	74.38	sp <sup>3</sup>
		-	100	s
	0.9686	25.65	74.35	sp <sup>3</sup>
		-	100	s
	0.9741	26.31	73.69	sp <sup>3</sup>
		-	100	s
	0.9737	25.91	74.09	sp <sup>3</sup>
		-	100	s
	0.9718	26.67	73.33	sp <sup>3</sup>
		-	100	s
	0.9704	26.84	73.16	sp <sup>3</sup>
		-	100	s
	0.9765	26.07	73.93	sp <sup>3</sup>
		-	100	s
0.9777	25.87	74.13	sp <sup>3</sup>	
	-	100	s	
0.9776	26.73	73.27	sp <sup>3</sup>	
	-	100	s	
C-C	0.9405	35.73	64.27	sp <sup>2</sup>
		24.54	75.46	sp <sup>3</sup>
	0.9601	24.01	75.99	sp <sup>3</sup>
		23.91	76.09	sp <sup>3</sup>
	0.9614	23.65	76.35	sp <sup>3</sup>
	24.67	75.33	sp <sup>3</sup>	

Tab. 58: Bindungsordnungen und s-und p-Anteile in Me<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> · NMP

C-O	0.9595	37.72	62.28	$sp^2$
		32.17	67.83	$sp^2$
	0.7593	0.04	99.96	p
		0.11	99.89	p
C-N	0.9392	32.22	67.78	$sp^2$
		36.97	63.03	$sp^2$
	0.9549	21.69	78.31	$sp^3$
		31.16	68.84	$sp^2$
	0.9571	21.27	78.73	$sp^3$
	31.86	68.14	$sp^2$	

Forts. Tab. 58: Bindungsordnungen und s- und p-Anteile in  $Me_2SnBr_2 \cdot NMP$ 

Die Werte in Tab. 58 zeigen mehrere Tendenzen auf:

1. Die C-H-Bindungen haben mit ca. 0.97-0.98 die größten Bindungsordnungen. Diese resultieren aus Überlappungen von s-Orbitalen mit  $sp^3$ -Hybridorbitalen. Dies entspricht der klassischen Vorstellung. Die Bindung aus annähernd reinen p-Orbitalen eines C- und eines O-Atoms weist mit ca. 0.76 die geringste Bindungsordnung auf.
2. Zwischen den einzelnen C-H-Bindungen bestehen geringe Unterschiede. Die geringste Bindungsordnung wird bei C-H-Bindungen in Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe ermittelt. Diese weisen auch den geringsten s-Anteil im zur Bindungsbildung genutzten Hybridorbital des C-Atoms auf. Dagegen haben die C-Atome der C-H-Bindungen, welche mit Stickstoff ebenfalls einem  $sp^2$ -Zentrum benachbart sind, den höchsten s-Anteil. Die höchste C-H-Bindungsordnung weisen die C-H-Bindungen in der exocyclischen Methylgruppe mit jeweils ca. 0.98 auf.
3. Die Bindungsordnung zwischen den einzelnen C-C-Bindungen unterscheidet sich ebenfalls. Die geringste Bindungsordnung weist dabei mit 0.94 die C-C-Bindung auf, an welcher ein  $sp^2$ -Orbital beteiligt ist.
4. Die Bindungsordnung einer Bindung aus einem C- und einem O-Atom auf Basis zweier  $sp^2$ -Orbitalen beträgt 0.96. Dagegen wird für die C-O-Bindung, die mittels p-Orbitalen gebildet wird, eine Bindungsordnung von 0.76 ermittelt.
5. Die C-N-Bindungen unterscheiden sich ebenfalls in ihren Bindungsordnungen. Dabei weist die C-N-Bindung zwischen zwei  $sp^2$ -Zentren mit ca. 0.94 die geringste Bindungsordnung auf.

### 7.3. Stereochemie molekularer Komplexe

Molekulare Komplexe, die aus 1:2 Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und einem Donorlösungsmittel hervorgehen, weisen am Zentralatom Oktaedergeometrie auf. Dabei bleiben für die Stereochemie gewisse Freiräume im Bezug auf die möglichen Arrangements der Liganden um das Sn-Atom. Es sind eine all-cis-, eine all-trans- und drei cis-cis-trans-Anordnungen denkbar, die in Abb. 85 zusammengefaßt sind.

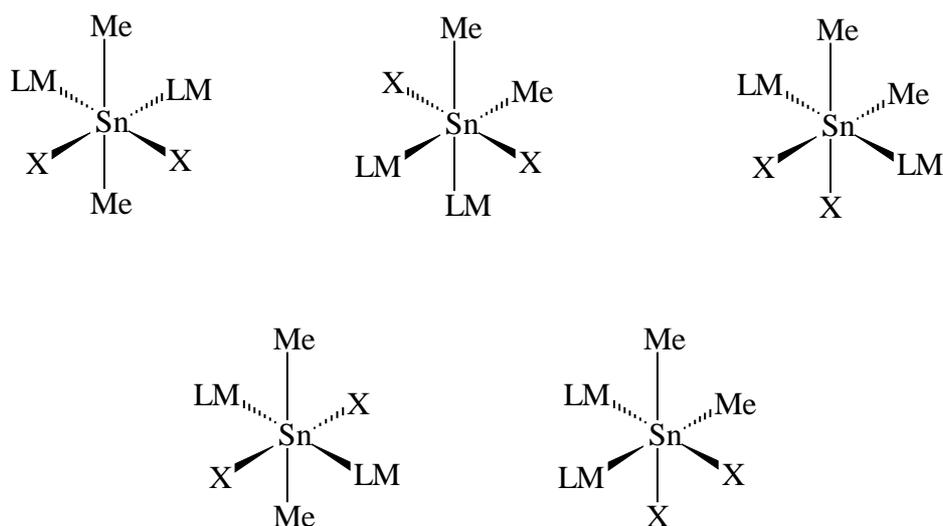


Abb. 85: Anordnungsmöglichkeiten von 3 Ligandenpaaren um ein Sn-Atom (LM: Donorlösungsmittel)

**Tobias** konnte bei seinen Untersuchungen zu den Strukturen von  $[\text{Me}_2\text{SnX}_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) demonstrieren<sup>[356]</sup>, daß Anordnungen bevorzugt werden, welche die beiden Alkylgruppen in trans-Stellung aufweisen. Er wies darauf hin, daß d-Orbitale bei der Bindungsbildung in diesen Anionen eine vernachlässigbare Rolle spielen. NMR- und IR-Untersuchungen zeigen, daß ein 5s- und ein 5p-Orbital an Bindungen von Sn zu den beiden Methylgruppen beteiligt sind<sup>[357]</sup>. Dies spricht für eine trans-Anordnung. Die alternative cis-Stellung der beiden Methylgruppen entspricht etwa einem 90°-Winkel und kann mit zwei p-Orbitalen realisiert werden. Dieses Arrangement stellt aber eine energetisch höhere und damit ungünstigere Variante dar. Die Nutzung der energetisch niedrigsten Sn-Orbitale wird auch durch den Vorschlag von **Holmes und Kaesz**<sup>[358]</sup> gestützt, die bei Organozinnverbindungen einen möglichst hohen s-Anteil in den Bindungen zu den C-Atomen auf Basis von Spin-Spin-Kopplungen postulierten. Die Bindungen zu den in einer äquatorialen Ebene befindlichen Halogenatomen haben vorzugsweise den Charakter von 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen. Diese werden aus den beiden restlichen 5p-Orbitalen des Sn und von  $\sigma$ -Orbitalen der Halogene gebildet.

Das Konzept der hypervalenten Bindungen ist von **Pimentel**<sup>[359,360]</sup>, **Rundle**<sup>[361,362]</sup> und **Musher**<sup>[363]</sup> eingeführt worden und ist auch für molekulare Komplexe denkbar, da die Donor-Lösungsmittel über entsprechende  $\sigma$ -Orbitale verfügen.

Die Anordnung der restlichen Liganden der 1:2 Addukte wird durch das Minimum an sterischer Hinderung festgelegt<sup>[303,364]</sup>. Eine sichere Voraussage der Anordnung (all-trans- (A), cis-, cis-, trans- (B)) ist nicht möglich. 1:2 Komplexen zwischen  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und NMP ordnen sich gemäß (B) an. Molekulare Komplexe mit DMSO und  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  weisen ebenfalls Anordnung (B) auf, während bei  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  die all-trans-Geometrie (A) anzutreffen ist. Diese wird auch bei HMPT-Komplexen beobachtet<sup>[289]</sup>.

Die Koordinationsaufweitung an  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit Donorlösungsmitteln verläuft mehrstufig. Die Geometrie der 1:2 Komplexe wird vermutlich mit dem Eintritt des ersten Donormoleküls definiert. **Das et al.**<sup>[365]</sup> haben hierauf in ihrer Arbeit über ionische Sn-Komplexe hingewiesen. Die Ergebnisse lassen sich auf molekulare Komplexe übertragen.

Am Beispiel des  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  wird die Bildung der NMP-Addukte erläutert. Im ersten Reaktionsschritt wird  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  von einem Molekül NMP koordiniert. Das 1:1 Addukt bildet um das Zentralatom eine trigonale Bipyramide. Die apikalen Positionen werden von einem Br-Substituenten und dem NMP-Liganden eingenommen. Im zweiten Reaktionsschritt erfolgt die Koordination des zweiten NMP-Moleküls zwischen den beiden Methylgruppen auf der Rückseite des apikalen Br-Substituenten. Die trigonale Bipyramide des 1:1 Adduktes unterliegt einer Verzerrung, die sich unter anderem in einem Bindungswinkel von  $144.11$  ( $11$ ) $^\circ$  zwischen den beiden Methylgruppen äußert. Die Computersimulationen zeigen, daß das Hybridorbital des Sn-Atoms, welches zur Bindungsbildung mit dem äquatorialen Br-Liganden herangezogen wird, einen p-Anteil von über 90 % aufweist. Daher ist mit einem Angriff von der Rückseite des Br-Substituenten bei der Bildung des 1:2 Adduktes zu rechnen (Abb. 86).

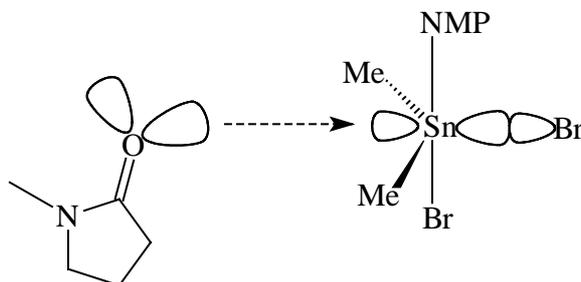


Abb. 86: Rückseitiger Angriff des Br-Substituenten bei der Bildung des 1:2 Addukts

Dieses Modell ist vermutlich für die Bildung von sämtlichen 1:2 Addukten mit cis-, cis-, trans-Geometrie anwendbar. Eine Geometrieumwandlung aufgrund von Isomerisierungen ist dagegen nicht sehr wahrscheinlich.

Auf der anderen Seite sind nur wenige 1:2 Addukte von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und Donorlösungsmitteln mit all-trans-Geometrie bekannt. Auf die von **Aslanov et al.**<sup>[292]</sup> synthetisierten HMPT-Komplexe und das  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$ <sup>[303]</sup> ist bereits hingewiesen worden. Die entsprechende 1:1 Addukte existieren nicht. In der Literatur ist nur wenig über 1:1 Addukte bekannt, deren beide apikale Positionen jeweils von Halogen-Substituenten besetzt sind. **Tanaka und Kamitani**<sup>[366]</sup> berichten über  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{Me}_2\text{SeO}$ , während **Liengme et al.**<sup>[53]</sup> einem 1:1 Addukt aus  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  und PyO aufgrund von schwingungsspektroskopischen Untersuchungen eine trigonal-bipyramidale Geometrie mit den beiden Cl-Liganden in apikaler Position zuweisen. Das von **Blom et al.**<sup>[300]</sup> röntgenspektroskopisch untersuchte 1:2 Addukt weist in Analogie zu dem oben gemachten Strukturbildungsvorschlag eine all-trans-Geometrie auf.

Die Geometrie von 1:2 Addukten wird durch die Bildung der entsprechende 1:1 Addukte und deren stereochemische Anordnung festgelegt. Grundsätzlich sollte eine Vorhersage der Gesamtgeometrie der 1:2 Addukte mit den vier äquivalenten Positionen in der Ebene zwischen den beiden Alkylgruppen auf der Stufe der 1:1 Addukte leichter möglich sein, da hier mit den apikalen und den äquatorialen Positionen eine Vorauswahl mit Hilfe der VSEPR-Theorie möglich ist. Ein Entscheidungskriterium ist die Apikophilie. Hierunter versteht man die Bevorzugung eines Liganden einer trigonalen Bipyramide für eine axiale Position.  $\pi$ -Donorliganden streben genauso wie sperrige oder elektropositive Gruppen Plätze in der äquatorialen Ebene an. Aus den Liganden Br, Cl, DMSO, HMPT und NMP läßt sich folgende „apikophile“ Reihe für molekulare Komplexe von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) aufstellen:  $\text{HMPT} < \text{Cl} < \text{DMSO} < \text{Br} < \text{NMP}$ . Die größte Apikophilie sollte beim Cl liegen. Allerdings ist die Apikophilie ursprünglich nur für Phosphoran-Derivate definiert. Eine Abweichung bei Änderung des Zentralatoms ist daher wahrscheinlich.

#### **7.4. Einfluß von d-Orbitalen**

Der Stuttgarter Basissatz<sup>[351]</sup> stellt für Sn im Gegensatz zum in der gleichen Periode des Periodensystems liegenden Xe keine Basisfunktion mit d-Symmetrie zur Verfügung. Die NBO-Populationsanalyse verdeutlicht aber, daß Funktionen mit d-Orbitalsymmetrie zu hypervalenten Bindungen von Hauptgruppenelementen beitragen können. Eine zusätzliche Populationsanalyse der pentakoordinierten Verbindung mit dem 3-21G\*-Basissatz zeigt den vernachlässigbaren Anteil von d-Orbitalen bei der Hybridisierung von Sn und Br. Die 5d-Orbitale des Sn sind zu 0.8 %, die 4d-Orbitale des Br zu 0.01 % beteiligt.

## 8. Ermittlung strukturelevanter NMR-Parameter

### 8.1. Chemische Verschiebung

Die NMR-Spektroskopie entwickelt sich seit geraumer Zeit zu einem geeigneten Hilfsmittel bei der Strukturaufklärung und bei Untersuchungen des Komplexbildungsverhaltens von Organozinnverbindungen<sup>[367]</sup>. Die wichtigsten Informationen hierzu erhält man aus den chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) und den Kopplungen zwischen  $^{119}\text{Sn}$  und den anderen NMR-aktiven Kernen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ .

Der Bereich der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) erstreckt sich über ca. 3000 ppm. Es werden daher große Effekte gemessen, die nicht nur von den aus der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bekannten Faktoren bestimmt werden, sondern auch von Substitutionspartner, Bindungsart, Bindungswinkel und der mögliche Aufweitung der Koordinationssphäre.

### 8.2. Kopplungskonstanten

Auf die Vorteile der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie hat **Mitchell** hingewiesen<sup>[255]</sup>. Die Unterschiede der  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplungen sind größer als die der  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplungen. Die direkte Bindung des C-Atoms an Sn macht Einflüsse auf dessen Elektronenhülle in der  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplung deutlicher als in der  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplung. Die Signale längererkettiger Alkylzinnverbindungen können im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum exakt zugeordnet werden. Dies ist etwa für Butyl-derivate im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht eindeutig möglich. Die  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplungen für höhere Homologe als Methylzinnverbindungen können im Gegensatz zu der  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplung genauer bestimmt werden.

### 8.3. Lösungsmittelabhängigkeit bei Trialkylzinnverbindungen

Donorlösungsmittel wie NMP und DMA können die schwachen Eigenassoziatbildung in festen  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) aufbrechen. Dabei gewinnt NMP als Lösungsmittel bei der Stille-Reaktion immer größere Bedeutung. Die relevanten NMR-Daten der erwarteten Produkte sind nicht bekannt. Daher werden Lösungen definierter Konzentration von  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnBr}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnI}$  und  $\text{Me}_3\text{SnOTf}$  sowie  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ ,  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  und  $\text{Bu}_3\text{SnOTf}$  bei Raumtemperatur angesetzt und vermessen. Die molekularen Komplexe werden hierbei quasi in situ erzeugt. Ein Überschuß an koordinierendem Lösungsmittel unterdrückt die Dissoziation dieser Komplexe in Lösung, welche vor allem bei schwachen Komplexen auch in neutralen Lösungsmitteln beobachtet wird. Die  $^n\text{J}$ -Kopplungen spiegeln dann zudem keine Gleichgewichtszustände wider.

Die Betrachtung der Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebungen  $\delta$  der einzelnen Kerne und der Kopplungskonstanten  $^nJ$  ( $n = 1, 2, 3$ ) sowie deren Reproduzierbarkeit setzt die Angabe der Randbedingungen wie Temperatur und Konzentration voraus. Die Konzentrationen der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Derivate sind in Tab. 59 zusammengefaßt.

Lösungsmittel	$\text{Me}_3\text{SnCl}$	$\text{Me}_3\text{SnBr}$	$\text{Me}_3\text{SnI}$	$\text{Me}_3\text{SnOTf}$
Pyridin	60/2	60/1	0.63/0.93	40/2
DMF	30/1	90/2	1.14/1.20	30/2
DMSO	50/1.66	80/1.6	0.82/1.18	50/1.5
NMP	40/1	50/1	0.82/1.20	40/1.7
HMPT	140/4	50/1	-	60/2

Tab. 59: Konzentrationen von  $\text{Me}_3\text{SnX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTf}$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln [mg/mL]

Die Konzentrationen der untersuchten  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ -Verbindungen sind in Tab. 60 aufgeführt.

Lösungsmittel	$\text{Bu}_3\text{SnCl}$	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$	$\text{Bu}_3\text{SnOTf}$
Pyridin	10/0.92	30/1.01	280/1.58
DMF	10/0.96	20/1.05	190/1.19
DMSO	10/1.12	30/1.15	260/1.56
NMP	20/1.08	20/1.09	200/1.25
HMPT	10/0.96	30/0.90	190/1.26

Tab. 60: Konzentrationen von  $\text{Bu}_3\text{SnX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OTf}$ ) in den angegebenen Lösungsmitteln [mg/mL]

Die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) sind für die  $\text{Me}_3\text{Sn}$ - und die  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ -Derivate in den Tab. 61 und 62 zusammengefaßt.

Unter dem Einfluß eines Lösungsmittels mit Donoreigenschaften erfährt  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß eine Verschiebung zu höherem Feld. Die geringste chemische Verschiebung  $\delta$  liegt mit +62.4 ppm bei Chinolin vor. Die stärkste Auswirkung auf die chemische Verschiebung  $\delta$  hat HMPT, unter dessen Einfluß  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  eine chemische Verschiebung  $\delta$  von -46.5 ppm aufweist.

Diese Werte bilden die Grenzen von Hochfeldverschiebungen im Bereich von ca. 100-210 ppm im Vergleich zu  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  (Tab. 61). Die Reihenfolge der chemischen Verschiebung  $\delta$  lautet HMPT > Pyridin > DMSO > DMF > NMP > Chinolin.

Die analogen Grenzen für  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  liegen bei +33.4 ppm (Chinolin) und -61.5 ppm (HMPT). Die chemischen Verschiebung  $\delta$  werden dabei in der Reihenfolge HMPT > Pyridin > DMSO > DMF > NMP > Chinolin kleiner. Diese Hochfeldverschiebungen im Bereich von 95-190 ppm verglichen mit dem unkomplexierten Grundkörper (Tab. 61) können als Indiz einer Pentakoordination am Sn-Atom in molekularen Komplexen des  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  gewertet werden.

Die Signale im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum für  $\text{Me}_3\text{SnI}$  in den untersuchten Lösungsmitteln liegen zwischen -14.2 ppm (DMSO) und -50.2 ppm (Pyridin). Die Reihenfolge der Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  wird gemäß Pyridin > HMPT > NMP > DMF > DMSO gegenüber den niedrigeren Homologen Cl und Br verändert.

**Kennedy und McFarlane**<sup>[368]</sup> haben die chemische Verschiebung von  $\text{Me}_3\text{SnI}$  in einer 10proz. HMPT-Lösung mit -48.5 ppm bestimmt. Dies entspricht Hochfeldverschiebungen im Bereich von ca. 50-90 ppm. Sie liegen damit in der Relation deutlich unter den Cl- und Br-Derivaten.

Die chemischen Verschiebung  $\delta$  für Komplexe des  $\text{Me}_3\text{SnOTf}$  liegen zwischen +34.6 ppm (DMSO) und -40.7 ppm (HMPT). Dabei bewirken Pyridin ( $\delta = -17.8$  ppm) und HMPT erneut die stärksten Hochfeldverschiebungen. Die chemischen Verschiebung  $\delta$  ähneln besonders denen der  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ -Komplexe ( $\delta$  (Pyridin) = -15.9 ppm).  $\text{Me}_3\text{SnOTf}$  wird durch DMSO ( $\delta = 34.6$  ppm), DMF ( $\delta = 30.3$  ppm) und NMP ( $\delta = 26.4$  ppm) weit weniger zu höherem Feld verschoben als  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ .

Hochfeldverschiebungen im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum sind im allgemeinen auf eine absolute Erhöhung der Gesamtelektronendichte am Zentralatom zurückzuführen. Die Donorfähigkeit der Halogene steigt in der Reihenfolge  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  an. Die größeren Beträge der Verschiebungen zu höherem Feld weisen beim  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  auf eine relative Erhöhung der Gesamtelektronendichte am Sn-Atom im Vergleich zum  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  hin. Ähnliches gilt für  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  und  $\text{Me}_3\text{SnI}$ .

Die Erhöhung der relativen Elektronendichte lässt sich qualitativ erklären. Die fünf Liganden des Sn-Atoms bilden eine trigonale Bipyramide. Dabei werden die drei äquatorialen Methylgruppen mittels  $\text{sp}^2$ -Hybridorbitalen vom Sn gebunden. Der Halogensubstituent und der koordinierende Ligand besetzen die apikalen Positionen und bilden mit dem Zentralatom eine lineare Einheit. Dabei stellt der Donorligand ein Elektronenpaar zur Verfügung, der Halogensubstituent fungiert als Akzeptor und das p-Orbital des Zentralatom dient als „Mittler“ der Elektronendichte. Die Akzeptorfähigkeit verläuft entgegengesetzt ansteigend zur oben beschriebenen Donorfähigkeit. Cl ist der stärkste, I der schwächste Akzeptor.

Lösungsmittel	Me <sub>3</sub> SnCl	Me <sub>3</sub> SnBr	Me <sub>3</sub> SnI	Me <sub>3</sub> SnOTf
Pyridin	-15.9	-32.4	-50.9	-17.8
DMF	5.9	-9.6	-30.8	30.3
DMSO	-4.5	-15.7	-14.2	34.6
NMP	11.6	-5.8	-36.2	26.4
HMPT	-46.5	-61.5	-40.0	-40.7
Chinolin	62.4/451	33.4	-	-
unkomplexiert	164.2	128.0	38.6	-

Tab. 61:  $\delta$  (<sup>119</sup>Sn) der komplexierten Me<sub>3</sub>Sn-Derivate

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  (<sup>119</sup>Sn) von Bu<sub>3</sub>SnCl zwischen 121.0 ppm (Chinolin) und -37.4 ppm (HMPT) entsprechen Hochfeldverschiebungen im Bereich von ca. 20-180 ppm. Bu<sub>3</sub>SnBr weist Werte von 104.4 ppm (Chinolin) bis -36.0 ppm (HMPT) auf. Dies ist gleichbedeutend mit Hochfeldverschiebungen von ca. 30-170 ppm. Im Gegensatz zu Me<sub>3</sub>SnX (X = Cl, Br, I) treten die Unterschiede zwischen den einzelnen Derivaten bei den untersuchten höheren Homologen fast gar nicht zu Tage. Bis auf die Lösungen in HMPT haben alle chemischen Verschiebungen  $\delta$  ein positives Vorzeichen. Die chemischen Verschiebung  $\delta$  (<sup>119</sup>Sn) sind in Tab. 62 zusammengefasst.

Lösungsmittel	Bu <sub>3</sub> SnCl	Bu <sub>3</sub> SnBr	Bu <sub>3</sub> SnOTf
Pyridin	15.5	13.4	-21.0
DMF	18.2	13.5	-0.8
DMSO	2.9	3.8	8.2
NMP	26.6	23.7	5.6
HMPT	-37.4	-36.0	-55.1
Chinolin	121.0	104.4/363	-
unkomplexiert	141.2	134	168.7

Tab. 62:  $\delta$  (<sup>119</sup>Sn) der Bu<sub>3</sub>Sn-Derivate

Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung  $\delta$  beim Austausch der Methyl- durch Butylgruppen treten bei den Cl-Derivaten deutlicher zu Tage als bei den Br-Derivaten. Die relativen chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{rel}}$  der  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ -Komplexe sind zwischen 30.4 ppm (DMSO) und 81.6 ppm (Chinolin) zu höherem Feld verschoben als die entsprechende Butyl-derivate (Tab. 63).

Lösungsmittel	$\text{Me}_3\text{SnCl}$	$\text{Bu}_3\text{SnCl}$	$\Delta_{\text{Alkyl}}$	$\Delta_{\text{M}}$	$\Delta_{\text{B}}$	$\delta_{\text{rel}}$
Pyridin	-15.9	15.5	31.4	180.1	125.7	54.4
DMF	5.9	18.2	12.3	158.3	123.0	35.3
DMSO	-4.5	2.9	7.4	168.7	138.3	30.4
NMP	11.6	26.6	15.0	152.6	114.6	38.0
HMPT	-46.5	-37.4	9.1	210.7	178.6	32.1
Chinolin	62.4	121.0	58.6	101.8	20.2	81.6
unkompl.	164.2	141.2	23	-	-	-

Tab. 63: Vergleich der  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ - und  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Komplexe des Cl-Derivates

Der Vergleich der  $\text{R}_3\text{SnBr}$ -Komplexe liefert relative chemische Verschiebungen  $\delta_{\text{rel}}$  zwischen 13.5 ppm (DMSO) und 65.0 ppm (Chinolin). Für beide Vergleichsreihen bilden die relativen chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{rel}}$  der Chinolin- und der DMSO-Komplexe die oberen und unteren Extremwerte.

Lösungsmittel	$\text{Me}_3\text{SnBr}$	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$	$\Delta_{\text{Alkyl}}$	$\Delta_{\text{M}}$	$\Delta_{\text{B}}$	$\delta_{\text{rel}}$
Pyridin	-32.4	13.4	45.8	160.4	120.6	39.8
DMF	-9.6	13.5	23.1	137.6	120.5	17.1
DMSO	-15.7	3.8	19.5	143.7	130.2	13.5
NMP	-5.8	23.7	29.5	133.8	110.3	23.5
HMPT	-61.5	-36.0	25.5	189.5	170.0	19.5
Chinolin	33.4	104.4	71.0	94.6	29.6	65.0
unkompl.	128.0	134.0	-6	-	-	-

Tab. 64: Vergleich der  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ - und  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Komplexe des Br-Derivates

Ein möglicher Ligandenaustausch durch Berry-Pseudorotation, der die besondere Stellung des Pyridins berücksichtigt, scheint bei einem Blick auf die relativen chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{rel}}$  in den Tab. 63 und 64 eher unrealistisch, da der angenommenen Austausch der apikalen und äquatorialen Liganden in den betrachteten Pyridinkomplexen dann auch mit den anderen Lösungsmitteln möglich wäre.

Allerdings könnten die oben beschriebenen Unterschiede in der chemischen Verschiebung  $\delta$  zwischen homologen Methyl- und Butylkomplexen auch unter Berücksichtigung sterischer Effekte betrachtet werden. Trimethylzinnhalogenide liegen bereits im festen Zustand pentakoordiniert vor wie das Beispiel  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in Abb. 87 verdeutlicht.

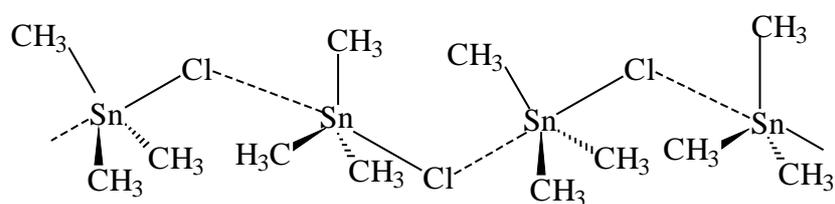


Abb. 87: Pentakoordination in kristallinem  $\text{Me}_3\text{SnCl}$

Das Lösungsmittels verdrängt das koordinierende Halogenatom aus der apikalen Position.  $\text{Bu}_3\text{SnX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zeigen aufgrund der Anzahl und der Größe der Butylreste im Gegensatz zu  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  keine Eigenassoziation (Kristallisation) und sind flüssig.

Eine Annäherung des Donors an das Sn-Atom ist wegen des erhöhten Raumbedarfs der Butylgruppen schwerer zu realisieren als bei Methylzinnverbindungen (Abb. 88).

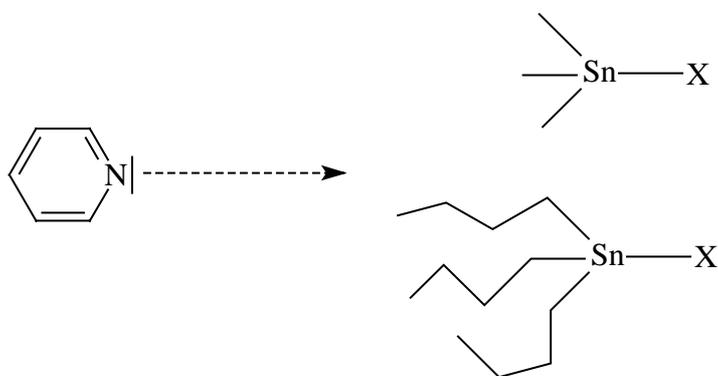


Abb. 88: Erschwerte Koordination beim Übergang von Methyl- zur Butylzinnverbindung

Pyridin ist das einzige hier untersuchte N-Donorlösungsmittel. Das N-Atom ist  $sp^2$ -hybridisiert und Teil eines planaren Ringsystems, das aufgrund seiner Elektronenverteilung einen erhöhten Raumbedarf aufweist. Eine Annäherung an das Sn-Atom ist erschwert.

Bei den anderen Donorlösungsmitteln wird die Koordination am Sn-Atom über die freien Elektronenpaare eines O-Atoms ermöglicht. Dieser ist Bestandteil einer linearen E=O-Einheit (E = C, S), welche dem Donormolekül eine dichteren Annäherung an das Sn-Atom ermöglicht. Die entsprechenden Bindungslängen der linearen E=O-Bindungen sind in Tab. 65 zusammengefaßt.

Lösungsmittel	E=O-Einheit	d/pm
Pyridin	-	-
DMF	C=O	131
DMSO	S=O	156-158
NMP	C=O	123
HMPT	P=O	147-156

Tab. 65: Bindungslängen einiger Element-Sauerstoff-Doppelbindungen

Die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Verbindungen sind in Tab. 65 zusammengefaßt. Die entsprechenden Werte der  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ -Verbindungen sind in den Tab. 69, 70 und 71 aufgeführt.

Die  $\text{Me}_3\text{SnX}$  (X = Cl, Br, I) werden zu tieferem Feld verschoben. Die Elektronendichte an den C-Atomen der Methylgruppen ist erniedrigt. Qualitative Aussagen über die Elektronenverteilung in Molekülen sind unter Berücksichtigung der Elektronegativität möglich. **Pauling** definierte sie als „Maß dafür, wie stark ein Atom in einem Molekül Elektronen an sich zieht“<sup>[369]</sup>. Die Elektronegativität ist keine Eigenschaft des isolierten Atoms, auch wenn sie auf dessen Eigenschaften zurückzuführen ist, sondern eine Eigenschaft des Atoms im Molekülverband, d.h. in der Umgebung und unter dem Einfluß benachbarter Atome. Die Annahme einer reduzierten Elektronendichte am C-Atom ist umso erstaunlicher, da nach **Allred und Rochow**<sup>[370]</sup> C mit 2.50 im Vergleich zu Sn mit 1.72 die größere Elektronegativität hat. In diese Werte fließen experimentell erhaltene Daten wie Bildungsenthalpie und Kovalenzradien ein. Allerdings haben auch Faktoren wie Hybridisierung und Partialladung für die Elektronegativität eine große Bedeutung. **Jaffé et al.**<sup>[371-373]</sup> haben Daten veröffentlicht, die eine Berechnung der Elektronegativität als Funktion der Hybridisierung und der Ladung erlauben<sup>[374]</sup>. Die Daten für C, H, Sn sind in Tab. 66 zusammengefaßt.

Element	EN nach Pauling	EN nach Allred-Rochow	EN nach Mullikan-Jaffé	Orbital
H	2.20	2.20	2.21	s
C	2.55	2.50	1.75	p
			2.48	sp <sup>3</sup>
			2.75	sp <sup>2</sup>
			3.29	sp
Sn <sup>II</sup>	1.8	-	2.67	30 % s
Sn <sup>IV</sup>	1.96	1.72	2.43	sp <sup>3</sup>

Tab. 66: Elektronegativitäten der Elemente H, C und Sn

Mit größerem s-Anteil in einem an einer Bindung beteiligten Orbital steigt die Elektronegativität des entsprechenden Elements an.

Die untersuchten Komplexe haben trigonal-bipyramidale Geometrie. Die Sn-Atom bindet die äquatorialen Methylgruppen mit sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale. Der Anstieg des s-Elektronenanteils im Vergleich zu sp<sup>3</sup>-Hybridorbitalen und die Veränderung der Hybridisierung am C-Atom (Tab. 93) führt zu einer Erhöhung der Elektronegativität des Sn nach **Mullikan-Jaffé**. Der sp<sup>2</sup>-Anteil und die Erhöhung der Elektronegativität sollten zu einer Verschiebung der Elektronendichte zum Sn und zu einer Verringerung der Elektronendichte am C-Atom führen.

Die größten Auswirkungen auf die chemische Verschiebung  $\delta$  (<sup>13</sup>C) des Me<sub>3</sub>SnCl haben DMSO mit 5.55 ppm und HMPT mit 5.17 ppm. Die Koordination von NMP hat auf die chemische Verschiebung  $\delta$  (<sup>13</sup>C) mit 2.30 ppm den geringsten Einfluß. Die chemische Verschiebung  $\delta$  des DMF-Adduktes von 3.38 ppm ähnelt dagegen überraschend der des Pyridin-Derivates. **Petrosyan et al.**<sup>[252]</sup> haben für Me<sub>3</sub>SnCl in d<sub>7</sub>-DMF eine chemische Verschiebung  $\delta$  (<sup>13</sup>C) von 1.6 ppm und eine <sup>1</sup>J (<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)-Kopplung von 513.4 Hz gefunden. Ein weiteres 1:1 Addukt stellt das von **Mitchell**<sup>[255]</sup> NMR-spektroskopisch untersuchte Me<sub>3</sub>SnCl · Pyridin dar. Die chemische Verschiebung  $\delta$  (<sup>13</sup>C) und die <sup>1</sup>J-Kopplung betragen hierbei 2.1 ppm und 472 Hz. Die <sup>1</sup>J-Kopplungen der Addukte des Me<sub>3</sub>SnCl unterscheiden sich nicht stark. Das HMPT-Addukt weicht mit 546 Hz deutlich vom Durchschnittswert von 516 Hz ab. Alle Kopplungen liegen über dem von **Mitchell**<sup>[255]</sup> für pentakoordinierte Trialkylzinnverbindungen postulierten Bereich von 450-480 Hz.

Die Addukte des Me<sub>3</sub>SnBr sind im Vergleich zum Cl-Homologen jeweils zu tieferem Feld verschoben. Diese Differenzen betragen zwischen ca. 0.8-2.5 ppm. Die stärksten Verschiebungen zu tieferem Feld werden bei den Addukten mit HMPT und DMSO angetroffen. Die entsprechenden Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  betragen 6.61 ppm und 6.43 ppm. Die deutlichste Veränderung zu Me<sub>3</sub>SnCl erfährt das NMP-Addukt mit einer chemischen Verschiebung  $\delta$  von 4.82 ppm. Die

schwächsten Verschiebungen zu tieferem Feld erfahren die Pyridin- und DMF-Addukte des  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  mit 4.50 ppm und 4.44 ppm.

Das von **Petrosyan et al**<sup>[252]</sup> in  $d_7$ -DMF vermessene  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  weist dagegen für die chemische Verschiebung  $\delta$  und die  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )-Kopplung die Werte 2.80 ppm und 490.8 Hz auf. Die  $^1\text{J}$ -Kopplung der hier untersuchten 1:1 Addukte des  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  ist mit durchschnittlich 507 Hz etwas kleiner als der entsprechende Wert bei den 1:1 Addukten des  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ . Dabei wird der kleinste Wert mit 493 Hz beim DMF-Addukt gefunden, während erwartungsgemäß das HMPT-Addukt mit einer  $^1\text{J}$ -Kopplung von 539 Hz den Spitzenwert bildet.

Bei den Addukten des  $\text{Me}_3\text{SnI}$  kann im Vergleich mit den Addukten des  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  eine weitere Tieffeldverschiebung beobachtet werden. Die stärkste Auswirkung hat DMSO mit einer chemischen Verschiebung  $\delta$  von 6.67 ppm. Die Adukte mit DMF und NMP zeigen bei der chemischen Verschiebung  $\delta$  mit 5.81 ppm und 5.80 ppm sowie der  $^1\text{J}$ -Kopplung mit 483 Hz und 484 Hz ähnlichen Werte. Die geringste Wirkung auf die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) des  $\text{Me}_3\text{SnI}$  mit 5.06 ppm zeigt das Pyridin. Die  $^1\text{J}$ -Kopplung liegt mit 494 Hz höher als bei den beiden vorgenannten Addukten des  $\text{Me}_3\text{SnI}$ .

Die Aufnahme hochauflösender NMR-Spektren des Adduktes von  $\text{Me}_3\text{SnI}$  mit HMPT kann wegen der spontanen Bildung eines in HMPT unlöslichen gelben Feststoffes nicht bewerkstelligt werden. Daher bildet das Addukt mit DMSO bzgl. der  $^1\text{J}$ -Kopplung mit 536 Hz den Spitzenwert.

Alle chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) der  $\text{Me}_3\text{SnOTf}$ -Addukte haben negative Vorzeichen und erfahren gegenüber den  $\text{Me}_3\text{SnX}$ -Addukten ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) Hochfeldverschiebungen. Das Addukt mit DMSO liegt dabei mit -1.11 ppm bei tiefstem Feld. Mit -2.01 ppm und -1.99 ppm haben die Addukte mit Pyridin und HMPT die Signale bei höchstem Feld. Die Werte der Addukte von DMF und NMP haben mit -1.39 ppm und -1.48 ppm dagegen vergleichbare Größenordnung.

Der Durchschnittswert der beobachteten  $^1\text{J}$ -Kopplungen beträgt ca. 525 Hz und ist somit größer als bei  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  und  $\text{Me}_3\text{SnBr}$ . Die größte  $^1\text{J}$ -Kopplung weist dabei erwartungsgemäß das HMPT-Addukt mit 569 Hz auf. Die anderen Addukte haben  $^1\text{J}$ -Kopplungen im Bereich von 510-519 Hz.

Lösungsmittel	$\text{Me}_3\text{SnCl}$	$\text{Me}_3\text{SnBr}$	$\text{Me}_3\text{SnI}$	$\text{Me}_3\text{SnOTf}$
Pyridin	3.45/509	4.50/501	5.06/494	-2.01/513
DMF	3.38/507	4.44/493	5.81/483	-1.39/510
DMSO	5.55/515	6.43/495	6.67/536	-1.11/513
NMP	2.30/502	4.82/507	5.80/484	-1.48/519
HMPT	5.17/546	6.61/539	-	-1.99/569
unkomplexiert	0.00/386	-0.10/372	-1.43/350	

Tab. 67:  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) in ppm und  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ ) in Hz

Die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die untersuchten  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Verbindungen sind in Tab. 68 zusammengefaßt.

Die chemische Verschiebungen  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) der Methylprotonen aller Addukte liegen bei höherem Feld als im unkomplexierte  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in  $\text{CDCl}_3$  mit 0.66 ppm. Die stärkste Verschiebung zu höherem Feld erfährt das  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  dabei erwartungsgemäß in HMPT mit 0.10 ppm. Die geringste Wirkung auf  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  hat mit einer chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) von 0.51 ppm DMSO. Die Werte der  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplungen liegen zwischen 68 Hz für Pyridin und 72 Hz für HMPT. Sie unterscheiden sich deutlich von der  $^2\text{J}$ -Kopplung des  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in  $\text{CDCl}_3$  mit 58 Hz.

Beim Br-Derivat liegen die chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) aller Addukte bei höherem Feld als in einer Lösung von  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  in  $\text{CDCl}_3$  mit 0.80 ppm, aber auch bei tieferem Feld als in den Addukten des  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ . Die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) der Methylprotonen wird mit 0.24 ppm am stärksten durch HMPT beeinflusst. In DMSO beobachtet man mit einer chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) von 0.59 ppm die geringste Wirkung auf  $\text{Me}_3\text{SnBr}$ . Die Werte der  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplungen liegen zwischen 68 Hz für Pyridin und 71 Hz für HMPT. Sie unterscheiden sich deutlich von der  $^2\text{J}$ -Kopplung des  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  in  $\text{CDCl}_3$  mit 58 Hz.

Die Addukte des  $\text{Me}_3\text{SnI}$  weisen chemische Verschiebungen  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) zwischen -0.06 ppm für NMP und 0.59 ppm für Pyridin auf. Die chemische Verschiebung des unkomplexierten  $\text{Me}_3\text{SnI}$  in  $\text{CDCl}_3$  beträgt 0.88 ppm. Aussagen zur chemischen Verschiebung  $\delta$  und zur  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplung eines Adduktes mit HMPT sind wegen der Schwerlöslichkeit des entstehenden gelben Feststoffs in HMPT nicht möglich. Die Werte der  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplung liegen zwischen 66 Hz für Pyridin und 70 Hz für DMSO. Diese unterscheiden sich somit deutlich von der  $^2\text{J}$ -Kopplung des  $\text{Me}_3\text{SnI}$  in  $\text{CDCl}_3$  mit 57 Hz.

$\text{Me}_3\text{SnOTf}$  weist in  $\text{CCl}_4$  eine chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) von -0.99 ppm auf. Die  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplung beträgt 65 Hz. Die Unterschiede zwischen den chemischen Verschiebungen des Grundkörpers und der gebildeten Addukte sind größer als bei  $\text{Me}_3\text{SnX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). So stellt etwa HMPT das Lösungsmittel mit der geringsten Wirkung auf die chemische Verschiebung  $\delta$  von  $\text{Me}_3\text{SnOTf}$  mit 1.02 ppm dar. In Pyridin wird eine chemische Verschiebung von 0.95 ppm gefunden. Die deutlichste Verschiebung zu höherem Feld erfährt das  $\text{Me}_3\text{SnOTf}$  unter dem Einfluß des DMSO mit einem Wert für die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) von 0.53 ppm.

Lösungsmittel	$\text{Me}_3\text{SnCl}$	$\text{Me}_3\text{SnBr}$	$\text{Me}_3\text{SnI}$	$\text{Me}_3\text{SnOTf}$
Py	0.23/68	0.34/68	0.59/66	0.95
DMF	0.25/70	0.47/70	0.29/68	0.61/70
DMSO	0.51/70	0.59/69	0.12/70	0.53
NMP	0.16/70	0.40/69	-0.06/67	0.65
HMPT	0.10/72	0.24/71	-	0.59/70
unkomplexiert	0.66/58	0.80/58	0.88/57	-0.99/65

Tab. 68:  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) in ppm und  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ ) in Hz

Die Indizierung der C- und H-Atome der  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$ - und  $\text{Bu}_3\text{SnOTf}$ -Komplexe erfolgt zur erleichterten Zuordnung der Signale gemäß Abb. 89. Auf eine detaillierte Diskussion der  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ -Komplexe wird verzichtet.

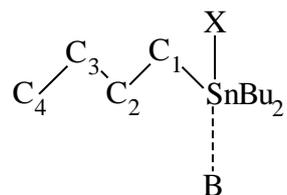


Abb. 89: Indizierung der C-Atome der am Sn gebundenen Butylgruppen

Die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) und der  $^n\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{13}\text{C}$ )-Kopplungen ( $n = 1, 2, 3$ ) der Addukte von  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  sind in Tab. 69 aufgeführt. Die Indizierung der C-Atome erfolgt dabei gemäß Abb. 89.

Das unkomplexierte  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  weist in  $\text{CDCl}_3$  folgende Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) in ppm und der  $^1\text{J}$ -,  $^2\text{J}$ - und  $^3\text{J}$ -Kopplungen in Hz auf: 17.23/326 ( $\text{C}_1$ ), 28.20/24 ( $\text{C}_2$ ), 26.7/65 ( $\text{C}_3$ ), 13.53 ( $\text{C}_4$ ).

Die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  der C-Atome  $\text{C}_1$  liegen zwischen 21.87 ppm für das Pyridin-Addukt und 24.07 ppm für das HMPT-Addukt. Dies entspricht Tieffeldverschiebungen im Bereich von ca. 4.6-6.8 ppm. Die  $^1\text{J}$ -Kopplungen variieren zwischen 404 Hz für DMSO und 453 Hz für DMF, was Vergrößerungen um 78-127 Hz bedeutet.

Der Bereich der chemischen Verschiebung der C-Atome  $\text{C}_2$  liegt zwischen 29.76 ppm für das HMPT-Addukt und 30.27 für das NMP-Addukt. Damit ist die Variationsbreite der Tieffeldverschiebung mit Werten zwischen ca. 1.6-2.1 ppm eng. Die  $^2\text{J}$ -Kopplungen liegen zwischen 27 Hz bei DMSO und 30 Hz für NMP und DMF. Dies entspricht einer Vergrößerung im Bereich von 3-6 Hz im Vergleich mit dem Wert von  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  in  $\text{CDCl}_3$ .

Der Bereich der chemischen Verschiebung der C-Atome  $\text{C}_3$  liegt zwischen 27.92 ppm für das Pyridin-Addukt und 28.48 ppm für das NMP-Addukt. Die Variationsbreite der Tieffeldverschiebung mit Werten zwischen ca. 1.2-1.8 ppm ist ähnlich eng wie bei den C-Atomen  $\text{C}_2$ . Die  $^3\text{J}$ -Kopplungen liegen zwischen 73 Hz bei NMP und 78 Hz für HMPT. Im Vergleich zum unkomplexierten  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  entspricht dies einer Vergrößerung im Bereich von 8-13 Hz.

Für die C-Atome C<sub>4</sub> findet man chemische Verschiebungen  $\delta$  (<sup>13</sup>C) im Bereich von 14.63 ppm für das Addukt mit Pyridin und 15.69 ppm für das Addukt mit DMSO. Dies entspricht Tieffeldverschiebungen gegenüber dem unkomplexierten Bu<sub>3</sub>SnBr zwischen 1.1-2.2 ppm. Hieraus folgt:

1. Die Signale der C-Atome C<sub>1-4</sub> aller Addukte werden zu tieferem Feld verschoben.
2. Die größten chemischen Verschiebungen erfahren die C-Atome C<sub>1</sub>.
3. Die Werte der <sup>1</sup>J (<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C)-Kopplungen liegen mit Ausnahme des DMF-Adduktes unterhalb des von Mitchell<sup>[255]</sup> für pentakoordinierte R<sub>3</sub>Sn-Verbindungen empirisch gefundenen Bereichs von 450-480 Hz. Das Addukt in DMSO weist mit 404 Hz eine <sup>1</sup>J-Kopplung auf, die nur geringfügig oberhalb des von Mitchell für tetrakoordinierte Trialkylzinnverbindungen empirisch gefundenen Bereichs zwischen 330-390 Hz liegt. Auch die <sup>2</sup>J-Kopplung ist mit 27 Hz die kleinste der hier untersuchten Addukte. Diese Werte sprechen zumindest für eine schwache Bindung zwischen der Lewis-Säure und der Lewis-Base. Allerdings überrascht die stärkste Tieffeldverschiebung des C-Atoms C<sub>4</sub>.

Lösungsmittel	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
Pyridin	21.87/434	29.79/28	27.92/77	14.63
DMF	22.73/453	29.92/30	28.10/74	14.84
DMSO	23.79/404	29.97/27	28.24/74	15.69
NMP	23.16/439	30.27/30	28.48/73	15.24
HMPT	24.07/438	29.76/28	28.16/78	14.97
unkomplexiert	17.2/330	28.5/23	26.9/60	13.6
	17.23/326	28.20/24	26.70/65	13.53

Tab. 69:  $\delta$  (<sup>13</sup>C)/ppm und <sup>n</sup>J (Sn-C)/Hz von Bu<sub>3</sub>SnBr

Die chemischen Verschiebung  $\delta$  (<sup>13</sup>C) und die <sup>n</sup>J (<sup>119</sup>Sn, <sup>13</sup>C)-Kopplungen (n = 1, 2, 3) der Addukte von Bu<sub>3</sub>SnOTf sind in Tab. 70 aufgeführt. Die Indizierung der C-Atome erfolgt dabei gemäß Abb. 89.

Das unkomplexierte Bu<sub>3</sub>SnOTf weist in CDCl<sub>3</sub> folgende Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  (<sup>13</sup>C) in ppm und der <sup>1</sup>J-, <sup>2</sup>J- und <sup>3</sup>J-Kopplungen in Hz auf: 21.25/378 (C<sub>1</sub>), 27.28/29 (C<sub>2</sub>), 26.7/80 (C<sub>3</sub>), 13.43(C<sub>4</sub>).

Die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  der C-Atome C<sub>1</sub> liegen zwischen 18.97 ppm für das Pyridin-Addukt und 21.59 ppm für das HMPT-Addukt. Dabei entsprechen die Werte der Addukte von DMSO und HMPT Tieffeldverschiebungen im Bereich von 0.20-0.45 ppm. Bei den Addukten des Pyridins, des DMF und des NMP beobachtet man dagegen Hochfeldverschiebungen zwischen 0.2-2.2 ppm. Die <sup>1</sup>J-Kopplungen variieren zwischen 458 Hz für Pyridin und 502 Hz für DMF, was Vergrößerungen um 80-124 Hz entspricht.

Der Bereich der chemischen Verschiebung der C-Atome  $C_2$  liegt zwischen 29.07 ppm für das NMP-Addukt und 29.43 für das DMSO-Addukt. Die Variationsbreite der Tieffeldverschiebung ist mit Werten zwischen ca. 1.8-2.2 ppm eng. Die  $^2J$ -Kopplungen liegen zwischen 28 Hz bei DMSO und DMF und 29 Hz für Pyridin, NMP und HMPT. Dies bedeutet im Vergleich mit dem Wert von  $Bu_3SnBr$  in  $CDCl_3$  eine Verkleinerung zwischen 0-1 Hz.

Der Bereich der chemischen Verschiebung der C-Atome  $C_3$  liegt zwischen 27.82 ppm für das Pyridin-Addukt und 28.35 ppm für das HMPT-Addukt. Die Variationsbreite der Tieffeldverschiebung ist mit Werten zwischen ca. 1.1-1.6 ppm etwas enger als bei den C-Atomen  $C_2$ . Die  $^3J$ -Kopplungen liegen zwischen 76 Hz bei DMF und bei DMSO sowie 86 Hz für HMPT. Im Vergleich zum unkomplexierten  $Bu_3SnOTf$  entspricht dies bei DMF und DMSO einer Verkleinerung von 4 Hz, während bei NMP keine Veränderung zum Grundkörper festzustellen ist. Die Vergrößerung der  $^3J$ -Kopplung bewegt sich bei Pyridin und HMPT im Bereich von 4-6 Hz.

Für die C-Atome  $C_4$  findet man chemische Verschiebungen  $\delta$  ( $^{13}C$ ) im Bereich von 14.30 ppm für das Addukt mit Pyridin und 15.48 ppm für das Addukt mit DMSO. Dies entspricht Tieffeldverschiebungen gegenüber dem unkomplexierten  $Bu_3SnOTf$  zwischen 0.9-2.1 ppm.

Folgende Aussagen können getroffen werden:

1. Die Addukte mit Pyridin, DMF und NMP weisen bei den C-Atomen  $C_1$  Hochfeldverschiebungen auf.
2. Die Auswirkungen auf die chemische Verschiebung liegen bei allen Kohlenstoffen  $C_{1-4}$  in ähnlichen Größenordnungen.
3. Die Werte der  $^1J$  ( $^{119}Sn$ - $^{13}C$ )-Kopplungen liegen anders als bei  $Bu_3SnBr$  innerhalb des von **Mitchell**<sup>[255]</sup> für pentakoordinierte  $R_3Sn$ -Verbindungen empirisch gefundenen Bereichs von 450-480 Hz. Die Vergrößerung der Kopplung liegt mit 80-124 Hz allerdings in ähnlichem Bereich wie bei  $Bu_3SnBr$  mit 78-127 Hz.

Im unkomplexierten  $Bu_3SnOTf$  weist die  $CF_3$ -Gruppe im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 120.34 ppm auf. Das Signal bildet ein Quartett mit einer  $^1J$  ( $^{13}C$ - $^{19}F$ )-Kopplungskonstante von 318 Hz.

Lösungsmittel	$C_\alpha$ (n=1)	$C_\beta$ (n=2)	$C_\gamma$ (n=3)	$C_\delta$
Py	18.97/458	29.21/29	27.82/84	14.30
DMF	19.92/466	29.21/28	28.04/76	14.67
DMSO	21.34/466	29.43/28	28.25/76	15.48
NMP	20.92/463	29.07/29	27.93/80	14.51
HMPT	21.59/502	29.16/29	28.35/86	14.83
unkomplexiert	21.15/378	27.28/29	26.73/80	13.43

Tab. 70:  $\delta$  ( $^{13}C$ )/ppm und  $^nJ$  (Sn-C)/Hz von  $Bu_3SnOTf$

Die chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) der Addukte von  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  sind in Tab. 71 aufgeführt. Die Indizierung der H-Atome erfolgt gemäß Abb. 89. Sämtliche Protonen erfahren im Vergleich zum unkomplexierten  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  eine Hochfeldverschiebung und die Werte differieren stark. Diese großen Unterschiede sollten etwa bei den Protonen  $\text{H}_4$  nicht bestehen. Die Unterschiede der Protonen  $\text{H}_1$  stellen dagegen eine systematische Identifikationshilfe dar.

Lösungsmittel	$\text{H}_4$	$\text{H}_3$	$\text{H}_2$	$\text{H}_1$
Pyridin	0.11	0.64	0.84	1.14
DMF	0.68	1.12	1.12	1.47
DMSO	0.77	1.07	1.20	1.50
NMP	0.44	0.89	0.89	1.24
HMPT	0.47	0.79	0.90	1.27
Chinolin	1.05	1.53	1.74	2.04
unkomplexiert	0.89	1.31	1.32	1.60

Tab. 71:  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) von  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) der Protonen  $\text{H}_4$  werden auf den Wert der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) des unkomplexierten  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  kalibriert, um die Unterschiede zwischen den Lösungsmitteln herauszuarbeiten, und um Gruppeneffekte zwischen ähnlichen Lösungsmitteln zu verdeutlichen. Diese Daten sind in Tab. 72 zusammengefasst.

Lösungsmittel	$\text{H}_4$	$\text{H}_3$	$\text{H}_2$	$\text{H}_1$
Pyridin	0.89	1.42	1.66	1.92
DMF	0.89	1.33	1.33	1.68
DMSO	0.89	1.19	1.32	1.62
NMP	0.89	1.34	1.34	1.69
HMPT	0.89	1.21	1.32	1.69
unkomplexiert	0.89	1.31	1.32	1.60

Tab. 72: Kalibrierte chemische Verschiebungen  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) von  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$

Aus diesen chemischen Verschiebung  $\delta$  lassen sich einige Tendenzen ablesen:

1. Bei den Protonen  $H_1$  zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der kalibrierten chemischen Verschiebung  $\delta$  des Pyridin-Adduktes gegenüber den anderen Addukten. Dies kann mit den unterschiedlichen koordinierenden Zentren in Verbindung gebracht werden.
2. Der Unterschied in den kalibrierten chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1H$ ) wird bei den Protonen  $H_2$  zwischen dem Pyridin-Addukt und den restlichen Addukten noch deutlicher. Dagegen nähern sich die Werte bei den Protonen  $H_3$  an.
3. Die kalibrierten chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1H$ ) des NMP- und des DMF-Adduktes stimmen sehr gut überein.
4. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1H$ ) der Protonen  $H_2$  und  $H_3$  des DMF- und des NMP-Adduktes haben jeweils die gleichen Werte. Sie zeigen ein ähnliches Verhalten wie das unkomplexierte  $Bu_3SnBr$  in  $CDCl_3$ , während sich die Addukte mit Pyridin, DMSO und HMPT in den angesprochenen chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1H$ ) so deutlich unterscheiden, daß eine Separierung der zugehörigen Signale zu erkennen ist. Dies könnte an Wechselwirkungen zwischen den betreffenden Protonen und der koordinierende Lewis-Base liegen.  $CDCl_3$  wird als schwach koordinierendes Lösungsmittel angesehen. Die vermuteten Wechselwirkungen sind daher für das  $CDCl_3$  auszuschließen. Die ähnlichen Werte im Fall des DMF- und des NMP-Adduktes geben dazu Anlaß, diese Erklärung auf die beiden Addukte auszuweiten

Die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^1H$ ) der Addukte von  $Bu_3SnOTf$  sind in Tab. 73 aufgeführt. Die Indizierung der H-Atome erfolgt dabei gemäß Abb. 89. Alle Protonen werden zu hohem Feld verschoben. Die Werte aller Protonen differieren stark. Die Aussagen zum qualitativen Verhalten der chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1H$ ) haben hier die gleiche Gültigkeit wie beim  $Bu_3SnBr$ .

Lösungsmittel	$H_\alpha$	$H_\beta$	$H_\gamma$	$H_\delta$
Pyridin	0.05	0.59	0.84	0.94
DMF	0.67	1.12	1.12	1.43
DMSO	0.74	0.99	1.17	1.42
NMP	0.39	0.85	0.85	1.16
HMPT	0.47	0.73	0.92	1.21
unkomplexiert	0.90	1.34	1.38	1.65

Tab. 73:  $\delta$  ( $^1H$ ) von  $Bu_3SnOTf$

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) der Protonen  $\text{H}_4$  der Addukte des  $\text{Bu}_3\text{SnOTf}$  werden auf den Wert der chemischen Verschiebung  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) des unkomplexierten  $\text{Bu}_3\text{SnOTf}$  kalibriert. Diese Daten sind in Tab. 74 zusammengefaßt.

Lösungsmittel	$\text{H}_4$	$\text{H}_3$	$\text{H}_2$	$\text{H}_1$
Pyridin	0.90	1.44	1.69	1.79
DMF	0.90	1.35	1.35	1.66
DMSO	0.90	1.15	1.33	1.58
NMP	0.90	1.36	1.36	1.67
HMPT	0.90	1.16	1.35	1.64
unkomplexiert	0.90	1.34	1.38	1.65

Tab. 74:  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) von  $\text{Bu}_3\text{SnOTf}$

Aus diesen chemischen Verschiebung  $\delta$  lassen sich einige Tendenzen ablesen:

1. Bei den Protonen  $\text{H}_1$  zeigt sich wie bei  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  ein deutlicher Unterschied in der kalibrierten chemischen Verschiebung  $\delta$  des Pyridin-Adduktes gegenüber den anderen Addukten. Die Unterschiede sind kleiner als bei den Addukten des  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$ .
2. Der Unterschied in den kalibrierten chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) wird bei den Protonen  $\text{H}_2$  zwischen dem Pyridin-Addukt und den restlichen Addukten deutlicher. Die Werte bei den Protonen  $\text{H}_3$  nähern sich wie bei  $\text{Bu}_3\text{SnBr}$  an.
3. Die kalibrierten chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) des NMP- und des DMF-Adduktes stimmen gut überein.

Die Auswirkungen weiterer Wechselwirkungen zwischen den betreffenden Protonen und der Lewis-Base existieren auch für die Addukte des  $\text{Bu}_3\text{SnOTf}$ .

## 9. Zusammenfassung

- Die Michael-analoge Addition von  $R_6Sn_2$  an Enone mit verschiedenen Cu(I)-Katalysatoren gelingt nicht. Bei den Reaktionen mit  $Bu_6Sn_2$  kann kein Umsatz beobachtet werden. Cyclische Enone liefern mit  $Me_6Sn_2$  bei komplettem Umsatz des Distannans  $Me_4Sn$  als Hauptprodukt.
- Die Übergangsmetallkomplexe  $Rh(COD)acac$ ,  $Rh(COD)acac / 2 PPh_3$ ,  $RhL_3Cl$ ,  $Rh(COD)BF_4$ ,  $PtL_4$  und  $NiL_4$  bewirken bei der Addition von  $Bu_6Sn_2$  an terminale Alkine geringe Umsätze. Die  $^{119}Sn$ -NMR-Spektren weisen auf die Bildung der gewünschten Additionsprodukte und von Tributylstannylalkinen hin.
- Die Pd-katalysierte Addition von 1,2-disubstituierten 1,1,2,2-Tetrabutyl-distannanen an terminale Alkine gelingt nicht. Mit 1,2-Diacetoxy-1,1,2,2-tetrabutyl-1,2-distannan kann kein Umsatz erzielt werden und bei der Reaktion von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrabutyl-1,2-distannan mit terminalen Alkinen werden  $Bu_3SnCl$  und  $Bu_2(Cl)SnOSn(Cl)Bu_2$  gebildet.
- Die Synthese von 1,2-Bis(tributylstannyl)alkenen durch doppelte Stille-Kupplung an 1,2-Dibromalkenen mit  $Pd(dba)_2$  als Katalysator gelingt nicht. Das eingesetzte  $Bu_6Sn_2$  wird in einer Eliminierungsreaktion vollständig zu  $Bu_3SnBr$  umgesetzt.
- Beim Versuch, 2,3-Dibrom-2,3-dimethyl-2,3-distannabutan durch Bromodemethylierung von  $Me_6Sn_2$  mit  $Me_2SnBr_2$  zu synthetisieren, werden  $Me_3SnBr$  und metallisches Sn erhalten.
- $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane werden in einer mehrstufigen Synthesefolge ausgehend von  $Me_2SnH_2$ , LDA und Dibromalkanen in besseren Ausbeuten als durch Reduktion der  $\alpha,\omega$ -Bis(halodimethylstannyl)alkane mit organischen Zinnhydriden universell dargestellt.
- Die Kupplung von 2,3-Dihalo-2,3-dimethyl-2,3-distannabutanen und  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen durch Grignard-Reaktion zur Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distannacycloalkanen gelingt nicht.
- Die  $^{119}Sn$ -NMR-Spektren liefern Hinweise auf die Bildung von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distannacycloalkanen durch Pd-katalysierte Cyclisierung von  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkanen. Allerdings entstehen Produktgemische, in welchen die gewünschten Verbindungen nicht über den Status von Nebenprodukten hinauskommen und deren Isolierung nicht gelingt.
- Die Anwendung der Cu(I)-katalysierten Stille-Kupplung zwischen 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-1-alkenen und Allylbromid gelingt in schlechten Ausbeuten.

- Am Beispiel der Modellspezies 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester wird die Cu(I)-katalysierte Stille-Reaktion im Bezug auf die Reaktionsparameter Solvens, Katalysator, Zutropfgeschwindigkeit und Halogenkomponente optimiert. Diese Informationen können erfolgreich bei der doppelten Kupplung zwischen Allylbromid und 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkenen eingesetzt werden.
- Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die doppelte Kupplung zwischen 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkenen und anderen organischen Halogeniden gelingt nicht. Trotz vollständigen Umsatzes ist die isolierte Ausbeute an Produktgemisch gering.
- Die Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit den lewis-basischen Lösungsmitteln NMP und DMA führt zu 1:1 und 1:2 Addukten mit Penta- oder Hexakoordination am Zentralatom.
- Die strukturelevanten NMR-Daten der 1:2 Addukte von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zeigen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{CDCl}_3$  bei den niedrigeren Homologen einen stärkeren Einfluß der Komplexierung und Koordinationsaufweitung, weisen aber auf eine Pentakoordination hin. Dies wird am Br-Derivat durch Vergleich mit den NMR-Daten des bei 50°C vermessenen 1:1 Addukt bestätigt. Das Verhalten des I-Derivates in Lösung und die daraus resultierenden NMR-Daten sprechen für eine geringere Stabilität dieses Komplexes im Vergleich zu den Addukten der niedrigeren Homologen.
- Bei den entsprechenden 2:1 Addukten zwischen  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  und NMP kann die Koordinationsaufweitung durch intermolekulare Sn-X-Wechselwirkung demonstriert werden. Das Cl-Derivat weist an beiden Zentralatomen eine Pentakoordination auf, während beim Br-Derivat das von NMP komplexierte Sn-Atom hexakoordiniert ist. Der Vergleich der strukturelevanten NMR-Daten weist auf die größere Stabilität der Cl-Verbrückung hin.
- Anhand von Multikern-MR-Analysen kann gezeigt werden, daß 1:2 Mischungen von  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit DMA und NMP keine Hexakoordination aufweisen. Die strukturelevanten Parameter der 1:1 Mischung von  $\text{Bu}_2\text{SnI}_2$  und NMP sind in unverdünntem Zustand und in  $\text{C}_6\text{D}_6$  größer als in der entsprechenden 1:2 Mischung.
- Mittels einer computerunterstützten Analyse auf Basis der Korrelationsmethode MP2 können die Bindungsverhältnisse am Beispiel der 1:1 und 1:2 Addukten des  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  und NMP unter Vernachlässigung der d-Orbitale am Zentralatom mit Elektronenmangelbindungen erklärt werden.
- In einer Vergleichsreihe werden die Einflüsse der Lösungsmittel Chinolin, Pyridin, DMF, NMP, DMSO und HMPT auf die  $^1\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ - $^{13}\text{C}$ )- und die  $^2\text{J}$  ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ )-Kopplungskonstanten sowie die chemische Verschiebung  $\delta$  ( $^{119}\text{Sn}$ ) als strukturelevanten Parameter von Tributyl- und Trimethylzinnverbindungen untersucht.

## Dank

Für das Anfertigen von Spektren und Analysen danke ich den folgenden Damen und Herren:

NMR	Herrn M. A. Ardjmandian, Herrn Dipl.-Chem. R. R. Böduel, Frau Dr. K. A. Böttcher, Herr Dr. B. Costisella, Frau A. Danzmann, Frau Dipl.-Chem. S. Dieckmann, Herrn Dr. S. N. Moschref, Herrn Dr. K. Schürmann, Herrn Dr. M. Schütze und Frau Dipl.-Chem. C. M. Thiele
IR	Frau A. Bokelmann Herr Dipl.-Chem. R. Seelbinder
GC	Frau A. Bokelmann
GC-MS	Herrn D. Köpke
Raman	Frau W. Buß

Mein besonderer Dank gilt Frau S. Thangaraja für Ihre herausragende experimentelle Mitarbeit im Rahmen Ihrer Ausbildung zur Chemielaborantin an der Universität Dortmund.

Herrn Dr. S. N. Moschref möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die entspannende Atmosphäre auch außerhalb der Universität danken.

Herrn Dipl.-Chem. R. R. Böduel danke ich für die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und die partielle Durchsicht des Manuskripts.

Frau Ch. Nettelbeck danke ich für die sachkundige Mithilfe und viele essentielle Tips und aus kulinarischer Sicht zusammen mit Frau U. Hoffmann für den Erhalt meines „Idealgewichts“.

Bei Herrn Prof. Dr. A. F. El Faragy bedanke ich mich für viel zu wenige Stunden voller Kurzweil und Kompetenz.

Herrn M. A. Ardjmandian danke ich für viele Gespräche in beruhigendem Ambiente.

Herrn Dipl.-Chem. M. Braunschweig danke ich für sein Engagement und viel Rechenzeit bei der Erarbeitung der bindungstheoretischen Betrachtung in Kapitel 7.

Herrn Dr. H. Preut, Herrn Dipl.-Chem. M. Berkei und Herrn Dipl.-Chem. F. Neikes möchte ich für das geduldige und zuvorkommende Anfertigen der Kristallstrukturanalysen danken.

Schlußendlich danke ich den Mitarbeitern des AK Jurkschat und der Arbeitsgruppe um Dr. F. Uhlig besonders den Herren Dr. I. Prass und Dipl. Chem. U. Hermann für wertvolle Hinweise und Chemikalienspenden.

## 10. Experimenteller Teil

### 10.1. Allgemeine Arbeitstechnik und Analysemethoden

Alle Umsetzungen werden in ausgeheizten Normalschliffglasgeräten unter Argon als Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel werden nach Standardmethoden<sup>[375,376]</sup> getrocknet und absolutiert sowie unter Argon gelagert.

Die Produkte werden mit folgenden Geräten analysiert:

#### a) NMR

$^1\text{H}$	Varian EM 360; Bruker DPX 300, Bruker DRX 400
$^{13}\text{C}$	Bruker DPX 300, Bruker DRX 400
$^{29}\text{Si}$	Bruker DPX 300, Bruker DRX 400
$^{119}\text{Sn}$	Bruker DPX 300, Bruker DRX 400

Die Substanzen werden im Normalfall in  $\text{CDCl}_3$  (ca. 5-30 Vol.-%) bei Raumtemperatur vermessen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  (ppm) sind in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gegen  $\text{CHCl}_3$  bzw.  $\text{CDCl}_3$  als internem Standard vermessen. Bei den Aufnahmen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wird TMS als Standard gesetzt und bei den  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren wird gegen  $\text{Me}_4\text{Sn}$  gemessen. Zur erleichterten Zuordnung der Signale in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden DEPT-Spektren angefertigt.

#### b) Schwingungsspektroskopie

IR	Nicolet Impact 400 D
Raman	Spectra Physics PHO

Luftunempfindliche Substanzen werden zwischen KBr- oder NaCl-Platten vermessen, während empfindliche Substanzen in einer Küvette unter Ar untersucht werden.

## c) GC-MS-Kopplung

GC Fisons 8130, Fisons 9130 mit 25 m CP SIL 5 CB  
GC- Finnigan MAT ITD 800 in Verbindung mit Dani 8521 a  
MS

## d) Schmelzpunktbestimmung

Smp. Büchi SMP 20 (unkorrigiert)

Der Gehalt von Grignard-Lösungen wird durch „acidimetrische Titration“ bestimmt. Der quantitative Nachweis von Butyllithium wird mit der „Doppelten Titration nach Gilman“ geführt<sup>[377,378]</sup>.

## 10.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

$\text{Me}_4\text{Sn}$	aus $\text{MeMgBr}$ und $\text{SnCl}_4$ <sup>[380]</sup>
$\text{Me}_3\text{SnCl}$	aus $\text{Me}_4\text{Sn}$ und $\text{SnCl}_4$ <sup>[381]</sup>
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2$	aus $\text{Me}_2\text{SnO}$ und $\text{HCl}$ <sup>[382]</sup>
$\text{Me}_3\text{SnBr}$	aus $\text{Me}_4\text{Sn}$ und $\text{Br}_2$ <sup>[383]</sup>
	aus $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$ und $\text{R}_4\text{Sn}$ durch Bromodemethylierung <sup>[40,142]</sup>
$\text{Me}_2\text{SnBr}_2$	aus $\text{Me}_2\text{SnO}$ und $\text{HBr}$ <sup>[382]</sup>
$\text{Me}_2\text{SnI}_2$	aus $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ und $\text{Me}_3\text{SiI}$ <sup>[384]</sup>
$\text{Me}_3\text{SnH}$	aus $\text{Me}_3\text{SnCl}$ und $\text{LiAlH}_4$ <sup>[385]</sup>
$\text{Me}_2\text{SnH}_2$	aus $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ und $\text{Bu}_3\text{SnH}$ <sup>[386]</sup>
	aus $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ und $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ <sup>[44]</sup>
$\text{Me}_6\text{Sn}_2$	aus $\text{Me}_3\text{SnH}$ unter $\text{Pd}(0)$ -Katalyse <sup>[29,42]</sup>
$\text{Bu}_6\text{Sn}_2$	aus $\text{Bu}_3\text{SnH}$ unter $\text{Pd}(0)$ -Katalyse <sup>[29,42]</sup>
$n\text{-Bu}_4\text{Sn}$	aus $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ und $\text{SnCl}_4$ <sup>[387,388]</sup>
$\text{Bu}_3\text{SnCl}$	aus $\text{Bu}_4\text{Sn}$ und $\text{SnCl}_4$ <sup>[381]</sup>
	aus $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ und $\text{Bu}_3\text{SnH}$ <sup>[386]</sup>
$\text{Bu}_3\text{SnBr}$	aus $\text{Bu}_4\text{Sn}$ und $\text{Br}_2$ <sup>[389,390]</sup>
$\text{Me}_3\text{SnOH}$	aus $\text{Me}_3\text{SnCl}$ und $\text{NaOH}$ <sup>[391]</sup>
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$	aus $\text{Me}_3\text{SnOH}$ und $\text{CaH}_2$ <sup>[392]</sup>
$\text{Me}_3\text{SnOTf}$	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$ und Trifluormethansulfonsäureanhydrid <sup>[393]</sup>
$\text{Bu}_3\text{SnOTf}$	aus $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ und Trifluormethansulfonsäureanhydrid <sup>[394]</sup>
$\text{Pd}(\text{dba})_2$	aus $\text{PdCl}_2$ und $\text{DBA}$ <sup>[395]</sup>
$\text{PdL}_4$	aus $\text{Pd}$ -acetylacetonat, $\text{PPh}_3$ , $\text{AlEt}_3$ <sup>[396]</sup>
$\text{Bu}_3\text{SnSiMe}_3$	aus $\text{Bu}_3\text{SnLi}$ und $\text{Me}_3\text{SiCl}$ <sup>[48]</sup>
$\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$	aus $\text{Me}_3\text{SnLi}$ und $\text{Me}_3\text{SiCl}$ <sup>[48]</sup>
1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-alkene	aus terminalen Alkinen und $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ <sup>[48]</sup>
1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkene	aus terminalen Alkinen und $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ <sup>[29]</sup>
$\text{Bu}_2\text{SnI}_2$	aus $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ und $\text{Me}_3\text{SiI}$ <sup>[384]</sup>
$\text{Bu}_2\text{SnH}_2$	aus $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ und $\text{LiAlH}_4$ <sup>[44]</sup>
Ethynyl-Methyl-Keton	aus 2-Hydroxybut-3-in und $\text{CrO}_3$ <sup>[397]</sup>

$\text{Bu}_3\text{SnH}$ ,  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Bu}_2\text{SnBr}_2$  und  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$  sind kommerziell erhältliche Produkte.

### 10.3. Präparative Vorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1)

Versuche 1-8: Umsetzung von Enonen mit  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  unter Cu(I)-Katalyse

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden das Katalysatorensystem, das Lösungsmittel, die Enon-Komponente und  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  vorgelegt. Anschließend läßt man bei 100°C rühren. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie.

V.	Ansatz	t/h	Umsatz
1	3.5 g (3.0 mL, 6 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-on 230 mg (10 mol-%) $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 44 mg (53 $\mu\text{L}$ , 0.2 mmol) $\text{PBU}_3$ 2 mL DMF	20	-
2	1.2 g (1.0 mL, 2 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-on 230 mg (10 mol-%) $\text{CuL}_4\text{Cl}$ 2 mL DMF	22	-
3	1.2 g (1.0 mL, 2 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-on 230 mg (10 mol-%) $\text{CuL}_4\text{Cl}$ 72 mg (6.7 mol-%) $\text{Y}(\text{OTf})_3$ 2 mL DMF	18	-
4	1.2 g (1.0 mL, 2 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-on 230 mg (10 mol-%) $\text{CuL}_4\text{Cl}$ 66 mg (6.7 mol-%) $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 2 mL DMF	21	-
5	3.5 g (3.0 mL, 6 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 1-Phenylpent-1-en-3-on 230 mg (10 mol-%) $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 2 mL DMF	17	-

6	3.5 g (3.0 mL, 6 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 1-Phenylpent-1-en-3-on 230 mg (10 mol-%) $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 44 mg (53 $\mu\text{L}$ , 0.2 mmol) $\text{PBU}_3$ 2 mL DMF	8	-, 2-phasig
7	3.5 g (3.0 mL, 6 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 1-Phenylpent-1-en-3-on 230 mg (10 mol-%) $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 44 mg (53 $\mu\text{L}$ , 0.2 mmol) $\text{PBU}_3$ 2 mL DMF 1 mL Diethylenglykoldimethylether	7	-, 2-phasig
8	3.5 g (3.0 mL, 6 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 1-Phenylpent-1-en-3-on 230 mg (10 mol-%) $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 44 mg (53 $\mu\text{L}$ , 0.2 mmol) $\text{PBU}_3$ 2 mL DMF 2 mL Benzol	72	-, 2-phasig

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2)

Versuche 9-19: Umsetzung von Enonen mit  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  unter Cu(I)-Katalyse

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden das Katalysatorsystem, das Lösungsmittel, die Enon-Komponente und  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  vorgelegt. Anschließend läßt man bei 100°C rühren. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie.

V.	Ansatz	t/h	Umsatz/%
9	0.67 g (2 mmol) $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-on 230 mg (10 mol-%) $\text{CuL}_4\text{Cl}$ 2 mL DMF	22	100
10	0.67 g (2 mmol) $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-on 230 mg (10 mol-%) $\text{CuL}_4\text{Cl}$ 72 mg (6.7 mol-%) $\text{Y}(\text{OTf})_3$ 2 mL DMF	18	100
11	0.67 g (2 mmol) $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-on 230 mg (10 mol-%) $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 44 mg (53 $\mu\text{L}$ , 0.2 mmol) $\text{PBU}_3$ 2 mL DMF	20	100
12	2.0 g (6 mmol) $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-on 230 mg (10 mol-%) $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 44 mg (53 $\mu\text{L}$ , 0.2 mmol) $\text{PBU}_3$ 2 mL DMF	20	100
13	0.67 g (2 mmol) $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-on 38 mg (10 mol-%) $\text{CuI}$ 2 mL DMF	18	100
14	0.67 g (2 mmol) $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ 0.25 g (0.26 mL, 2 mmol) 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-on 38 mg (10 mol-%) $\text{CuI}$ 72 mg (6.7 mol-%) $\text{Y}(\text{OTf})_3$ 2 mL DMF	18	100

15	2.0 g (6 mmol) Me <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> 0.28 g ( 2 mmol) Isophoron 38 mg (10 mol-%) CuI 72 mg (6.7 mol-%) Y(OTf) <sub>3</sub> 2 mL DMF	17	100
16	2.0 g (6 mmol) Me <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> 0.28 g ( 2 mmol) Isophoron 230 mg (10 mol-%) (CuOTf) <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 44 mg (53 μL, 0.2 mmol) PBU <sub>3</sub> 2 mL DMF	17	100
17	2.0 g (6 mmol) Me <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> 0.28 g ( 2 mmol) Isophoron 230 mg (10 mol-%) (CuOTf) <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 44 mg (53 μL, 0.2 mmol) PBU <sub>3</sub> 2 mL Benzol	17	100
18	2.0 g (6 mmol) Me <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> 0.32 g (0.26 mL, 2 mmol) 1-Phenylpent-1-en-3-on 12 mg (0.5 mol-%) PdL <sub>4</sub> 2 mL Benzol	72	-
19	2.0 g (6 mmol) Me <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> 0.32 g (0.26 mL, 2 mmol) 1-Phenylpent-1-en-3-on 12 mg (0.5 mol-%) PdL <sub>4</sub> 2 mL DMF	24	100

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3)

Versuche 20-24: Umsetzung von  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  mit 3-Hydroxyhex-1-in

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden das Katalysatorsystem, das Lösungsmittel, die Alkin-Komponente und  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  vorgelegt. Anschließend läßt man mehrere Stunden rühren. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie.

V.	Ansatz	LM	t/h	T/°C	Umsatz %
20	2.9 g (2.5 mL, 5 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.5 g (0.5 mL, 5.5 mmol) 3-Hydroxyhex-1-in 31 mg (2 mol-%) $\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}$	1 mL THF	19	80	Nebenprodukte < 5
21	2.9 g (2.5 mL, 5 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.5 g (0.5 mL, 5.5 mmol) 3-Hydroxyhex-1-in 31 mg (2 mol-%) $\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}$ 114 mg (4 mol-%)	1 mL THF	19	70	Nebenprodukte < 5
22	2.9 g (2.5 mL, 5 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.5 g (0.5 mL, 5.5 mmol) 3-Hydroxyhex-1-in 92 mg (2 mol-%) $\text{RhL}_3\text{Cl}$	1 mL THF	20	20	Nebenprodukte < 5
23	2.9 g (2.5 mL, 5 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.5 g (0.5 mL, 5.5 mmol) 3-Hydroxyhex-1-in 39 mg (2 mol-%) $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4$	1 mL THF	20	20	Nebenprodukte < 5
24	2.9 g (2.5 mL, 5 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.5 g (0.5 mL, 5.5 mmol) 3-Hydroxyhex-1-in 110 mg (2 mol-%) $\text{NiL}_4$	1 mL THF	52	20	Nebenprodukte < 5

Versuche 25-29: Umsetzung von  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  mit 3-Hydroxyalkinen nach AAV3

V.	Ansatz	LM	t/h	T/°C	Umsatz %
25	2.9 g (2.5 mL, 5 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.5 g (0.5 mL, 5.5 mmol) 3-Hydroxyhex-1-in 240 mg (4 mol-%) $\text{PtL}_4$	1 mL THF	23	20	Nebenprodukte < 5
26	2.9 g (2.5 mL, 5 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.5 g (0.5 mL, 5.5 mmol) 3-Hydroxyhex-1-in 240 mg (4 mol-%) $\text{PtL}_4$	1 mL THF	42	70	20
27	2.9 g (2.5 mL, 5 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.5 g (0.5 mL, 5.5 mmol) 3-Hydroxyhex-1-in 240 mg (4 mol-%) $\text{PtL}_4$	1 mL THF	92	70	31
28	2.9 g (2.5 mL, 5 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.5 g (0.6 mL, 5.5 mmol) 3-Hydroxy-3-methylbut-1-in 80 mg (1.5 mol-%) $\text{PtL}_4$	1 mL THF	19	70	17
29	2.9 g (2.5 mL, 5 mmol) $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ 0.9 g (1.1 mL, 11 mmol) 3-Hydroxy-3-methylbut-1-in 80 mg (1.5 mol-%) $\text{PtL}_4$	1 mL THF	85	70	19

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV 4)

Versuche 30-31: Pd-katalysierte Kupplung von  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{H}$ 

In einem 50 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  und  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  vereinigt und 1 h bei RT gerührt. Nach Zugabe des Katalysators beginnt die  $\text{H}_2$ -Entwicklung. Im Fall der Basenkatalyse wird die Lösung grau und es setzen sich grau-schwarze Partikel ab, während die Lösung im Fall der Pd-Katalyse viskos wird und eine grün-braune Farbe annimmt. Der Reaktionsverlauf wird mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie kontrolliert.

V.	Dfg.	Ansatz	Produkt
30	AAV 4	2.35 g (1.99 mL, 10 mmol) $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ 3.04 g (10 mmol) $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ 0.1 mL Pyridin	Gemisch
31	AAV 4	2.35 g (1.99 mL, 10 mmol) $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ 3.04 g (10 mmol) $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ 5 mg $\text{PdL}_4$	Gemisch

Versuch 32: Darstellung von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2(\text{OAc})_2$ 

In einem 100 mL Dreihalskolben werden bei RT 12.1 g (51 mmol)  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  in 30 mL Diethylether gelöst. Innerhalb von 10 min werden 3.1 g (51 mmol) Eisessig zugetropft. Die Lösung wird trüb und kühlt sich unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung ab. Anschließend wird 3 h unter RF gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden in eine  $\text{N}_2$ -Falle kondensiert.

Man erhält 11.2 g (75 %) farblose Kristalle.

Versuch 33: Darstellung von  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ 

In einem 100 mL Dreihalskolben werden bei  $0^\circ\text{C}$  5.8 g (10 mmol)  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2(\text{OAc})_2$  in 25 mL Diethylether gelöst. Anschließend wird 1 h HCl eingeleitet und 3 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden in eine  $\text{N}_2$ -Falle kondensiert.

Man erhält 5.3 g (99 %)  $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ .

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}^{[161]}$
30	-	-	-148.7, -142.2, -91.1 -109.1, $^1\text{J}(\text{Sn-Sn}) = 1459\text{Hz}$ 93.1, $^1\text{J}(\text{Sn-Sn}) = 2976\text{ Hz}$ 102.4 120.9, $^1\text{J}(\text{Sn-Sn}) = 1456\text{ Hz}$ 150.8
31	-	-	-108.1, $^1\text{J}(\text{Sn-Sn}) = 1468\text{Hz}$ -40.7 103.5, $^1\text{J}(\text{Sn-Sn}) = 2664\text{Hz}$ 105.4 125.5, $^1\text{J}(\text{Sn-Sn}) = 1466\text{Hz}$ 128.1, 153.9
32	0.84, t, $\text{J}=7.3$ , $\text{CH}_3$ , 12 H 1.21, t, $\text{J}=7.9$ , $\text{CH}_2$ , 8 H 1.30, qa, $\text{J}=7.2$ , $\text{CH}_2$ , 8 H 1.56, m, $\text{CH}_2$ , 8 H 1.81, s, $\text{CH}_3$ , 6H	13.49, s 17.58, d, $^1\text{J}(\text{Sn-C})=362\text{ Hz}$ , $^2\text{J}(\text{Sn-C}) = 64\text{ Hz}$ 22.60, s 26.69, d, $^3\text{J}(\text{Sn-C})=70\text{ Hz}$ 28.72, d, $^2\text{J}(\text{Sn-C})=22\text{ Hz}$ 182.44, q	-137.3, $^1\text{J}(\text{Sn-Sn}) = 11538\text{ Hz}$ , $^1\text{J}(\text{Sn-C}) = 364\text{ Hz}$
33	0.83, t, $\text{J}=7.5$ , $\text{CH}_3$ , 12 H 1.38, t, $\text{J}=8.1$ , $\text{CH}_2$ , 8 H 1.41, qa, $\text{J}=7.1$ , $\text{CH}_2$ , 8 H 1.67, m, $\text{CH}_2$ , 8 H	-	121.4, $^1\text{J}(\text{Sn-C}) = 407\text{ Hz}$

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV 5)

## Versuch 34-40: Addition von 1,2-Diacetoxy-1,1,2,2-tetrabutyl-distannan an terminale Alkine

In einem 50 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden das terminale Alkin und 1,2-Diacetoxy-1,1,2,2-tetrabutyl-distannan vorgelegt. Nach Zugabe des Katalysators wird bei vorgegebener Temperatur gerührt und der Reaktionsverlauf mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie kontrolliert.

V.	Alkin	n[mmol]/m[g]	n[mmol]/m[g] Distannan	mol-%/m[mg] Kat.	T/°C	t/h	Umsatz/%	$\delta(^{119}\text{Sn})/\text{ppm}$
34	Ph	10/1.0	10/5.8	-	20	36	-	-130.6
35	Ph	10/1.0	10/5.8	-	80	48	-	-130.6
36	Ph	2.0/0.2	2.0/1.2	1.0/23	20	18	-	-133.4
37	Ph	2.0/0.2	2.0/1.2	1.0/23	80	21	-	-133.4
38	Ph	5.0/0.5	5.0/2.9	1.0/29	80	20	-	-132.1
39	CH <sub>2</sub> OMe	5.0/0.4	5.0/2.9	1.0/57	20	19	-	-131.3
40	CH <sub>2</sub> OMe	5.0/0.4	5.0/2.9	1.0/57	65	22	-	-131.3

V. 38: Pd(dba)<sub>2</sub>-Katalysator

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 6 (AAV 6)

Versuche 41-47: Addition von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrabutyl-distannan an terminale Alkine

In einem 50 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden das terminale Alkin und 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrabutyl-distannan vorgelegt. Nach Zugabe des Katalysators wird bei vorgegebener Temperatur gerührt und der Reaktionsverlauf mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie kontrolliert.

V.	Alkin	n[mmol]/m[g]	n[mmol]/m[g] Distannan	mol-%/m[mg] Kat.	T/°C	t/h	Umsatz/ %	$\delta(^{119}\text{Sn})/\text{ppm}$ $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})/\text{Hz}$
41	Ph	5.0/0.5	5.0/2.7	-	20	24	-	126.6
42	Ph	5.0/0.5	5.0/2.7	-	80	24	-	126.6
43	Ph	3.0/0.3	3.0/1.7	1.0/35	80	21	100	150.9 114.6 -90.0 -140.7
44	Ph	5.0/0.5	5.0/2.7	1.0/29	80	20	100	150.9 114.6 -90.0 -140.7
45	Ph	3.0/0.3	3.0/1.7	1.0/35	20	18	-	126.3
46	CH <sub>2</sub> OMe	5.0/0.4	5.0/2.7	1.0/57	20	19	100	142.1 103.0 75.3 54.8/472, 524 54.2 16.9/475, 524 -27.8 -56.5 -92.0 -144.7
47	CO <sub>2</sub> Et	10/1.0	10/5.4	1.0/57	65	22	100	146.5 101.9 57.9, 654 23.1 -12.8/626, 382 -91.9 -142.7

V. 44: Pd(dba)<sub>2</sub>-Katalysator

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 7 (AAV 7)

Versuche 48-65: Addition von  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  an 1,2-Dibromalkene

In einem 25 mL Zweihalskolben werden der Katalysator, das Lösungsmittel, die 1,2-Dibromalken-Komponente und  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  vorgelegt. Anschließend läßt man mehrere Stunden rühren. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie. Zur Identifikation der Reaktionsprodukte werden im ÖPV die flüchtigen Bestandteile in eine  $\text{N}_2$ -Kühlfalle kondensiert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

V.	R	n[mol]/m[g]	n[mol]/m[g] $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$	mol-%/m[mg]	LM	T/°C	t/h	Produkte
48	Ph	2.0/0.5	2.0/1.2	10/115	-	80	12	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$
49	Bu	2.0/0.5	2.0/1.2	10/115	-	80	12	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$
50	$\text{CO}_2\text{Et}$	5.0/1.3	5.0/2.9	10/287	-	80	12	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$
51	$\text{CH}_2\text{OMe}$	5.0/1.2	5.0/2.9	10/287	-	80	12	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$
52	Ph	3.8/1.0	3.8/2.2	0.7/15	-	80	24	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$
53	Bu	10/2.4	10/5.8	1/58	-	80	24	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$
54	Ph	1.2/0.3	1.2/0.7	-	-	RT	48	$\text{Bu}_6\text{Sn}_2$
55	Ph	7.2/1.9	7.2/4.2	10/413	-	RT	24	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$
56	Ph	2.9/0.8	2.9/1.7	10/166	-	40	24	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$
57	$\text{CH}_2\text{OMe}$	5.0/1.3	5.0/2.9	10/287	-	RT	48	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$ $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$
58	Ph	3.8/1.0	7.6/4.4	0.7/15	-	80	24	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$ $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$
59	Ph	3.8/1.0	15.2/8.8	0.7/15	-	80	24	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$ $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$
60	Ph	5.0/1.3	5.0/2.9	10/287	10 mL Kerosin	80	24	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$
61	Ph	5.0/1.3	5.0/2.9	10/287	10 mL Chinolin	80	24	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$
62	Ph	5.0/1.3	5.0/2.9	1.3/37	10 mL Toluol	115	24	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$
63	Bu	2.0/0.5	2.0/1.2	10/115	10 mL Kerosin	80	24	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$
64	Bu	2.0/0.5	2.0/1.2	10/115	10 mL Chinolin	80	24	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$
65	Bu	2.0/0.5	2.0/1.2	10/115	10 mL Toluol	80	24	$\text{Bu}_3\text{SnBr}$

Beispielhaft sind die NMR-Daten der Eliminierungsprodukte von  $\alpha,\beta$ -Dibromstyren aufgeführt.

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
48 (Phenylacetylen)	2.92, s, CH, 1 H 6.99, m, CH, 1 H 7.29, m, CH, 2 H 7.30, m, CH, 2 H	78.46, q 84.23, t 128.40, t 128.92, t 130.47, t 134.72, q
48 ( $\text{Bu}_3\text{SnBr}$ )	0.85, t, J=7.4, $\text{CH}_3$ , 9 H 1.28, m, $\text{CH}_2$ , 12 H 1.57, qi, J=7.9, $\text{CH}_2$ , 6 H	13.44, s 17.15, d, $^1\text{J}(\text{Sn-C})=327\text{Hz}$ 26.62, d, $^3\text{J}(\text{Sn-C})=64\text{ Hz}$ 28.12, d, $^2\text{J}(\text{Sn-C})=23\text{Hz}$

Allgemeine Arbeitsvorschrift 8 (AAV 8)

Versuch 66-67: Umsetzung von  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  mit Ethylpropiolat unter Cu(I)-Katalyse

In einem Schlenckrohr mit  $\text{CaCl}_2$ -Aufsatz werden  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ , Ethylpropiolat und der Katalysator vereinigt. Anschließend wird mehrere Stunden unter Reaktionskontrolle mit  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie gerührt.

Durchführung	Versuch 66
Ansatz	1.6 g (1.1 mL, 5 mmol) $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ 0.5 g (0.5 mL, 5 mmol) Ethylpropiolat 19 mg (2 mol-%) CuI
Temperatur	25°C
Reaktionszeit	48 h
Produkt	Produktgemisch
$^{119}\text{Sn}$	-42.3, $^3\text{J}(\text{Sn-Sn})=284\text{ Hz}$ , $^1\text{J}(\text{Sn-Sn})=331\text{ Hz}$ -54.4, $^3\text{J}(\text{Sn-Sn})=287\text{ Hz}$ , $^1\text{J}(\text{Sn-C})=356\text{ Hz}$ -57.8 -110.0, $^1\text{J}(\text{Sn-Sn})=4256\text{ Hz}$ , $^1\text{J}(\text{Sn-C})=243\text{ Hz}$ , $^2\text{J}(\text{Sn-C})=59\text{ Hz}$

Durchführung	Versuch 67
Ansatz	1.6 g (1.1 mL, 5 mmol) Me <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> 0.5 g (0.5 mL, 5 mmol) Ethylpropiolat 19 mg (2 mol-%) CuI
Temperatur	70°C
Reaktionszeit	48 h
Produkt	Produktgemisch
<sup>119</sup> Sn	-1.6, <sup>1</sup> J (Sn-C)=330 Hz -43.2, <sup>3</sup> J (Sn-Sn)=291 Hz, <sup>1</sup> J (Sn-C)=354 Hz, <sup>1</sup> J (Sn-Sn)=330 Hz -55.3, <sup>3</sup> J (Sn-Sn)=287 Hz, <sup>1</sup> J (Sn-C)=356 Hz, <sup>1</sup> J (Sn-Sn)=330 Hz -59.1, <sup>1</sup> J (Sn-C)=409 Hz, <sup>1</sup> J (Sn-C)=301 Hz -110.7, <sup>1</sup> J (Sn-Sn)=4241 Hz, <sup>1</sup> J (Sn-C)=243 Hz, <sup>2</sup> J (Sn-C)=59 Hz

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 9 (AAV 9)

## Versuche 68-69: Darstellung von Grignard-Reagenzien

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Argon-T-Stück wird die benötigte Menge Mg mit einer Spatelspitze I<sub>2</sub> vorgelegt und unter WSV ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wird das Mg mit dem LM gerade bedeckt und mit einigen Tropfen der Halogenkomponente aus dem Tropftrichter versetzt. Mit Einsetzen der Reaktion wird die Halogenkomponente mit LM verdünnt und so zum Mg getropft, daß die Reaktionsmischung gelinde siedet. Nach der Zugabe wird noch einige Zeit bei RT weitergerührt.

Durchführung	Versuch 68
Ansatz	20.0 g (833 mmol) Mg 43.2 g (200 mmol) 1,4-Dibrombutan 500 mL THF
Produkt	91 %iges Dibrom-μ-1,4-butandiyldimagnesium

Durchführung	Versuch 69
Ansatz	20.0 g (833 mmol) Mg 46.0 g (200 mmol) 1,5-Dibrompentan 500 mL THF
Produkt	92 %iges Dibrom-μ-1,5-pentandiyldimagnesium

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 10 (AAV 10)

Versuche 70-72: Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Bis(trialkylstannyl)alkanen

Unter Argon wird die nach AAV 5 hergestellte Grignard-Lösung mittels eines Heberrohres in einen Dreihalskolben überführt. Zu dieser Lösung läßt man bei RT innerhalb von 1 h eine Lösung von  $R_3SnCl$  in THF tropfen. Anschließend wird 5 h unter Rückfluß gerührt. Das LM wird im WSV in eine  $N_2$ -Falle kondensiert. Die Produkte werden durch Feindestillation im ÖPV gereinigt.

Durchführung	Versuch 70
Ansatz	180 mmol Dibrom- $\mu$ -1,4-butandiyldimagnesium in 500 ml THF 53.7 g (270 mmol) $Me_3SnCl$ 75 mL THF
Produkt	46.0 g (89 %) einer farblosen viskosen Flüssigkeit mit Sdp. 78-82°C/0.4mbar

Durchführung	Versuch 71
Ansatz	180 mmol Dibrom- $\mu$ -1,5-pentandiyldimagnesium in 500 ml THF 59.7 g (300 mmol) $Me_3SnCl$ 85 mL THF
Produkt	51.3 g (86 %) einer farblosen viskosen Flüssigkeit mit Sdp. 84-86°C/0.4 mbar

Durchführung	Versuch 72
Ansatz	180 mmol Dibrom- $\mu$ -1,4-butandiyldimagnesium in 500 ml THF 87.8 g (270 mmol) $Bu_3SnCl$ 75 mL THF
Produkt	85.8 g (100 %) einer beige-gelben viskosen Flüssigkeit (Rohprodukt)

Versuch 73: Umsetzung von  $\alpha,\omega$ -Bis(trimethylstannyl)alkanen mit elementarem Brom

In einem Dreihalskolben mit Argon-T-Stück und Tropftrichter wird das  $\alpha,\omega$ -Bis(trimethylstannyl)alkan in  $\text{CCl}_4$  vorgelegt. Anschließend wird innerhalb von 45 min bei ca.  $-5^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $\text{Br}_2$  in  $\text{CCl}_4$  zugetropft. Die entstandene Suspension wird auf RT gebracht. Die flüchtigen Bestandteile werden im WSV in einer  $\text{N}_2$ -Falle aufgefangen. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Kristallisation.

Durchführung	Versuch 73
Ansatz	19.2 g (13.0 mL, 50 mmol) 1,4-Bis(trimethylstannyl)butan 16.0 g (100 mmol) $\text{Br}_2$ 50 mL $\text{CCl}_4$
Produkt	24.6 g (96 %) Rohprodukt in Form eines hellbraunen Feststoffes, Smp. $69-72^\circ\text{C}$ ; Umkristallisieren der gesamten Rohproduktmenge aus 10 mL n-Hexan liefert 20.5 g (80 %) farblose Kristalle von Smp. $74^\circ\text{C}$

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 11 (AAV 11)

Versuche 74-75: Bromodemethylierung von  $\alpha,\omega$ -Bis(trimethylstannyl)alkanen mit  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$ 

In einem Dreihalskolben mit Argon-T-Stück und Rückflußkühler wird das  $\alpha,\omega$ -Bis(trimethylstannyl)alkan vorgelegt. Anschließend werden bei RT zwei Äquivalente  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  zugesetzt. Die Lösung wird 5 h bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Abkühlen wird das entstandene  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  im ÖPV in einer  $\text{N}_2$ -Falle aufgefangen<sup>[401]</sup>. Das Rohprodukt wird kristallisiert.

Durchführung	Versuch 74
Ansatz	20.0 g (13.5 mL, 52 mmol) 1,4-Bis(trimethylstannyl)butan 32.2 g (104 mmol) $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$
Produkt	26.5 g (99 %) Rohprodukt in Form eines beigefarbenen Feststoffes, Smp. $66-69^\circ\text{C}$ ; Umkristallisieren der gesamten Rohproduktmenge aus 10 mL n-Hexan liefert 24.6 g (92 %) farblose Kristalle von Smp. $73-74^\circ\text{C}$

Durchführung	Versuch 75
Ansatz	20.7 g (52 mmol) 1,5-Bis(trimethylstannyl)pentan 32.2 g (104 mmol) Me <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>
Produkt	27.1 g (99 %) Rohprodukt in Form eines beigefarbenen Feststoffes, Smp. 39-42°C; Umkristallisieren der gesamten Rohproduktmenge aus 10 mL n-Hexan liefert 24.8 g (90 %) farblose Kristalle von Smp. 45°C

Die NMR-Daten der Versuche 74 und 75 sind der folgenden Tabelle zusammengefaßt..

V.	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>119</sup> Sn
74	0.70, s, <sup>2</sup> J(SnH)=55 Hz, 12 H, CH <sub>3</sub> 1.37, td, <sup>2</sup> J(SnH)=50 Hz, J=7.4 Hz, 4 H, CH <sub>2</sub> 1.50, m, 4 H	-1.77, s, <sup>1</sup> J=335Hz 17.70, d, <sup>1</sup> J=385Hz 29.44, d, <sup>2</sup> J=25Hz, <sup>3</sup> J=71Hz	139.8
75	0.69, s, <sup>2</sup> J(SnH)=53 Hz, 12 H, CH <sub>3</sub> 1.34, t, <sup>2</sup> J(SnH)=51 Hz, J=8.1 Hz, 4 H, CH <sub>2</sub> 1.39, qi, J=7.3 Hz, 2 H 1.67, qi, 4 H	-1.81, s, <sup>1</sup> J=332Hz 18.27, d, <sup>1</sup> J=388Hz 25.28, d, <sup>2</sup> J=26Hz 36.92, d, <sup>3</sup> J=68Hz	140.3

Versuch 76: Darstellung von 1,4-Bis(triphenylstannyl)butan

Unter Argon wird die nach AAV 9 hergestellte Grignard-Lösung mittels eines Heberrohres in einen Dreihalskolben überführt. Zu dieser Lösung gibt man bei RT portionsweise innerhalb von 1 h Ph<sub>3</sub>SnCl. Anschließend wird 5 h unter Rückfluß gerührt. Das LM wird im WSV in eine N<sub>2</sub>-Falle abdestilliert. Das Produkt wird durch Umkristallisieren mit n-Butanol gereinigt<sup>[399]</sup>.

Durchführung	Versuch 76
Ansatz	80.0 g (212 mmol) Ph <sub>3</sub> SnCl 180 mmol Dibrom-μ-1,4-butandiyldimagnesium in 500 ml THF
Produkt	0.63 g beigefarbenes pulvriges Rohprodukt werden aus 3 mL n-Butanol umkristallisiert. Man erhält 0.39 g weiße Nadeln mit Smp. 152-153°C. Die Gesamtausbeute beträgt 63.6 g (79 %)

Die NMR-Daten der Versuche 70, 71 und 76 sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
70	0.03, s, $^2\text{J}(\text{SnH})=52$ Hz, 18 H, $\text{CH}_3$ 0.83, td, $^2\text{J}(\text{SnH})=52$ Hz, $\text{J}=7.4$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2$ 1.50, m, 4 H	-10.23, s, $^1\text{J}=318$ Hz 10.68, d, $^1\text{J}=365$ Hz 31.08, d, $^2\text{J}=21$ Hz, $^3\text{J}=55$ Hz	-1.8, $^1\text{J}=317$ Hz, $^1\text{J}=364$ Hz
71	0.02, s, $^2\text{J}(\text{SnH})=51$ Hz, 18 H, $\text{CH}_3$ 0.80, t, $^2\text{J}(\text{SnH})=52$ Hz, $\text{J}=8.0$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2$ 1.26, qi, $\text{J}=7.6$ Hz, 2 H 1.49, qi, $\text{J}=7.2$ Hz, 4 H	-10.29, s, $^1\text{J}=317$ Hz 11.05, d, $^1\text{J}=367$ Hz 26.31, d, $^2\text{J}=20$ Hz 38.45, d, $^3\text{J}=52$ Hz	-2.6
76	1.40, m, 4 H, $^2\text{J}(\text{SnH})=55$ Hz 1.70, m, 4H 7.23-7.26, m, 15 H 7.37-7.39, m, 15 H	10.55, d, $^1\text{J}=382$ Hz 31.25, d, $^2\text{J}=23$ Hz 128.41, t, $^3\text{J}=47$ Hz 128.75, t 136.99, t, $^2\text{J}=35$ Hz 138.91, q, $^1\text{J}=484$ Hz	-100.2 $^1\text{J}(\text{SnC})=483$ Hz $^1\text{J}(\text{SnC})= 387$ Hz $^3\text{J}(\text{SnC})= 43$ Hz

Versuch 77: Iododephenylierung von  $\alpha,\omega$ -Bis(triphenylstannyl)alkanen

In einem 100 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und  $\text{CaCl}_2$ -Trockenrohr wird das  $\alpha,\omega$ -Bis(triphenylstannyl)alkan mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei ca.  $0^\circ\text{C}$  versetzt. Zur Vorlage wird eine Lösung aus 2.1 Äquivalente  $\text{I}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach der Zugabe läßt man 2 h bei RT rühren. Das Lösungsmittel wird verdampft und PhI bei  $60^\circ\text{C}$  im ÖPV abdestilliert. Das verbleibende dunkelbeige Öl wird mit 5 mL Ethanol versetzt und bei  $-25^\circ\text{C}$  gelagert. Nach Filtration und Waschen mit eiskaltem Ethanol bleibt ein beigefarbener Feststoff zurück<sup>[399,400]</sup>.

Durchführung	Versuch 77		
Ansatz	12.5 g (17 mmol) 1,4-Bis(triphenylstannyl)butan 8.6 g (34 mmol) $\text{I}_2$ 50 mL $\text{CH}_2\text{Cl}_2$		
Produkt	13.9 g eines dunkelbeigen Öls; nach Anreiben in 5 mL Ethanol erhält man 8.1 g (57 %) eines beigefarbenen Feststoffes mit Smp. $82^\circ\text{C}$		
NMR	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
	1.75-1.78, m, 4 H 1.83-1.86, m, 4 H 7.37-7.39, m, 10 H 7.53-7.55, m, 10 H	16.32, d, $^1\text{J}=387\text{Hz}$ 30.43, d, $^2\text{J}=25\text{Hz}$ 128.84, t, $^2\text{J}=36\text{Hz}$ 129.90, t 135.97, t, $^3\text{J}=47\text{Hz}$ 137.06, q, $^1\text{J}=426\text{Hz}$	-54.8

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 12 (AAV 12)

## Versuch 78-79: Darstellung der 2,3-Dihalo-2,3-dimethyl-2,3-distannabutane

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler wird  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  vorgelegt. Nach Zugabe von  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  läßt man 2 h bei  $45^\circ\text{C}$  rühren. Es fällt ein metallisch schwarzer Niederschlag aus und die Bildung löslicher Reaktionsprodukte wird mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kontrolliert. Es kann nur  $\text{Me}_3\text{SnX}$  nachgewiesen werden.

Durchführung	Versuch 78
Ansatz	1.6 g (1.1 mL, 5 mmol) $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ 3.1 g (10 mmol) $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$
Rohprodukt	$\text{Me}_3\text{SnBr}$

Durchführung	Versuch 79
Ansatz	1.6 g (1.1 mL, 5 mmol) $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ 2.2 g (10 mmol) $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$
Rohprodukt	$\text{Me}_3\text{SnCl}$

Die beiden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz) weisen in  $\text{CDCl}_3$  folgende charakteristischen Daten auf:

	$\delta (^1\text{H})$
Br	0.73 ppm, $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 57 \text{ Hz}$
Cl	0.63 ppm, $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 58 \text{ Hz}$

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 13 (AAV 13)

## Versuch 80-81: Darstellung der 2,3-Dihalo-2,3-dimethyl-2,3-distannabutane

In einem 100 mL Zweihalskolben wird bei 0°C  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  in Diethylether vorgelegt. Nach Zugabe von  $\text{Me}_2\text{SnH}_2$  läßt man 20 min rühren. Die Bildung von  $\text{Me}_2\text{Sn(H)X}$  wird mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kontrolliert. Anschließend versetzt man mit einem Tropfen Pyridin. Unter Gasentwicklung und Zinnabscheidung läßt man die Reaktionsmischung auf RT kommen. Es fällt ein schmutzig-weißer Niederschlag aus, der unter einer Schutzgasatmosphäre aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert wird. Dabei wird die unlösliche Sn-Abscheidung heiß mittels einer Argonfritte abfiltriert.

Durchführung	Versuch 80
Ansatz	7.5 g (5.3 mL, 50 mmol) $\text{Me}_2\text{SnH}_2$ 11.0 g (50 mmol) $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ 20 mL Diethylether 1 Tropfen Pyridin
Produkt	11.6 g (63 %) eines weißen Feststoffs mit einem Zersetzungspunkt $T > 85^\circ\text{C}$

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz) weist folgende charakteristischen Daten auf:

$\delta$  (ppm): 0.63 ppm, d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 2$  Hz,  $^2\text{J}(\text{Sn,H}) = 64$  Hz.

Durchführung	Versuch 81
Ansatz	7.5 g (5.3 mL, 50 mmol) $\text{Me}_2\text{SnH}_2$ 16.5 g (50 mmol) $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$ 20 mL Diethylether 1 Tropfen Pyridin
Produkt	13.3 g (58 %) eines beigefarbenen Feststoffs

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz) weist folgende charakteristischen Daten auf:

$\delta$  (ppm): 0.58 ppm, d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 2$  Hz,  $^2\text{J}(\text{Sn,H}) = 62$  Hz.

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 14 (AAV 14)

## Versuch 82-83: Hydrid-/Bromidaustausch

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück und Tropftrichter wird  $\text{LiAlH}_4$  in Diethylether vorgelegt. Zu dieser Suspension wird bei RT innerhalb von 1 h eine Lösung aus  $\alpha,\omega$ -Bis(bromodimethylstannyl)alkan in einer Mischung aus Diethylether und THF getropft. Dann wird 1 h unter gelindem Sieden gerührt. Die Lösungsmittel werden im WSV verdampft und die höhersiedenden flüchtigen Bestandteile im ÖPV in einer  $\text{N}_2$ -Falle aufgefangen. Die Produktisolierung erfolgt mittels Feindestillation im ÖPV.

Durchführung	Versuch 82
Ansatz	20.0 g (39 mmol) 1,4-Bis(bromodimethylstannyl)butan 3.2 g (84 mmol) $\text{LiAlH}_4$ 70 mL Diethylether 30 mL THF
Produkt	7.3 g (53 %) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. $44\text{-}45^\circ\text{C}/7 \cdot 10^{-3}$ mbar

Durchführung	Versuch 83
Ansatz	20.6 g (39 mmol) 1,5-Bis(bromodimethylstannyl)pentan 3.2 g (84 mmol) $\text{LiAlH}_4$ 70 mL Diethylether 30 mL THF
Produkt	Produktgemisch

## Versuch 84: Hydrid-/Iodidaustausch

In einem 100 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück wird  $\text{LiAlH}_4$  in Diethylether vorgelegt. Zu dieser Suspension wird bei RT innerhalb von 30 min portionsweise  $\alpha,\omega$ -Bis(iododiphenylstannyl)alkan zugegeben. Dann wird 3 h unter gelindem Sieden gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und die organische Phase dreimal mit je 10 mL 10%iger Seignettesalz-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und das LM wird abgedampft<sup>[402]</sup>. Der Rückstand ist ein weiß-grauer Feststoff von wachsartiger Konsistenz, welcher in Cyclohexan angelöst werden kann.

Durchführung	Versuch 84
Ansatz	8.5 g (10 mmol) 1,4-Bis(iododiphenylstannyl)butan 20 mL Diethylether 0.65 g (17 mmol) $\text{LiAlH}_4$ 40 mL Diethylether
Produkt	weiß-graues Wachs

Die NMR-Spektren des 1,4-Bis(hydridodimethylstannyl)butans in  $\text{d}_8$ -THF und des Produktgemisches aus Versuch 84 sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
82	0.12, d, $^3\text{J}(\text{H,H})=2.2$ Hz, 12 H, $\text{CH}_3$ , $^2\text{J}(\text{Sn,H})=54$ Hz 0.90, td, $\text{J}=6.4$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})=1.7$ Hz, $^2\text{J}(\text{Sn,H})=53$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2$ 1.58, m, 4 H, $\text{CH}_2$ 4.66, m, 2 H, $\text{SnH}$ , $^1\text{J}(\text{Sn,H})=1686$ Hz	-12.13, s, $^1\text{J}=332$ Hz 9.79, d, $^1\text{J}=379$ Hz 32.40, d, $^2\text{J}=22$ Hz, $^3\text{J}=58$ Hz	-102.3
84	-	-	-0.4 -1.4 -59.9 -116.3 -121.5 -136.2 bis -139.3 -144.3

## Versuch 85: Hydrid-/Iodidaustausch

In einem 25 mL Einhalskolben mit Y-Stück, Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  und 1,5-Bis(Bromdimethylstannyl)pentan vorgelegt. Dann wird 2 h bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird der Reaktionskolben an eine Kugelrohrdestillationsanlage angeschlossen. Die Destillation wird im ÖPV durchgeführt.

Durchführung	Versuch 85
Ansatz	2.6 g (5 mmol) 1,5-Bis(bromodimethylstannyl)pentan 3.9 g (11 mmol) $\text{Ph}_3\text{SnH}$
Produkt	0.93 g (50 %) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. $62^\circ\text{C}/4 \cdot 10^{-3}$ mbar

Folgende Daten können den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren entnommen werden.

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
85	0.14, d, $^3\text{J}(\text{H,H})=2.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}_3$ , $^2\text{J}(\text{Sn,H})=55$ Hz	-12.47, s, $^1\text{J}=330$ Hz	-101.6
	0.91, td, $\text{J}=7.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})=2.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2$	9.71, d, $^1\text{J}=380$ Hz	
	1.33, m, 4 H, $\text{CH}_2$	27.58, d, $^2\text{J}=22$ Hz	
	1.54, m, 2 H, $\text{CH}_2$	33.83, d, $^3\text{J}=54$ Hz	
	4.86, m, 2 H, $\text{SnH}$ , $^1\text{J}(\text{Sn,H})=1684$ Hz		

Versuch 85a: Darstellung von  $\text{Me}_2\text{SnH}_2$ 

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter und Kondensationsvorrichtung werden 29.3 g (133 mmol) frisch sublimiertes  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  vorgelegt. Der Vorlagekolben wird auf  $-78^\circ\text{C}$  eingekühlt. Anschließend werden innerhalb von 30 min 92.0 g (85 mL, 316 mmol) bei RT zugetropft. Man läßt 10 min rühren und reduziert den Druck sukzessive auf 20 mbar. Dann wird 30 min bei  $65^\circ\text{C}$  gerührt. Das Kondensat wird bei Normaldruck einer Feindestillation unterworfen.

Man erhält 19.3 g (96 %) farbloses  $\text{Me}_2\text{SnH}_2$  mit Sdp.  $35\text{-}37^\circ\text{C}$ .

Die Daten der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren in einer 20 %igen Lösung in  $\text{d}_6$ -Benzol stimmen mit bekannten Werten überein<sup>[402,403]</sup>. Sie sind mit dem Wert der IR-Valenzschwingung  $\nu$  (Sn-H) unten zusammengefaßt.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR: $\delta$ =	-225 ppm
$^1\text{H}$ -NMR: $\delta$ =	0.17 ppm, t, $^3\text{J}(\text{H-H})=2.8\text{Hz}$ , $^2\text{J}(\text{Sn-H})=59\text{Hz}$ 4.56 ppm, sp, $^1\text{J}(\text{Sn-H})=1789\text{ Hz}$ , $^3\text{J}(\text{Sn-H})=2.8\text{Hz}$
$^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta$ =	-14.82 ppm, s, $^1\text{J}(\text{Sn-C})=365\text{Hz}$
$\nu$ (Sn-H)=	$1849\text{ cm}^{-1}$

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 15 (AAV 15)

Versuche 86-95: Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkanen

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter und Innenthermometer werden 21 mmol Diisopropylamin in 50 mL THF bei 0°C vorgelegt. Anschließend werden unter Rühren 21 mmol n-BuLi zupipettiert, dessen Gehalt mittels „Doppelter Titration nach Gilman“ bestimmt wird<sup>[378]</sup>. Nach 15 min wird die Temperatur auf -70°C gebracht. Daraufhin werden innerhalb von 10 min 20 mmol Dialkylzinndihydrid tropfenweise zugegeben. Die Mischung wird dann 30 min bei -50°C gerührt. Anschließend werden 10 mmol  $\alpha,\omega$ -Dibromalkan zugegeben. Man läßt die Mischung auf ca. 0°C kommen, verdünnt mit 50 mL PE (30/60) und hydrolysiert durch vorsichtige Zugabe von H<sub>2</sub>O. Die wässrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit je 20 mL PE (30/60) gewaschen. Die vereinigte organische Phase wird mit 25 mL H<sub>2</sub>O gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die LM werden verdampft und die Produkte mittels Kugelrohrdestillation im ÖPV isoliert.

V.	Ansatz	Produkt
86	2.12 g (2.98 mL, 21 mmol) Diisopropylamin 50 mL THF 10.14 mL (21 mmol) n-BuLi (2.07 M in THF) 3.02 g (20 mmol) Me <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> 1.74 g (0.70 mL, 10 mmol) Dibrommethan	2.36 g (75 %) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 70°C/15mbar
87	2.12 g (2.98 mL, 21 mmol) Diisopropylamin 50 mL THF 10.14 mL (21 mmol) n-BuLi (2.07 M in THF) 3.02 g (20 mmol) Me <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> 2.02 g (1.02 mL, 10 mmol) 1,3-Dibrompropan	2.37 g (69 %) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 65°C/0.1mbar
88	2.12 g (2.98 mL, 21 mmol) Diisopropylamin 50 mL THF 10.14 mL (21 mmol) n-BuLi (2.07 M in THF) 3.02 g (20 mmol) Me <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> 2.16 g (1.19 mL, 10 mmol) 1,4-Dibrombutan	2.17 g (61 %) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 44-45°C/7·10 <sup>-3</sup> mbar
89	2.12 g (2.98 mL, 21 mmol) Diisopropylamin 50 mL THF 10.14 mL (21 mmol) n-BuLi (2.07 M in THF) 3.02 g (20 mmol) Me <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> 2.30 g (1.37 mL, 10 mmol) 1,5-Dibrompentan	2.37 g (64 %) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 62°C/4·10 <sup>-3</sup> mbar

90	2.12 g (2.98 mL, 21 mmol) Diisopropylamin 50 mL THF 10.14 mL (21 mmol) n-BuLi (2.07 M in THF) 3.02 g (20 mmol) Me <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> 2.44 g (1.53 mL, 10 mmol) 1,6-Dibromhexan	2.27 g (59 %) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 78°C/3·10 <sup>-3</sup> mbar
91	1.41 g (1.99 mL, 14 mmol) Diisopropylamin 50 mL THF 6.76 mL (14 mmol) n-BuLi (2.07 M in THF) 1.93 g (13 mmol) Me <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> 1.13 g (1.16 mL, 6.7 mmol) 1,7-Dibromheptan	1.81 g (68 %) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 103°C/1·10 <sup>-3</sup> mbar
92	2.12 g (2.98 mL, 21 mmol) Diisopropylamin 50 mL THF 10.14 mL (21 mmol) n-BuLi (2.07 M in THF) 3.02 g (20 mmol) Me <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> 2.86 g (2.01 mL, 10 mmol) 1,9-Dibromnonan	-
93	1.06 g (1.47 mL, 10.5 mmol) Diisopropylamin 25 mL THF 5.07 mL (10.5 mmol) n-BuLi (2.07 M in THF) 2.35 g (1.99 ml, 10 mmol) Bu <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> 0.87 g (0.35 mL, 5 mmol) CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2.20 g (91 %) einer gelben Flüssigkeit
94	2.12 g (2.98 mL, 21 mmol) Diisopropylamin 50 mL THF 10.14 mL (21 mmol) n-BuLi (2.07 M in THF) 4.70 g (3.98 ml, 20 mmol) Bu <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> 2.02 g (1.02 mL, 10 mmol) 1,3-Dibrompropan	4.59 g (90 %) einer gelben Flüssigkeit
95	2.12 g (2.98 mL, 21 mmol) Diisopropylamin 50 mL THF 10.14 mL (21 mmol) n-BuLi (2.07 M in THF) 4.70 g (3.98 ml, 20 mmol) Bu <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> 2.16 g (1.19 mL, 10 mmol) 1,4-Dibrombutan	4.72 g (90 %) einer gelben Flüssigkeit

Die NMR-spektroskopischen Daten der  $\alpha,\omega$ -Bis(Hydriddimethylstannyl)alkane mit einer, drei, fünf, sechs und sieben Methylenheiten sind in Tab. 16 zusammengefaßt

V.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{119}\text{Sn}$
86	-0.15, t, $^2\text{J}(\text{Sn,H})=59$ Hz 0.17, d, $^3\text{J}(\text{H,H})=2.3$ Hz, 12 H, $\text{CH}_3$ , $^2\text{J}(\text{Sn,H})=56$ Hz 4.89, m, 2 H, SnH, $^1\text{J}(\text{Sn,H})=1748$ Hz	-19.56, d, $^1\text{J}=288$ Hz -10.34, s, $^1\text{J}=344$ Hz	-77.2, $^2\text{J}(\text{Sn,Sn})=305$ Hz
87	0.13, d, $^3\text{J}(\text{H,H})=2.5$ Hz, 12 H, $\text{CH}_3$ , $^2\text{J}(\text{Sn,H})=56$ Hz 0.91, td, $\text{J}=7.7$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})=2.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2$ 1.71, $^2\text{J}(\text{Sn,H})=57$ Hz m, 2 H, $\text{CH}_2$ 4.87, m, 2 H, SnH, $^1\text{J}(\text{Sn,H})=1685$ Hz	-12.52, s, $^1\text{J}=331$ Hz 9.64, d, $^1\text{J}=378$ Hz 26.10, d, $^2\text{J}=21$ Hz	-102.2
88	0.11, d, $^3\text{J}(\text{H,H})=2.4$ Hz, 12 H, $\text{CH}_3$ , $^2\text{J}(\text{Sn,H})=55$ Hz 0.90, td, $\text{J}=7.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})=2.7$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2$ 1.53, $^2\text{J}(\text{Sn,H})=54$ Hz m, 4 H, $\text{CH}_2$ 4.89, m, 2 H, SnH, $^1\text{J}(\text{Sn,H})=1683$ Hz	-12.43, s, $^1\text{J}=331$ Hz 9.52, d, $^1\text{J}=377$ Hz 32.12, d, $^2\text{J}=21$ Hz, $^3\text{J}=58$ Hz	-101.2
89	0.14, d, $^3\text{J}(\text{H,H})=2.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}_3$ , $^2\text{J}(\text{Sn,H})=55$ Hz 0.91, td, $\text{J}=7.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})=2.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2$ 1.33, m, 4 H, $\text{CH}_2$ 1.54, m, 2 H, $\text{CH}_2$ 4.86, m, 2 H, SnH, $^1\text{J}(\text{Sn,H})=1684$ Hz	-12.47, s, $^1\text{J}=330$ Hz 9.71, d, $^1\text{J}=380$ Hz 27.58, d, $^2\text{J}=22$ Hz 33.83, d, $^3\text{J}=54$ Hz	-101.6
90	0.15, d, $^3\text{J}(\text{H,H})=2.3$ Hz, 12 H, $\text{CH}_3$ , $^2\text{J}(\text{Sn,H})=54$ Hz 0.92, td, $\text{J}=7.7$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H})=1.9$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2$ 1.35, m, 4 H, $\text{CH}_2$ 1.56, m, 4 H, $\text{CH}_2$ 4.93, m, 2 H, SnH, $^1\text{J}(\text{Sn,H})=1678$ Hz	-12.61, s, $^1\text{J}=331$ Hz 9.63, d, $^1\text{J}=379$ Hz 27.53, d, $^2\text{J}=22$ Hz 33.77, d, $^3\text{J}=54$ Hz	-104.7

91	0.16, d, $^3J(\text{H,H})=2.5$ Hz, 12 H, $\text{CH}_3$ , $^2J(\text{Sn,H})=55$ Hz 0.93, td, $J=8.0$ Hz, $^3J(\text{H,H})=1.5$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2$ 1.34, m, 4 H, $\text{CH}_2$ 1.57, m, 2 H, $\text{CH}_2$ 4.92, m, 2 H, SnH, $^1J(\text{Sn,H})=1681$ Hz	-12.57, s, $^1J=333$ Hz 9.67, d, $^1J=380$ Hz 27.63, d, $^2J=22$ Hz 29.67, d 34.28, d, $^3J=55$ Hz	-100.2
92	-	-	-3.1 -3.4, $^1J(\text{Sn-C})=332$ Hz -103.3, $^1J(\text{Sn-Sn})=3601$ Hz
93	-	-	-68.3
94	-	-	-80.5, $^1J(\text{Sn-Sn})=2884$ Hz, $^1J(\text{Sn-C})=260$ Hz, $^1J(\text{Sn-C})=212$ Hz -91.2 -93.0 -95.3
95	-	-	-89.6

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 16 (AAV 16)

Versuch 96-100: Cyclisierung der  $\alpha,\omega$ -Bis(halodiorganylstannyl)alkane

In einem Schlenkrohr mit Y-Stück und Rückflußkühler wird Na mit THF überschichtet. Dann versetzt man mit  $\alpha,\omega$ -Bis(halodiorganylstannyl)alkan. Man läßt mehrere Tage rühren, wobei die Lösung über dem überschüssigen Na langsam entfärbt wird. Das Na wird abfiltriert, und das LM wird abdestilliert. Die Rückstände werden NMR-spektroskopisch untersucht.

Durchführung	Versuch 96
Ansatz	260 mg (0.5 mmol) 1,4-Bis(bromodimethylstannyl)butan 48 mg (2.1 mmol) Na 60 mL THF
Temperatur	RT
Produkt	kein Umsatz
$^{119}\text{Sn}$ -NMR	128.0 ppm

Durchführung	Versuch 97
Ansatz	310 mg (0.6 mmol) 1,4-Bis(bromodimethylstannyl)butan 57 mg (2.5 mmol) Na 60 mL THF
Temperatur	70°C
Produkt	kein Umsatz
$^{119}\text{Sn}$ -NMR	128.0 ppm

Durchführung	Versuch 98
Ansatz	320 mg (0.6 mmol) 1,5-Bis(bromodimethylstannyl)pentan 62 mg (2.7 mmol) Na 60 mL THF
Temperatur	RT
Produkt	kein Umsatz
$^{119}\text{Sn}$ -NMR	128.0 ppm

Durchführung	Versuch 99
Ansatz	310 mg (0.6 mmol) 1,5-Bis(bromodimethylstannyl)pentan 60 mg (2.6 mmol) Na 60 mL THF
Temperatur	70°C
Produkt	kein Umsatz
<sup>119</sup> Sn-NMR	128.0 ppm

Durchführung	Versuch 100; es wird Li statt Na als Cyclisierungsreagens verwendet
Ansatz	310 mg (0.6 mmol) 1,4-Bis(bromodimethylstannyl)butan 34 mg (4.2 mmol) Li 60 mL THF
Temperatur	70°C
Produkt	kein Umsatz
<sup>119</sup> Sn-NMR	128.0 ppm

Allgemeine Arbeitsvorschrift 17 (AAV 17)

Versuche 101-104: Cyclisierung der  $\alpha,\omega$ -Bis(iododiphenylstannyl)alkan

In einem Schlenkrohr wird Mg mit einer Spatelspitze I<sub>2</sub> vorgelegt. Nach der Zugabe von THF wird mit  $\alpha,\omega$ -Bis(iododiphenylstannyl)alkan versetzt. Man läßt mehrere Tage rühren, wobei die Lösung über dem überschüssigen Mg langsam entfärbt wird. Das Mg wird abfiltriert, und das LM wird abdestilliert. Die Rückstände werden <sup>119</sup>Sn-NMR-spektroskopisch untersucht.

Durchführung	Versuch 101
Ansatz	0.48 g (0.56 mmol) 1,4-Bis(iododiphenylstannyl)butan 30 mg (2.1 mmol) Mg 25 mL THF
Temperatur	RT
Produkt	Produktgemisch
<sup>119</sup> Sn-NMR	-56.7 -114.0

Durchführung	Versuch 102
Ansatz	0.48 g (0.56 mmol) 1,4-Bis(iododiphenylstannyl)butan 30 mg (2.1 mmol) Mg 25 mL THF
Temperatur	70°C
Produkt	Produktgemisch
<sup>119</sup> Sn-NMR	-58.6 -115.1

Durchführung	Versuch 103; anstelle von Mg wird Na als Kupplungsreagens verwendet
Ansatz	0.96 g (1.12 mmol) 1,4-Bis(iododiphenylstannyl)butan 69 mg (3.0 mmol) Na 25 mL THF
Temperatur	RT
Produkt	Produktgemisch
<sup>119</sup> Sn-NMR	-2.5 -30.6 -33.3 -67.5 -100.2

Durchführung	Versuch 104; anstelle von Mg wird Na als Kupplungsreagens verwendet
Ansatz	0.96 g (1.12 mmol) 1,4-Bis(iododiphenylstannyl)butan 69 mg (3.0 mmol) Na 25 mL THF
Temperatur	70°C
Produkt	Produktgemisch
<sup>119</sup> Sn-NMR	-3.6 -32.2 -33.9 -68.8 -101.7

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 18 (AAV 18)

Versuche 105-109: Cyclisierung der 2,3-Dihalo-2,3-dimethyl-2,3-distannabutan mit Grignardlösungen der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Argon-T-Stück wird 2,3-Dihalo-2,3-dimethyl-2,3-distannabutan in THF vorgelegt. Anschließend wird innerhalb von 1 h die Grignardlösung der  $\alpha,\omega$ -Dibromalkane bei RT zugetropft. Man läßt 2 h rühren, verdünnt mit PE (30/60) und hydrolysiert mit H<sub>2</sub>O. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase zweimal mit je 20 ml PE (30/60) gewaschen. Die vereinigte organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die LM werden abdestilliert und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

V.	Ansatz	T/°C	Produkt	$\delta(^{119}\text{Sn})$ [ppm]
105	3.7 g (10 mmol) 2,3-Dichloro-2,3-dimethyl-2,3-distannabutan 56 mL (0.18 M) Dibrom- $\mu$ -1,4-butandiyldimagnesium 60 mL THF	70	Me <sub>3</sub> SnCl, Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	164.3, 138.1
106	4.6 g (10 mmol) 2,3-Dibrom-2,3-dimethyl-2,3-distannabutan 56 mL (0.18 M) Dibrom- $\mu$ -1,4-butandiyldimagnesium 60 mL THF	70	Me <sub>3</sub> SnBr, Me <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	139.5, 70.3
107	3.7 g (10 mmol) 2,3-Dichloro-2,3-dimethyl-2,3-distannabutan 56 mL (0.18 M) Dibrom- $\mu$ -1,4-butandiyldimagnesium 60 mL THF	20	Me <sub>3</sub> SnCl, Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	164.3, 138.1
108	3.7 g (10 mmol) 2,3-Dichloro-2,3-dimethyl-2,3-distannabutan 56 mL (0.18 M) Dibrom- $\mu$ -1,5-pentandiyldimagnesium 60 mL THF	20	Me <sub>3</sub> SnCl, Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	164.3, 138.1
109	4.6 g (10 mmol) 2,3-Dibrom-2,3-dimethyl-2,3-distannabutan 56 mL (0.18 M) Dibrom- $\mu$ -1,5-pentandiyldimagnesium 60 mL THF	20	Me <sub>3</sub> SnBr, Me <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	139.5, 70.3

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 19 (AAV 19)

Versuche 110-121: Cyclisierung der  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkane

In einem 100 mL Dreihalskolben mit Argon-T-Stück und zwei Tropftrichter werden 20 mL LM vorgelegt. Anschließend wird gleichzeitig eine Mischung aus  $\alpha,\omega$ -Bis(hydridodimethylstannyl)alkan in 20 mL LM und eine Mischung aus Pd-Katalysator in 20 mL LM zugetropft. Man lässt auf RT kommen und rührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Daraufhin wird das LM abdestilliert und der Rückstand in n-Hexan aufgenommen. Der Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht.

V.	Ansatz	T/°C	Produkt
110	1.78 g (5 mmol) 1,4-Bis(hydridodimethylstannyl)butan 30 mg (1 mol-%) Pd(dba) <sub>2</sub> 60 ml THF	0	Gemisch
111	1.78 g (5 mmol) 1,4-Bis(hydridodimethylstannyl)butan 30 mg (1 mol-%) Pd(dba) <sub>2</sub> 60 ml THF	-78	Gemisch
112	1.78 g (5 mmol) 1,4-Bis(hydridodimethylstannyl)butan 30 mg (1 mol-%) Pd(dba) <sub>2</sub> 60 ml THF	-40	Gemisch

Die NMR-Daten der bei den Versuchen 111 und 112 erhaltenen Gemische sind in folgender Tabelle aufgeführt.

V.	112	111
$\delta$ ( <sup>119</sup> Sn) [ppm]	-	54.8
	-0.4	-0.1
	-0.6	-0.4
	-93.2	-92.7
	-100.8	-
	-102.8	-102.5
	-	-109.4

V.	Ansatz	Produkt
113	1.78 g (5 mmol) 1,4-Bis(hydriddimethylstannyl)butan 30 mg (1 mol-%) Pd(dba) <sub>2</sub> 60 ml Diethylether	Gemisch
114	1.78 g (5 mmol) 1,4-Bis(hydriddimethylstannyl)butan 30 mg (1 mol-%) Pd(dba) <sub>2</sub> 60 ml PE	Gemisch
115	1.78 g (5 mmol) 1,4-Bis(hydriddimethylstannyl)butan 30 mg (1 mol-%) Pd(dba) <sub>2</sub> 60 ml Cyclohexan	Gemisch
116	1.78 g (5 mmol) 1,4-Bis(hydriddimethylstannyl)butan 30 mg (1 mol-%) Pd(dba) <sub>2</sub> 60 ml DMF	Gemisch
117	1.78 g (5 mmol) 1,4-Bis(hydriddimethylstannyl)butan 30 mg (1 mol-%) Pd(dba) <sub>2</sub> 60 ml DME	Gemisch
118	1.78 g (5 mmol) 1,4-Bis(hydriddimethylstannyl)butan 58 mg (1 mol-%) PdL <sub>4</sub> 60 ml THF	Gemisch

V.	Ansatz	T/°C	Produkt
119	1.71 g (5 mmol) 1,3-Bis(hydriddimethylstannyl)butan 30 mg (1 mol-%) Pd(dba) <sub>2</sub> 60 ml THF	0	Gemisch
120	1.78 g (5 mmol) 1,4-Bis(hydriddimethylstannyl)butan 30 mg (1 mol-%) Pd(dba) <sub>2</sub> 60 ml THF	0	Gemisch
121	1.92 g (5 mmol) 1,6-Bis(hydriddimethylstannyl)butan 30 mg (1 mol-%) Pd(dba) <sub>2</sub> 60 ml THF	0	Gemisch

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 20 (AAV 20)

## Versuche 122-126:

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden Allylbromid und das Stannylsilylalken vereinigt. Die Mischung wird mit NaCl und mit CuI versetzt und 24 h unter Rückfluß gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 5 mL Diethylether und 2 mL ges. KF-Lsg. angereichert und 30 min gerührt. Nach der Filtration wird die wässrige Phase zweimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigte organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden nach der Filtration abdestilliert. Die Produktisolierung erfolgt mittels Feindestillation im Vakuum. Man erhält farblose Flüssigkeiten.

V.	Ansatz	Sdp. [°C/mbar]	Ausb. [g/%]
122	5.7 mmol (1.9 g) 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-2-phenylethen 8.6 mmol (1.04 g, 0.74 mL) Allylbromid 2 mol-% (22 mg) CuI 91 mg NaCl	50/0.001	0.32/26
123	10 mmol (2.9 g) 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-3-hydroxypropen 15 mmol (1.82 g, 1.30 mL) Allylbromid 2 mol-% (40 mg) CuI 166 mg NaCl	42/0.2	0.19/11
124	10 mmol (3.1 g) 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-3-hydroxy-3-methylpropen 15 mmol (1.82 g, 1.30 mL) Allylbromid 2 mol-% (40 mg) CuI 166 mg NaCl	49/0.2	0.22/12
125	10 mmol (3.2 g) 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-3-hydroxy-3-methylbuten 15 mmol (1.82 g, 1.30 mL) Allylbromid 2 mol-% (40 mg) CuI 166 mg NaCl	51/0.2	0.28/14
126	10 mmol (3.7 g) 3-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-prop-2-enyl-phenoxyether 15 mmol (1.82 g, 1.30 mL) Allylbromid 2 mol-% (40 mg) CuI 166 mg NaCl	65/0.001	0.52/21

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten sind gemäß der Indizierung in Abb. 90 zusammengefaßt. Sie stimmen mit den Literaturwerten überein<sup>[59]</sup>.

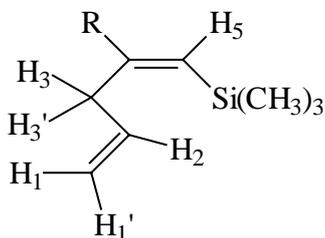


Abb. 90: Indizierung der silylierten Kupplungsprodukte

V.	SiCH <sub>3</sub>	R	H <sub>1,1'</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3,3'</sub>	H <sub>5</sub>
122	0.21, s	7.17-7.48, m	4.79-5.24, m	6.04, m	3.34, dt, <sup>3</sup> J(HH)=6Hz, <sup>4</sup> J(HH)=2Hz	5.96, s
123	0.12, s	1.82, m, OH 4.11, m, CH <sub>2</sub>	4.83-5.31, m	6.14, m	2.96, dt, <sup>3</sup> J(HH)=6Hz, <sup>4</sup> J(HH)=1Hz	5.63, s
124	0.17, s	1.24, d, CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J(HH)=7Hz 1.63, m, OH 3.26, m, CH	4.75-5.26, m	6.11, m	2.94, dt, <sup>3</sup> J(HH)=6Hz, <sup>4</sup> J(HH)=2Hz	5.60, s
125	0.09, s	1.34, s, CH <sub>3</sub> 1.47, br, OH	4.88-5.21, m	5.83, m	3.07, dt, <sup>3</sup> J(HH)=6Hz, <sup>4</sup> J(HH)=2Hz	5.66, s
126	0.02, s	4.05, s, CH <sub>2</sub> 6.63-7.27, m	4.67-5.18, m	5.99, m	2.87, dt, <sup>3</sup> J(HH)=6Hz, <sup>4</sup> J(HH)=2Hz	5.55, s

V.	SiMe <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	Rest
122	0.26, <sup>1</sup> J(SiC)=52.1	116.14	136.52	38.79	153.91	129.38, <sup>1</sup> J(SiC)=66.1	126.24, 127.29, 128.11, 143.14,
123	0.13, <sup>1</sup> J(SiC)=52.1	116.11	136.08	37.31	154.51	123.05, <sup>1</sup> J(SiC)=66.1	66.65,
124	0.12, <sup>1</sup> J(SiC)=52.1	115.89	136.96	36.90	159.10	122.61, <sup>1</sup> J(SiC)=66.1	22.53, 71.27,
125	0.20, <sup>1</sup> J(SiC)=53.4	115.57	123.13	36.12	161.58	139.02, <sup>1</sup> J(SiC)=66.3	30.12, 75.15,
126	0.16, <sup>1</sup> J(SiC)=52.1	120.72	135.71	37.30	150.32	126.83, <sup>1</sup> J(SiC)=67.0	71.84, 114.72, 116.57, 129.32, 158.73

V.	122	123	124	125	126
<sup>29</sup> Si-NMR	-10.1	-10.2	-10.1	-10.0	-10.2

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 21 (AAV 21)

## Versuche 127-131: Ermittlung des „idealen“ Lösungsmittels

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden 10 mmol (1.21 g, 0.87 mL) Allylbromid und 5 mmol (2.13 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)-propencarbonsäuremethylester in 10 mL Lösungsmittel vereinigt. Die Mischung wird mit 85 mg NaCl und 65 mg Cu<sub>2</sub>S versetzt gerührt. Die Reaktionsmischung wird <sup>119</sup>Sn-NMR-spektroskopisch auf den Umsatzgrad hin untersucht.

V.	Lösungsmittel	t/h	T/°C	Umsatz/%
127	NMP	21	85	100
128	DME	33	75	40
129	DMF	19	80	35
130	THF	22	70	10
131	Allylbromid	14	75	100

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 22 (AAV 22)

## Versuche 132-135: Ermittlung des „idealen“ organischen Halogenids

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden 30 mmol der Allylkomponente und 5 mmol (2.13 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)-propencarbonsäureethylester vermischt. Die Mischung wird mit 85 mg NaCl und 65 mg Cu<sub>2</sub>S versetzt und bei 75°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird nach dem Abkühlen mit 5 mL Diethylether und 2 mL ges. KF-Lsg. angereichert und 30 min gerührt. Nach der Filtration wird die wässrige Phase zweimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigte organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden nach der Filtration abdestilliert. Die Produktisolierung erfolgt mittels Feindestillation im Vakuum.

V.	Ansatz	t/h	T/°C	Umsatz	Ausbeute/%
132	2.30 g Chlorid	28	45	95	36
133	3.63 g Bromid	16	75	100	42
134	5.04 g Iodid	16	75	100	40
135	4.47 g Triflat	16	75	100	42

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 23 (AAV 23)

## Versuche 141-142: Ermittlung des Einflusses der Zutropfgeschwindigkeit

1. In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden 30 mmol (3.63 g, 2.61 mL) Allylbromid und 5 mmol (2.13 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)-propencarbonsäureethylester vereinigt. Die Mischung wird mit 85 mg NaCl und 65 mg Cu<sub>2</sub>S versetzt und bei 75°C 16 h gekocht, nach dem Abkühlen mit 5 mL Diethylether und 2 mL ges. KF-Lsg. angereichert und 30 min gerührt (Versuch 142).
2. In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Argon-T-Stück und einem Septum werden 30 mmol (3.63 g, 2.61 mL) Allylbromid, 85 mg NaCl und 65 mg Cu<sub>2</sub>S vorgelegt und bei 75°C gehalten. 5 mmol (2.13 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)-propencarbonsäureethylester werden mittels einer Infusionspumpe innerhalb von 2 h eingespritzt und bei der vorgegebenen Temperatur 16 h gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 5 mL Diethylether und 2 mL ges. KF-Lsg. angereichert und 30 min gerührt (Versuch 143).

In beiden Fällen wird nach der Filtration die wässrige Phase zweimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigte organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden nach der Filtration abdestilliert. Die Produktisolierung erfolgt mittels Feindestillation im Vakuum.

V.	Sdp.	Ausbeute
136	135/11	42
137	135/11	61

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 24 (AAV 24)

## Versuche 138-142: Katalysatorrest

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden Allylbromid und das Katalysatorsystem vorgelegt. Bei 75°C wird der 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester („Ester“) mittels einer Infusionspumpe innerhalb von 2 h eingespritzt und bei der vorgegebenen Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird nach dem Abkühlen mit 5 mL Diethylether und 2 mL ges. KF-Lsg. angereichert und 30 min gerührt. Nach der Filtration wird die wässrige Phase zweimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigte organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden nach der Filtration abdestilliert. Die Produktisolierung erfolgt mittels Feindestillation im Vakuum. Man erhält farblose Flüssigkeiten.

V.	Ansatz	t/h	Sdp. (°C/mbar)	Ausbeute (g/%)
138	4.3 mmol (1.83 g) „Ester“ 30 mmol (3.63 g, 2.60 mL) Allylbromid 8 mol-% (130 mg) Cu <sub>2</sub> S 166 mg NaCl	14	135/11	0.47/61
139	4.8 mmol (2.04 g) „Ester“ 30 mmol (3.63 g, 2.60 mL) Allylbromid 4 mol-% (65 mg) Cu <sub>2</sub> S 166 mg NaCl	16	135/11	0.50/58
140	4.9 mmol (2.07 g) „Ester“ 30 mmol (3.63 g, 2.60 mL) Allylbromid 8 mol-% (75 mg) CuI 166 mg NaCl	16	135/11	0.52/59
141	4.5 mmol (1.90 g) „Ester“ 30 mmol (3.63 g, 2.60 mL) Allylbromid 8 mol-% (400 mg) CuL <sub>4</sub> Cl 166 mg NaCl	16	135/11	0.48/59
142	4.5 mmol (1.90 g) „Ester“ 30 mmol (3.63 g, 2.60 mL) Allylbromid 8 mol-% (57 mg) Cu <sub>2</sub> S	16	135/11	0.49/61

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 25 (AAV 25)

## Versuche 143-151: Stille-Kupplung zwischen Allylbromid und 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkene

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden Allylbromid das Katalysatorsystem vermischt und auf 45-75°C erwärmt. Das m,n-Bis(trimethylstannyl)alken wird innerhalb von 2 h mittels einer Infusionspumpe in die Reaktionsmischung gespritzt. Anschließend wird mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 5 mL Diethylether und 2 mL ges. KF-Lsg. angereichert und 30 min gerührt. Nach der Filtration wird die wässrige Phase zweimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigte organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden nach der Filtration abdestilliert. Die Produktisolierung erfolgt mittels Feindestillation im Vakuum. Man erhält farblose Flüssigkeiten.

V.	Ansatz	t [h]	T [°C]	Sdp. [°C/mbar]	Ausbeute [g/%]
138	4.3 mmol (1.83 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)-propencarbonsäureethylester 20 mmol (2.42 g, 1.73 mL) Allylbromid 8 mol-% (55 mg) Cu <sub>2</sub> S	16	75	135/11	0.48/62
143	5.1 mmol (2.13 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)-propencarbonsäuremethylester 11 mmol (1.39 g, 1.00 mL) Allylbromid 8 mol-% (65 mg) Cu <sub>2</sub> S	23	90	125/11	0.50/59
144	4.3 mmol (1.76 g) 1,2-Bis(trimethylstannyl)-hex-1-en 21 mmol (2.58 g, 2.00 mL) Allylbromid 4 mol-% (191 mg) Cu <sub>3</sub> Cl	20	75	53/21	0.25/35
145	4.7 mmol (2.02 g) 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-phenyl-ethen 11 mmol (1.39 g, 1.00 mL) Allylbromid 8 mol-% (60 mg) Cu <sub>2</sub> S	23	90	107/12	0.36/42
146	4.7 mmol (1.86 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)-1-methoxypropen 20 mmol (2.42 g, 1.73 mL) Allylbromid 8 mol-% (60 mg) Cu <sub>2</sub> S	26	45	48/21	0.09/12
147	4.5 mmol (1.78 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)-prop-2-enol 23 mmol (2.80 g, 2.00 mL) Allylbromid 8 mol-% (57 mg) Cu <sub>2</sub> S	38	50	45/0.4	0.07/11
148	1.9 mmol (0.80 g) 3,4-Bis(trimethylstannyl)-2-hydroxy-2-methylbuten 12 mmol (1.40 g, 1.00 mL) Allylbromid 8 mol-% (24 mg) Cu <sub>2</sub> S	40	50	39/0.01	0.04/13

V.	Ansatz	t [h]	T [°C]		
149	5.1 mmol (2.09 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)-1-N,N-dimethylamin-prop-2-en 14 mmol (1.63 g, 1.17 mL) Allylbromid 8 mol-% (130 mg) Cu <sub>2</sub> S	15	80	-	-
150	4.5 mmol (2.13 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)-1-phenoxy-prop-2-en 20 mmol (2.42 g, 1.73 mL) Allylbromid 8 mol-% (130 mg) Cu <sub>2</sub> S	25	90	-	-
151	20 mmol (8.52 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)-propencarbonsäureethylester 20 mmol (2.42 g, 1.73 mL) Allylbromid 8 mol-% (254 mg) Cu <sub>2</sub> S	48	75		



V.	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	Rest
138	115.14	135.26	32.73	134.58	126.42	32.13	136.08	114.62	14.19 60.25 160.54
143	115.17	135.28	32.78	134.56	126.51	32.16	135.92	114.63	52.47 160.87
144	115.14	135.17	31.51	133.82	125.99	31.61	135.53	114.58	33.14 28.37 22.16 13.25
145	115.26	135.63	34.2	142.68	126.61	32.69	136.41	114.78	126.02, 126.83, 128.11, 137.71, q
146	115.12	135.21	32.02	134.61	126.36	31.61	136.29	114.62	57.34, 76.04
147	115.13	135.22	32.08	137.19	124.15	31.52	136.43	114.63	66.04
148	114.47	136.37	31.41	143.23	121.81	31.92	136.84	114.41	29.11, 73.38, q
149	-	-	-	-	-	-	-	-	-
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Versuche 152 und 153: Umsetzung von Me<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> mit But-3-in-2-on

Versuche	152 und 153
Ansatz	1.7 g (2.0 mL, 25 mmol) But-3-in-2-on 8.2 g (5.4 mL, 25 mmol) Me <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> 30 mg Pd(dba) <sub>2</sub>
Produkt	Produktgemisch
	<sup>119</sup> Sn
152 (RT)	-1.7, <sup>1</sup> J(Sn-C)=335 Hz -37.1, <sup>1</sup> J(Sn-C)=413 Hz, <sup>1</sup> J(Sn-C)=341 Hz -52.8, <sup>1</sup> J(Sn-C)=415 Hz, <sup>1</sup> J(Sn-C)=377 Hz -60.7, <sup>1</sup> J(Sn-C)=415 Hz, <sup>1</sup> J(Sn-C)=355 Hz -110.7, <sup>1</sup> J(Sn-Sn)=4226 Hz, <sup>1</sup> J(Sn-C)=246 Hz, <sup>2</sup> J(Sn-C)=59 Hz
153 (70°C)	0.35 109.75

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 26 (AAV 26)

Versuche 154-164: Stille-Kupplung zwischen 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkene und anderen organischen Halogeniden

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden Allylbromid das Katalysatorsystem vermischt und auf 45-75°C erwärmt. Das m,n-Bis(trimethylstannyl)alken wird innerhalb von 2 h mittels einer Infusionspumpe in die Reaktionsmischung gespritzt. Anschließend wird mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 5 mL Diethylether und 2 mL ges. KF-Lsg. angereichert und 30 min gerührt. Nach der Filtration wird die wässrige Phase zweimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigte organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden nach der Filtration abdestilliert. Die Rohprodukte sind farbige Produktgemische, die sich destillativ nicht trennen lassen.

V.	Ansatz	T/°C	Umsatz
154	4.4 mmol (1.91 g) 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-phenyl-ethen 20 mmol (3.14 g, 2.10 mL) Brombenzol 19 mol-% (130 mg) Cu <sub>2</sub> S 560 mg NaCl	100	100
155	4.5 mmol (1.92 g) 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-phenyl-ethen 20 mmol (4.08 g, 2.24 mL) Jodbenzol 19 mol-% (130 mg) Cu <sub>2</sub> S 560 mg NaCl	100	100
156	2.5 mmol (1.08 g) 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-phenyl-ethen 5.0 mmol (1.02 g, 0.56 mL) p-Jodanisol 20 mol-% (95 mg) CuI 290 mg NaCl 12 mL NMP	120	100
157	2.5 mmol (1.08 g) 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-phenyl-ethen 5.0 mmol (1.02 g, 0.56 mL) p-Bromtoluol 20 mol-% (95 mg) CuI 290 mg NaCl 12 mL NMP	120	100
158	2.5 mmol (1.08 g) 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-phenyl-ethen 5.0 mmol (1.02 g, 0.56 mL) Benzylchlorid 20 mol-% (95 mg) CuI 290 mg NaCl 12 mL NMP	110	100

159	2.5 mmol (1.08 g) 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-phenyl-ethen 5.0 mmol (1.02 g, 0.56 mL) Benzylbromid 20 mol-% (95 mg) Cul 290 mg NaCl 12 mL NMP	110	100
160	2.5 mmol (1.08 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester 5.0 mmol (1.02 g, 0.56 mL) Benzylchlorid 20 mol-% (95 mg) Cul 290 mg NaCl 12 mL NMP	100	100
161	2.5 mmol (1.08 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester 5.0 mmol (1.02 g, 0.56 mL) Benzylbromid 20 mol-% (95 mg) Cul 290 mg NaCl 12 mL NMP	110	100
162	2.5 mmol (1.08 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester 5.0 mmol (1.02 g, 0.56 mL) Brombenzol 20 mol-% (95 mg) Cul 290 mg NaCl 12 mL NMP	100	100
163	2.5 mmol (1.08 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester 5.0 mmol (1.02 g, 0.56 mL) Jodbenzol 20 mol-% (95 mg) Cul 290 mg NaCl 12 mL NMP	100	100
164	2.5 mmol (1.08 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäureethylester 5.0 mmol (1.02 g, 0.56 mL) Propargylbromid 20 mol-% (95 mg) Cul 290 mg NaCl 12 mL NMP	80	100

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 27 (AAV 27)

## Versuche 165-167: Stille-Kupplung zwischen 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkene und Acylbromid

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück werden Allylbromid das Katalysatorsystem vermischt und auf 45-75°C erwärmt. Das m,n-Bis(trimethylstannyl)alken wird innerhalb von 2 h mittels einer Infusionspumpe in die Reaktionsmischung gespritzt. Anschließend wird mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 5 mL Diethylether und 2 mL ges. KF-Lsg. angereichert und 30 min gerührt. Nach der Filtration wird die wässrige Phase zweimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigte organische Phase wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden nach der Filtration abdestilliert. Die Rohprodukte sind farbige Gemische, die sich destillativ nicht trennen lassen.

V.	Ansatz	T/°C	Umsatz
165	5.3 mmol (2.17 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäuremethylester 20 mmol (2.46 g, 2.00 mL) Acylbromid 15 mol-% (130 mg) $\text{Cu}_2\text{S}$	80	100
166	4.9 mmol (2.03 g) 2,3-Bis(trimethylstannyl)propencarbonsäuremethylester 20 mmol (2.78 g, 2.00 mL) Acylbromid 16 mol-% (140 mg) $\text{Cu}_2\text{S}$	20	100
167	4.6 mmol (1.98 g) 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-phenyl-ethen 20 mmol (2.78 g, 2.00 mL) Acylbromid 15 mol-% (130 mg) $\text{Cu}_2\text{S}$	20	100

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 28 (AAV 28)

Versuche 168-175: Darstellung der molekularen Komplexe aus  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) und NMP

In einem 50 mL Zweihalskolben mit Argon-T-Stück werden 10 mmol Dialkylzinn-dihalogenid mit Diethylether versetzt. Zum Gemisch läßt man unter Rühren N-Methylpyrrolidinon schnell zutropfen. Nach 30 min wird die Lösung im Fall von R = Methyl bei 4°C gelagert. Die kristallinen Rohprodukte werden unter Argon filtriert und im Vakuum (20 mbar) getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Im Fall von R = Butyl wird die Lösung bei -25°C gelagert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum (20 mbar) werden ölige Flüssigkeiten erhalten, deren Ausbeute quantitativ ist.

V.	Lewis-Säure	g Lewis-Säure	g (mL) Lewis-Base	mL Diethylether
168	Cl	2.20	1.98 (1.93)	10
169	Br	3.09	1.98 (1.93)	10
170	I	4.03	1.98 (1.93)	10
171	Cl	2.20	0.99 (0.96)	10
172	Br	3.09	0.99 (0.96)	10
173	I	4.03	0.99 (0.96)	10
174	Cl	1.10	0.99 (0.96)	10
175	Br	1.55	0.99 (0.96)	10

Versuche 176-181: Darstellung der molekularen Komplexe aus  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und NMP

V.	Lewis-Säure	g Lewis-Säure	g (mL) Lewis-Base	mL Diethylether
176	Cl	3.04	1.98 (1.93)	10
177	Br	3.93	1.98 (1.93)	10
178	I	4.87	1.98 (1.93)	10
179	Cl	3.04	0.99 (0.96)	10
180	Br	3.93	0.99 (0.96)	10
181	I	4.87	0.99 (0.96)	10

Allgemeine Arbeitsvorschrift 29 (AAV 29)

Versuche 182-183: Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SnF}_2$  und NMP

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Argon-T-Stück werden 10 mmol Dimethylzinndifluorid mit 5 mL Tetrachlormethan versetzt. Zum Gemisch läßt man unter Rühren N-Methylpyrrolidinon schnell zutropfen. Es bildet sich eine Suspension. Der Feststoff wird abfiltriert, im ÖPV getrocknet und als Dimethylzinndifluorid identifiziert. Die flüchtigen Bestandteile werden im ÖPV unter Zuhilfenahme einer  $\text{N}_2$ -Falle fraktionierend destilliert und NMR-spektroskopisch untersucht.

V.	g $\text{Me}_2\text{SnF}_2$	g (mL) NMP	g festes Produkt/mp.	g flüssiges Produkt
182	1.87	1.98 (1.92)	1.87/>250°C	1.85
183	1.87	0.99 (0.96)	1.87/>250°C	0.94

Die Analyse des flüssigen Produktes der Versuche 182 und 183 zeigt, daß es sich um NMP handelt. In  $\text{CDCl}_3$  werden folgende  $^1\text{H-NMR}$ -Daten erhalten:

$\delta =$	1.58 ppm, qi, J=7.2 Hz, 2H, H <sub>4</sub>
	2.08 ppm, t, J=8.0 Hz, 2H, H <sub>3</sub>
	2.54 ppm, s, 3H, H <sub>1</sub>
	2.86 ppm, t, J=7.0 Hz, 2H, H <sub>5</sub>

Allgemeine Arbeitsvorschrift 30 (AAV 30)

Versuch 184-188: Umhalogenierung der unter AAV 28 erzeugten molekularen  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$ -Komplexe

In einem 25 mL Zweihalskolben werden 5 mmol des molekularen Komplexes in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung aus 10 mmol KF oder 10 mmol  $\text{NH}_4\text{F}$  in 5mL Wasser schnell zugetropft. Innerhalb von 12 Stunden hat sich ein Niederschlag gebildet. Nach Filtration trennt man die Phasen und destilliert die flüchtigen Bestandteile beider Phasen jeweils in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  eingekühlte Vorlage. Die wässrige Phase wird fünfmal mit je 2 mL Diethylether extrahiert. Die etherische Phase wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Die resultierende Flüssigkeit wird  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Der beschriebene Niederschlag kann nach Trocknung als Dimethylzinndifluorid identifiziert werden.

V.	Edukt	g	g Fluorierungsreagenz	g festes Produkt	g flüssiges Produkt
184	$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot 2 \text{ NMP}$	2.54	0.58 A	0.94	0.71
185	$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ NMP}$	2.09	0.58 A	0.93	0.58
186	$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ NMP}$	2.09	0.38 B	0.94	0.51
187	$\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{NMP}$	1.64	0.58 A	0.93	0.36
188	$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{NMP}$	1.60	0.58 A	0.94	0.29

Hierbei steht A für KF und B für  $\text{NH}_4\text{F}$ . Die Analyse des flüssigen Produktes der Versuche 184-188 zeigt, daß es sich um NMP handelt. In  $\text{CDCl}_3$  werden folgende  $^1\text{H-NMR}$ -Daten erhalten:

$\delta =$	1.59 ppm, qi, J=7.2 Hz, 2H, H <sub>4</sub>
	2.06 ppm, t, J=8.1 Hz, 2H, H <sub>3</sub>
	2.57 ppm, s, 3H, H <sub>1</sub>
	2.91 ppm, t, J=7.1 Hz, 2H, H <sub>5</sub>

## Allgemeine Arbeitsvorschrift 31 (AAV 31)

Versuch 189-194: Darstellung der molekularen Komplexe aus  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) und DMA

In einem 50 mL Zweihalskolben mit Argon-T-Stück werden 10 mmol Dialkylzinn-dihalogenid mit Diethylether versetzt. Zum Gemisch läßt man unter Rühren N,N-Dimethylacetamid schnell zutropfen. Nach 30 min wird die Lösung im Fall von R = Methyl bei 4°C gelagert. Die kristallinen Rohprodukte werden unter Argon filtriert und im Vakuum (20 mbar) getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Im Fall von R = Butyl wird die Lösung bei -25°C gelagert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum (20 mbar) werden ölige Flüssigkeiten erhalten, deren Ausbeute quantitativ ist.

V.	Lewis-Säure	g Lewis-Säure	g (mL) Lewis-Base	mL Diethylether
189	$\text{Me}_2\text{SnCl}_2$	2.20	1.74 (1.85)	10
190	$\text{Me}_2\text{SnBr}_2$	3.09	1.74 (1.85)	10
191	$\text{Me}_2\text{SnI}_2$	4.03	1.74 (1.85)	10
192	$\text{Me}_2\text{SnCl}_2$	2.20	0.87 (0.93)	8
193	$\text{Me}_2\text{SnBr}_2$	3.09	0.87 (0.93)	8
194	$\text{Me}_2\text{SnI}_2$	4.03	0.87 (0.93)	8

Versuche 195-200: Darstellung der molekularen Komplexe aus  $\text{Bu}_2\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I) und DMA

V.	Lewis-Säure	g Lewis-Säure	g (mL) Lewis-Base	mL Diethylether
199	Cl	3.04	1.74 (1.85)	10
200	Br	3.93	1.74 (1.85)	10
201	I	4.87	1.74 (1.85)	10

## 11. Literatur

- [1] H. Krauch und W. Kunz,  
Reaktionen in der Organischen Chemie, 6. Aufl., Hüthig Verlag, Heidelberg, **1997**.
- [2] M. L. H. Green und S. G. Davies (eds.),  
Phil. Trans. R. Soc. Lond., **A 326** (1988); The Influence of Organometallic Chemistry on Organic Synthesis: Present and Future, University Press, Cambridge.
- [3] K. Weissermel und H. J. Arpe,  
Industrielle organische Chemie, VCH, Berlin, **1978**.
- [4] Ch. Elschenbroich und A. Salzer,  
Organometallchemie, 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, **1990**, S. 505 ff.
- [5] J. P. Collman, L. S. Hegeudus, J. R. Norton und R. G. Finke,  
Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, Ca., **1987**.
- [6] R. F. Heck,  
Org. React., **27** (1982) 345.
- [7] Y. Zhang und E. Negishi,  
J. Am. Chem. Soc., **111** (1989) 3454.
- [8] H. Sonogashira, Y. Tohda und N. Hagihara,  
Tetrahedron Lett., **1975**, 4467.
- [9] A. Suzuki,  
Pure Appl. Chem., **57** (1985) 1749.
- [10] J. K. Stille,  
Angew. Chem., **98** (1986) 504.
- [11] T. N. Mitchell,  
Synthesis, **1992**, 803.
- [12] V. Farina, V. Krishnamurthy und W. J. Scott,  
Org. React., **50** (1997) 1.
- [13] W. P. Neumann,  
Synthesis, **1987**, 665.
- [14] W. P. Neumann,  
Die Organische Chemie des Zinns, F. Enke, Stuttgart, **1967**.
- [15] M. Pereyre, J.-P. Quintard und A. Rahm,  
Tin in organic synthesis, Butterworths, London, **1987**.
- [16] I. Omae,  
J. Organometal. Chem. Library 21, Organotin Chemistry, Elsevier, Amsterdam, **1989**, ch. 6.
- [17] B. Jousseau und M. Pereyre,  
Chemistry of tin, 2<sup>nd</sup> ed. (Ed.: P. J. Smith), Blackie Academic & Professional, London, **1998**, p. 290.

- [18] S. N. Moschref,  
Dissertation, Universität Dortmund, **1998**.
- [19] S. Dieckmann und C. M. Thiele  
Summer School of Green Chemistry, Venedig, **1999**.
- [20] K.-H. Scherping,  
Dissertation, Universität Dortmund, **1981**.
- [21] K. Vorspohl,  
Dissertation, Universität Dortmund, **1985**.
- [22] T. N. Mitchell und B. S. Bronk,  
Organometallics, **10** (1991) 936.
- [23] D. Farah, K. Swami und H. G. Kuivila,  
J. Organometal. Chem., **429** (1992) 311.
- [24] V. S. Petrosyan,  
Progress in NMP Spectroscopy, **Vol. 11**, Pergamon Press, London, 1977, p. 115.
- [25] B. Wrackmeyer,  
Annual Reports on NMR Spectroscopy, **Vol. 16**, Academic Press, London, 1985, p.73.
- [26] V. S. Petrosyan und O. A. Reutov,  
J. Organometal. Chem., **52** (1973) 307.
- [27] V. S. Petrosyan, N. S. Yashina und O. A. Reutov,  
Adv. Organometal. Chem., **14** (1976) 63.
- [28] T. N. Mitchell, A. Amamria, H. Killing und D. Rutschow,  
J. Organometal. Chem., **241** (1983) C45.
- [29] T. N. Mitchell, A. Amamria, H. Killing und D. Rutschow,  
J. Organometal. Chem., **304** (1986) 257.
- [30] T. N. Mitchell, H. Killing, R. Dicke und R. Wickenkamp,  
J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, C45.
- [31] B. L. Chenard, E. D. Laganis, F. Davidson und T. V. RajanBabu,  
J. Org. Chem., **50** (1985) 3667.
- [32] H. Sakurai, Y. Kamiyama und Y. Nakadaira,  
J. Am. Chem. Soc., **97** (1975) 931.
- [33] H. Killing,  
Dissertation, Universität Dortmund, **1985**.
- [34] B. Kowall,  
Dissertation, Universität Dortmund, **1993**.
- [35] T. N. Mitchell, N. M. Dornseifer und A. Rahm,  
J. High Pressure Res., **7** (1991) 165.
- [36] K. Jurkschat und M. Gielen,  
J. Organometal. Chem., **236** (1982) 69.
- [37] T. N. Mitchell, B. Fabisch, R. Wickenkamp, H. G. Kuivila und T. J. Karol,  
Si, Ge, Sn and Pb Compounds, **9** (1986) 57.

- [38] T. N. Mitchell, D. Rutschow und B. Vieler, *Main Group Metal Chemistry*, **13** (1990) 89.
- [39] H. Killing, Diplomarbeit, Universität Dortmund, **1983**.
- [40] B. J. Fabisch, Dissertation, Universität Dortmund, **1983**.
- [41] U. Hermann, M. Schürmann und F. Uhlig, *J. Organometal. Chem.*, **585** (1999) 211.
- [42] N. A. Bumagin, Y. V. Gulevich und I. P. Beletskaya *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1984**, 1137.
- [43] E. J. Bulten und H. A. Budding, *J. Organometal. Chem.*, **110** (1976) 167.
- [44] W. P. Neumann und H. Niermann, *Liebigs Ann. Chem.*, **653** (1962) 164.
- [45] M.-F. Connil, B. Jousseume und M. Pereyre, *Organometallics*, **15** (1996) 4469.
- [46] K. Kwetkat, Dissertation, Universität Dortmund, **1991**.
- [47] D. Rutschow, Dissertation, Universität Dortmund, **1988**.
- [48] R. Wickenkamp, Dissertation, Universität Dortmund, **1987**.
- [49] S.-K. Kang, J.-S. Kim und S.-C. Choi, *J. Org. Chem.*, **62** (1997) 4208.
- [50] J. R. Falck, R. K. Bhatt, K. M. Reddy und J. Ye., *Synlett* **1997**, 481.
- [51] V. S. Petrosyan, N. S. Yashina und O. A. Reutov, *Adv. Organometal. Chem.*, **14** (1976) 63.
- [52] L. A. Aslanov, V. M. Ionov, V. M. Attiya, A. B. Permin und V. S. Petrosyan, *J. Struct. Chem.*, **19** (1978) 91.
- [53] B. V. Liengme, R. S. Randall und J. R. Sams, *Can. J. Chem.*, **50** (1972) 3212.
- [54] F. Ozawa, M. Sgawara und T. Hayashi, *Organometallics*, **13** (1994) 3237.
- [55] S. Casson, P. Kocienski, G. Reid, N. Smith, J. M. Street und M. Webster, *Synthesis* **1994**, 1301.
- [56] K. Tamao, T. Hayashi und M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, **114** (1976) C 19.
- [57] B. L. Chenard und C. M. Van Zyl, *J. Org. Chem.*, **51** (1986) 3561.

- [58] B. L. Chenard, C. M. Van Zyl und D. R. Sanderson, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 2801.
- [59] T. N. Mitchell, R. Wickenkamp, A. Amamria, R. Dicke und U. Schneider, *J. Org. Chem.*, **52** (1987) 4868.
- [60] E. Piers und R. T. Skerlj, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1025.
- [61] M. Murakami, M. Suginome, K. Fujimoto, H. Nakamura, P. G. Andersson und Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 6487.
- [62] C. H. Heathcock, *Modern Synthetic Methods* (ed.: R. Scheffold), VHCA, Basel, **1992**, 1-103.
- [63] T. Hayashi, Y. Matsumoto und Y. Ito, *Tetrahedron Lett.*, **29** (1988) 4147.
- [64] H. Ito, T. Ishizuka, J.-i. Tateiwa, M. Sonoda und A. Hosomi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 11196.
- [65] R. Takeuchi, S. Nitta und D. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **60** (1995) 3045.
- [66] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, **37** (1982) 1524.
- [67] A. Amamria, *Dissertation Universität Dortmund*, **1982**.
- [68] T. N. Mitchell und S.-N. Moschref, *Chem. Commun.*, **1998**, 1201.
- [69] A. K. Sawyer und H. G. Kuivila, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 5958.
- [70] A. K. Sawyer und H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 610.
- [71] A. K. Sawyer und H. G. Kuivila, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1962) 1010.
- [72] S. Adams, M. Dräger und B. Mathiasch, *J. Organometal. Chem.*, **326** (1987) 173.
- [73] D. H. Olson und R. E. Rundle, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 1310.
- [74] S. Wüsten, *Dissertation Universität Dortmund*, **1997**.
- [75] H. Azizian, C. Eaborn und A. Pidcock, *J. Organometal. Chem.*, **215** (1981) 49.
- [76] M. Kosugi, T. Ohya und T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56** (1983) 3539.
- [77] F.-T. Luo und R.-T. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **32** (1991) 7703.

- [78] M. Mori, N. Kaneta und M. Shibasaki,  
*J. Org. Chem.*, **56** (1991) 3486.
- [79] W. J. Scott und J. K. Stille  
*J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 3033.
- [80] S. R. Angle, J. M. Fevig, S. D. Knight, R. W. J. Marquis und L. E. Overman,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 3966.
- [81] V. Farina und S. I. Hauck,  
*J. Org. Chem.*, **56** (1991) 4317.
- [82] R. Skoda-Földes, L. Kollár, F. Marinelli und A. Arcadi,  
*Steroids*, **59** (1994) 691.
- [83] L. A. Parquette und Y.-J. Shi,  
*J. Org. Chem.*, **54** (1989) 5205.
- [84] L. A. Parquette und Y.-J. Shi,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 8478.
- [85] L. A. Parquette, R. J. Ross und Y.-J. Shi,  
*J. Org. Chem.*, **55** (1990) 1589.
- [86] G. Stork und R. C. A. Isaacs,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 7399.
- [87] A. J. Pearson und M. S. Holden,  
*J. Organometal. Chem.*, **383** (1990) 307.
- [88] W. D. Wulff, G. A. Peterson, W. A. Bauta, K. S. Chan, K. L. Faron, S. R. Gilbertson, R. W. Kaesler, D. C. Yang und C. K. Murray,  
*J. Org. Chem.*, **51** (1986) 277.
- [89] M. Kosugi, T. Ogata, M. Terada, H. Sano und T. Migita,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58** (1985) 3657.
- [90] S. V. Ley, A. J. Redgrave, S. C. Taylor, S. Ahmed und D. W. Ribbons,  
*Synlett* **1991**, 741.
- [91] D. Azarian, S. S. Dua, C. Eaborn und D. R. M. Walton,  
*J. Organometal. Chem.*, **117** (1976) C 55.
- [92] M. Kosugi, K. Shimizu, A. Ohtani und T. Migita,  
*Chem. Lett.*, **1981**, 829.
- [93] M. Kosugi, T. Ohya und T. Migita,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56** (1983) 3855.
- [94] G. T. Crisp und S. Papadopoulos,  
*Aust. J. Chem.*, **59** (1994) 6902.
- [95] N. Tamayo, A. M. Echavarren, M. C. Paredes, F. Fari a und P. Noheda,  
*Tetrahedron Lett.*, **31** (1990) 5189.
- [96] R. Grigg, S. Sukirthalingam und V. Sridharan,  
*Tetrahedron Lett.*, **32** (1991) 2545.
- [97] T. Sakamoto, A. Yasuhara, Y. Kondo und H. Yamanaka,  
*Heterocycles*, **36** (1993) 2597.

- [98] P. A. Carpino, S. F. Sneddon, P. da Silva Jardine, G. T. Magnus-Ayritey, A. L. Rauch und M. R. Burkard,  
Bioorg. Med. Chem. Lett., **4** (1994) 93.
- [99] M. Kurth, A. Pèlegrin, K. Rose, R. E. Offord, S. Pochon, J.-P. Mach und F. Buchegger,  
J. Med. Chem., **36** (1993) 1255.
- [100] Y. Arano, K. Wakisaka, Y. Ohmomo, T. Uezono, T. Mukai, H. Motonari, H. Shiono, H. Sakahara, J. Konishi, C. Tanaka und A. Yokoyama,  
J. Med. Chem., **37** (1994) 2609.
- [101] G. Müller, G. Dürner, J. W. Bats und M. W. Göbel,  
Liebigs Ann. Chem., **1994**, 1075.
- [102] C. S. John, T. Saga, S. Kinuya, N. Le, J. M. Jeong, C. H. Paik, R. C. Reba, V. M. Varma und J. G. McAfee,  
Nucl. Med. Biol., **20** (1993) 75.
- [103] T. de Paulis und H. E. Smith,  
Synth. Commun., **21** (1991) 1091.
- [104] Z.-P. Zuang, M.-P. Kung und H. F. Kung,  
J. Med. Chem., **37** (1994) 1406.
- [105] S. Sasaki, F. Takao, K. Watanabe, N. Obana, M. Maeda, T. Fukumura und S. Takehara,  
Chem. Pharm. Bull., **41** (1993) 296.
- [106] M. Kosugi, M. Koshihara, H. Sano und T. Migita,  
Bull. Chem. Soc. Jpn., **58** (1985) 1075.
- [107] Z. Ni und A. Padwa,  
Synlett, **1992**, 869.
- [108] A. M. Echavarren und J. K. Stille,  
J. Am. Chem. Soc., **109** (1987) 5478.
- [109] T. N. Mitchell und K. Kwetkat,  
Synthesis, **1990**, 1001.
- [110] B. Burns, R. Grigg, P. Ratananukul, V. Sridharan, P. Stevenson, S. Sukirthalingam und T. Worakun,  
Tetrahedron Lett., **29** (1988) 5565.
- [111] H.-S. Lin, A. A. Rampersaud, K. Zimmermann, M. I. Steinberg und D. B. Boyd,  
J. Med. Chem., **35** (1992) 2658.
- [112] M. A. Tius, G. S. K. Kannangara, M. A. Kerr, K. J. S. Grace,  
Tetrahedron, **49** (1993) 3291.
- [113] T. F. Walsh, K. J. Fitch, M. MacCoss, R. S. L. Chang, S. D. Kivlighn, V. J. Lotti, P. K. S. Siegl, A. A. Patchett und W. J. Greenlee,  
Bioorg. Med. Chem. Lett., **4** (1994) 219.
- [114] R. A. Rivero, N. J. Kevin und E. E. Allen,  
Bioorg. Med. Chem. Lett., **3** (1993) 1119.
- [115] H. Perrier, P. Prasit und Z. Wang,  
Tetrahedron Lett., **35** (1994) 1501.
- [116] T. N. Mitchell und K. Kwetkat,  
J. Organometal. Chem., **439** (1992) 127.

- [117] M. P. Maguire, K. R. Sheets, K. McVety, A. P. Spada und A. Zilberstein, *J. Med. Chem.*, **37** (1994) 2129.
- [118] P. Wigerinck, L. Kerremans, P. Claes, P. Snoeck, P. Maudgal, E. De Clercq und P. Herdewijn, *J. Med. Chem.*, **36** (1993) 538.
- [119] F. G. Salituro, R. C. Tomlinson, B. M. Baron, M. G. Palfreyman und I. A. McDonald, *J. Med. Chem.*, **37** (1994) 334.
- [120] M. Namavari, N. Satyamurthy, M. E. Phelps und J. R. Barrio, *Appl. Radiat. Isot.*, **44** (1993) 527.
- [121] T. R. Kelly, W. Xu, Z. Ma, Q. Li und V. Bhushan, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 5843.
- [122] G. S. Sheppard, D. Pireh, G. M. Carrera, Jr., M. G. Bures, H. R. Heyman, D. H. Steinman, S. K. Davidsen, J. G. Phillips, D. E. Guinn, P. D. May, R. G. Conway, D. A. Rhein, W. C. Calhoun, D. H. Albert, T. J. Magoc, G. W. Carter und J. B. Summers, *J. Med. Chem.*, **37** (1994) 2011.
- [123] J. König und V. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, **19** (1970) 1629.
- [124] J. J. Verbranc und G. F. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 1711.
- [125] A. G. Myers, M. M. Alauddin, M. A. M. Fuhry, P. S. Dragovich, N. S. Finney und P. M. Harrington, *Tetrahedron Lett.*, **30** (1989) 6997.
- [126] R. F. Hatch, *J. Org. Chem.*, **23** (1958) 397.
- [127] H. Sato, N. Isono, I. Miyoshi und M. Mori, *Tetrahedron*, **52** (1996) 8143.
- [128] B. M. Trost und Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 12491.
- [129] B. M. Trost, S. Matsubara und J. J. Caringi, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 8745.
- [130] H. A. Dieck und F. R. Heck, *J. Organometal. Chem.*, **93** (1975) 259.
- [131] M. Alami, B. Crousse und G. Linstumelle, *Tetrahedron Lett.*, **36** (1995) 3687.
- [132] D. Chemin und G. Linstumelle, *Tetrahedron*, **50** (1994) 5335.
- [133] B. Crousse, M. Alami und G. Linstumelle, *Tetrahedron Lett.*, **36** (1995) 4245.
- [134] Z.-Y. Yang und D. J. Burton, *Tetrahedron Lett.*, **31** (1990) 1369.
- [135] C. U. Pittman und Quock Ng, *J. Organometal. Chem.*, **153** (1978) 85.

- [136] A. G. Davies, M.-W. Tse, J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Pyne, M. F. C. Ladd and D. C. Povey,  
J. Chem. Soc. Chem Comm. **1978**, 791.
- [137] A. G. Davies, M.-W. Tse, J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Pyne, M. F. C. Ladd and D. C. Povey,  
J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2, **1981**, 369.
- [138] K. Jurkschat und M. Gielen,  
Bull. Soc. Chim. Belg., **94** (1985) 299.
- [139] K. Jurkschat, H. G. Kuivila, S. Liu und J. A. Zubieta,  
Organometallics, **8** (1989) 2755.
- [140] K. Jurkschat, A. Rühlemann und A. Tzschach,  
J. Organometal. Chem., **381** (1990) C53.
- [141] D. Farah, K. Swami und H. G. Kuivila,  
J. Organometal. Chem., **429** (1992) 311.
- [142] T. J. Karol, J. P. Hutchinson, J. R. Hyde, H. G. Kuivila und J. A. Zubieta,  
Organometallics, **2** (1983) 106.
- [143] M. Newcomb, Y. Azuma und A. R. Courtney,  
Organometallics, **2** (1983) 175.
- [144] K. Jurkschat, F. Hesselbarth, M. Dargatz, J. Lehmann, E. Kleinpeter, A. Tzschach und J. Meunier-Piret,  
J. Organometal. Chem., **381** (1990) C53.
- [145] K. Jurkschat und M. Gielen,  
J. Organometal. Chem., **236** (1982) 69.
- [146] K. Jurkschat und M. Gielen,  
J. Organometal. Chem., **252** (1983) 289.
- [147] H. Preut, P. Bleckmann, T. N. Mitchell und B. J. Fabisch,  
Acta Cryst., **C40** (1984) 370.
- [148] W. P. Neumann und A. Schwarz,  
Angew. Chem., **87** (1975) 247.
- [149] T. N. Mitchell und H. Killing,  
Organometallics, **3** (1984) 1318.
- [150] T. N. Mitchell und U. Schneider,  
J. Organomet. Chem., **407** (1991) 319.
- [151] T. N. Mitchell und H. Killing,  
Organometallics, **3** (1984) 1917.
- [152] H. Sakurai, Y. Kamiyama und Y. Nakadaira,  
Chem. Lett., **1975**, 887.
- [153] S. M. Zhivukin, E. D. Dudikova und A. M. Kotov,  
J. Gen. Chem. USSR, **33** (1963) 3203.
- [154] L.-W. Gross, R. Moser, W. P. Neumann und K.-H. Scherping,  
Tetrahedron Lett., **23** (1982) 635.

- [155] W. P. Neumann und J. Pedain,  
Tetrahedron Lett., **36** (1964) 2461.
- [156] B. Mathiasch,  
Inorg. Nucl. Chem. Lett., **13** (1977) 13.
- [157] M. J. Cuthbertson und P. R. Wells,  
J. Organometal. Chem., **216** (1981) 349.
- [158] B. Mathiasch,  
Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem., **7** (1977) 227.
- [159] A. E. Finholt, A. C. Bond, Jr.; K. E. Wilzbach und H. I. Schlesinger,  
J. Am. Chem. Soc., **69** (1947) 2692.
- [160] H. G. Kuivila, J. D. Kennedy, R. Y. Tien, I. J. Tyminski, S. L. Pelczar und O. R. Khan,  
J. Org. Chem., **36** (1971) 2083.
- [161] T. N. Mitchell und G. Walter,  
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, **184**, 175.
- [162] H. G. Kuivila, J. E. Dixon, P. L. Maxfield, N. M. Scarpa, T. M. Topka, K.-H. Tsai und K. R. Wursthorn,  
J. Organometal. Chem., **86** (1975) 89.
- [163] W. Parry,  
Inorg. Syntheses, **12** (1970) 50.
- [164] J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, M. Gielen und K. Jurkschat,  
J. Organometal. Chem., **252** (1983) 289.
- [165] B. Mathiasch,  
J. Organometal. Chem., **141** (1977) 189.
- [166] B. Mathiasch,  
J. Organometal. Chem., **165** (1979) 295.
- [167] M. Dräger und B. Mathiasch,  
Angew. Chem., **93** (1981) 1079.
- [168] M. Dräger und B. Mathiasch,  
Angew. Chem., **90** (1978) 814.
- [169] H. G. Kuivila,  
Adv. Organomet. Chem., **1** (1964) 47.
- [170] H. G. Kuivila, L. W. Menapace und C. R. Warner,  
J. Amer. Chem. Soc., **84** (1962) 3584.
- [171] O. Diels und K. Alder,  
Liebigs Ann. Chem., **460** (1928) 98.
- [172] L. F. Tietze und U. Beifuss,  
Angew. Chem., **105** (1993) 137.
- [173] K. Alder, F. Pascher und A. Schmitz,  
Ber. Dtsch. Chem. Ges., **76** (1943) 27.
- [174] W. Oppolzer und A. Nakao,  
Tetrahedron Lett., **27** (1986) 5471.

- [175] G. Büchi, C. G. Inman und E. S. Lipinsky,  
J. Am. Chem. Soc., **76** (9154) 4327.
- [176] A. T. Nielsen und W. J. Houlihan,  
Org. React., **16** (1968) 1.
- [177] L. Claisen und O. Lowman,  
Ber. Dtsch. Chem. Ges., **20** (1877) 651.
- [178] J. P. Schaefer und J. J. Bloomfield,  
Org. React., **15** (1967) 1.
- [179] M. S. Newman und B. J. Magerlein,  
Org. React., **5** (1949) 413.
- [180] E. Knoevenagel,  
Ber. Dtsch. Chem. Ges., **27** (1894) 2345.
- [181] G. Jones,  
Org. React., **15** (1967) 204.
- [182] M. G. Blanc,  
Bull. Soc. Chim. Fr., **33** (1923) 313.
- [183] A. McKilloq, F. A. Madjdabadi und D. A. Long,  
Tetrahedron Lett., **24** (1983) 1933.
- [184] E. Berliner,  
Org. React., **5** (1949) 229.
- [185] C. C. Price,  
Org. React., **3** (1946) 1.
- [186] J. E. McMurry und M. P. Fleming,  
J. am. Chem. Soc., **96** (1974) 4708.
- [187] J. E. McMurry,  
Chem. Rev., **89** (1989) 1513.
- [188] A. Hosomi und H. Sakurai,  
J. Am. Chem. Soc., **99** (1977) 1673.
- [189] I. Fleming, J. Dunogues und R. Smithers,  
Org. React., **37** (1989) 57.
- [190] K. T. Finley,  
Chem. Rev., **64** (1964) 573.
- [191] V. Grignard,  
C. R. acad. Sci., **130** (1900) 1322.
- [192] J. C. Stowell,  
Chem. Rev., **84** (1984) 409.
- [193] S. Reformatzky,  
Ber. Dtsch. Chem. Ges., **20** (1887) 1210.
- [194] M. W. Rathke,  
Org. React., **22** (1975) 423.

- [195] A. Wurtz,  
Liebigs Ann. Chem., **96** (1855) 364.
- [196] C. Einhorn, J. Einhorn und J.-L. Luche,  
Synthesis **1989**, 787.
- [197] M. Kosugi, Y. Shimizu und T. Migita,  
Chem. Lett. **1977**, 1423.
- [198] M. Kosugi, Y. Shimizu und T. Migita,  
J. Organometal. Chem., **129** (1977) C36.
- [199] M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu und T. Migita,  
Chem. Lett. **1977**, 301.
- [200] C. Bacilieri und M. Neuenschwander,  
Helv. Chim. Acta, **83** (2000) 641.
- [201] J. Feng und G. Szeimies,  
Tetrahedron, **56** (2000) 4249.
- [202] L. Crombie und M. A. Horsham,  
Tetrahedron Lett., **28** (1987) 4879.
- [203] M. Haiza, J. Lee und J. K. Snyder,  
J. Org. Chem., **55** (1990) 5008.
- [204] S. V. Ley, A. J. Redgrave, S. C. Taylor, S. Ahmed und D. W. Ribbons,  
Synlett **1991**, 741.
- [205] A. G. M. Barrett, J.J. Edmunds, J. A. Hendrix, K. Horita und C. J. Parkinson,  
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1992**, 1238.
- [206] S. A. Brunton und K. Jones,  
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 **2000**, 763.
- [207] K. C. Nicolaou, F. Murphy, S. Barluenga, T. Ohshima, H. Wei, J. Xu, D. L. F. Gray und O. Baudoin,  
J. Am. Chem. Soc., **122** (2000) 3830.
- [208] K. C. Nicolaou, Y. He, F. Roschangar, N. P. King, D. Vourloumis und T. Li,  
Angew. Chem., **110** (1998) 89.
- [209] K. C. Nicolaou, J. Xu, F. Murphy, S. Barluenga, O. Baudoin, H. Wei, D. L. F. Gray und T. Ohshima,  
Angew. Chem., **111** (1999) 2599.
- [210] K. C. Nicolaou, N. Winssinger, J. Pastor und F. Murphy,  
Angew. Chem., **110** (1998) 2677.
- [211] L. S. Liebeskind und B. S. Forster,  
J. Am. Chem. Soc., **112** (1990) 8612.
- [212] L. S. Liebeskind und R. W. Fengl,  
J. Org. Chem., **55** (1990) 5359.
- [213] J. Malm, P. Bjork, S. Gronowitz und A.-B. Hörnfeldt,  
Tetrahedron Lett., **35** (1994) 3195.
- [214] T. Satoh, K. Kokubo, M. Miura und M. Nomura,  
Organometallics, **13** (1994) 4431.

- [215] J. M. Saa und G. Martorell,  
J. Org. Chem., **58** (1993) 1963.
- [216] E. Piers und T. Wong,  
J. Org. Chem., **58** (1993) 3609.
- [217] E. Piers und M. A. Romero,  
J. Am. Chem. Soc., **118** (1996) 1215.
- [218] T. Takeda, K. Matsunaga, Y. Kabasawa und T. Fujiwara,  
Chem. Lett. **1995**, 771.
- [219] G. D. Allred, L. S. Liebeskind,  
J. Am. Chem. Soc., **118** (1996) 2748.
- [220] J. R. Falck, R. K. Bhatt und J. Ye,  
J. Am. Chem. Soc., **117** (1995) 5973.
- [221] V. Farina, S. Kapadia, B. Krishnan, C. Wang und L. S. Liebeskind,  
J. Org. Chem., **59** (1994) 5905.
- [222] V. Nair, G. A. Turner und S. D. Chamberlain,  
J. Am. Chem. Soc., **109** (1987) 7223.
- [223] V. Nair und G. S. Buenger,  
Synthesis **1988**, 848.
- [224] V. Nair, G. A. Turner, G. S. Buenger und S. D. Chamberlain,  
J. Org. Chem., **53** (1988) 3051.
- [225] A. Takle und P. Koscienski,  
Tetrahedron Lett., **29** (1989) 1675.
- [226] S. W. Djuric, R. A. Haack und S. S. Yu,  
J. Chem. Soc. Perkin Trans I **1989**, 2133.
- [227] S. Untiedt und A. de Meijere,  
Chem. Ber., **127** (1993) 1511.
- [228] T. N. Mitchell, K. Kwetkat, D. Rutschow und U. Schneider,  
Tetrahedron **45** (1989) 969.
- [229] S.-K. Kang, T. Yamaguchi, T.-H. Kim und P.-S. Ho,  
J. Org. Chem., **61** (1996) 9082.
- [230] M. L. Graziano, R. Iesce und R. Scarpati,  
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 **1980**, 1955.
- [231] M. L. Graziano, R. Iesce, B. Carli und R. Scarpati,  
Synthesis **1983**, 125.
- [232] J. Otera, T. Hinoishi und R. Okawara,  
J. Organometal. Chem., **202** (1980) C93.
- [233] J. Otera,  
J. Organometal. Chem., **221** (1981) 57.
- [234] J. Holecek, M. Nadvornik, K. Handlir und A. Lycka  
J. Organometal. Chem., **241** (1983) 177.

- [235] K. Kawakami, Y. Kawasaki und R. Okawara,  
Bull. Chem. Soc. Japan, **40** (1967) 2693.
- [236] G. S. Brownlee, A. Walker, S. C. Nyburg und J. T. Szymanski,  
Chem. Commun. **1971**, 1073.
- [237] F. P. van Remoortere, J. J. Flynn und F. P. Boer,  
Inorg. Chem., **10** (1971) 2313.
- [238] J. C. May, D. Petridis und C. Curran,  
Inorg. Chim. Acta, **5** (1971) 511.
- [239] J. C. May und C. Curran,  
J. Organometal. Chem., **39** (1972) 289.
- [240] Y. Kawasaki und T. Sasaki,  
Chem. Lett. **1979**, 279.
- [241] M. Schürmann, R. Schmiedgen, F. Huber, A. Silvestri, G. Ruisi, A. Barbieri Paulsen und R. Paulsen,  
J. Organometal. Chem., **584** (1999) 103.
- [242] P. Pfeiffer,  
Z. Anorg. Chem., **133** (1924) 91.
- [243] M. Gingras,  
Tetrahedron, **32** (1991) 7381.
- [244] E. Fouquet und A. L. Rodriguez,  
Synlett, **1998**, 1323.
- [245] E. Fouquet, M. Pereyre und A. L. Rodriguez,  
J. Org. Chem., **62** (1997) 5242.
- [246] K. Fugami, S. Ohnuma, M. Kameyama, T. Saotome und M. Kosugi,  
Synlett, **1999**, 63.
- [247] A. F. Littke und G.C. Fu,  
Angew. Chem., Int. Ed., **38** (1999) 2411.
- [248] A. G. Martinez, J. O. Barcina, M. del Rosario Colorado Heras und A. de Fresno Cerezo,  
Org. Lett., **2** (2000) 1377.
- [249] J. Lorberth und H. Vahrenkamp,  
J. Organometal. Chem., **11** (1968) 11.
- [250] K. L. Richie und G. Eng,  
Inorg. Chim. Acta, **31** (1978) L 417-L 420.
- [251] E. V. van den Berghe und G. P. van der Kelen,  
J. Organometal. Chem., **11** (1968) 479.
- [252] V. S. Petrosyan, A. B. Permin, O. A. Reutov und J. D. Roberts,  
J. Magn. Reson., **40** (1980) 511.
- [253] E. V. Van den Berghe und G. P. Van der Kelen,  
J. Organometal. Chem., **26** (1971) 207.
- [254] J. D. Kennedy und W. McFarlane,  
Reviews on Si, Ge, Sn and Pb compounds **Vol. 1**, No. 3, M. Gielen (ed.), Freud publishing house ltd., 1974, pp. 235-298.

- [255] T. N. Mitchell,  
J. Organometal. Chem., **59** (1973) 57.
- [256] G.-E. Matsubayashi, T. Tanaka und R. Okawara,  
J. inorg. Nucl. Chem., **30** (1968) 1831.
- [257] V. S. Petrosyan, N. S. Yashina, V. I. Bakhmutov, A. B. Permin und O. A. Reutov,  
J. Organometal. Chem., **72** (1974) 71.
- [258] J. McManus, D. Cunningham und M. J. Hynes,  
J. Organometal. Chem., **468** (1994) 87.
- [259] Y. Farhangi und D. P. Graddon,  
J. Organometal. Chem., **317** (1986) 153.
- [260] Y. Farhangi und D. P. Graddon,  
J. Organometal. Chem., **87** (1975) 67.
- [261] C. H. Yoder, D. Mokrynka, S. M. Coley, J. C. Otter, R. E. Haines, A. Grushow, L. J. Ansel, J. W. Hovick, J. Mikus, M. A. Shermak und J. N. Spencer,  
Organometallics, **6** (1987) 1679.
- [262] D. Cunningham, J. F. Gallagher, T. Higgins, P. McArdle, J. McGinley und M. O'Gara,  
J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1993**, 2183.
- [263] H. Fujiwara, F. Sakai, Y. Mikawa und Y. Sasaki,  
Bull. Chem. Soc. Japan, **58** (1985) 1741..
- [264] H. Fujiwara, F. Sakai und Y. Sasaki,  
J. Phys. Chem. , **83** (1979) 2400.
- [265] H. Fujiwara, F. Sakai und Y. Sasaki,  
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 **1983**, 11.
- [266] J. N. Spencer, R. B. Belser, S. R. Moyer, R. E. Haines, M. A. DiStravalo und C. H. Yoder,  
Organometallics, **5** (1986) 118.
- [267] D. P. Graddon und B. A. Rana,  
J. Organometal. Chem., **105** (1976) 51.
- [268] D. P. Graddon und B. A. Rana,  
J. Organometal. Chem., **140** (1977) 21.
- [269] J. N. Spencer, S. W. Barton, B. M. Cader, C. D. Corsico, L. E. Harrison, M. E. Mankuta und C. H. Yoder,  
Organometallics, **4** (1984) 394
- [270] A. Fratiello, R. E. Schuster und M. Geisel,  
Inorg. Chem., **11** (1972) 11.
- [271] D. R. Martin, C. M. Merkel, J. U. Mondal und C. R. Rushing, Jr.,  
Inorg. Chim. Acta, **99** (1985) 81.
- [272] D. P. McDermott,  
J. Phys. Chem., **90** (1986) 2569-2574.
- [273] V. Gutmann,  
Coord. Chem. Rev., **15** (1975) 207.
- [274] V. Gutmann,  
Coord. Chem. Rev., **18** (1976) 225.

- [275] A. K. Jameson und C. J. Jameson,  
J. Am. Chem. Soc., **95** (1973) 8559.
- [276] H. J. Schneider, W. Freitag und M. Schommer,  
J. Magn. Res., **18** (1975) 393.
- [277] J. Yoon und D. J. Cram,  
J. Am. Chem. Soc., **119** (1997) 11796.
- [278] K. Matsubara, R. Kaneuchi und N. Maekita,  
J. Chem. Soc. Faraday Trans., **94** (1998) 3601.
- [279] L. Randaccio,  
J. Organometal. Chem., **55** (1973) C58.
- [280] D. Hänssgen und R. Appel,  
Chem. Ber., **105** (1972) 3271.
- [281] R. Ettore und G. Plazzogna,  
Inorg. Chim. Acta, **15** (1975) 21.
- [282] K. Kawakami, M. Miya-Uchi und T. Tanaka,  
J. inorg. nucl. Chem., **33** (1971) 3773.
- [283] N. S. Biradar und V. H. Kulkarni,  
J. inorg. nucl. Chem., **33** (1971) 3781.
- [284] A. J. Crowe, R. Hill, P. J. Smith, V. G. Kumar Das und J. S. Brooks,  
J. Organometal. Chem. **182** (1979) 345
- [285] B. S. Saraswat, G. Srivastava und R. C. Mehrota,  
Inorg. Chim. Acta, (1979) 289.
- [286] B. S. Saraswat, G. Srivastava und R. C. Mehrota,  
J. Organometal. Chem., **164** (1979) 153.
- [286] R. Barbieri, G. Alonzo, A. Silvestri, N. Burriesci, N. Bertazzi, G. Stocco und L. Pellerito,  
Gazz. Chim. Ital., **104** (1974) 885.
- [287] E. A. Blom, B. R. Penfold und W. T. Robinson,  
J. Chem. Soc. (A) **1969**, 913.
- [288] L. A. Aslanov, V. M. Ionov, V. M. Attiya, A. B. Permin und V. S. Petrosyan,  
J. Struct. Chem., **18** (1977) 876.
- [289] L. A. Aslanov, V. M. Ionov, V. M. Attiya, A. B. Permin und V. S. Petrosyan,  
J. Organometal. Chem., **144** (1978) 39.
- 290] V. S. Petrosyan, N. S. Yashina und O. A. Reutov,  
J. Organometal. Chem., **52** (1973) 315.
- [291] V. S. Petrosyan, N. S. Yashina, O. A. Reutov, E. V. Bryuchova und G. K. Semin,  
J. Organometal. Chem., **52** (1973) 321.
- [292] O. A. Reutov, V. S. Petrosyan und L. A. Aslanov,  
Dokl. Chem., **246** (1979) 249.
- [293] C. H. Yoder, S. M. Coley, A. Grushow, B. G. Enders, S. P. Kneizys und J. N. Spencer,  
J. Organometal. Chem., **346** (1988) 165.

- [294] J. N. Spencer, S. M. Coley, J. C. Otter, A. Grushow, B. G. Enders, W. L. Enders und C. H. Yoder, *J. Organometal. Chem.*, **346** (1988) 161.
- [295] F. E. Smith, D. H. Grant und S. Gray, *J. inorg. nucl. Chem.*, **41** (1979) 629.
- [299] G. Müller, M. Lutz und S. Harder, *Acta Cryst.*, **B52** (1996) 1014.
- [300] E. A. Blom, B. R. Penfold und W. T. Robinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 913.
- [301] N. W. Isaacs, C. H. L. Kennard und W. Kitching, *Chem. Comm.* **1968**, 820.
- [302] N. W. Isaacs und C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1257.
- [303] L. A. Aslanov, V. M. Ionov, V. M. Attiya, A. B. Permin und V. S. Petrosyan, *J. Struct. Chem.*, **19** (1978) 91.
- [304] P. J. Farris, J. T. Jacobs, M. P. Okonczac, W. S. Durfee und B. C. Noll, *Acta Cryst.*, **C55** (1999) 32.
- [305] U. Casellato, R. Graziani und A. Sánchez González, *Acta Cryst.*, **C48** (1992) 2125.
- [306] E. Garcia Matinez, A. Sánchez Gonzalez, A. Marcias, M. V. Castaño, J. S. Casas und J. Sordo, *J. Organometal. Chem.*, **385** (1990) 329.
- [307] R. Bardi, A. Piazzesi, R. Ettore und G. Plazzogna, *J. Organometal. Chem.*, **270** (1984) 171.
- [308] G. Valle, R. Ettore, V. Peruzzo und G. Plazzogna, *J. Organometal. Chem.*, **326** (1987) 169.
- [309] R. Graziani, U. Casellato, R. Ettore und G. Plazzogna, *J. Organometal. Chem.*, **270** (1984) 171.
- [310] M. Tschinkl, J. D. Hoefelmeyer, T. M. Cocker, R. E. Bachman und F. P. Gabba , *Organometallics*, **19** (2000) 1826.
- [311] E. Rivarola, M. Camalli und F. Caruso, *Inorg. Chim. Acta*, **126** (1987) 1.
- [312] M. Yoshida, T. Ueki, N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, I. Omae, S. Kikkawa und S. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **41** (1968) 1113.
- [313] T. Kimura, T. Ueki, N. Yasuoka, N. Kasai und M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42** (1969) 2479.
- [314] A. V. Jatsenko, S. V. Medvedev, K. A. Paseshnitchenko und L. A. Aslanov, *J. Organometal. Chem.*, **284** (1985) 181.
- [315] J. D. Graybell und D. A. Berta, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ.*, No. **301** (1967) 393.
- [316] H. A. Skinner und L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.*, **40** (1944) 164.

- [317] O. A. Reutov, L. A. Aslanov, V. S. Petrosyan, V. I. Nefedov und Y. A. Buslaev, *Koord. Khim.*, **8** (1982) 1161.
- [318] J. E. Huheey,  
*Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1988, S. 322.
- [319] A. Streitwieser[...],  
*J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 1357.
- [320] C. A. L. Filgueiras und J.E. Huheey,  
*J. Org. Chem.*, **41** (1976) 49.
- [321] T. Ottersen,  
*Acta Chem. Scand. Ser. A*, **29** (1975) 939.
- [322] F. Hamzaoui und F. Baert,  
*Acta Cryst.*, **C50** (1994) 757.
- [323] M. M. Williamson, C. M. Prosser-McCartha, S. Mukundan, Jr. und C. L. Hill,  
*Inorg. Chem.*, **27** (1988) 1061.
- [324] M. R. Churchill und F. J. Rotella,  
*Inorg. Chem.*, **18** (1979) 853.
- [325] U.-C. König, M. Berkei, F. Neikes, H. Preut und T. N. Mitchell,  
*Acta Cryst.*, **C56** (2000) 324-326.
- [326] M. Bilayet Hossain, J. L. Lefferts, K. C. Molloy, D. Van der Helm und J. J. Zuckerman,  
*Inorg. Chim. Acta*, **36** (1979) L409.
- [327] E. O. Schlemper und D. Britton,  
*Inorg. Chem.*, **5** (1966) 507.
- [328] H. C. Clark, R. J. O'Brien und J. Trotter,  
*J. Chem. Soc.* **1964**, 2332
- [329] R. A. Forder und G. M. Sheldrick,  
*Chem. Commun.* **1969**, 1125.
- [330] R. A. Forder und G. M. Sheldrick,  
*J. Organometal. Chem.*, **21** (1970) 115.
- [331] F. P. Boer, J. J. Flynn, H. H. Freedman, S. V. McKinley und V. R. Sandel,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 5068.
- [332] F. P. Boer, G. A. Doorakian, H. H. Freedman und S. V. McKinley,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 1225.
- [333] A. Bondi,  
*J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 441.
- [334] F. W. B. Einstein und B. R. Penfold,  
*J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3019.
- [335] D. Kumar Dey, M. Kanti Das, K. Chinnakali, H.-K. Fun und I. A. Razak,  
*Acta Cryst.*, **C55** (1999) 20.
- [336] R. J. Gillespie und R. S. Nyholm,  
*Quart. Rev.*, **11** (1957) 339.

- [337] R. J. Gillespie,  
Angew. Chem., **79** (1967) 885.
- [338] A. G. Davies, H. J. Milledge, D. C. Puxley und P. J. Smith,  
J. Chem. Soc. (A) **1970**, 2862.
- [339] H. Fujii und M. Kimura,  
Bull. Chem. Soc. Japan, **44** (1971) 2643.
- [340] A. N. Pudovik, A. A. Muratova, I. Y. Kuramshin und É. G. Yarkova,  
J. Gen. Chem., **42** (1972) 2402.
- [341] I. P. Gol'dstein, A. A. Muratova, E. N. Gur`yanova, V. P. Plekhov, T. A. Pestova, É. S. Shcherbakova, R. R. Shifrina und A. N. Pudovik,  
J. Gen. Chem., **45** (1975) 1653.
- [342] V. K. Voronov, Y. N. Ivlev, E. S. Domnina, M. G. Voronkov, G. G. Skvortsova und R. G. Mirskov,  
Chem. Heterocycl. Compd., **9** (1973) 362.
- [343] M. G. Voronkov, G. G. Skvortsova, E. S. Domnina, Y. N. Ivlev, R. G. Mirskov, O. S. Ishchenko und I. M. Korotaeva,  
J. Gen. Chem., **42** (1972) 2195.
- [344] R. Cefal , L. Pellerito und R. Barbieri,  
J. Organometal. Chem., **32** (1971) 107.
- [345] T. N. Mitchell,  
Org. Magn. Res., **8** (1976) 34-39.
- [346] E. T. Lippmaa, M. A. Alla, T. J. Pekh und G. Engelhardt,  
J. Am. Chem. Soc., **100** (1978) 1929.
- [347] G. Domazetis, R. J. Magee und B. D. James  
J. Organometalic. Chem., **148** (1978) 339.
- [348] T. Tanaka,  
Inorg. Chim. Acta, **1** (1967) 217.
- [349] B. Mathiasch,  
Z. anorg. allg. Chem., **403** (1974) 225.
- [350] H. Geissler, H. Kriegsmann,  
J. Organometal. Chem., **11** (1968) 85.
- [351] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll und H. Preuß,  
Mol. Phys., **80** (1993) 1431.
- [352] T. H. Dunning und P. J. Hay,  
Modern Theoretical Chemistry (Ed. H. F. Schaefer), New York, 1976, pp. 1-28.
- [353] J. E. Carpenter und F. Weinhold,  
J. Mol. Struct., **169** (1988) 41.
- [354] A. E. Reed, L. A. Curtiss und F. Weinhold,  
Chem. Rev., **88** (1988) 899.
- [355] A. E. Reed, R. B. Weinstock und F. Weinhold,  
J. Chem. Phys., **83** (1985) 735.

- [356] R. S. Tobias,  
Inorg. Chem., **9** (1970) 1296.
- [357] C. W. Hobbs und R. S. Tobias,  
Inorg. Chem., **9** (1970) 1037.
- [358] J. R. Holmes und H. D. Kaesz,  
J. Am. Chem. Soc., **83** (1961) 3903
- [359] G. C. Pimental,  
J. Chem. Phys., **19** (1951) 446.
- [360] G. C. Pimental und R. D. Spratley,  
J. Am. Chem. Soc., **85** (1963) 826.
- [361] R. J. Hack und R. E. Rundle,  
J. Am. Chem. Soc., **73** (1951) 4321.
- [362] R. E. Rundle,  
J. Am. Chem. Soc., **85** (1963) 112.
- [363] J. L. Musher,  
Angew. Chem., Int. Ed., **8** (1969) 54.
- [364] B. Y. K. Ho und J. J. Zuckermann,  
J. Organometal. Chem., **49** (1973) 1.
- [365] M. K. Das, J. Buckle und P. G. Harrison,  
Inorg. Chim. Acta, **6** (1972) 17.
- [366] T. Tanaka und T. Kamitani,  
Inorg. Chim. Acta, **2** (1968) 175.
- [367] V. S. Petrosyan und O. A. Reutov,  
Pure Appl. Chem., **37** (1974) 147.
- [368] R. K. Harris, J. D. Kennedy und W. McFarlane,  
NMR and the Periodic Table, R. K. Harris and B. E. Mann (eds.), Academic Press, London-New York-San Francisco, 1978, pp. 309-377.
- [369] L. Pauling,  
Die Natur der chemischen Bindung, 2. Nachdruck der 3. verb. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1976, S.84.
- [370] A. L. Allred und E. G. Rochow,  
J. Inorg. Nucl. Chem., **5** (1958) 264.
- [371] J. Hinze und H. H. Jaffé,  
J. Am. Chem. Soc., **84** (1962) 540.
- [372] J. Hinze und H. H. Jaffé,  
J. Phys. Chem., **67** (1963) 1501.
- [373] J. Hinze, M. A. Whitehead und H. H. Jaffé,  
J. Am. Chem. Soc., **85** (1963) 148.
- [374] J. E. Huheey,  
J. Phys. Chem., **69** (1965) 3284.

- [375] Autorenkollektiv,  
Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, VEB Deutscher Verlag, 16. Aufl., Berlin, **1986**.
- [376] D. D. Perrin und W. L. F. Armarengo,  
Purification of Laboratory Chemicals, 3rd. Ed., Oxford, **1988**.
- [377] K. Nützel,  
Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Band XIII/2a, S.521, Thieme, Stuttgart, **1973**.
- [378] U. Schöllkopf,  
Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Band XIII/2a, S.521, Thieme, Stuttgart, **1973**.
- [380] W. F. Edgell und C. H. Ward,  
J. Am. Chem. Soc., **76** (1954) 1169.
- [381] K.A. Kozeschkow,  
Chem. Ber., **66** (1933) 1661.
- [382] P. Pfeiffer,  
Chem. Ber., **35** (1902) 3303.
- [383] C. Eaborn, J. A. Waters,  
J. Chem. Soc. **1962**, 1131.
- [384] D. A. Armitage und A. Tarassoli,  
Inorg. Chem., **14** (1975) 1210.
- [385] H. G. Kuivila, J. E. Dixon, P. L. Maxfield, N. M. Scarpa, T. M. Topka, K.-H. Tsai und K. R. Wursthorn,  
J. Organometal. Chem., **86** (1975) 89.
- [386] H. G. Kuivila, J. D. Kennedy, R. Y. Tien, I. J. Tyminski, S. L. Pelczar und O. R. Khan,  
J. Org. Chem., **36** (1971) 2083.
- [387] G. J. M. van der Kerk und J. G. A. Luijten,  
Org. Syn. Coll. Vol. IV **1963**, 881.
- [388] W. J. Jones [...],  
J. Chem. Soc. **1935**, 39.
- [389] M. Gielen und G. Mayence,  
J. Organometal. Chem., **12** (1968) 363.
- [390] M. Gielen [...],  
Tetrahedron Lett. **1968**, 1047.
- [391] J. G. A. Luijten,  
Recueil, **82** (1963) 1179.
- [392] D. A. Armitage [...],  
Inorg. Syn., **17** (1977) 181.
- [393] H. W. Roesky und H. Wiezer,  
Chem. Ber., **104** (1971) 2258.
- [394] E. J. Corey und T. M. Eckrich,  
Tetrahedron Lett., **25** (1984) 2419.

- [395] T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J.J. Bonnet, J. A. Ibers,  
J. Organometal. Chem., **65** (1974) 253.
- [396] S. Cenini, R. Ugo, G. la Monica,  
J. Chem. Soc. (A) **1971**, 409.
- [397] K. Bowden[...],  
J. Chem. Soc. **1946**, 43.
- [398] T. N. Mitchell, D. Rutschow und B. Vieler,  
Main Group Metal Chem., **13** (1990) 89.
- [399] H. Zimmer und H.-G. Moslé,  
Chem. Ber., **87** (1954) 1255.
- [400] Universität Dortmund, Fachbereich 3,  
Praktikumsbegleitendes Scriptum in anorganischer Chemie für Fortgeschrittene, 1997.
- [401] H. Zimmer und J. J. Miller,  
Naturwissenschaften, **53** (1966) 38.
- [402] D. H. Lorenz, P. Shapiro, A. Stern und E. I. Becker,  
J. Org. Chem., **28** (1963) 2332.
- [403] C. Schuman und H. Dreeskamp,  
J. Magn. Res., **3** (1970) 204.
- [404] J. Dufermont und J. C. Maire,  
J. Organometal. Chem., **7** (1967) 415.

## Lebenslauf

<b>Name</b>	Uwe-Christoph König
<b>geboren am</b>	16. 04. 1969 in Konstanz
<b>Familienstand</b>	ledig
<b>Schulausbildung</b>	8/75-7/79 Grundschule Sonnenhalde, Konstanz 8/79-5/88 Maria Ellenrieder Gymnasium, Konstanz
<b>Wehrdienst</b>	7/88-9/89 Gebirgs-ABC-Abwehrlehrkompanie 8, Sonthofen
<b>Hochschulstudium</b>	10/89-7/92 Universität Konstanz, Chemiestudium 15. 07. 1992 Vordiplom  10/92-1/97 Universität Dortmund, Chemiestudium 11/95 mündliche Diplom-Hauptprüfung 1/96-1/97 Anfertigung der Diplomarbeit 24. 01. 1997 Diplom-Chemiker  2/97-9/2000 Universität Dortmund, Anfertigung der Dissertation  1/96-1/97 studentische Hilfskraft 2/97-8/99 wissenschaftlicher Angestellter 10/99-12/99 wissenschaftliche Hilfskraft

Dortmund, den 15.9.2000