

**Dipl.- Ing. Josef Binder**

**Synthese und Charakterisierung von cyclischen  
Organometallverbindungen der 4. Hauptgruppe**

**Dissertation**

**Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Technischen Wissenschaften**

**erreicht an der**

**Technischen Universität Graz**

**Betreuer:**

**Univ.- Prof. Frank Dieter Uhlig  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Graz**

**2012**

## **Danksagung**

Prof. Frank Uhlig danke ich für das Überlassen eines sehr interessanten Themas, und die Bereitstellung der dafür benötigten Mittel. Danke auch für die intensiven Gespräche, Ratschläge und dafür, dass immer Zeit für die Anliegen und Probleme war.

Roland Fischer danke ich für die Aufklärung der Kristallstrukturen, Michaela Flock für die theoretischen Berechnungen, Karin Bartl und Robert Saf für die Durchführung und Auswertungen der HRMS-Messungen.

Der gesamten Arbeitsgruppe und meinen Kollegen danke ich für eine sehr schöne Zeit, auf die ich noch lange zurückblicken werde. Insbesondere möchte ich Dominik Genser, Petra Wilfling und Bernd Hasken danken, für die Hilfsbereitschaft, die konstruktiven Gespräche und Ideen.

Zu guter Letzt möchte ich noch meiner Familie, meinen Freunden und insbesondere meiner Freundin Johanna Stacher danken, die mir immer den nötigen Rückhalt, Kraft und Durchhaltevermögen gegeben haben.

# Inhalt

<b>1) Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2) Aufgabenstellung</b>	<b>3</b>
<b>3) Theorieteil:</b>	<b>4</b>
<b>3.1) Synthese von Silizium-Zinn-Ringsystemen</b>	<b>4</b>
<b>3.2) Synthese von Ringsystemen mit „flexiblen“ Spacern</b>	<b>5</b>
<b>3.3) Bestrahlungsversuche</b>	<b>6</b>
<b>3.4) Synthese von Sn-Indanderivaten</b>	<b>8</b>
3.4.1) Herstellungsverfahren von Sn-Indan- und Tetralin-derivaten	9
3.4.2) Weitere Herstellungswege von Sn-Indanderivaten	11
<b>3.5) Funktionalisierung von bicyclischen Ringsystemen</b>	<b>12</b>
3.5.1) Literaturbekannte Reaktionen zur Abspaltung von Phenylgruppen	12
3.5.1.1.) Abspaltung mittels Quecksilberdichlorid	13
3.5.1.2) Abspaltung mittels etherischer HCl	13
3.5.1.3) Abspaltung mittels elementarem Jod	14
3.5.1.4) Abspaltung mittels Zugabe von Brom	14
3.5.1.5) Abspaltung mittels Nonafluorbutansulfonsäure	14
3.5.2) Abspaltung von Phenylgruppen an Zinnatomen in cyclischen Systemen	15
3.5.2.1) Abspaltung von Phenylgruppen mittels etherischer HCl	15
3.5.2.2) Abspaltung von Phenylgruppen mittels Brom	15
3.5.2.3) Abspaltung mittels Lithium	17
<b>4) Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>19</b>
<b>4.1) Synthese von Ringsystemen mit „rigiden“ Spacern</b>	<b>19</b>
4.1.1) Herstellung der Ausgangsverbindungen	19
4.1.1.1) Darstellung von $\alpha$ - $\omega$ -Hydridosilanen	19
4.1.1.2) Darstellung von $\alpha$ - $\omega$ -Dihaloorganosilanen	20
4.1.2) Synthese von cyclischen Organostannylsilanen	21
4.1.2.1) Reaktion von Verbindung 5 mit Diphenylzinndichlorid	21
4.1.2.2) Reaktion von Verbindung 6 mit Diphenylzinndichlorid	22
4.1.2.3) Reaktion von Verbindung 4 mit Diphenylzinndichlorid	24
4.1.3) Mechanismusaufklärung	26
4.1.3.1) Aufklärung des Reaktionsmechanismus von Verbindung 9	26
4.1.3.2) Aufklärung des Reaktionsmechanismus von Verbindung 7	27
4.1.4) Vergleich der Kristallstruktur 7 mit 7(berechnet)	28
<b>4.2) Darstellung von Sn-Indanderivaten</b>	<b>31</b>
4.2.1) Darstellung der „rigiden“ Spacer	31
4.2.1.2) Darstellung von Verbindung 19	32
4.2.2) Umsetzung der „rigiden“ Spacer mit Diphenylzinndichlorid	33
4.2.2.1) Umsetzung von 20 mit Diphenylzinndichlorid	33
4.2.2.2) Umsetzung von Verbindung 21 mit Diphenylzinndichlorid	34
4.2.2.3) Umsetzung von Verbindung 17 mit Diphenylzinndichlorid	35
4.2.2.4) Umsetzung von Verbindung 18 mit Diphenylzinndichlorid	35
4.2.2.5) Umsetzung von Verbindung 16 mit Diphenylzinndichlorid	36
4.2.2.6) Umsetzung von Verbindung 19 mit Diphenylzinndichlorid	37
4.2.3) Umsetzung mit Diorganozinndihydrid	38
4.2.3.1) Herstellung von Diorganozinndihydrid	38
4.2.3.2) Diskussion der NMR-Spektren von Phenyl-methyl-zinndihydrid	39

4.2.4) Umsetzung mit Diphenylzinndihydrid	41
4.2.4.1) Umsetzung von Verbindung 20 mit Diphenylzinndihydrid	41
4.2.4.2) Umsetzung von Verbindung 21 mit Diphenylzinndihydrid	43
4.2.4.3) Umsetzung von Verbindung 17 mit Diphenylzinndihydrid	43
4.2.4.4) Umsetzung von Verbindung 18 mit Diphenylzinndihydrid	44
4.2.4.5) Umsetzung von Verbindung 16 mit Diphenylzinndihydrid	46
4.2.4.6) Umsetzung von Verbindung 19 mit Diphenylzinndihydrid	46
4.2.5) Umsetzung mit Di-para-Tolyl-zinndihydrid	47
4.2.6) Umsetzung mit Di-tert-Butyl-zinndihydrid	47
4.2.7) Umsetzung mit Phenyl-ethyl-zinndihydrid	48
4.2.7.1) Besonderheiten von Verbindung 39	48
4.2.8) Mechanismus der Ringschlussreaktion ausgehend von Diorganozinndihydrid	50
4.2.9) Einfluss der organischen Reste bei der Bildung von Sn-Indanderivaten	52
4.2.9.1) Umsetzung von Verbindung 20 mit Phenyl-methyl-zinndihydrid	52
4.2.10) Vergleich der Kristallstrukturen von Verbindung 31 und Verbindung 7	54
4.2.11) Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse	55
<b>4.3) Bestrahlung der Verbindungen 12, 13, 14</b>	<b>56</b>
4.3.1) Abfangreaktionen des Diphenylstannyllens	56
4.3.1.1) Abfangreaktion mit 3,5-Di-tert-Butyl-o-benzochinon zu Verbindung 11	57
4.3.1.2) Abfangreaktion mit 9,10-Phenanthrenchinon	58
4.3.1.3) Abfangreaktion mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien	58
4.3.1.4) Abfangreaktion mit Diphenyldisulfid	59
4.3.2) Alternativweg zur Herstellung von Verbindung 11	60
<b>4.4) Funktionalisierung von Sn-Indanderivaten</b>	<b>61</b>
4.4.1) Versuch zur Funktionalisierung von Verbindung 11	61
4.4.2) Versuch der Funktionalisierung von Verbindungen 7	62
4.4.3) Versuch zur Funktionalisierung von Verbindung 31	63
4.4.3.1) Umsetzung von Verbindung 31 mit Lithium	65
4.4.3.2) Versuch zur Funktionalisierung von Verbindung 34	65
4.4.4) Funktionalisierung mit asymmetrischen organischen Resten	67
<b>5) Zusammenfassung</b>	<b>68</b>
<b>6) Experimenteller Teil</b>	<b>70</b>
<b>6.1) Allgemeine Arbeitsmethoden, Analytik und Darstellung der Edukte</b>	<b>70</b>
<b>6.2) Darstellung der Ringsysteme mit „rigiden“ Spacern</b>	<b>71</b>
6.2.1) Darstellung von $\alpha$ - $\omega$ -Bis(dimethylsilyl)-o-benzol, 1	71
6.2.2) Darstellung von $\alpha$ - $\omega$ -Bis(dimethylsilyl)-p-benzol, 2	72
6.2.3) Darstellung von $\alpha$ - $\omega$ -Bis(dimethylsilyl)-o-xylen, 3	73
6.2.4) Darstellung von $\alpha$ - $\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)-o-benzol, 4	73
6.2.5) Darstellung von $\alpha$ - $\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)-p-benzol, 5	74
6.2.6) Darstellung von $\alpha$ - $\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)-o-xylen, 6	74
6.2.7) Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2-diphenyl-1,3-disila-2-stannaindan, 7	75
6.2.8) Darstellung von 8	76
6.2.9) Darstellung von 9	77
6.2.10) Darstellung von Verbindung 10 (Nebenprodukt von Verbindung 9)	78
<b>6.3) Herstellung von Sn-Indanderivaten</b>	<b>79</b>
6.3.1) Darstellung der Edukte:	79
6.3.2) Herstellung von Diorganozinndichloriden	79
6.3.2.1) Darstellung von $\text{PhMe}_2\text{SnCl}_2$ , 22	79
6.3.2.2) Darstellung von $\text{PhEtSnCl}_2$ , 23	80
6.3.3) Herstellung von Diorganozinndihydriden	80

6.3.3.1) Darstellung von PhMeSnH <sub>2</sub> , 24	81
6.3.3.2) Darstellung von PhEtSnH <sub>2</sub> , 25	81
6.3.3.3) Darstellung von <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> , 26	82
6.3.3.4) Darstellung von <sup>i</sup> Prop <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> , 27	83
6.3.3.5) Darstellung von <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> , 28	83
6.3.3.6) Darstellung von <sup>p</sup> Tol <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> , 29	84
6.3.3.7) Darstellung von Ph <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub> , 30	84
6.3.4) Ringschlussreaktionen mittels Wurtz-Kupplungsreaktionen:	85
6.3.4.1) Versuch zur Herstellung von 2,2-Diphenyl-2-stannaindan (31)	85
6.3.4.2) Versuch zur Herstellung von 1-Methyl-2,2-diphenyl-2-stannaindan (33)	85
6.3.4.3) Versuch zur Herstellung von 1,3-Dimethyl-2,2-diphenyl-2-stannaindan (34)	86
6.3.4.4) Versuch zur Herstellung von 5-Methoxy-2,2-diphenyl-2-stannaindan (32)	86
6.3.4.5) Versuch zur Herstellung von 2,2,6,6-Tetraphenyl-2,6-distannaindan (35)	87
6.3.4.6) Versuch zur Herstellung von 2,2-Diphenyl-octahydro-2-stannaindan (36)	87
6.3.5) Ringschlussreaktionen mittels Diorganozinndihydriden	88
6.3.5.1) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Sn-Indanderivaten	88
6.3.5.2) Umsetzungen mit Diphenylzinndihydrid	89
6.3.5.2.1) Herstellung von 2,2-Diphenyl-2-stannaindan, 31	89
6.3.5.2.2) Herstellung von 5-Methoxy-2,2-diphenyl-2-stannaindan, 32	90
6.3.5.2.3) Herstellung von 1-Methyl-2,2-diphenyl-2-stannaindan, 33:	91
6.3.5.2.4) Herstellung von 1,3-Dimethyl-2,2-diphenyl-2-stannaindan, 34:	92
6.3.5.2.5) Herstellung von 2,2,6,6-Tetraphenyl-2,6-distannaindan, 35	93
6.3.5.2.6) Herstellung von 2,2-Diphenyl-octahydro-2-stannaindan, 36	94
6.3.5.3) Umsetzung mit Phenyl-ethyl-zinndihydrid	95
6.3.5.3.1) Herstellung von 2-Ethyl-2-phenyl-2-stannaindan, 37	95
6.3.5.3.2) Herstellung von 2-Ethyl-1-methyl-2-phenyl-2-stannaindan, 38	96
6.3.5.3.3) Herstellung von 2-Ethyl-1,3-dimethyl-2-phenyl-2-stannaindan, 39	97
6.3.5.4) Umsetzung mit Phenyl-methyl-zinndihydrid	98
6.3.5.4.1) Herstellung von 2-Methyl-2-phenyl-2-stannaindan, 40	98
6.3.5.4.2) Herstellung von 1,2-Dimethyl-2-phenyl-2-stannaindan, 41	98
6.3.5.4.3) Herstellung von 1,2,3-Trimethyl-2-phenyl-2-stannaindan, 42	99
6.3.5.5) Umsetzung mit Di-tert-Butyl-zinndihydrid	100
6.3.5.5.1) Herstellung von 2,2-Di-tert-Butyl-2-stannaindan, 43	100
6.3.5.5.2) Herstellung von 2,2-Di-tert-Butyl-1-methyl-2-stannaindan, 44	101
6.3.5.5.3) Herstellung von 2,2-Di-tert-Butyl-1,3-dimethyl-2-stannaindan, 45	102
6.3.5.6) Umsetzung mit Di-para-Tolyl-zinndihydrid	103
6.3.5.6.1) Herstellung von 2,2-Di-para-Tolyl-2-stannaindan, 46	103
6.3.5.6.2) Herstellung von 2,2-Di-para-Tolyl-1-methyl-2-stannaindan, 47	104
6.3.5.6.2) Herstellung von 2,2-Di-para-Toyl-1,3-dimethyl-2-stannaindan, 48	105
<b>6.4) Bestrahlungsversuche:</b>	<b>106</b>
6.4.1) Herstellung der Verbindung 11	106
6.4.2) Abfangreaktionen mit 3,5- Di-tert-butyl-o-benzochinon	107
6.4.2.1) Umsetzung von 12 Verbindung 11	107
6.4.2.2) Umsetzung von 13 zu Verbindung 11	107
6.4.2.3) Umsetzung von 14 zu Verbindung 11	107
6.4.3) Abfangreaktionen mit Diphenyldisulfid	108
6.4.3.1) Umsetzung von 12 zu Diphenyl-bis(phenylthio)stannan, 15	108
6.4.3.2) Umsetzung von 13 zu Diphenyl-bis(phenylthio)stannan, 15	108
6.4.3.3) Umsetzung von 14 zu Diphenyl-bis(phenylthio)stannan, 15	108
<b>7) Anhang</b>	<b>110</b>
<b>7.1) Röntgenkristallographische Daten</b>	<b>110</b>
7.1.1) Röntgenkristallographische Daten der Verbindung 8	110

7.1.2) Röntgenkristallographische Daten der Verbindung 9	111
7.1.3) Röntgenkristallographische Daten der Verbindung 7	113
7.1.4) Röntgenkristallographische Daten der Verbindung 31	114
7.1.5) Röntgenkristallographische Daten von 31-Funktionalisiert	116
<b>8) Literaturverzeichnis:</b>	<b>118</b>
<b>9) Lebenslauf</b>	<b>122</b>

## 1) Einleitung

Die Chemie der 4. Hauptgruppe, insbesondere die der Derivate des Siliziums und des Zinns, ist schon seit Beginn der modernen metallorganischen Chemie von gesteigertem Interesse.

Organosiliziumverbindungen sind heutzutage aus dem Alltag kaum noch wegzudenken. Derartige Verbindungen finden Anwendung im Bereich der Dichtungsmittel und der Isolierindustrie [1], bei der Herstellung von elektronischen Bauteilen [2] oder in der plastischen Chirurgie. Auch in der Grundlagenforschung werden beispielsweise Triorganosilylreste als Schutzgruppen [3, 4] in bestimmten Reaktionen eingesetzt.

Organozinnverbindungen wurden erstmals von Frankland [5] im Jahre 1849 beschrieben. Durch weitere Arbeiten von Van Der Kerk [6] im Jahre 1954 erlangten Zinnorganyle große technische Bedeutung. Der Nachweis von bioziden Eigenschaften [7] machte diese Art von Verbindungen für verschiedenste Anwendungen interessant. So finden sie Einsatz als fungizide Schutzmittel in Textilien, Leder und Holz sowie als Algizide in Schiffsfarben und Desinfektionsmitteln. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Einsatz als Katalysator- und Stabilisator bei der Synthese von Polyurethanen [8]. Der Einsatz von Organozinnverbindungen ist jedoch aufgrund ihrer umstrittenen Toxizität stark rückläufig und verliert daher an Bedeutung [9]. In der vorliegenden Arbeit soll daher die Frage diskutiert werden, ob als Alternativen cyclische Stannanverbindungen mit dem in Abbildung 1 dargestellten Strukturmotiv als Katalysatoren für derartige Reaktionen einsetzbar sind, welche stabil und somit ungiftig sein sollten.

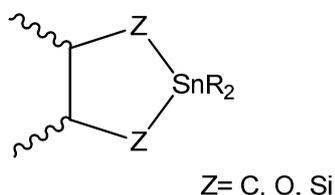


Abbildung 1: Grundstruktur eines möglichen Katalysators

Für den Fall Z= Kohlenstoff oder Sauerstoff sind einige analoge Verbindungen literaturbekannt [16, 17, 18, 68], für den Fall Z= Silizium jedoch bislang nicht.

In neueren Arbeiten versuchte man schließlich, die beiden Elemente Zinn und Silizium in elementorganischen Verbindungen zu kombinieren. Von diesen Verbindungstypen erhofft man sich interessante neuartige Eigenschaften. Das erste bekannte cyclische Organostannylsilan wurde von Hengge et al. [10] im Jahre 1966 dargestellt.

Uhlig führte dieses Thema weiter und entwickelte verschiedenste, neuartige Verbindungen, die unterschiedlich lange Silizium-Spacer im Ringgerüst besitzen. Dabei konnte gezeigt werden, dass es unabhängig von der Länge des Spacers fast immer zur Bildung eines Stanna-silacyclohexan-Systems kommt [11] (siehe Abbildung 2).

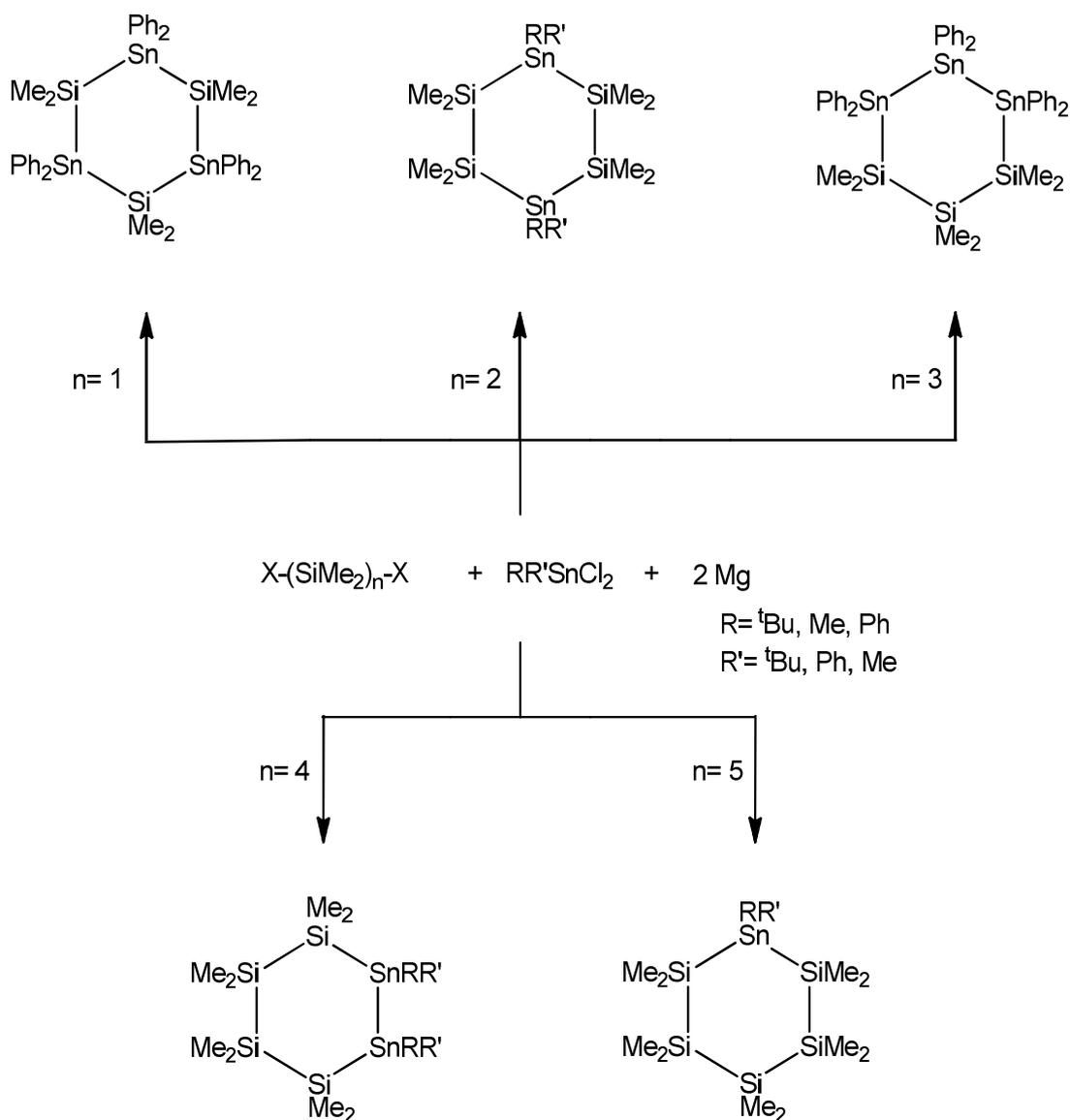


Abbildung 2: Zinn-überbrückte Ringsysteme mit Silizium-Spacern

## 2) Aufgabenstellung

Diese Dissertation besteht aus drei Themengebieten:

**A** Die Synthese von cyclischen Organo-Silizium-Zinn-Verbindungen mit unterschiedlichen „rigiden“ Spacern. Hierbei soll geklärt werden ob sich diese Spacer bei der Bildung von Ringsystemen gleich verhalten wie „flexible“ Spacer, oder ob es zur Ausbildung von unterschiedlichen Ringgrößen kommt.

**B** Aus vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass cyclische Organo-Silizium-Zinn-Verbindungen mit „flexiblen“ Spacern bei Bestrahlung mit UV-Licht in kleinere Ringsysteme ohne Zinn-Komponente umlagern. Die dabei entstehenden Cluster sollen im Rahmen dieser Arbeit näher charakterisiert werden.

**C** Herstellung von bicyclischen Ringsystemen mit einer Sn-Indanstruktur. Desweiteren soll eine Funktionalisierung dieser Systeme, ausgehend von der Abspaltung der Phenylreste vom Zinnatom, erforscht werden.

### 3) Theorieteil:

#### 3.1) Synthese von Silizium-Zinn-Ringsystemen

Schon in früheren Arbeiten untersuchten Schollmeier [12] und Decker [13] den Einfluss von verschiedenen, sterisch anspruchsvollen, organischen Substituenten auf die Ringgröße von Heterocyclen. Es zeigte sich eine starke Tendenz zur Bildung von Sechsringsystemen mit alternierender Si-Sn-Sequenz, welche abhängig von der Größe der organischen Reste war. Erhöht man den sterischen Anspruch der Substituenten, beginnend bei iso-Propyl-Gruppen, treten neben Sechsringsystemen auch kleinere Ringsysteme auf. Schollmeier konnte für die in Abbildung 3 dargestellten Verbindungen den Reaktionsmechanismus klären und zeigen, dass der Einfluss der Substituenten der entscheidende Faktor für die Ausbildung von verschiedenen Ringgrößen ist [13]. Analog dazu soll im Laufe dieser Arbeit der Einfluss von unterschiedlichen Spacern, so wie in Aufgabenstellung **A** gezeigt, auf die Ringgröße betrachtet werden.

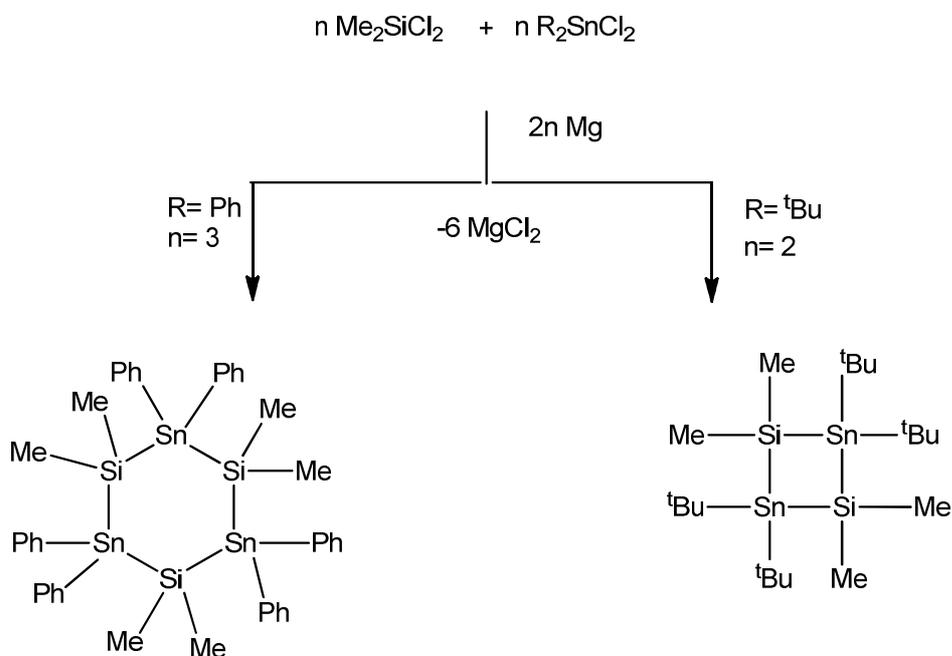


Abbildung 3: Einfluss der Größe organischer Substituenten auf das Ringsystem

### 3.2) Synthese von Ringsystemen mit „flexiblen“ Spacern

Auf die bisher erlangten Erkenntnisse aufbauend (siehe Kapitel 3.1) wurde nun versucht, neuartige Ringsysteme herzustellen, die unterschiedliche „flexible“ Spacer im Ringgerüst besitzen [14]. Dabei handelt es sich um länger-kettige Kohlenwasserstoffe mit  $n = 2, 3$  und  $4$ , die durch zwei Siliziumatome begrenzt sind (siehe Abbildung 4).

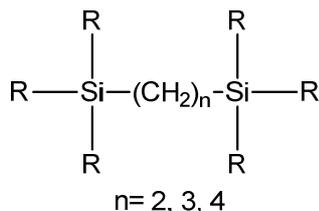


Abbildung 4: Beispiele für „flexible“ Spacer

Bei der Reaktion mit „flexiblen“ Spacern wurden jeweils zwei  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)alkyl-Moleküle mit zwei Äquivalenten Diphenylzinndichlorid, mit Hilfe von Magnesium, unter Salzeliminierung gekoppelt [14]. Die organischen Substituenten sind hauptsächlich Methyl- und Phenylgruppen, also Gruppen, deren sterischer Einfluss auf das ausgebildete Ringsystem nicht sehr groß ist. Die Ausbeuten der einzelnen Zielverbindungen sinken mit zunehmender Größe des gebildeten Ringsystems. Diese Tatsache untermauert die Annahme, dass die Tendenz zur Bildung von Nebenprodukten durch die zunehmende Flexibilität der Alkylkette steigt. In Abbildung 5 werden die Ergebnisse der Umsetzungen der unterschiedlichen „flexiblen“ Spacer gezeigt [14].

Es zeigte sich, dass unabhängig von der Kettenlänge des Spacers immer eine Ringstruktur entsteht, die mehrere labile Silizium-Zinn-Bindungen beinhaltet. Somit sollte die Licht- und Oxidationsempfindlichkeit dieser Verbindungen von besonderem Interesse sein.

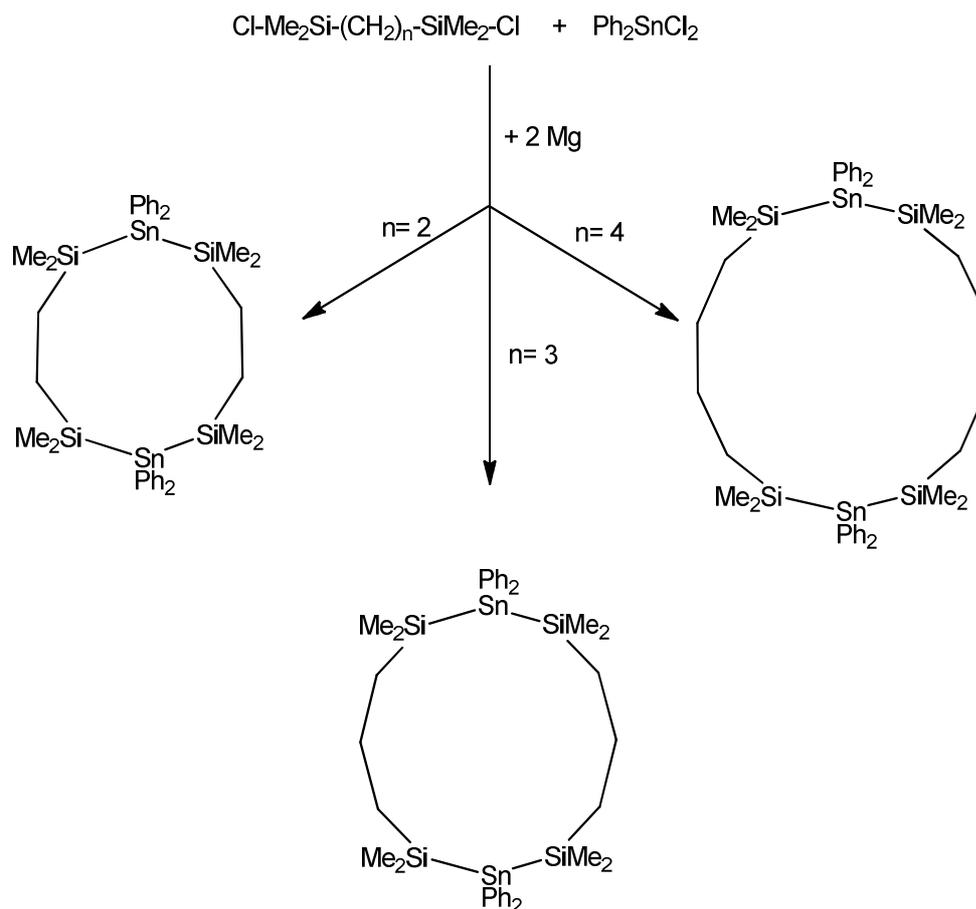


Abbildung 5: Ergebnisse der Ringschlussreaktionen mit unterschiedlichen „flexiblen“ Spacern

### 3.3) Bestrahlungsversuche

Aus vorangegangenen Arbeiten [25] ist bekannt (siehe Kapitel 3.2), dass die Synthese von unterschiedlich großen kohlenstoffüberbrückten Silizium-Zinn-Ringsystemen einfach und in guten Ausbeuten durchführbar ist. Dadurch eröffnet sich ein neues Verwendungsfeld, für welches man sich sehr interessante Anwendungen erhofft. Durch Bestrahlung dieser cyclischen Systeme mit ultraviolettem Licht sollte es zu einer Ringöffnenden Polymerisation (ROP) kommen. Solche ROP-Reaktionen an Kohlenstoff-Silizium-haltigen Systemen sind seit vielen Jahren bekannt [11, 26, 27, 28, 29, 30]. In der Habilitationsschrift von Uhlig [11] werden verschiedene cyclische Silizium-Zinn-Systeme dahingehend untersucht (siehe Abbildung 6).

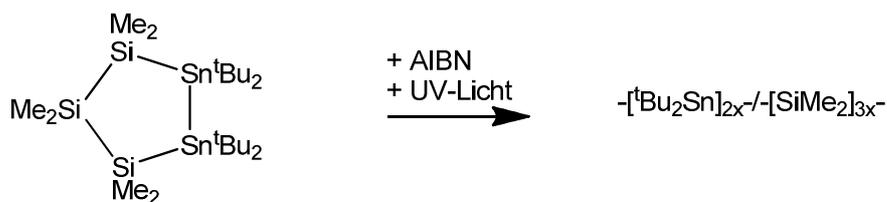


Abbildung 6: Untersuchungen zur ROP eines cyclischen Silizium-Zinn-Ringsystems

Uhlig untersuchte verschieden große Ringsysteme und konnte dabei feststellen, dass sowohl die Ringgröße und damit die Ringspannung, als auch die Substituenten an den Heteroatomen einen Einfluss auf den Ablauf der Polymerisationsreaktion haben. Jedoch war es nicht möglich, die erhaltenen Polymere eindeutig zu identifizieren.

Sehr intensiv mit diesem Thema beschäftigt sich auch die Arbeitsgruppe Leigh. Der Schwerpunkt der untersuchten Systeme liegt bei cyclischen Kohlenstoff-Silizium-Verbindungen und Kohlenstoff-Germanium-Verbindungen [31, 32, 33, 34]. Ein Beispiel ist in Abbildung 7 gezeigt.

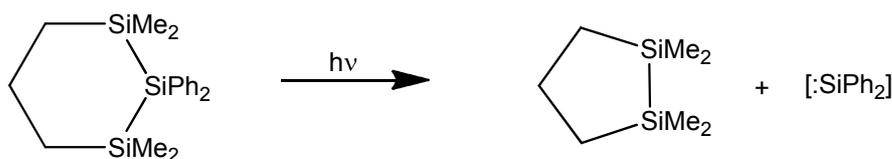


Abbildung 7: Bestrahlung mit UV-Licht

Leigh konnte zeigen, dass es möglich ist, Diphenylsilylene aus 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2-diphenyl-1,2,3-trisilan zu eliminieren. Aus dem verbleibenden Rest entstehen kleinere Silizium-Ringsysteme. In weiterführenden Untersuchungen stellte man fest, dass bei Einsatz eines geeigneten Lösungsmittels die abgespaltene Silyleneinheit mit diesem reagiert. Über diese Abfangreaktionen [35, 36, 37, 38] konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass es sich um die beschriebene Verbindung handelt (siehe Abbildung 8). Mit derartigen Reaktionen können nahezu quantitative Ausbeuten erzielt werden.

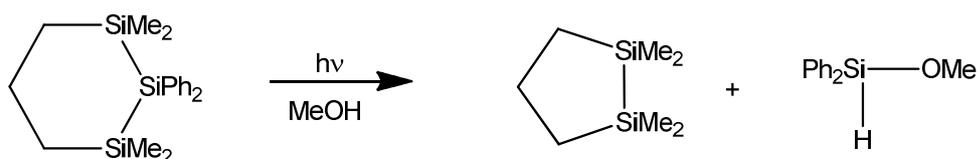


Abbildung 8: Bestrahlung mit UV-Licht bei einer Abfangreaktion

Die Reaktion von cyclischen Kohlenstoff-Germanium-Verbindungen verläuft analog. Auch dabei werden die gebildeten Germylene durch das Lösungsmittel abgefangen (siehe Abbildung 9).

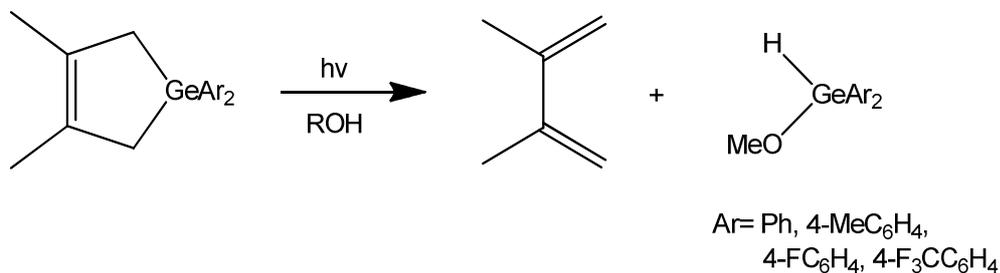


Abbildung 9: Bestrahlung von Germanium-Verbindungen mit UV-Licht bei einer Abfangreaktion

Analog hierzu sollte die Bildung von Stannylene und deren Nachweis über Abfangreaktionen durchgeführt werden. Mögliche literaturbekannte Trapping-Reaktionen sind in Abbildung 10 dargestellt [39].

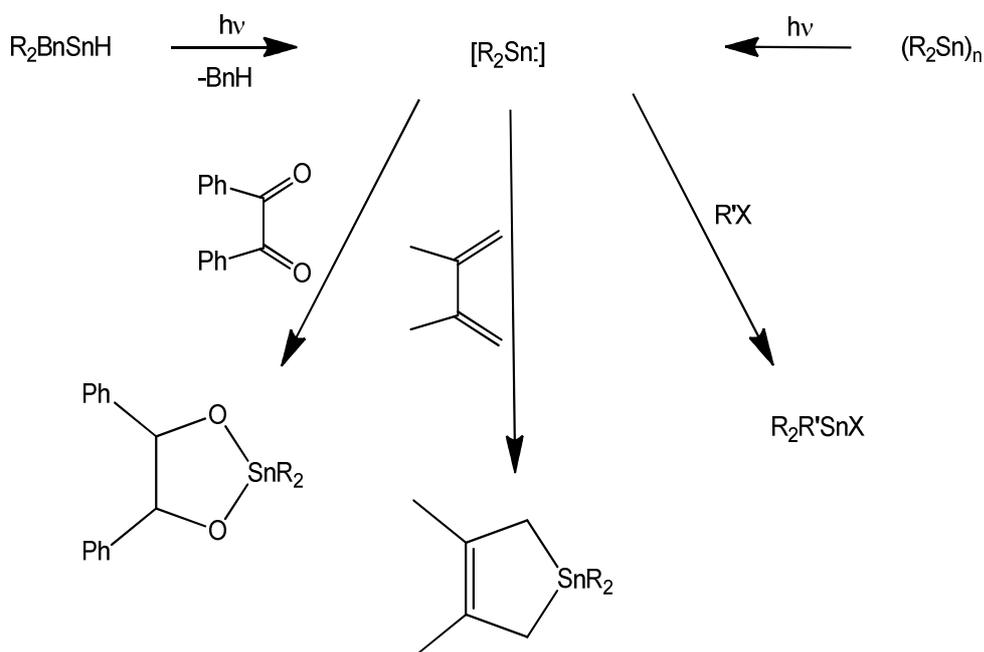


Abbildung 10: Bestrahlung von Zinnverbindungen mit anschließender Abfangreaktion

### 3.4) Synthese von Sn-Indanderivaten

Sn-Indanderivate stellen eine spezielle Form von bicyclischen, aromatischen Ringsystemen dar. Die allgemeine Struktur ist in Abbildung 11 gezeigt.

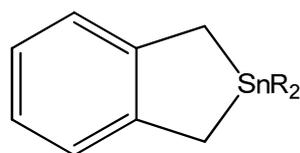


Abbildung 11: Struktur eines Sn-Indanderivates

Derartige Systeme, bei welchen das Zinnatom in das Ringgerüst eingebaut ist, sind nur wenig erforscht [15, 64, 65, 66, 67]. Auch deren Herstellung ist schwierig, die Ausbeuten sind gering. Zumeist bilden sich Nebenprodukte, die durch mehrmaliges Umkristallisieren abgetrennt werden müssen.

### 3.4.1) Herstellungsverfahren von Sn-Indan- und Tetralin-derivaten

Bicyclische Zinnverbindungen sind in der Literatur wenig beschrieben. Dieses Thema wurde in der Arbeitsgruppe Uhlig schon länger untersucht. Vor allem Zarl [16] beschäftigte sich in ihrer Dissertation mit der Herstellung solcher Systeme. Ihr Ziel war es, Tetralinderivate herzustellen (siehe Abbildung 13). Tetralinderivate sind bicyclische Verbindungen, die eine Distannaneinheit im Ringgerüst besitzen [16].

Die erste Methode, die Zarl anwandte, führte über die Kopplung von xyleneverbrückten Zinnverbindungen unter Verwendung von Na{Naphtalin} [16] (siehe Abbildung 12).

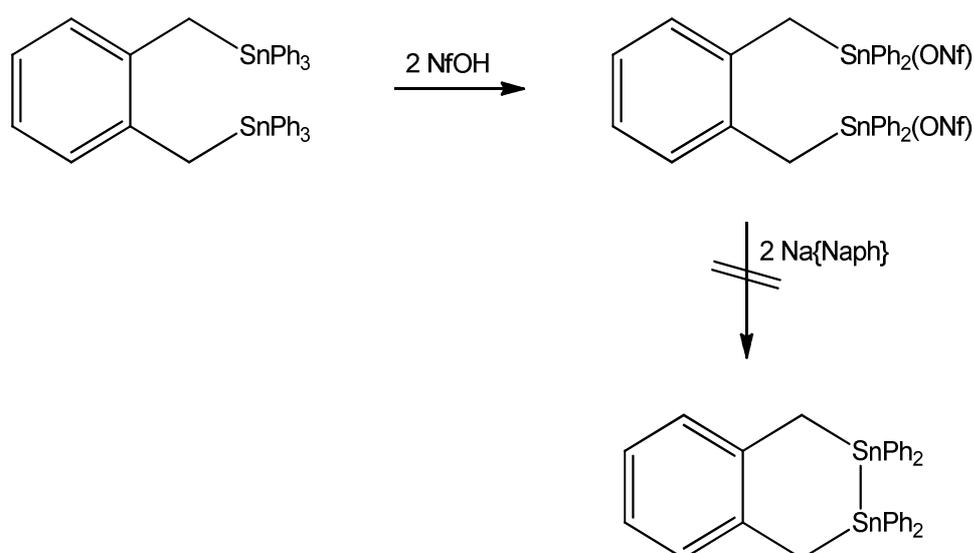


Abbildung 12: Umsetzung von 1,2-Bis-(diphenyl(nonafluorbutansulfonyl)stannyl)methyl-xylene mit Natriumnaphthalin



Die ungewöhnliche Bildung dieser Nebenprodukte führte dazu, dass Zarl versuchte, diese selektiv herzustellen. Die Wurtz-Kupplungsreaktion von Dichlordiorganostannanen mit  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(chlordimethyl)xylen stellt den einfachsten Weg dar, dieses Sn-Indanderivat herzustellen (siehe Abbildung 15).

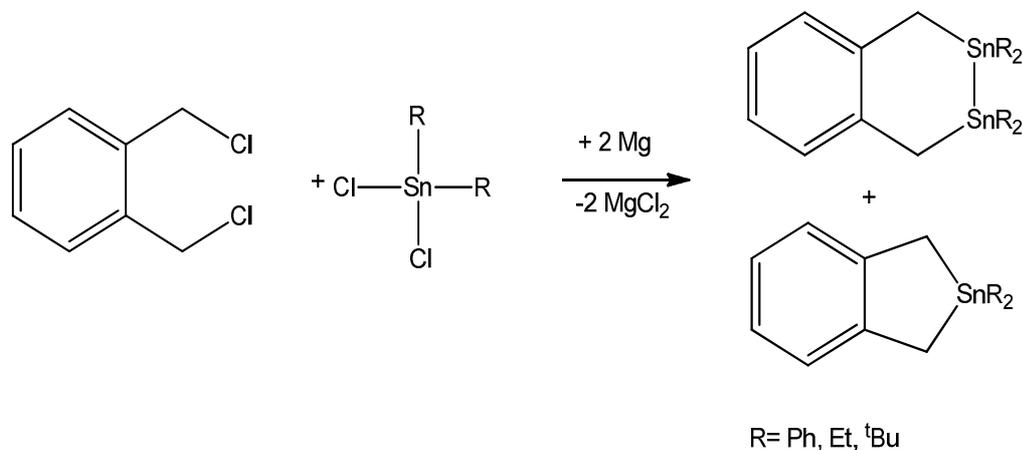


Abbildung 15: Wurtz-Kupplungsreaktion von Diorganodichlorostannan

In diesem Fall entsteht als Hauptprodukt das Sn-Indanderivat, jedoch kommt es auch zur Entstehung des Tetralinderivats. Das Verhältnis liegt bei Indan:Tetralin = 3:1. Diese unerwartete Nebenreaktion, welche unter Bildung einer Sn-Sn-Bindung abläuft, lässt sich dadurch erklären, dass das Sechsringsystem das thermodynamisch begünstigte Produkt ist. Das Sn-Indanderivat hingegen weist ein gespanntes Ringsystem auf.

### 3.4.2) Weitere Herstellungswege von Sn-Indanderivaten

Eisch [18] trennte mit Hilfe von Butyllithium die beiden Trimethylzinn-Substituenten ab und setzte die entstandene Verbindung mit Dimethylzinndichlorid in Diethylether um. Dabei entsteht das Sn-Indanderivat in Ausbeuten von 10% (siehe Abbildung 16).

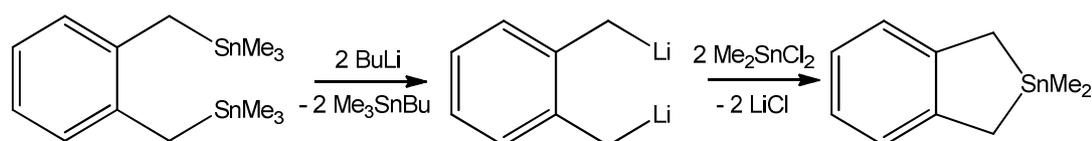


Abbildung 16: Darstellungsweg nach Eisch

Lappert versuchte die Herstellung solcher Verbindungen auf einem anderen Weg. Dabei stellte er die Bis-Grignard-Verbindung dar und setzte diese mit Diphenylzinnchlorid um, wie in Abbildung 17 gezeigt [19].

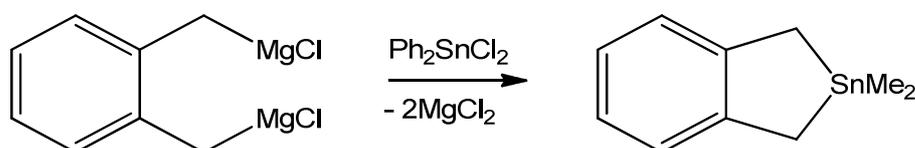


Abbildung 17: Darstellung nach Lappert

Das Problem bei diesen Reaktionsverläufen stellt wiederum die Synthese der Edukte dar, da die Herstellung und Handhabung dieser Verbindung nicht einfach ist.

### 3.5) Funktionalisierung von bicyclischen Ringsystemen

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Herstellung und Charakterisierung neuartiger Stannanverbindungen, welche verschiedene überbrückende Atome, zum Beispiel Silizium, Sauerstoff oder Kohlenstoff, besitzen (siehe Abbildung 18).

Durch diese Funktionalisierung hofft man, die Eigenschaften des Zinnatoms, hinsichtlich seiner Toxizität und katalytischen Aktivität, beeinflussen zu können.

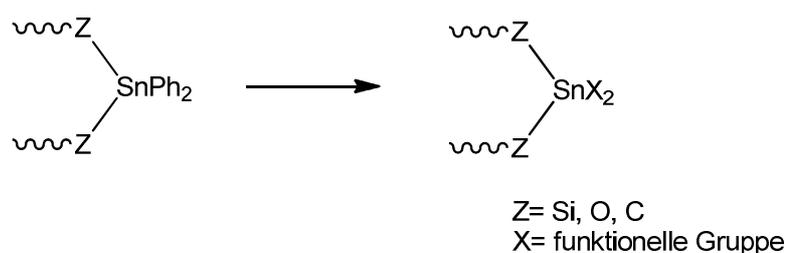


Abbildung 18: Grundidee zur Funktionalisierung von Zinnverbindungen

#### 3.5.1) Literaturbekannte Reaktionen zur Abspaltung von Phenylgruppen

In der Literatur werden verschiedene Möglichkeiten gezeigt, Phenylgruppen vom Zinnatom abzuspalten und dadurch eine Einführung funktioneller Gruppen zu ermöglichen.

### 3.5.1.1.) Abspaltung mittels Quecksilberdichlorid

Die Abspaltung mittels Quecksilberdichlorid in Aceton wird durch die Arbeiten von Jurkschat et al. beschrieben [40]. Diese Reaktion galt lange als die bevorzugte Methode zur Funktionalisierung des Zinnatoms (siehe Abbildung 19).

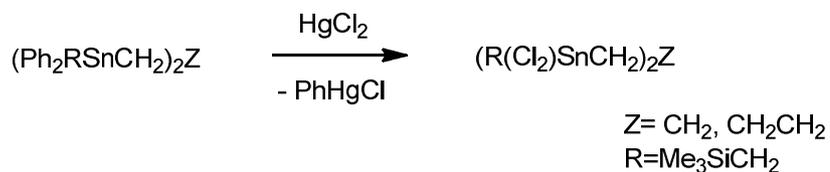


Abbildung 19: Funktionalisierung mittels Quecksilberdichlorid

Problematisch erweist sich bei dieser Reaktion das Abtrennen des entstandenen Phenylquecksilberchlorids. Diese Substanz fällt in der Kälte aus und kann auch durch mehrmalige Filtration nicht restlos abgetrennt werden. Spuren von Phenylquecksilberchlorid sind nahezu immer als Nebenprodukt zu finden. Ein weiteres Problem stellt die hohe Toxizität dieser Verbindung dar.

### 3.5.1.2) Abspaltung mittels etherischer HCl

Jukschat et al. beschreiben als eine weitere Methode zur Abspaltung von Phenylgruppen am Zinnatom die Verwendung von etherischer HCl [41, 42, 43, 13]. Die Herstellung dieser erfolgt durch Einleiten der Salzsäure in Diethylether. Der genaue Gehalt an gelöster HCl kann durch Titration ermittelt werden. Die Abspaltung vom Zinnatom erfolgt selektiv, wobei entstehendes Benzol mittels Membranpumpenvakuum leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann (siehe Abbildung 20).

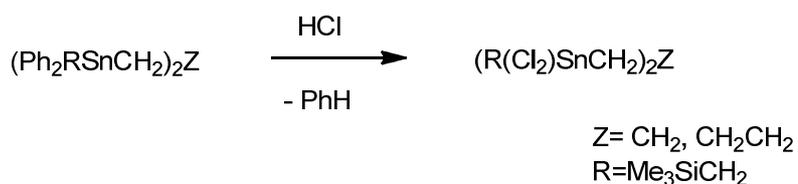


Abbildung 20: Funktionalisierung mittels etherischer HCl

### 3.5.1.3) Abspaltung mittels elementarem Jod

Eine weitere Methode, Phenylgruppen vom Zinnatom abzuspalten, ist die Reaktion mit Jod [44] (siehe Abbildung 21).

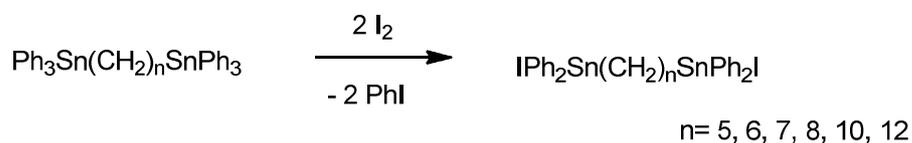


Abbildung 21: Funktionalisierung mit Jod

Das dabei entstehende Jodbenzol ist allerdings auf Grund des hohen Siedepunktes (156°C) schwer abzutrennen.

### 3.5.1.4) Abspaltung mittels Zugabe von Brom

Auch die Abspaltung mittels Brom ist eine Möglichkeit, funktionelle Gruppen einzuführen [45] (siehe Abbildung 22).

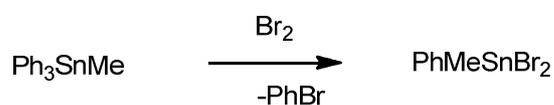


Abbildung 22: Funktionalisierung mit Brom

### 3.5.1.5) Abspaltung mittels Nonafluorbutansulfonsäure

Diese Methode wurde von Zarl untersucht. Man fand heraus, dass dies ein sehr selektives Verfahren zur Abspaltung von Phenylgruppen ist [16] (siehe Abbildung 23).

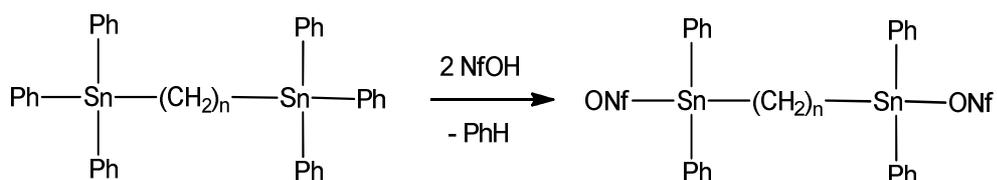


Abbildung 23: Funktionalisierung mittels Nonafluorbutansulfonsäure (NfOH)

Damit ist es gelungen, ganze Reaktionskaskaden aufzubauen, um neuartige Verbindungen herzustellen.

### 3.5.2) Abspaltung von Phenylgruppen an Zinnatomen in cyclischen Systemen

Wie gezeigt, gibt es viele Möglichkeiten, einzelne oder mehrere Phenylgruppen selektiv abzuspalten. Jedoch ist die Abspaltung dieser aus cyclischen Systemen in der Literatur nur an wenigen Beispielen beschrieben.

#### 3.5.2.1) Abspaltung von Phenylgruppen mittels etherischer HCl

Die Abspaltung der Phenylreste in diesem cyclischen System gelingt selektiv und in guten Ausbeuten. Allerdings handelt es sich bei den gezeigten Systemen um relativ große Ringe, welche eine niedrige Ringspannung aufweisen [45] (siehe Abbildung 24).

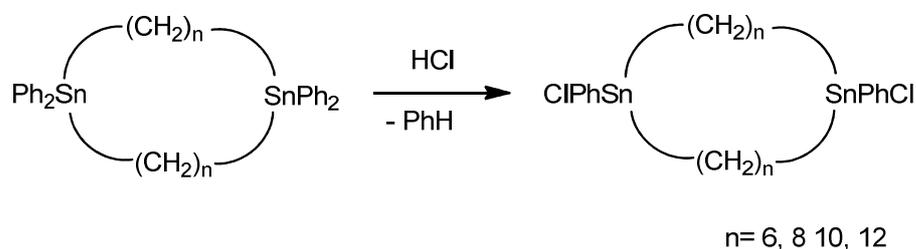


Abbildung 24: Abspaltung mittels etherischer HCl in Dichlormethan

#### 3.5.2.2) Abspaltung von Phenylgruppen mittels Brom

In der Dissertation von Lemmler sind Ringsysteme beschrieben, welche unterschiedliche Substituenten am Zinnatom aufweisen [46] (siehe Abbildung 25).

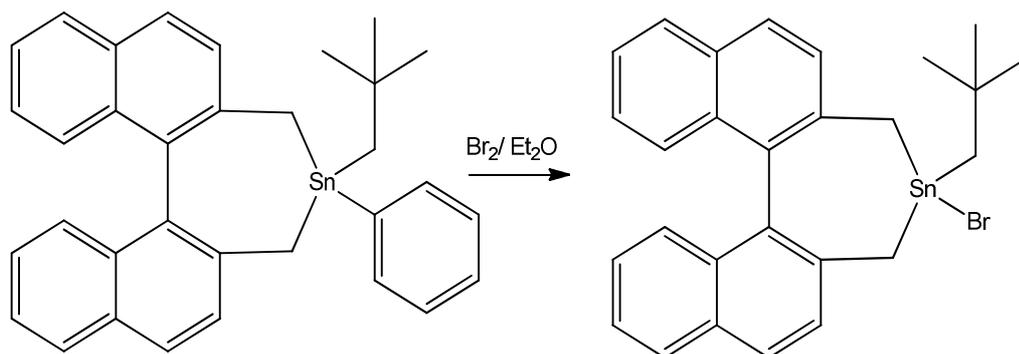


Abbildung 25: Abspaltung mittels Brom

Die Abspaltung der Phenylgruppe erfolgt bei äquimolarer Zugabe von Brom bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Lichtausschluss in Diethylether. Die Reaktion verläuft in diesem Lösungsmittel zugunsten der Abspaltung des Phenylrestes als Brombenzol. In Methanol ist bei vergleichbarer Reaktionsführung eine Ringöffnungsreaktion zu beobachten [47].

Allerdings handelt es sich bei diesem Stannacyclus um einen Siebenring, welcher eine geringe Ringspannung aufweist.

Ein weiteres cyclisches Ringsystem wird von Saito et al. beschrieben. Dabei handelt es sich um einen perphenylierten Zinn-Fünfring [48] (siehe Abbildung 26).

Das Zinnatom ist in ein gespanntes Ringsystem, welches mit Phenylgruppen stabilisiert ist, eingebaut. Die Umsetzung dieser Verbindung mit zwei Äquivalenten Brom in Tetrachlorkohlenstoff folgt dem in Abbildung 26 gezeigten Reaktionsschema. Es kommt zu einer Ringöffnung des Systems an der Zinn-Kohlenstoff-Bindung, wobei sich neben einer Phenylgruppe zwei Bromatome am Zinnatom anlagern [48, 49, 50].

Bei der Umsetzung mit nur einem Äquivalent Brom kommt es ebenfalls zu einer Ringöffnung, wobei sich allerdings keine Phenylgruppe abspaltet. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den aus der Literatur bekannten Daten bezüglich des Bindungsbruches von Zinn-Kohlenstoff-Bindungen. Diese sollte in der Reihenfolge von Zinn-Aromat > Zinn-Vinyl > Zinn-Alkyl erfolgen. Auch eine Änderung der Reaktionsparameter hin zu tiefen Temperaturen oder anderen Lösungsmitteln führten nicht zur Abspaltung der Phenylgruppen. Ebenso erfolglos blieb der Einsatz von Jod anstelle von Brom.

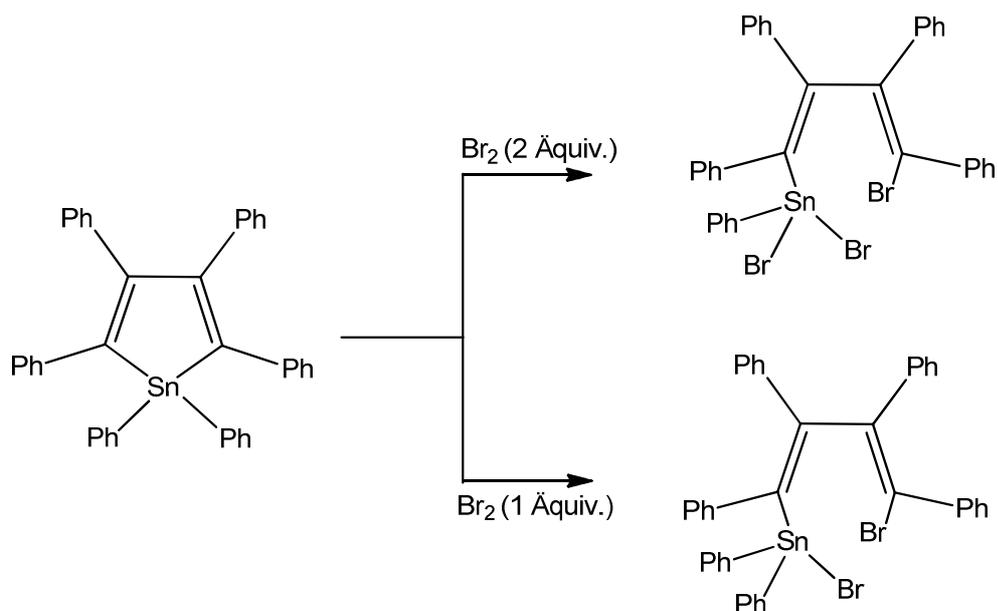


Abbildung 26: Versuch zur Abspaltung von Phenylresten in gespannten Ringsystemen

### 3.5.2.3) Abspaltung mittels Lithium

Saito et al. beschäftigen sich weiterhin sehr intensiv mit dem Versuch zur Abspaltung von Phenylgruppen aus cyclischen Systemen. Dabei wurde eine völlig neue Methode unter Einsatz von elementarem Lithium in THF entwickelt (siehe Abbildung 27). Bei Einsatz von drei Äquivalenten Lithium wird Phenyl-Lithium abgespalten und es entsteht ein Zinn-Anion, das mit einem Lithium-Kation stabilisiert wird. Saito et al. beschreiben, dass man bei einem Einsatz von Lithium im Überschuss sogar ein Zinn-Dianion herstellen kann [51, 52].

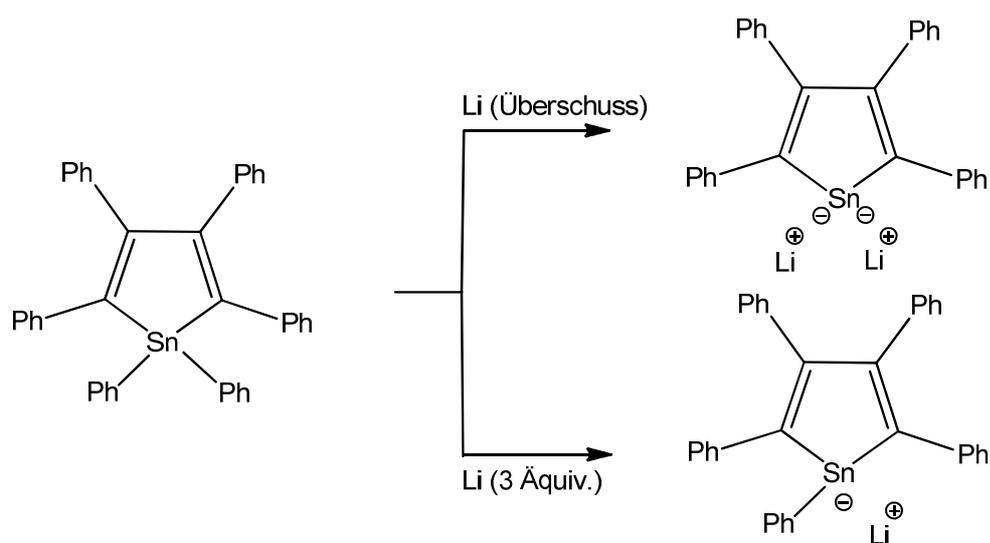


Abbildung 27: Abspaltung von Phenylresten mittels Lithium

Diese neuartige Abspaltungsmethode wurde auch bei ähnlichen Molekülen erprobt und erfolgreich angewendet [53].

## 4) Diskussion der Ergebnisse

### 4.1) Synthese von Ringsystemen mit „rigiden“ Spacern

Wie schon im Theorieteil (Kapitel 3.2) beschrieben, beschäftigten sich die vorangegangenen Arbeiten meiner Diplomarbeit [25] mit der Synthese von verschiedenen Organo-Silizium-Zinn-Ringsystemen mit unterschiedlichen „flexiblen“ Spacern. Aufbauend auf diese Ergebnisse wurde in der vorliegenden Dissertation der Einsatz von „rigiden“ Spacern zur Bildung von analogen Ringsystemen untersucht.

#### 4.1.1) Herstellung der Ausgangsverbindungen

##### 4.1.1.1) Darstellung von $\alpha$ - $\omega$ -Hydridosilanen

Die Darstellung der Edukte erfolgte ausgehend von  $\alpha$ - $\omega$ -Dibrombenzolverbindungen.

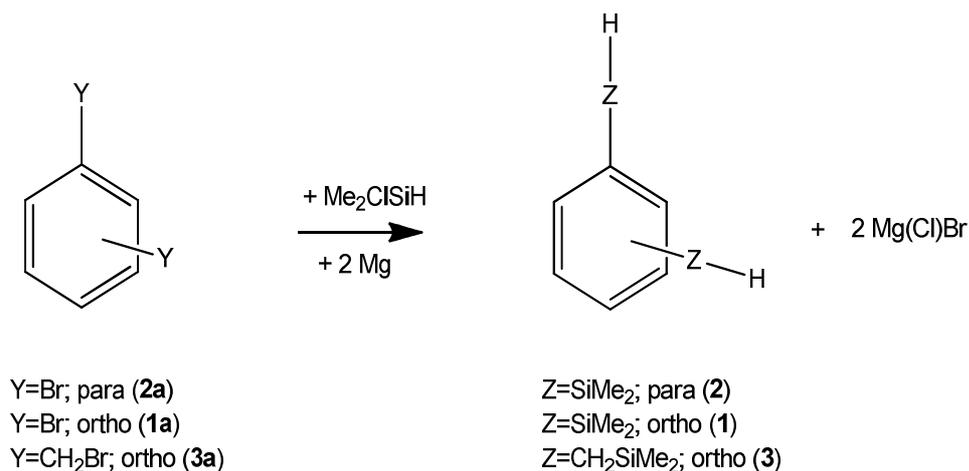


Abbildung 28: Darstellung hydridsubstituierter Organosilane

Als Edukt dient eine Organodihalogen-Verbindung, die im ersten Schritt in einer Grignardreaktion mit zwei Äquivalenten Dimethylchlorsilan in Gegenwart von

Magnesium umgesetzt wird (siehe Abbildung 28). Als Hauptprodukt entsteht ein hydridsubstituiertes Organosilan. Nebenprodukte werden durch Destillation abgetrennt, wodurch das reine Produkt in guten Ausbeuten (75%) gewonnen werden kann. Die Produkte sind farblos und oxidationsempfindlich.

#### 4.1.1.2) Darstellung von $\alpha$ - $\omega$ -Dihaloorganosilanen

$\alpha$ - $\omega$ -Dihaloorganosilane lassen sich aus  $\alpha$ - $\omega$ -Hydridosilanen durch Substitution je eines Wasserstoffatoms durch ein Halogenatom darstellen. Für diese Reaktion sind zwei unterschiedliche Chlorierungsmethoden möglich.

Einerseits ist die Chlorierung mittels Pd-Katalysator (Palladium auf Aktivkohle) in  $\text{CCl}_4$  möglich, andererseits mittels  $\text{PCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$  [54, 55]. In der vorliegenden Arbeit wird die zweite Methode angewandt, da bei exakter Einhaltung der Stöchiometrie ( $\text{PCl}_5$ :Edukt= 2:1) die Reaktion in guten Ausbeuten abläuft, im Gegensatz zu Methode eins. Das hierbei gebildete  $\text{PCl}_3$  kann leicht durch Destillation abgetrennt und das Produkt in Ausbeuten von bis zu 78% erhalten werden.

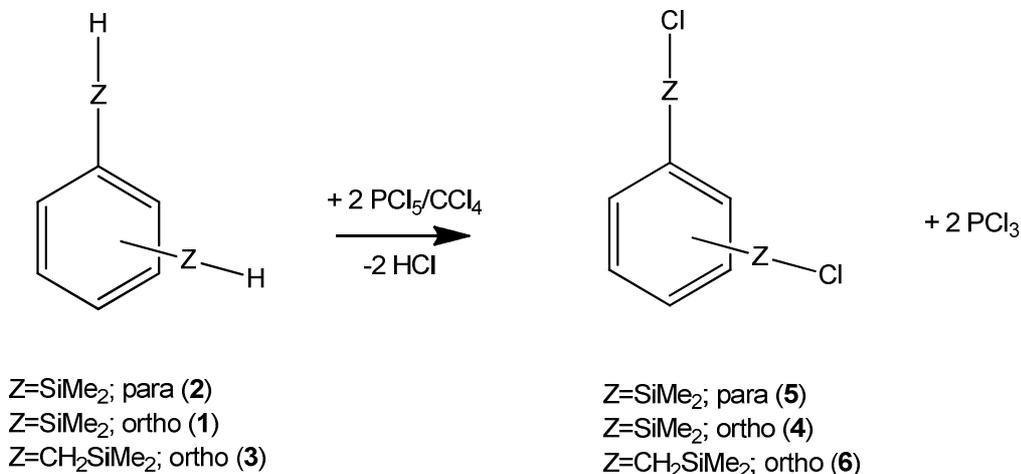


Abbildung 29: Darstellung von  $\alpha$ - $\omega$ -Dihaloorganosilanen

#### 4.1.2) Synthese von cyclischen Organostannylsilanen

##### 4.1.2.1) Reaktion von Verbindung 5 mit Diphenylzinndichlorid

Die Wurtz-Kupplungsreaktion wird mit einem Äquivalent des halogenierten Organosilizium-Spacers und einem Äquivalent Diphenylzinndichlorid in Gegenwart von zwei Äquivalenten Magnesium in THF für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung bleibt eine farblose, ölige Substanz im Kolben zurück, die aus Pentan umkristallisiert wird (siehe Abbildung 30). Es konnten Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden (siehe Abbildung 31).

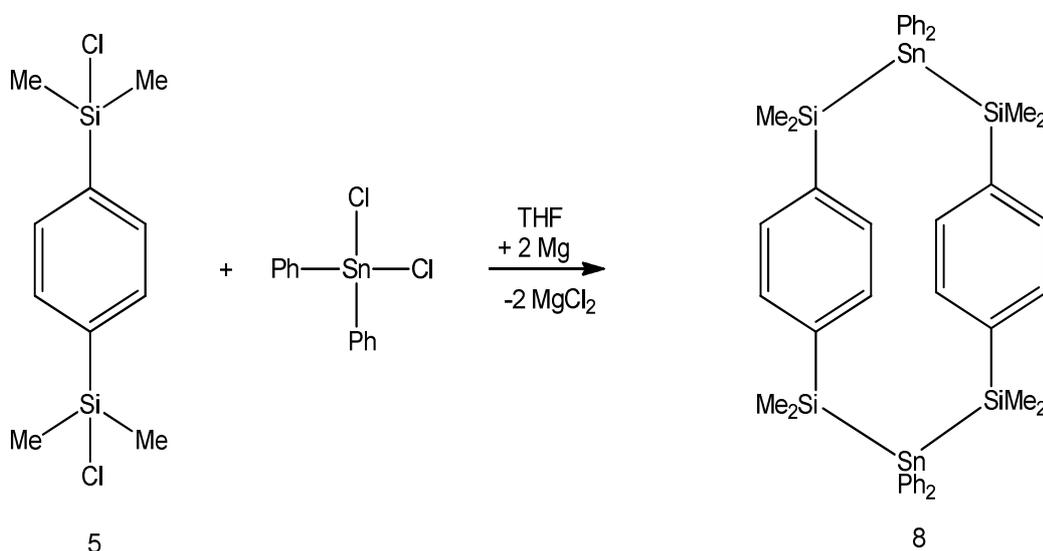


Abbildung 30: Darstellung von Verbindung 8

Zwei Einheiten des „rigiden“ Spacers sind mit zwei Einheiten des Organozinn-Eduktes zu einem Ringsystem verbunden. Das Produkt dieser Reaktion, mit dem „rigiden“ Spacer **5**, ist damit den Ergebnissen ähnlich, die man von Ringschlussreaktionen mit „flexiblen“ Spacern kennt. Die Ausbeuten dieser Reaktion sind gut (80%) und es bilden sich wenige Nebenprodukte. Die geringe Ausbildung von Nebenprodukten lässt sich durch die starre Struktur des Spacers und die dadurch bedingte geringe Flexibilität der Kohlenstoffatome erklären.

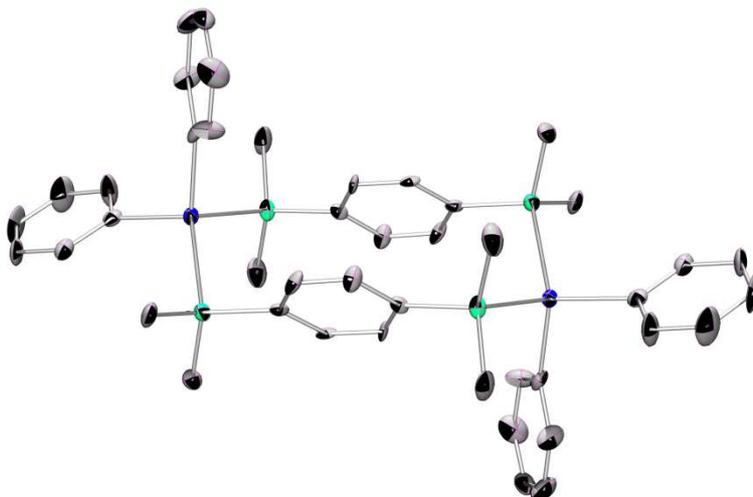


Abbildung 31: Kristallstruktur von Verbindung **8**

#### 4.1.2.2) Reaktion von Verbindung **6** mit Diphenylzinndichlorid

Bei der Reaktion von Diphenylzinndichlorid mit Verbindung **6** entsteht unter Salzeliminierung als Hauptprodukt ebenfalls ein Ringsystem, bei welchem zwei Einheiten des Spacers mit zwei Einheiten des Diphenylzinndichlorids reagieren (siehe Abbildung 32). Allerdings entsteht dieser Ring in wesentlich geringeren Ausbeuten (35%) als bei der Reaktion zu Verbindung **8** und es entsteht weiters ein Nebenprodukt (Verbindung **10**) in Ausbeuten von ca. 10%, das auch isoliert werden konnte. Das Nebenprodukt besitzt eine intermolekulare Si-Si-Bindung und lässt sich durch Umkristallisation nur sehr schwer abtrennen. Die Bildung dieser Verbindung lässt sich auf die wesentlich größere Flexibilität, aufgrund der beiden zusätzlichen CH<sub>2</sub>-Einheiten am Benzolring, zurückführen.

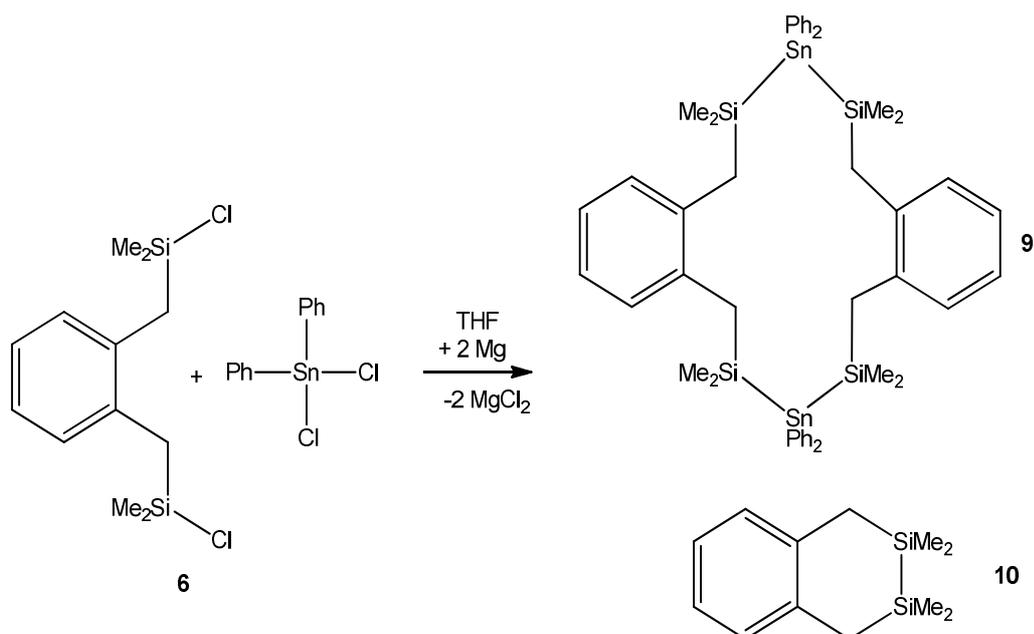


Abbildung 32: Darstellung von Hauptprodukt **9** mit Nebenprodukt **10**

Die Reaktionsdauer beträgt mindestens fünf Tage, da bei kürzerer Reaktionszeit noch das Zwischenprodukt **9b** in der Reaktionslösung zu finden ist (siehe Kapitel 4.1.3).

Nach der Aufarbeitung erhält man eine farblose, ölige Substanz, die aus Pentan bei tiefen Temperaturen umkristallisiert werden kann. Vom Hauptprodukt konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (siehe Abbildung 33).

Nebenverbindung **10** konnte in einem separaten Versuch gezielt hergestellt und identifiziert werden [25].

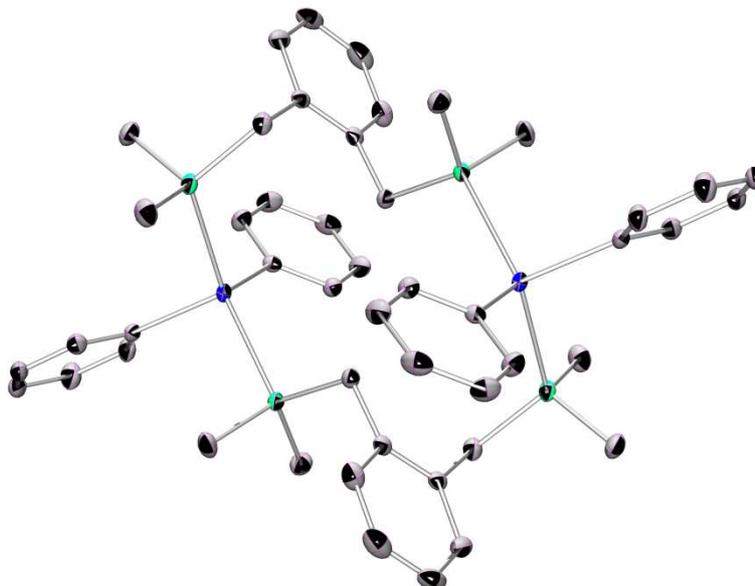


Abbildung 33: Kristallstruktur von Verbindung 9

#### 4.1.2.3) Reaktion von Verbindung 4 mit Diphenylzinnchlorid

Ein Äquivalent Diphenylzinnchlorid wird mit einem Äquivalent des Spacers **4** und zwei Äquivalenten Magnesium umgesetzt und bei Raumtemperatur für fünf Tage gerührt (siehe Abbildung 34).

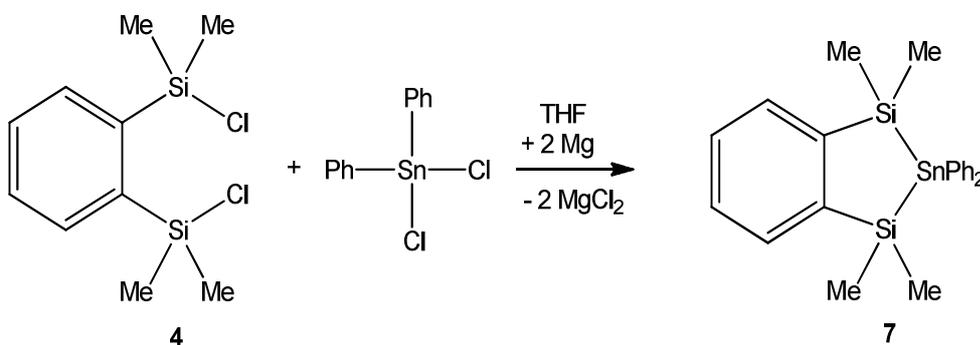


Abbildung 34: Darstellung von Verbindung 7

Bei dieser Reaktion entsteht ein „kleines“ Ringsystem, bei dem eine Einheit des Spacers mit einem Äquivalent Diorganozinn-Edukt ein Ringsystem bildet. Dieses

Produkt weicht von den bisher erhaltenen Ergebnissen ab. Daher bedarf es einer genaueren Untersuchung des Reaktionsmechanismus (siehe Kapitel 4.1.3). Die Ausbeuten dieser Reaktion liegen bei ca. 90%. Durch Umkristallisation aus Pentan bei tiefen Temperaturen erhält man das saubere Produkt. Desweiteren konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (siehe Abbildung 35).

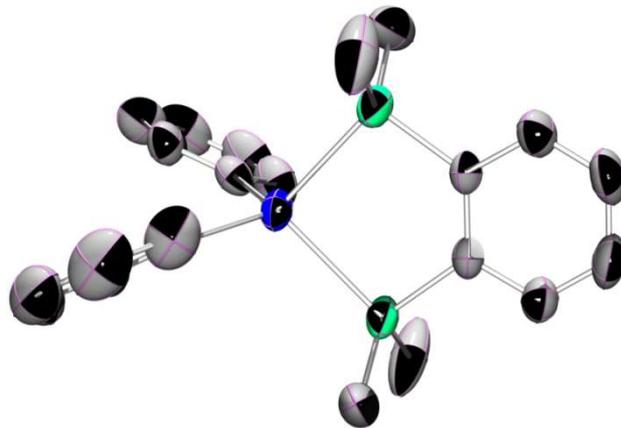


Abbildung 35: Kristallstruktur von Verbindung 7

### 4.1.3) Mechanismusaufklärung

#### 4.1.3.1) Aufklärung des Reaktionsmechanismus von Verbindung 9

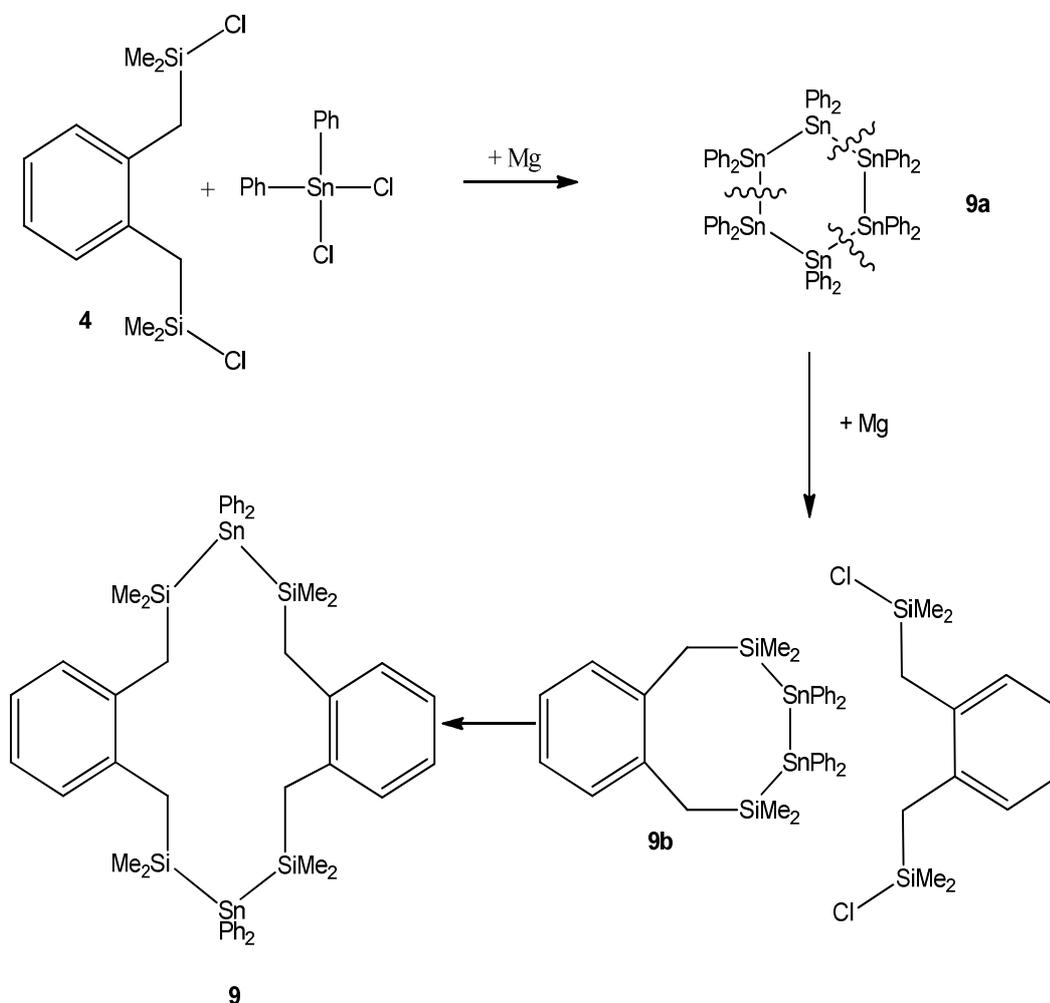


Abbildung 36: Aufklärung des Mechanismus der Darstellung von Verbindung 9

Der Verlauf der Umsetzung ist in Abbildung 36 gezeigt. Nach nur wenigen Minuten entsteht ein perphenylierter Sn-Sechsring (Verbindung **9a**) mit einer Verschiebung von  $-209\text{ppm}$  ( $^{119}\text{Sn}$ -NMR). Diese Zwischenstufe wurde schon von Fischer in früheren Arbeiten identifiziert [56].

Nach ungefähr drei Stunden ist ein neues Signal im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR erkennbar, welches als Übergangszustand **9b** identifiziert werden konnte. Dieser Übergangszustand tritt auf, da der perphenylierte Sn-Sechsring durch das Magnesium gespalten wird und sich dabei immer eine Sn-Sn-Einheit absplattet. Das Distannan bildet sofort mit dem Edukt (**4**) das Übergangsmolekül **9b**. In einem nächsten Schritt bricht das

Magnesium erneuert die Sn-Sn-Bindung auf und ein zweites Eduktmolekül reagiert unter Abspaltung von Magnesiumdichlorid zum dargestellten Produktmolekül **9**. Dieser Reaktionsverlauf kann im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR gut verfolgt werden und ist in Abbildung 37 dargestellt.

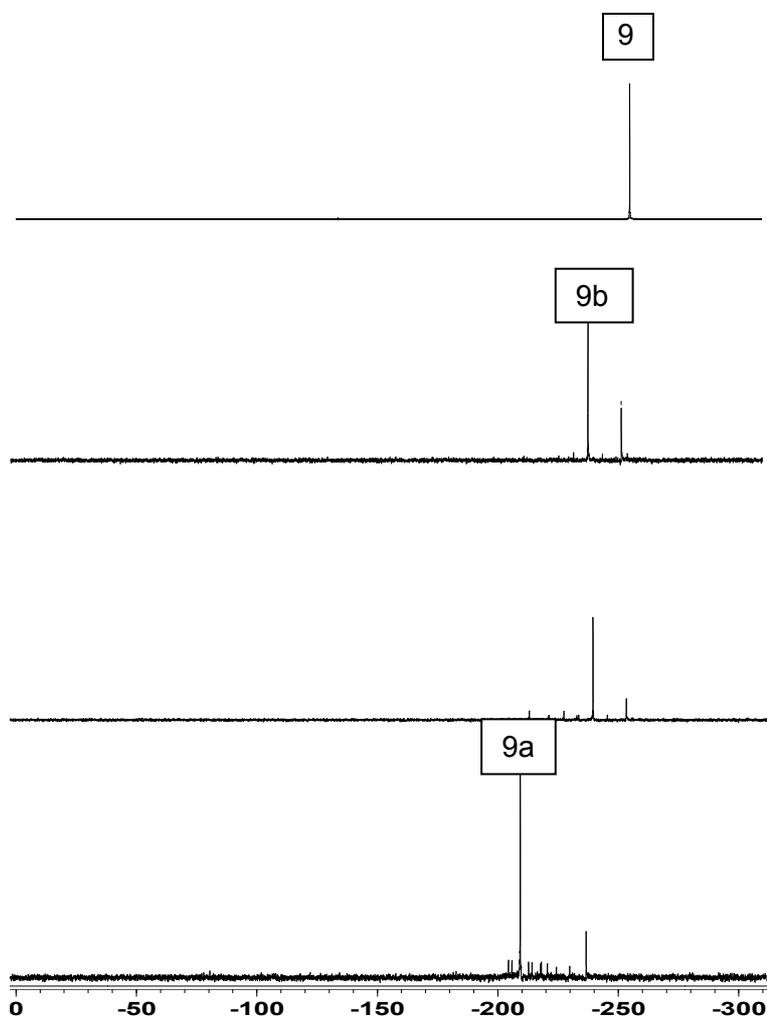


Abbildung 37: Mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR verfolgter Reaktionsverlauf

#### 4.1.3.2) Aufklärung des Reaktionsmechanismus von Verbindung **7**

Dieser Mechanismus scheint auf die gleiche Art und Weise zu funktionieren wie der Mechanismus der Darstellung von Verbindung **9**, allerdings entsteht dabei das neuartige Endprodukt **7**.

In einem ersten Schritt entsteht ebenfalls der perphenylierte Sn-Sechsring (Verbindung **9a**). Nach einigen Stunden bildet sich ein Übergangszustand, der wieder eine Sn-Sn-Bindung aufweist. Diese Verbindung besitzt allerdings kein

Ringsystem wie im vorherigen Mechanismus gezeigt, sondern bildet eine Kettenstruktur aus (Verbindung **7a**). Die Bildung dieses Moleküls wird durch die Tatsache bestätigt, dass im  $^{29}\text{Si}$ -NMR eine neue Verschiebung erkennbar ist, welche auf eine weitere halogenierte Verbindung hinweist. Durch Spaltung der Sn-Sn-Bindung von Verbindung **7a** ergibt sich nun die Möglichkeit zur Bildung eines „kleinen“ Ringsystems, des Sn-Indandervivats **7**.

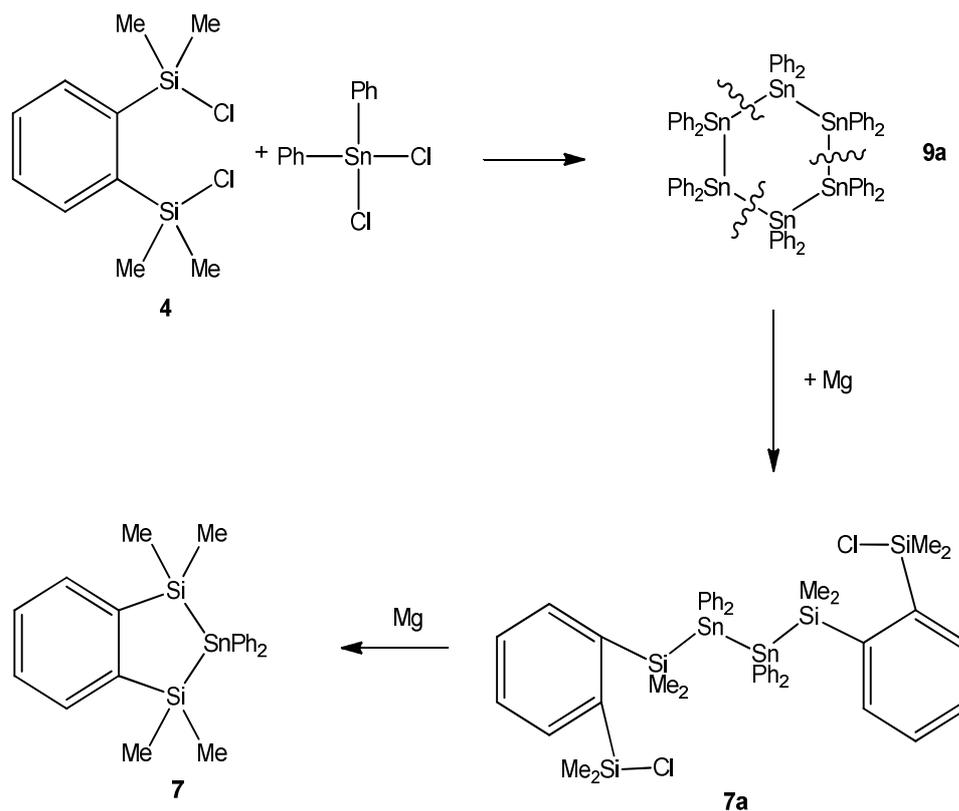


Abbildung 38: Aufklärung des Mechanismus der Darstellung von Verbindung **7**

Die Ausbildung der Kettenstruktur ist sehr untypisch und lässt sich dadurch erklären, dass die Siliziumatome in ortho-Position direkt am starren Benzolring sitzen. Durch die Nähe der beiden Siliziumatome zueinander und die fehlende Flexibilität des Spacers ist es nicht möglich, eine Ringstruktur auszubilden, so wie in Kapitel 4.1.3.1 (Verbindung **9b**) gezeigt werden konnte.

#### 4.1.4 Vergleich der Kristallstruktur **7** mit **7**(berechnet)

Um eindeutig zu verstehen, warum sich Verbindung **7** ausbildet, wurden DFT-Rechnungen mit dem Hybridfunktional MPW1PW91 durchgeführt.

In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungswinkel und -längen der Kristallstruktur von Verbindung **7** und des theoretisch berechneten Moleküls **7(berechnet)** (siehe Abbildung 39) zusammengefasst. Die Daten der erhaltenen Kristallstruktur stimmen mit den berechneten Daten sehr gut überein.

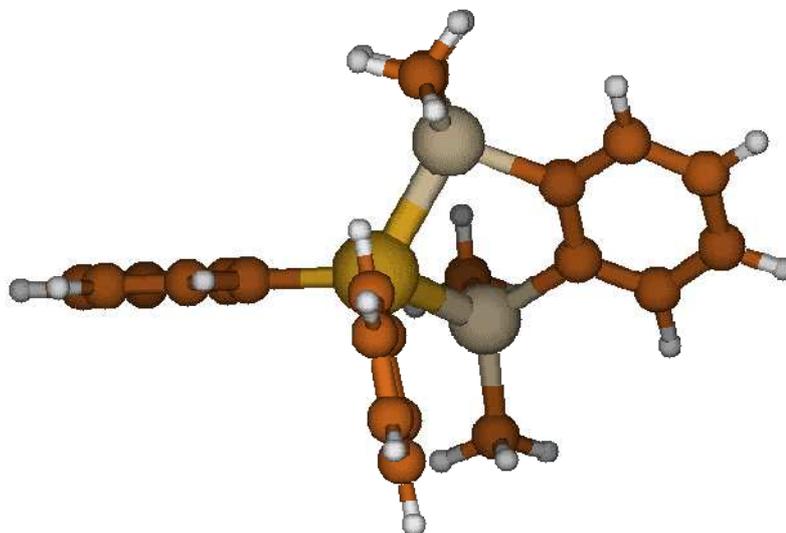


Abbildung 39: Struktur von Verbindung **7(berechnet)**

	<b>7(berechnet)</b>	<b>7</b>
	Winkel [°]	Winkel [°]
Si(1)- Sn(1)- Si(1)	86,587	88,25
Sn(1)- Si(1)- C(7)	97,847	101,18
Sn(1)- Si(1)- C(7)	97,847	101,18
	Abstand [Å]	Abstand [Å]
Sn(1)- Si(1)	2,503	2,557
Sn(1)- Si(1)	2,503	2,557
Si(1)- C(7)	1,988	1,884
Si(1)- C(7)	1,988	1,884
C(7)- C(7)	1,491	1,416

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungswinkel und -längen von **7(berechnet)** und **7**

Diese theoretischen Berechnungen geben eine Erklärung dafür, dass sich ein „kleines“ Ringsystem ausbildet. In Abbildung 40 kann man erkennen, dass die Ausbildung von Verbindung **7b(berechnet)** aus sterischen Gründen überhaupt nicht möglich ist. Aufgrund der zusätzlichen Methylgruppen im System und der ortho-Position der Siliziummoleküle, würde es zu einer Überschneidung dieser kommen.

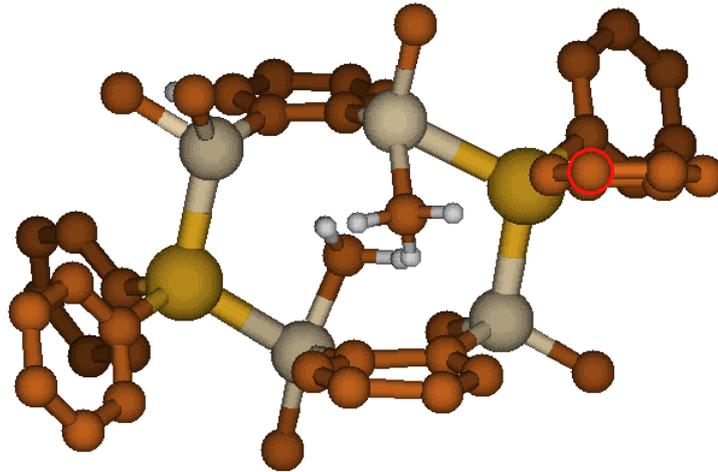


Abbildung 40: Struktur einer möglichen Verbindung **7b**(berechnet)

In Abbildung 40 sind nur die Wasserstoffatome gezeigt, die eine sterische Abstoßung verursachen würden und somit eine Ausbildung dieser Struktur verhindern.

## 4.2) Darstellung von Sn-Indanderivaten

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, ist die Art der Ringsysteme abhängig von der Art des eingesetzten Spacers. Neben der Bildung von sogenannten „großen“ Ringsystemen, kommt es bei der Verwendung von ortho-Benzol-Spacern (**4**) zur Ausbildung von „kleinen“ Ringsystemen. Derartige Systeme sind in der Literatur bis heute nur wenig beschrieben. Daher stellt dies ein interessantes Gebiet in der Erforschung von cyclischen Organozinn-Verbindungen dar. In diesem Kapitel soll gezielt auf die Synthese von Verbindungen mit „kleinen“ Ringsystemen eingegangen werden. Die Grundstruktur der verwendeten Spacer, mit welchen in diesem Kapitel gearbeitet wird, ist in Abbildung 41 dargestellt.

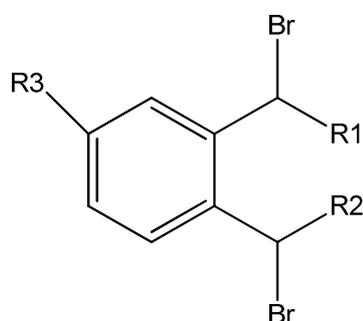


Abbildung 41: Grundstruktur der Spacer zur gezielten Darstellung von „kleinen“ Ringsystemen

### 4.2.1) Darstellung der „rigiden“ Spacer

Die Ausgangsverbindungen **16a**, **17a**, **18a** und **19a** wurden käuflich erworben. Die Bromierung dieser Substanzen erfolgte mit N-Bromsuccinimid (NBS) in frisch destilliertem  $\text{CCl}_4$  unter Zugabe eines Radikalstarters. Diese Reaktionslösung wird für einige Zeit auf Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen [57, 58, 59].

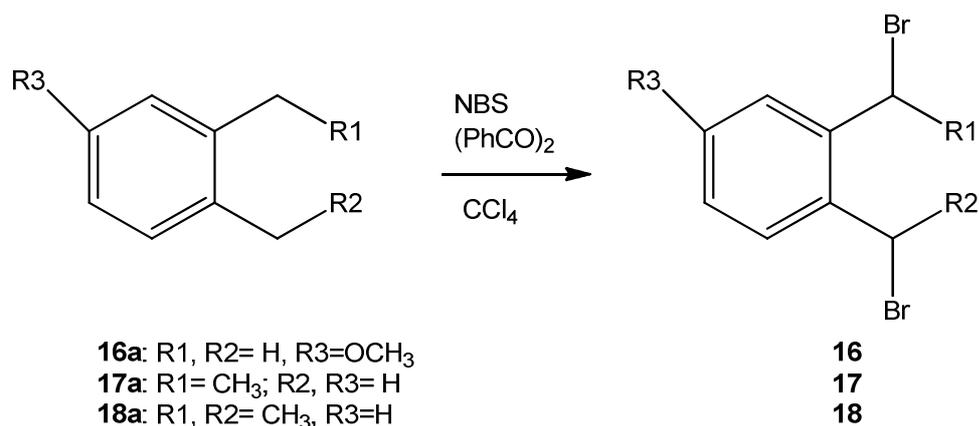


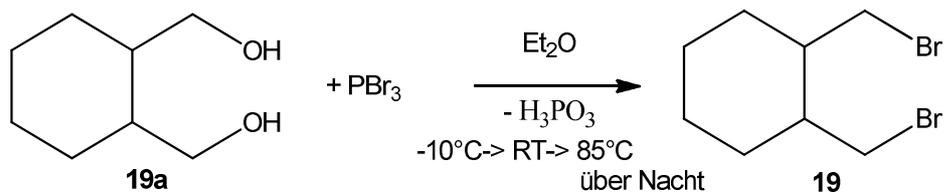
Abbildung 42: Darstellung der „rigiden“ Spacer

Verbindung **18** liegt als Diastereomer im Verhältnis RS:RR= 3:1 vor. Durch Umkristallisation in Dichlormethan erhält man eine Anreicherung des RS-Isomers im Verhältnis von ca. 15:1.

Die Reinigung von Verbindung **16** ist wesentlich schwieriger als in diversen Publikationen beschrieben [60, 61]. Es sind mehrere sehr aufwendige Reinigungsschritte notwendig, um das gewünschte Produkt rein zu erhalten. Die Reaktionslösung wird mehrmals aus Diethylether/Hexan bei -30°C umkristallisiert. Dabei entstehen weiße Kristalle, die durch Filtration abgetrennt werden. Dies wird mehrere Male wiederholt, bis keine Kristalle mehr ausfallen. Danach wird aus Diethylether/Hexan bei -80°C umkristallisiert. Das Produkt wird in Form von weißen Nadeln erhalten. Das Lösungsmittel wird abfiltriert und das Produkt bei -30°C gelagert. Bei Lagerung an der Luft bei Raumtemperatur verfärbt sich die Substanz violett und zersetzt sich unter starker Rauchentwicklung.

#### 4.2.1.2) Darstellung von Verbindung 19

Verbindung **19** wurde über eine alternative Route synthetisiert. Die Bromierung von Alkoholen mittels Phosphortribromid ist literaturbekannt und ein effektiver Weg, derartige Verbindungen herzustellen [62, 63]. Dies konnte auch erstmalig für Verbindung **19** angewandt werden.

Abbildung 43: Darstellung von Verbindung **19**

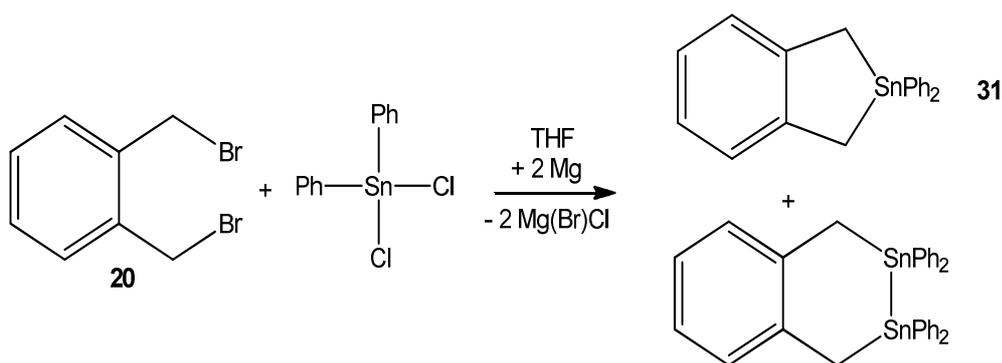
Die Herstellung dieser erfolgt in Diethylether bei  $-10^{\circ}\text{C}$ . Phosphortribromid wird vorgelegt und der Alkohol langsam zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt mittels Extraktion mit Wasser und nachfolgendem Trocknen über Magnesiumcarbonat. Nach der Destillation erhält man Verbindung **19**.

Zwei Diastereomere sind erkennbar, welche aber durch Umkristallisation nicht getrennt werden können. Diese Tatsache beeinflusst die weiteren Umsetzungen jedoch nicht.

#### 4.2.2) Umsetzung der „rigiden“ Spacer mit Diphenylzinndichlorid

##### 4.2.2.1) Umsetzung von **20** mit Diphenylzinndichlorid

Der Versuch der Umsetzung von **20** mit Diphenylzinndichlorid ist literaturbekannt und wurde bereits von Zarl im Rahmen ihrer Dissertationsarbeiten durchgeführt [16]. Der Versuch wurde im Laufe dieser Arbeit wiederholt.

Abbildung 44: Wurtz-Kupplung von **20** mit Diphenylzinndichlorid

Die Umsetzung erfolgt durch Vorlegen der beiden Edukte mit Magnesium in THF. Allerdings entsteht bei dieser Reaktion immer ein Produktgemisch zwischen dem Sn-Indanderivat (**31**) und Tetralin in einem Verhältnis von 3:1.

Der Grund für die Bildung eines Produktgemisches ist bis jetzt noch nicht vollständig geklärt. Es verhält sich ähnlich zu Verbindung **7** (siehe Kapitel 4.1.2.3), was nahelegt, dass es sich um vergleichbare Reaktionsmechanismen handelt. Die Ausbildung des Tetralinderivats ist allerdings untypisch.

Reaktionsoptimierung durch Veränderung von verschiedenen Parametern (Konzentration, Lösungsmittel, Temperatur und Substituenten am Zinnatom) brachte keine wesentliche Verbesserung der Produktverteilung.

Durch Umkristallisation aus Pentan bei tiefen Temperaturen kann man das Sn-Indanderivat vom Tetralin trennen.

#### 4.2.2.2) Umsetzung von Verbindung **21** mit Diphenylzinndichlorid

In Analogie zu der oben gezeigten Reaktion, wird Spacer **21** umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen wurden bereits in Kapitel 4.2.2.1 beschrieben. Nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen stellt sich wieder eine Produktverteilung zwischen dem Sn-Indanderivat und Tetralin im Verhältnis 1:1 ein. Desweiteren entstehen Nebenverbindungen, die nicht näher identifiziert wurden.

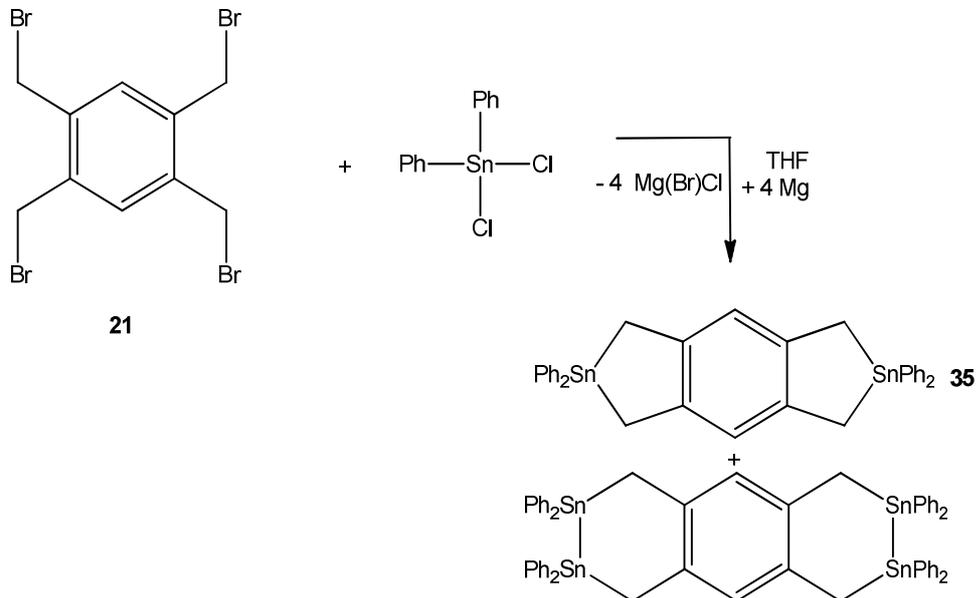


Abbildung 45: Wurtz-Kupplung von **21** mit Diphenylzinndichlorid

Eine Auftrennung der entstanden Produkte durch Umkristallisation ist nicht möglich.

#### 4.2.2.3) Umsetzung von Verbindung 17 mit Diphenylzinndichlorid

Die Synthese dieses Moleküls erfolgt wie unter Punkt 4.2.2.1 beschrieben.

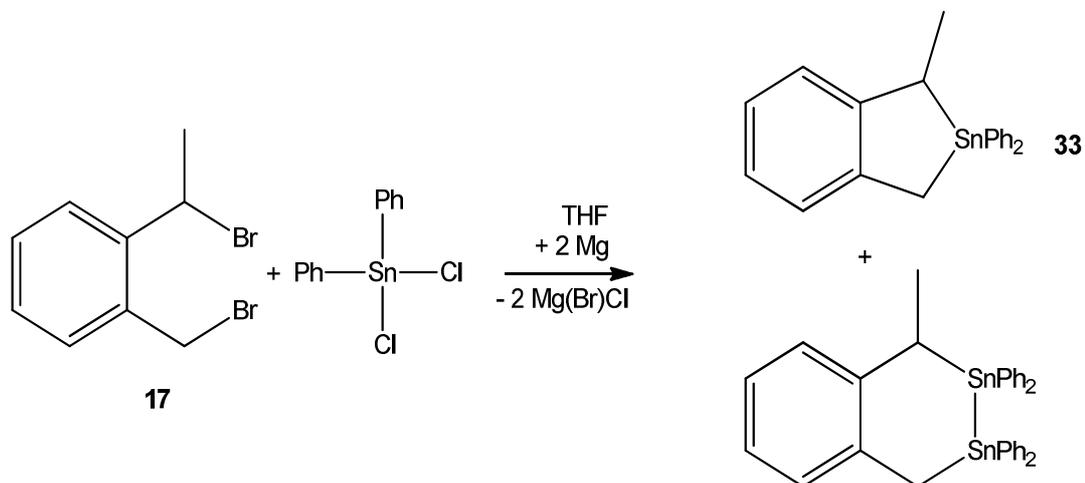


Abbildung 46: Wurtz-Kupplung von **17** mit Diphenylzinndichlorid

Nach einer Reaktionsdauer von fünf Tagen wird mit der Aufarbeitung begonnen. Die gelbe, ölige Substanz beinhaltet die beiden bekannten Hauptprodukte in einem Verhältnis von Indan:Tetralin= 10:1. Das Produktverhältnis ist, bedingt durch den sterischen Einfluss der zusätzlichen Methylgruppe im Grundgerüst des Spacers, sehr weit auf die Seite des Sn-Indanderivates hin verschoben.

Die beiden Produkte können durch mehrmaliges Umkristallisieren getrennt werden.

#### 4.2.2.4) Umsetzung von Verbindung 18 mit Diphenylzinndichlorid

Die Umsetzung erfolgt wie unter Punkt 4.2.2.1 beschrieben. Nach der Aufarbeitung bleibt ein gelbes Öl zurück. Die Identifizierung dieser Substanz mittels NMR zeigt, dass es nicht zur Bildung des Tetralins gekommen ist. Die beiden zusätzlichen Methylgruppen im Grundgerüst des Spacers verhindern die Bildung eines Tetralinderivats. Dieser Trend ist schon bei Verbindung **33** zu erkennen.

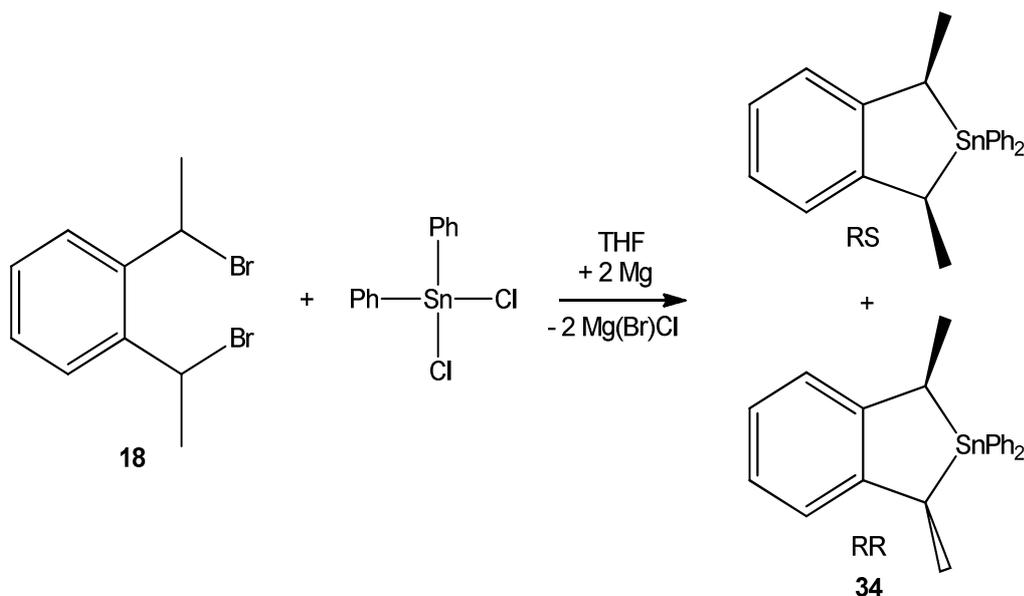


Abbildung 47: Wurtz-Kupplung von Verbindung **18** mit Diphenylzinndichlorid

Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum sind erwartungsgemäß zwei Peaks zu sehen. Da es sich um eine diastereomere Verbindung handelt, sind beide Signale dem Sn-Indanderivat zugeordnet. Das Produkt besitzt eine Verteilung zwischen RS/RR Derivaten wie in Abbildung 47 zu sehen ist. Das Verhältnis liegt bei RS:RR= 3:2.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR treten einige Signale auf, welche nicht identifiziert werden konnten. Diese sind der Bildung von rein organischen Nebenverbindungen zuzuordnen, welche aufgrund des speziell verwendeten Spacertyps auftreten. Weiters wird die Ausbildung von Nebenprodukten durch die lange Reaktionszeit bei der Umsetzung begünstigt. Diese Verunreinigungen konnten weder durch Umkristallisation, noch durch säulenchromatografische Trennung entfernt werden, sodass **34** bisher immer nur als Gemisch erhalten werden konnte.

#### 4.2.2.5) Umsetzung von Verbindung **16** mit Diphenylzinndichlorid

Die Umsetzung erfolgte gemäß der Synthese, die unter Punkt 4.2.2.1 beschrieben ist.



### 4.2.3) Umsetzung mit Diorganozinndihydrid

Bei den Versuchen, Sn-Indanderivate mit Hilfe einer Wurtz-Kupplung herzustellen, zeigte sich neben der Bildung des Produktes auch die Tendenz zur Bildung des Nebenproduktes Tetralin mit einer Sn-Sn-Bindung im System. Um das Sn-Indanderivat sauber zu erhalten, sind sehr aufwendige Umkristallisationsschritte notwendig, welche die Ausbeute drastisch reduzieren. Daher wird ein neuer und effizienterer Weg gesucht, derartige Systeme herzustellen. In dieser Arbeit wurden erstmalig derartige Sn-Indanderivate ausgehend von Zinnhydriden synthetisiert (siehe Abbildung 50).

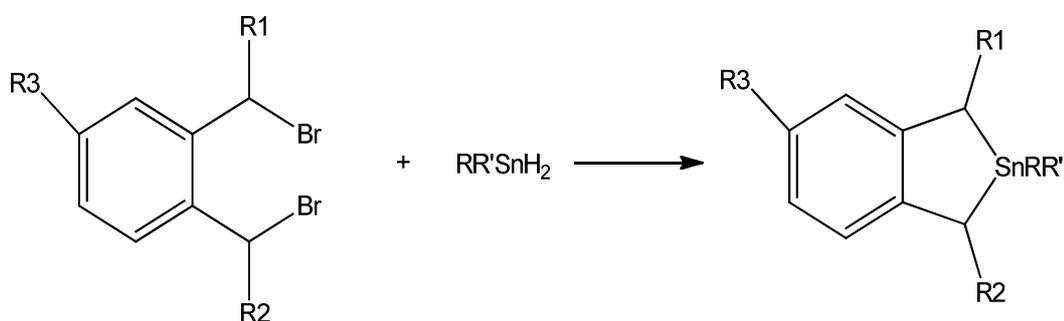


Abbildung 50: Allgemeines Schema zur Ringschlussbildung mit Diorganozinndihydriden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Arten von Spacern mit unterschiedlichen Diorganozinndihydriden umgesetzt, worauf im Laufe dieses Kapitels noch genauer eingegangen wird.

#### 4.2.3.1) Herstellung von Diorganozinndihydrid

Die Darstellung unterschiedlicher Diorganozinndihydride erfolgt aus der Umsetzung von Diorganozinndichloriden mit LAH. Weitere Informationen finden sich auch in einigen Dissertationen aus der Arbeitsgruppe Uhlig [21, 22, 23, 24] (siehe Abbildung 51).

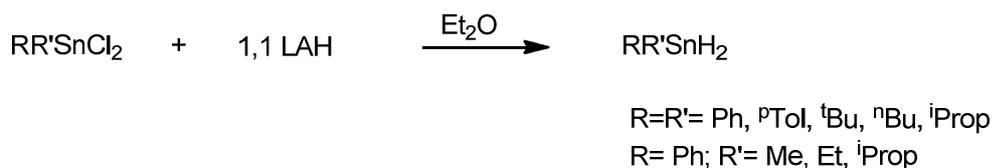


Abbildung 51: Schema zur Darstellung von Zinnhydriden

In Tabelle 2 sind die verschiedenen Diorganozinndihydride zusammengefasst, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden.

$\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$	$\text{Ph}_2\text{SnH}_2$
$^p\text{Tol}_2\text{SnCl}_2$	$^p\text{Tol}_2\text{SnH}_2$
$^n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$	$^n\text{Bu}_2\text{SnH}_2$
$^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$	$^t\text{Bu}_2\text{SnH}_2$
$^i\text{Prop}_2\text{SnCl}_2$	$^i\text{Prop}_2\text{SnH}_2$
$\text{PhMeSnCl}_2$	$\text{PhMeSnH}_2$
$\text{PhEtSnCl}_2$	$\text{PhEtSnH}_2$
$\text{Ph}^i\text{PropSnCl}_2$	$\text{Ph}^i\text{PropSnH}_2$

*Tabelle 2: Zusammenfassung der dargestellten Diorganozinndichloride und Diorganozinndihydride*

Asymmetrische Diorganozinndihydride [24] lassen sich bis zu einer Alkylkettenlänge von  $n < 3$  vergleichbar gut herstellen wie die symmetrischen Analoga. Bei Verbindungen mit längeren Alkylketten ist eine destillative Trennung von diversen Nebenprodukten aufgrund des sehr hohen Siedepunktes des Produktes nicht möglich. Somit wurde auf eine Durchführung mit diesen Hydriden weitgehend verzichtet.

#### **4.2.3.2) Diskussion der NMR-Spektren von Phenyl-methyl-zinndihydrid**

In diesem Kapitel sollen nun  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Phenyl-methyl-zinndihydrid gezeigt werden.

Im entkoppelten  $^{119}\text{Sn}$ - NMR-Spektrum dieser Verbindung ist das Hauptsignal bei -226ppm erkennbar (siehe Abbildung 52).

Im gekoppelten  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 53) sieht man eine Aufspaltung des Hauptsignals in ein Triplett, was auf die Bindung des Sn-Kerns mit zwei Wasserstoffatomen hinweist. Die weitere Aufspaltung dieser Signale ist durch Kopplungen weiterer Wasserstoffatome mit dem Zinnatom zu erklären.

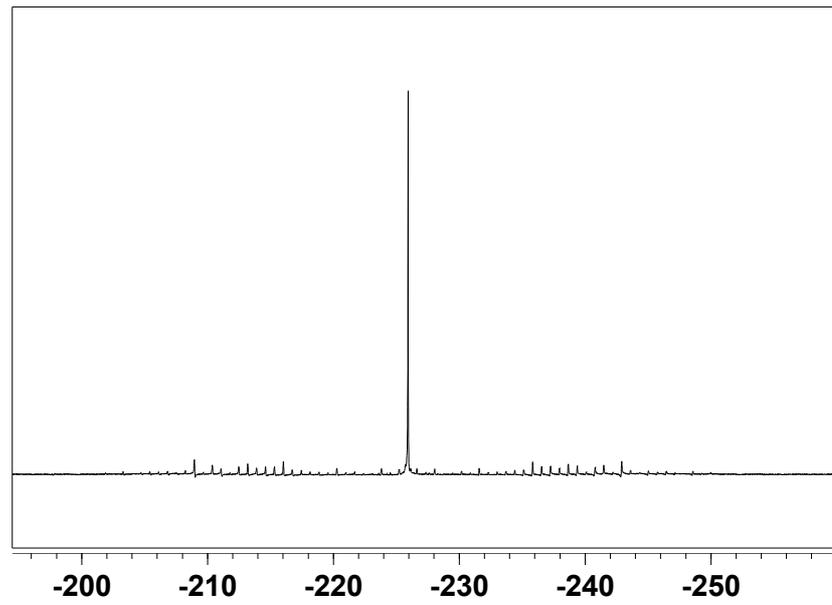


Abbildung 52: Entkoppeltes  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektrum von  $\text{PhMeSnH}_2$  (24)

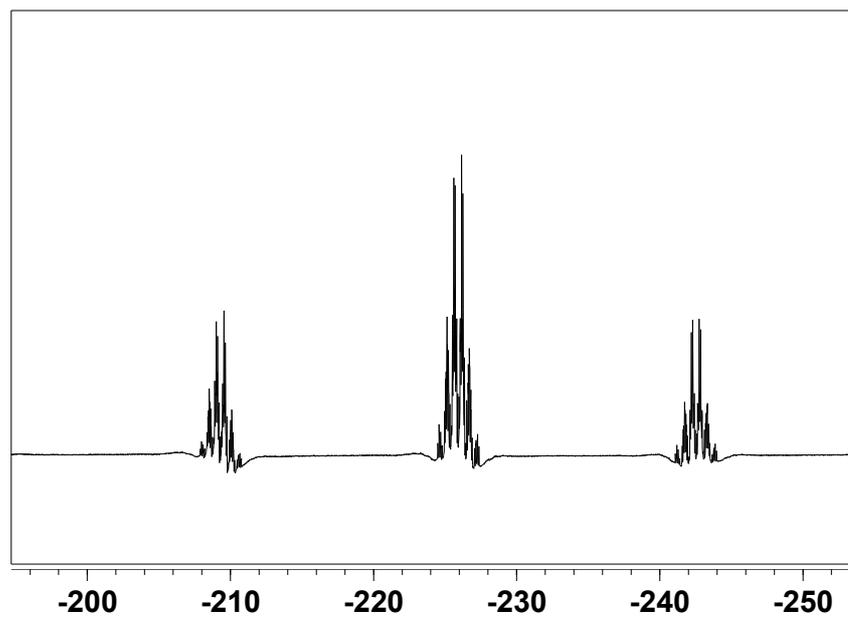


Abbildung 53: Gekoppeltes  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektrum von  $\text{PhMeSnH}_2$  (24)

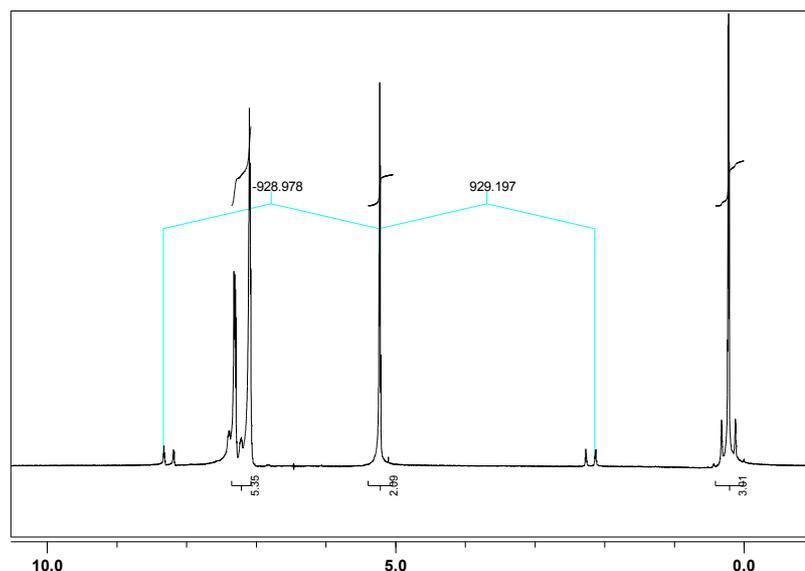


Abbildung 54:  $^1\text{H}$  Spektrum von  $\text{PhMeSnH}_2$

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegt das Signal der zwei Wasserstoffatome, die direkt am Zinnatom gebunden sind bei ca. 5,2ppm. Desweiteren sind die Kopplungen der  $^1\text{H}$ - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kerne zu sehen, die im Bereich von ca. 1800Hz liegen, wie in Abbildung 54 gezeigt (mit blauer Farbe hervorgehoben).

#### 4.2.4) Umsetzung mit Diphenylzinndihydrid

##### 4.2.4.1) Umsetzung von Verbindung 20 mit Diphenylzinndihydrid

Die Umsetzung erfolgt ausgehend von zwei Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid und Diphenylzinndihydrid, unter Eiskühlung bei  $-80^\circ\text{C}$ . Nach einigen Minuten wird Verbindung **20** zugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, wobei man es auf Raumtemperatur auftauen lässt. Nach der Aufarbeitung bleibt eine gelbliche ölige Flüssigkeit im Kolben zurück. Bei weiteren Umsetzungen wird diese Durchführung als Standardmethode bezeichnet.

Bei diesen Reaktionen ist im Besonderen auf die exakte Einhaltung der Stöchiometrie, die Reinheit der Diorganozinndihydride, sowie die Absolutheit des Lösungsmittels zu achten. Weiters zeigte sich, dass der Stabilisator im Lösungsmittel THF (BHT) ungünstig für den Reaktionsverlauf ist. Daher wird das BHT destillativ aus dem THF entfernt, um Nebenreaktionen zu verhindern.

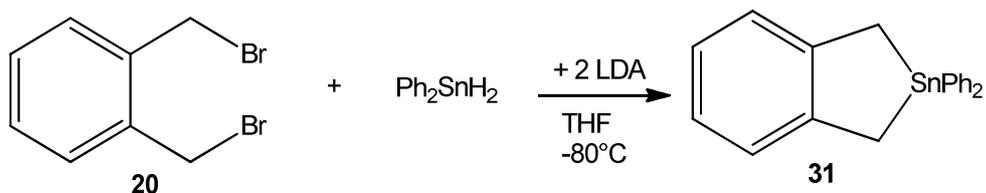


Abbildung 55: Reaktion von **20** mit Diphenylzinndihydrid zu **31**

Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigte, dass sich nur das Sn-Indanderivat gebildet hat. Es kommt nicht zur Bildung des Tetralins. Die Ausbeuten sind mit 50% um einiges höher als bei der Umsetzung mittels Wurtz-Kupplung. Auch auf langwierige Umkristallisationen kann verzichtet werden. Weiters wurde festgestellt, dass es einen Unterschied macht, mit welchem Halogensubstituenten am Spacer gearbeitet wird. Reaktionen mit Brom verlaufen mit wesentlich höheren Ausbeuten als Reaktionen mit Chlor.

Die Methode mit Diorganozinndihydrid als Edukt ist die effektivste Syntheseroute, um Sn-Indanderivate selektiv herzustellen. Von Verbindung **31** konnten erstmalig Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

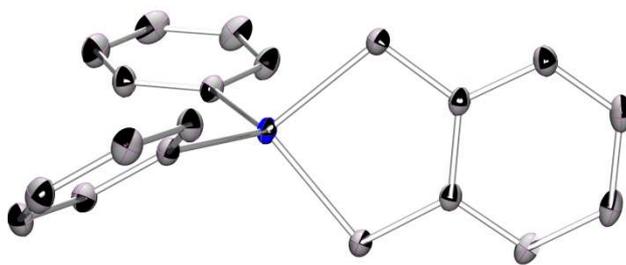


Abbildung 56: Kristallstruktur von Verbindung **31**

#### 4.2.4.2) Umsetzung von Verbindung 21 mit Diphenylzinndihydrid

Die Reaktion wird nach der Standardmethode durchgeführt. Nach der Aufarbeitung bleibt ein gelbes Öl im Kolben zurück.

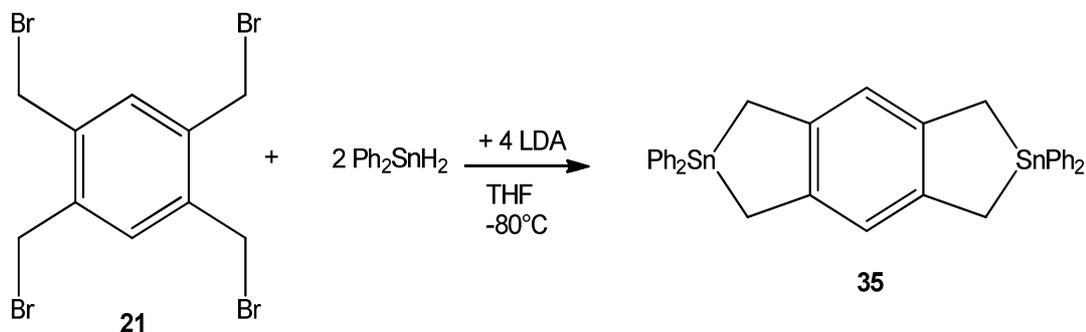


Abbildung 57: Reaktion von Verbindung 21 mit Diphenylzinndihydrid zu Verbindung 35

Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR zeigte sich, dass sich nur die Diindanverbindung gebildet hat. Es sind keine Spuren eines zinnhaltigen Nebenproduktes zu erkennen. Allerdings ist im  $^{13}\text{C}$ -NMR eine unvollständige Umsetzung des Eduktes erkennbar. Zur Abtrennung des Eduktes wird die Lösung in der Kälte aus Pentan/THF umkristallisiert. Die Ausbeuten bei dieser Reaktion liegen bei nur 15%.

#### 4.2.4.3) Umsetzung von Verbindung 17 mit Diphenylzinndihydrid

Die Reaktion wird nach der Standardmethode durchgeführt. Die Lösung färbt sich nach Zugabe des halogenierten Eduktes gelb. Nach dem Aufarbeiten bleibt eine gelbe, ölige Flüssigkeit im Kolben zurück.

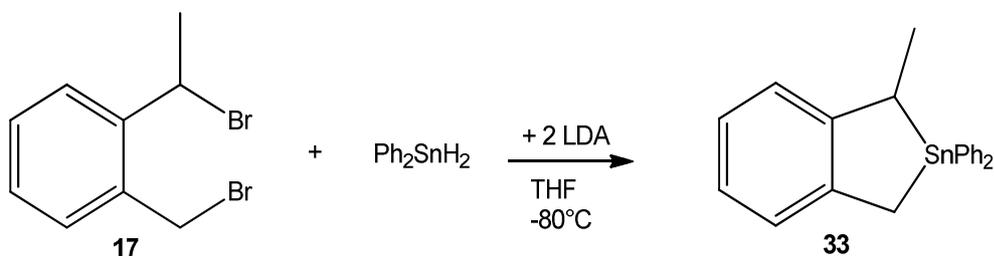


Abbildung 58: Reaktion von Verbindung 17 mit Diphenylzinndihydrid zu Verbindung 33

Es zeigt sich, dass sich ebenfalls nur das Sn-Indanderivat gebildet hat. Es sind keine anderen Nebenprodukte zu erkennen. Die Umsetzung gelingt in guten Ausbeuten (86%) mit hoher Reinheit.

#### 4.2.4.4) Umsetzung von Verbindung 18 mit Diphenylzinndihydrid

Die Reaktion wird nach der Standardmethode umgesetzt. Die Lösung wird nach einem Tag aufgearbeitet und die gelbe, ölige Flüssigkeit mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR charakterisiert.

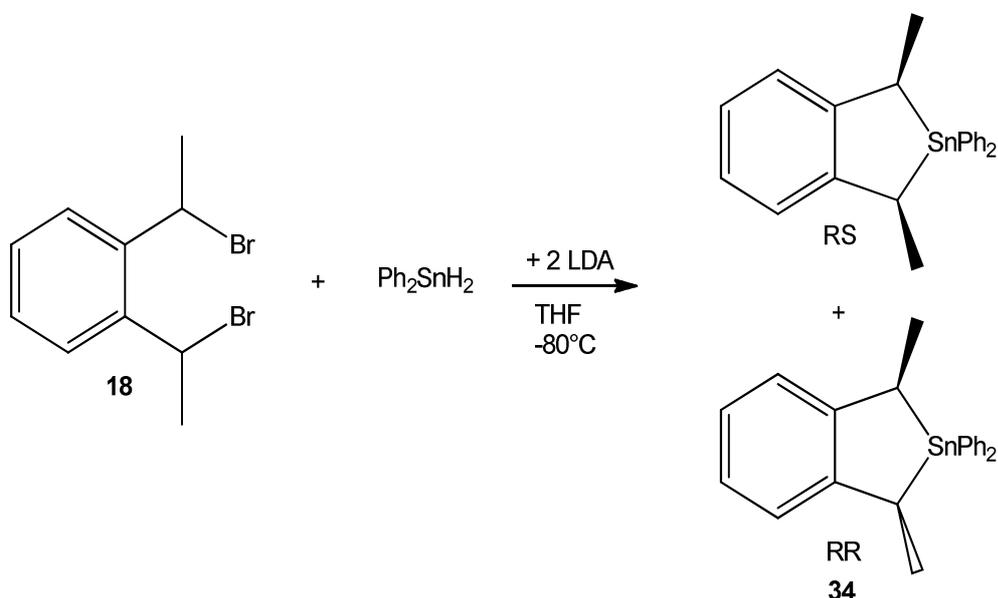


Abbildung 59: Reaktion von Verbindung 18 mit Diphenylzinndihydrid zu Verbindung 34

Die Ausbeuten dieser Reaktion liegen bei ca. 93%.

Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR wird ein deutlicher Überschuss an einem der beiden Diastereomere festgestellt (siehe Abbildung 60). Das Verhältnis liegt bei RS:RR= 5:95.

DFT Rechnungen zeigten eine Stabilisierung des RR-Isomers mit einer relativen Energie von 84 KJ/mol im Gegensatz zum RS-Isomer mit einer relativen Energie von 15 KJ/mol. Weitere DFT-Rechnungen zeigten, dass auch die theoretisch erhaltenen Werte mit den experimentell erhaltenen  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Daten sehr gut übereinstimmen, welche diese Ergebnisse festigen.

Eine Trennung der beiden Diastereomere war nicht möglich.

In Abbildung 60 sind die zwei  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren bei den unterschiedlichen Umsetzungen wiedergegeben. Das obere Spektrum zeigt die Reaktionslösung nach der Umsetzung mittels Wurtz-Kupplungsreaktion. Im unteren Spektrum sieht man die Reaktionslösung der Umsetzung ausgehend von Diphenylzinnndihydrid.

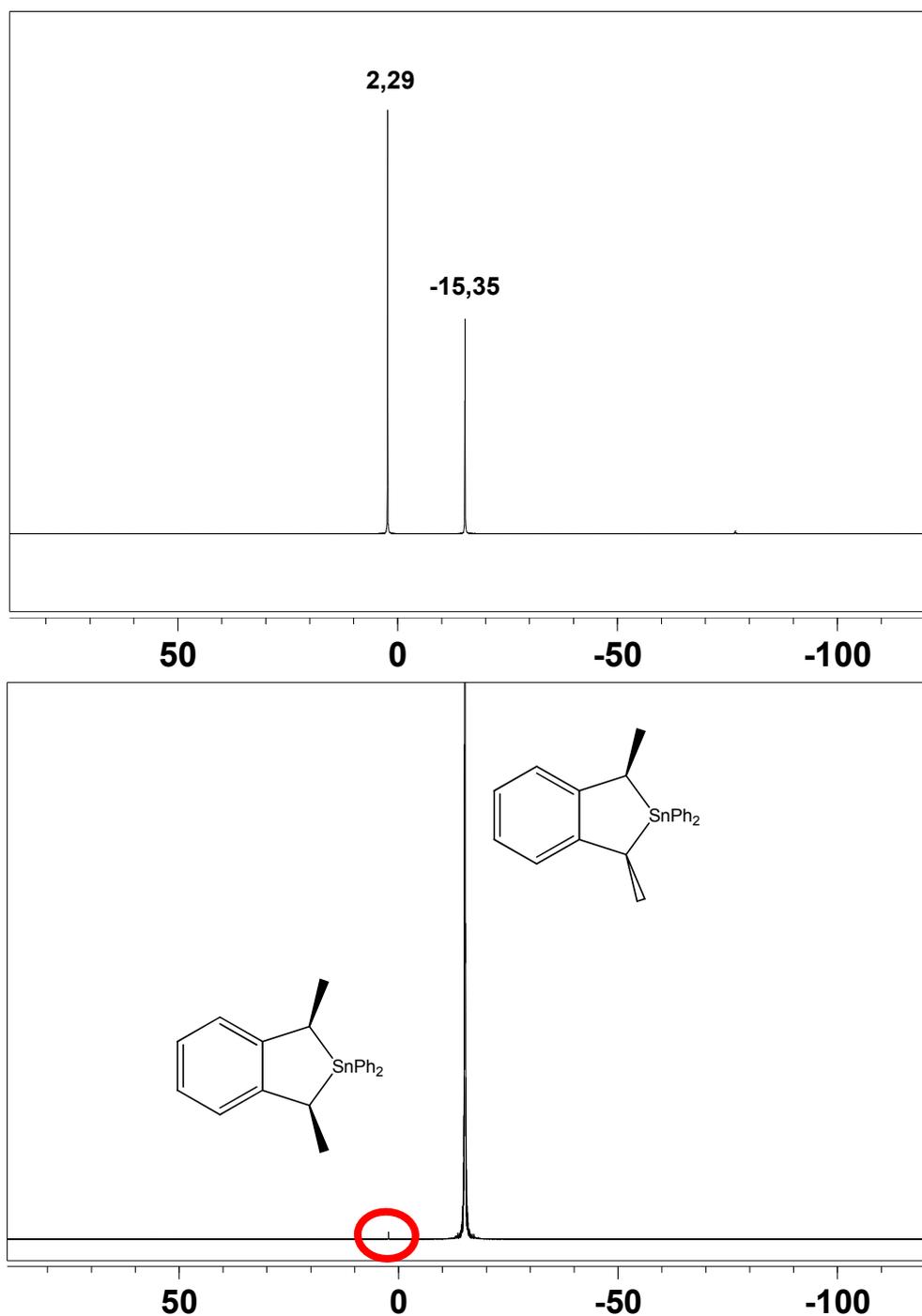


Abbildung 60: Vergleich der beiden  $^{119}\text{Sn}$ -Spektren nach der Umsetzung mittels Wurtz-Kupplung (oben) und ausgehend von Diphenylzinnndihydrid (unten)

#### 4.2.4.5) Umsetzung von Verbindung 16 mit Diphenylzinndihydrid

Die Reaktion wird nach der Standardmethode durchgeführt.

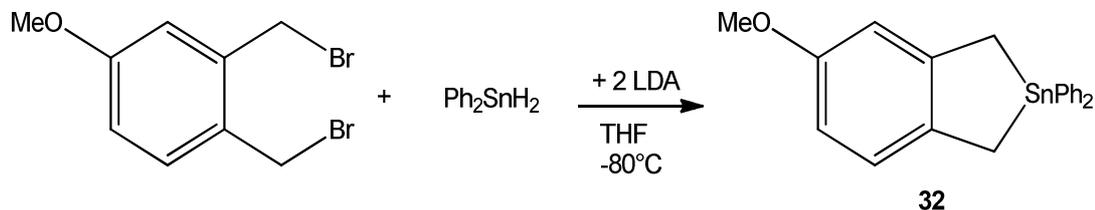


Abbildung 61: Reaktion von Verbindung 16 mit Diphenylzinndihydrid zu Verbindung 32

Nach der Aufarbeitung ist im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum wieder nur ein Peak zu erkennen, welcher auf ein Sn-Indanderivat hindeutet. Allerdings entstehen bei der Reaktion einige Nebenverbindungen, die durch Umkristallisation aus Pentan abgetrennt werden können. Das Produkt kann in Ausbeuten von bis zu 72% erhalten werden.

#### 4.2.4.6) Umsetzung von Verbindung 19 mit Diphenylzinndihydrid

Die Reaktion wird nach der Standardmethode umgesetzt. Nach der Aufarbeitung bleibt eine gelbe, ölige Substanz im Kolben zurück, die mittels NMR untersucht wurde.

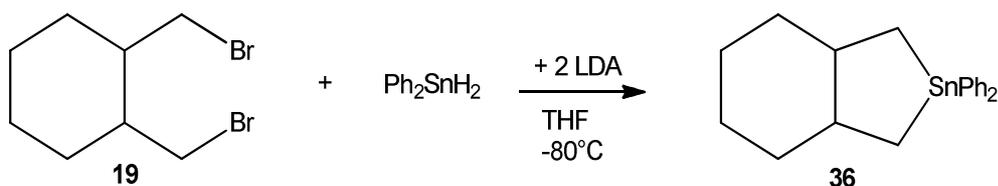


Abbildung 62: Reaktion von Verbindung 19 mit Diphenylzinndihydrid zu Verbindung 36

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR zeigt, dass sich nur das Sn-Indanderivat **36** in guten Ausbeuten (57%) gebildet hat. Die Reaktion dieses Spacers führt sowohl bei einer Wurtz-Kupplungsreaktion, als auch bei einer Umsetzung mit Diorganozinndihydriden immer zur Bildung des Sn-Indanderivates.

## 4.2.5) Umsetzung mit Di-para-Tolyl-zinndihydrid

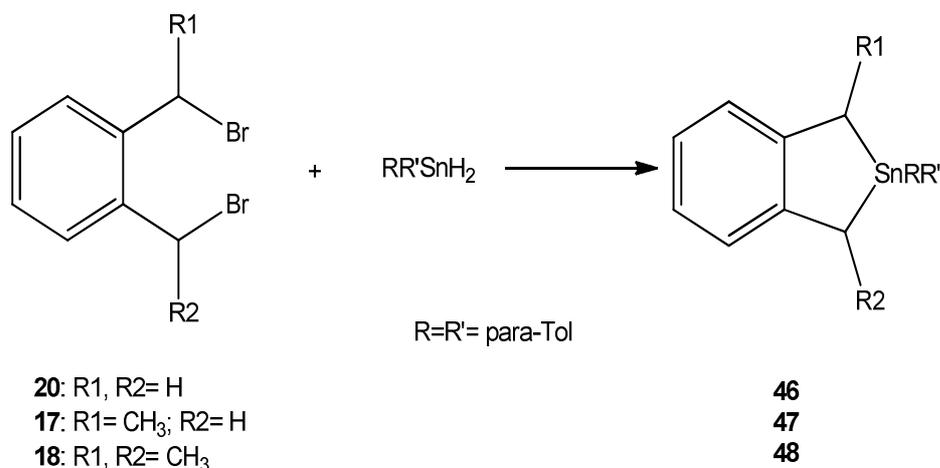


Abbildung 63: Umsetzung der Spacer 17, 18 und 20 mit Di-para-Tolyl-zinndihydrid

Die Reaktionen werden nach der Standardmethode umgesetzt. Es entsteht bei all diesen Umsetzungen das Sn-Indanderivat in guten Ausbeuten. Die Ergebnisse korrelieren mit den vorher beschriebenen Ergebnissen.

## 4.2.6) Umsetzung mit Di-tert-Butyl-zinndihydrid

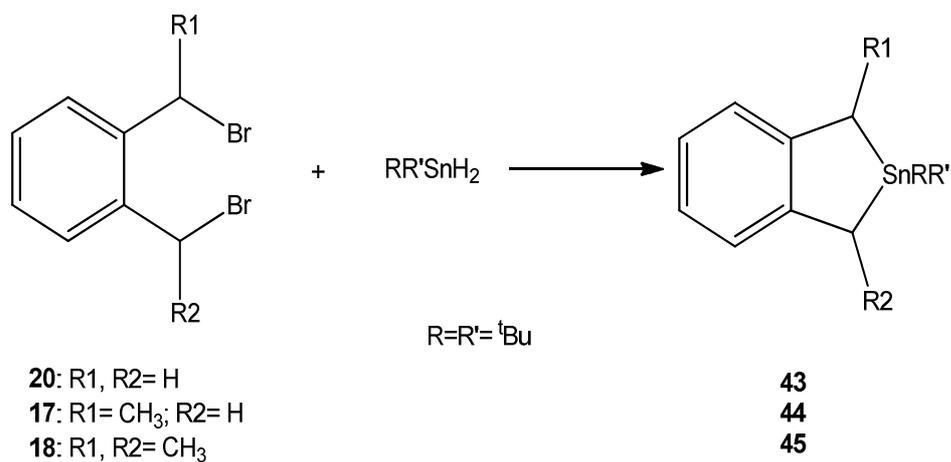


Abbildung 64: Umsetzung der Spacer 17, 18 und 20 mit Di-tert-Butyl-zinndihydrid

Auch bei diesen Umsetzungen sind keine Abweichungen im Vergleich zu den beiden vorangegangenen Reaktionen zu beobachten. Es bildet sich das Sn-Indanderivat in guten Ausbeuten.

#### 4.2.7) Umsetzung mit Phenyl-ethyl-zinndihydrid

In der nächsten Versuchsreihe wurde ein Zinnhydrid verwendet, welches neben einer Phenylgruppe eine Ethylkette besitzt (siehe Abbildung 65).

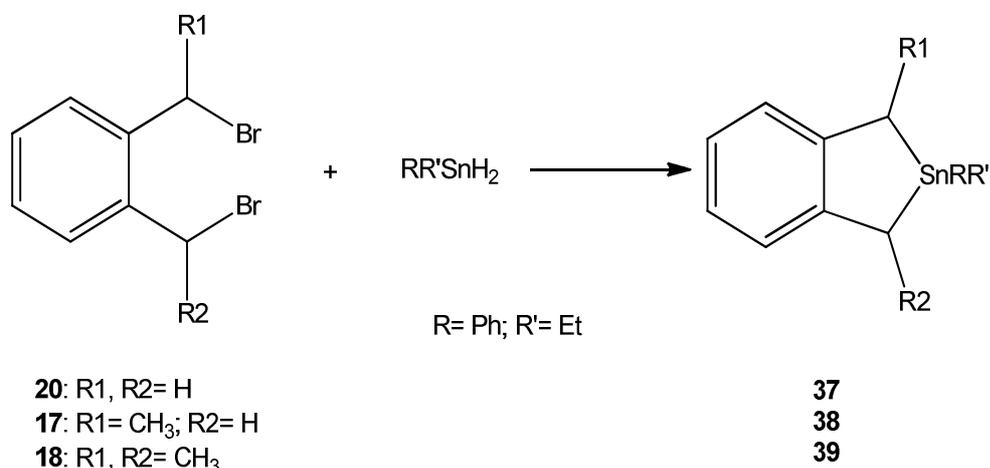


Abbildung 65: Umsetzung der Spacer **17**, **18** und **20** mit Phenyl-ethyl-zinndihydrid

Die Umsetzung mit Phenyl-ethyl-zinndihydriden führte zur Bildung des Sn-Indanderivates in unterschiedlich guten Ausbeuten.

Bei der Reaktion von Verbindung **17** mit dem Diorganozinndihydrid entsteht neben dem Hauptprodukt (**38**) ein Nebenprodukt, das nicht näher identifiziert werden konnte. Durch Umkristallisation aus Pentan bei tiefen Temperaturen kann dieses Nebenprodukt abgetrennt werden.

Desweiteren entsteht Verbindung **39**, welche einen Spezialfall dieser Umsetzung darstellt.

##### 4.2.7.1) Besonderheiten von Verbindung **39**

Verbindung (**39**) entsteht in sehr guter Ausbeute und hoher Reinheit. Massenspektrometrische Untersuchungen konnten zeigen, dass sich nur eine Verbindung in der Reaktionslösung befindet. Allerdings zeigt das <sup>119</sup>Sn-NMR vier unterschiedliche Signale, wie in Abbildung 66 zu sehen ist.

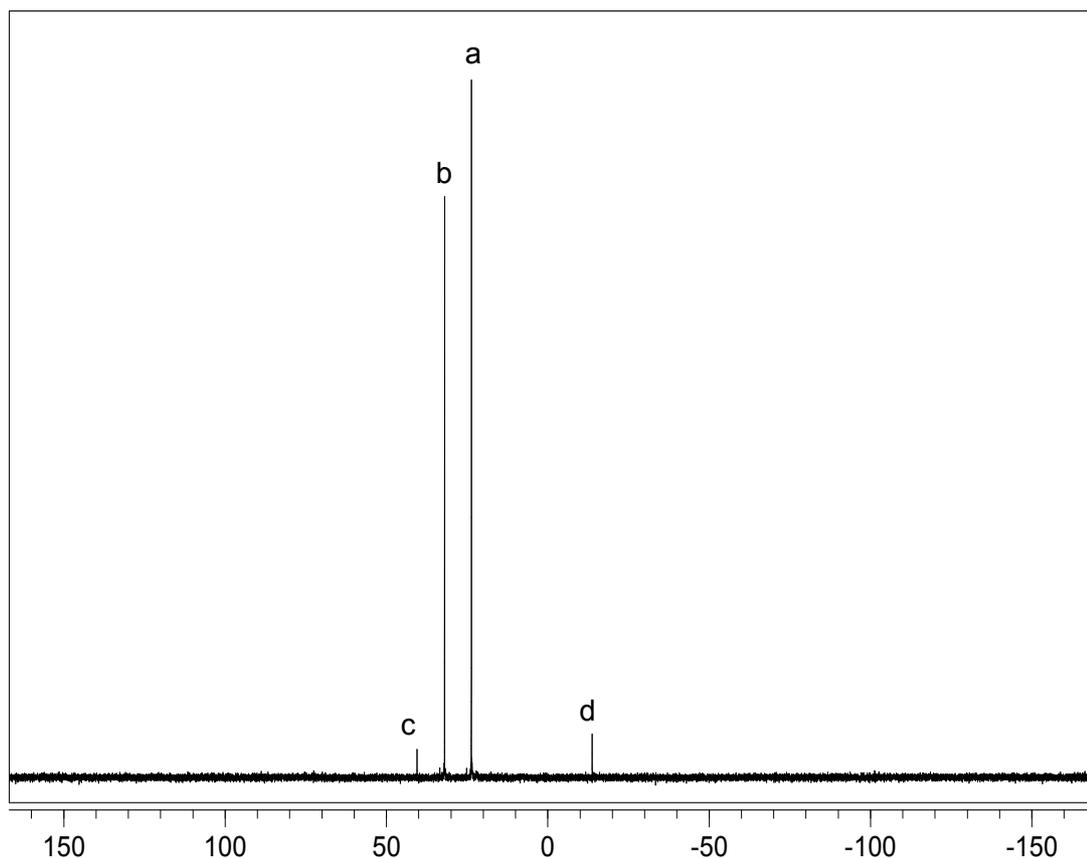


Abbildung 66:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR von Verbindung 39

Diese Signale resultieren einerseits aus den verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der beiden Methylgruppen. Diese können sich sowohl in RS- als auch in RR-Position zur Indanstruktur anordnen. Andererseits liegt ein weiterer Grund in den unterschiedlichen Positionierungsmöglichkeiten des Ethylrestes am Zinnatom, welcher sich wiederum sowohl in RS- als auch in RR-Position anordnen kann.

Diese experimentell erhaltenen Daten stimmen gut mit den theoretisch berechneten Werten überein und bestätigen somit die Annahme, dass ein enantiomeres- und diastereomeres-Produktgemisch entsteht. Abbildung 67 und Abbildung 68 zeigen alle möglichen Strukturen.

In Tabelle 3 sind die experimentell erhaltenen und die theoretisch berechneten Werte zusammengefasst.

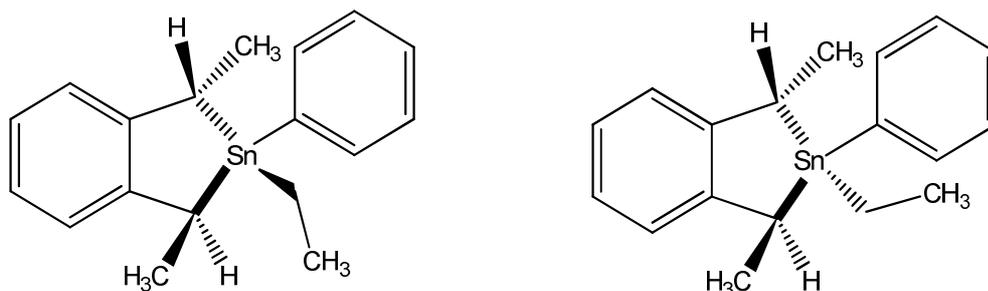


Abbildung 67: RR-Strukturen von Verbindung 39 (a, b)

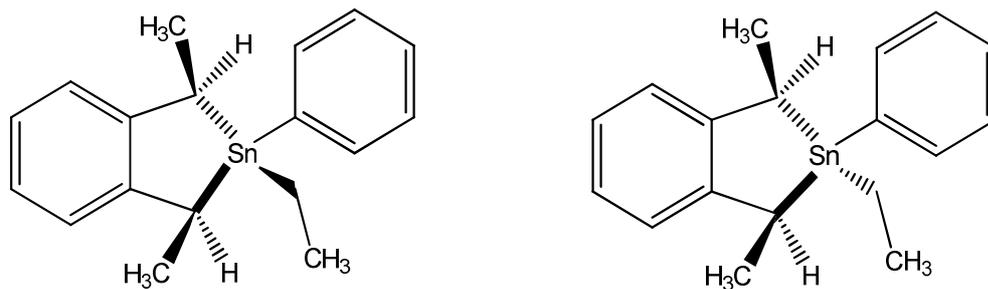


Abbildung 68: RS-Strukturen von Verbindung 39 (c, d)

	$^{119}\text{Sn}$ - Shift (exp)	$^{119}\text{Sn}$ - Shift (theoretisch)
a	23,69	31
b	31,98	40
c	40,49	74
d	-13,75	-10

Tabelle 3: Experimentelle und berechnete  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Daten

#### 4.2.8) Mechanismus der Ringschlussreaktion ausgehend von Diorganozinndihydrid

Die Vorversuche, welche zur Aufklärung des Mechanismus führten, wurden von Uhig in früheren Arbeiten durchgeführt [20]. Für die Reaktion von Diorganozinndihydriden mit den unterschiedlichen Spacern kann der folgende Mechanismus angenommen werden (siehe Abbildung 69):

In einem ersten Schritt reagiert Lithiumdiisopropylamin (LDA) mit vorhandenem Diorganozinndihydrid zum Diorganozin(lithium)hydrid. Diese Verbindung ist instabil und reagiert mit dem Organodihalogen-Spacer unter Salzabspaltung zu Verbindung **A**. Ab dieser Zwischenstufe sind zwei unterschiedliche Wege möglich.

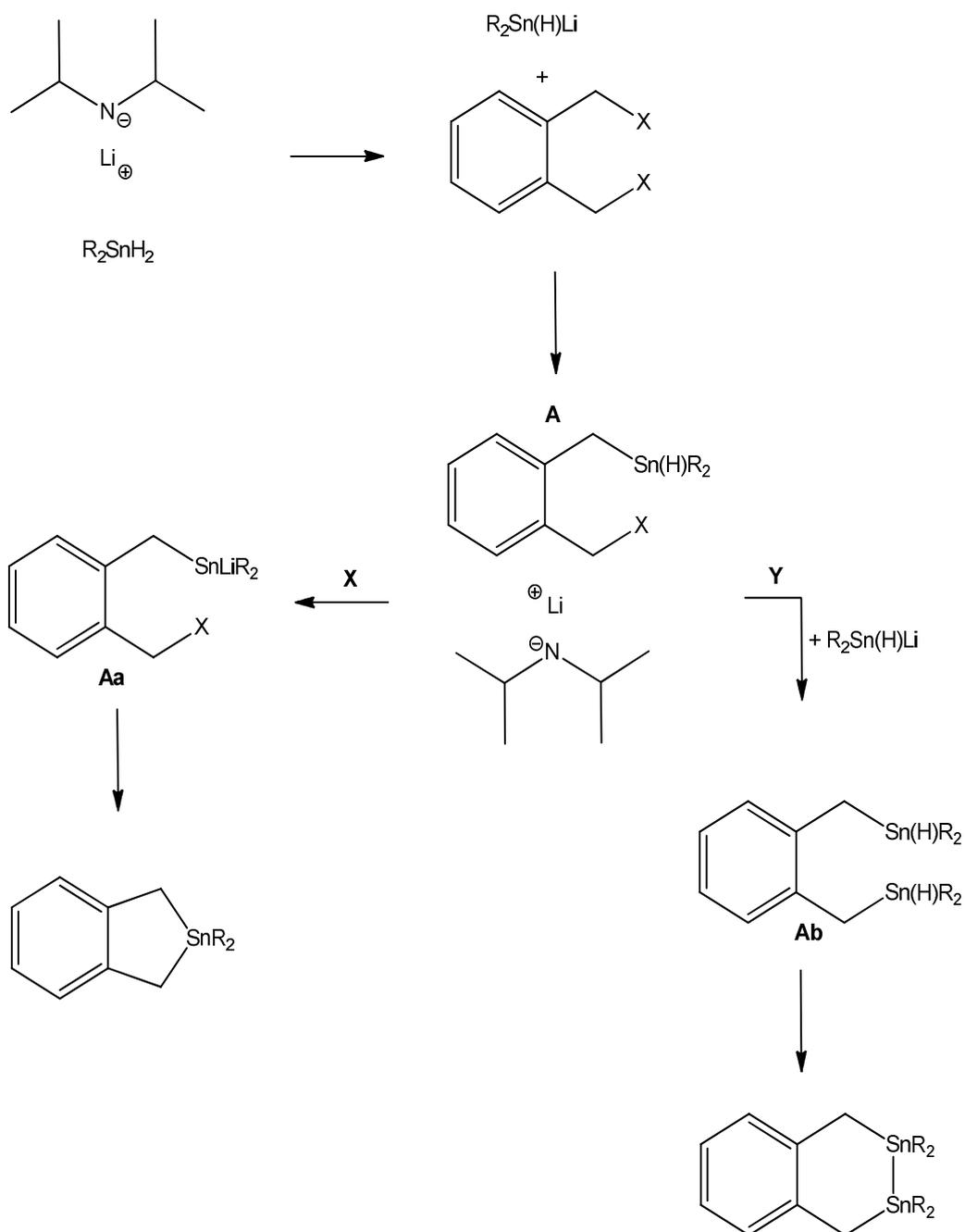


Abbildung 69: Mechanismus der Ringschlussreaktion

Weg X führt zu Verbindung **Aa**, wobei das Lithiumatom des LDA (es werden zwei Äquivalente LDA eingesetzt) mit dem Wasserstoffatom des Zinnhydrids von Verbindung **A** reagiert. Diese Verbindung, die eine Zwischenstufe darstellt, reagiert unter weiterer Salzabspaltung zum gewünschten Sn-Indanderivat.

Bei Weg Y entsteht die Zwischenverbindung **Ab**. Dabei koordinieren zwei Zinnatome an den Spacer. Unter Wasserstoffabspaltung kommt es zur Bildung einer

Sn-Sn-Bindung, wobei Tetralin entsteht. Dieser Weg tritt aber nur in Verbindung mit Weg X auf.

#### 4.2.9) Einfluss der organischen Reste bei der Bildung von Sn-Indanderivaten

Ob der Reaktionsverlauf selektiv nach Weg X abläuft, oder es zu einer Mischung aus Weg X und Y kommt, ist abhängig von den organischen Substituenten am Zinnatom.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt werden konnte, verlaufen die Umsetzungen mit Diphenylzinndihydrid, Di-para-Tolylzinndihydrid und Phenyl-ethyl-zinndihydrid immer in Richtung von Sn-Indanderivaten. Auch bei der Umsetzung mit Di-tert-Butyl-zinndihydrid erhält man das gleiche Produkt. Der Reaktionsverlauf erfolgte immer nach Weg X.

Allerdings führten die Umsetzungen von Di-n-Butyl-zinndihydrid und Di-iso-Propyl-zinndihydrid zu Produktgemischen aus Sn-Indanderivaten und Tetralinen. Diese Reaktion läuft sowohl nach Weg X als auch Weg Y ab.

Daraus kann geschlossen werden, dass man zumindest einen großen und/oder sperrigen organischen Substituenten am Zinnatom benötigt, um das Sn-Indanderivat zu erhalten.

Die Ausbeute an gebildetem Sn-Indanderivat ist abhängig von der Art des Spacers. Bei Spacer **18** (zwei zusätzliche Methylgruppen am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom) sind die Ausbeuten am höchsten. Die beiden Methylgruppen üben einen sehr starken sterischen Effekt aus und begünstigen dadurch die Bildung der Indanstruktur. Bei Spacer **17** sind die Ausbeuten etwas geringer, was aber dadurch erklärt werden kann, dass sich nur eine zusätzliche Methylgruppe im System befindet. Bei Spacer **20** fallen die Ausbeuten am geringsten aus. Desweiteren konnten bei der Umsetzung von **20** mit Phenyl-methyl-zinndihydriden Dimerisierungsprodukte festgestellt werden. (siehe Kapitel 4.2.9.1)

##### 4.2.9.1) Umsetzung von Verbindung **20** mit Phenyl-methyl-zinndihydrid

Bei der Umsetzung von Verbindung **20** mit Phenyl-methyl-zinndihydrid weicht das Produkt vom üblichen Schema ab. Es entsteht neben Hauptprodukt **40** eine

Nebenverbindung, die eine dimere Struktur des Hauptproduktes aufweist. Eine Erklärung kann in der unterschiedlichen sterischen Ausrichtung von Methyl im Vergleich zu Ethyl liegen. Bei der Umsetzung mit ethylsubstituierten Edukten ist die Bildung der Nebenverbindung nicht zu beobachten (siehe Kapitel 4.2.7).

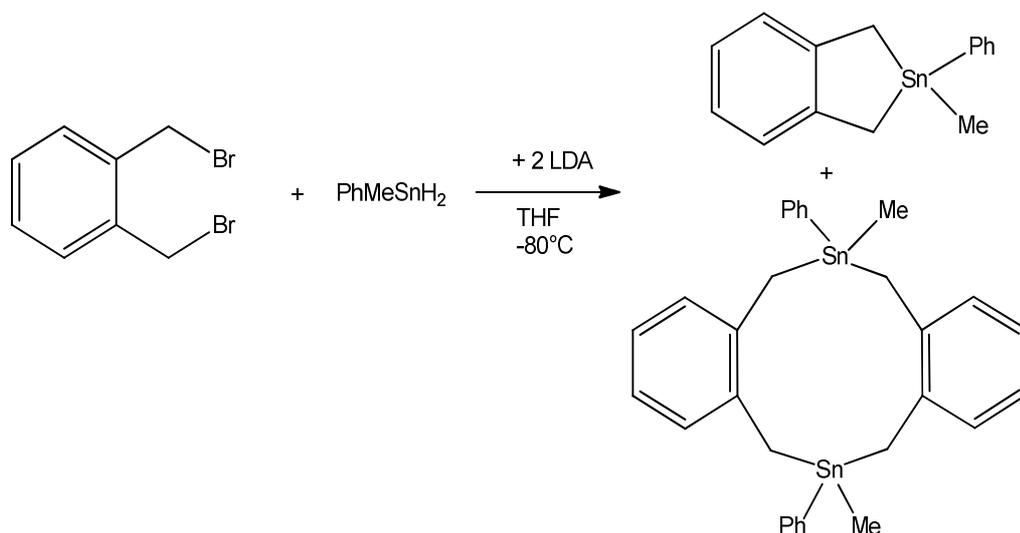
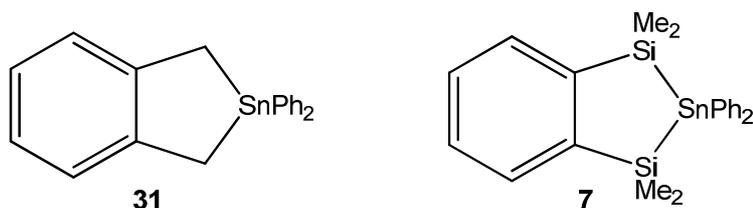


Abbildung 70: Spezialfall bei der Umsetzung von Verbindung **20** mit Phenyl-methyl-zinndihydrid

4.2.10) Vergleich der Kristallstrukturen von Verbindung **31** und Verbindung **7**Abbildung 71: Struktur der Verbindungen **31** und **7**

In Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungswinkel und -längen beider Strukturen zusammengefasst. Der Hauptunterschied liegt in den überbrückenden Atomen. Einerseits ein Kohlenstoff-Atom (**31**), andererseits ein Silizium-Atom (**7**), das aber einen wesentlich größeren kovalenten Radius besitzt. Die Winkel am Zinnatom, an der Spitze des Fünfrings, liegen bei  $87,68^\circ$  für Verbindung **31** beziehungsweise bei  $88,25^\circ$  für Verbindung **7**. Der Bindungswinkel der überbrückenden Atome unterscheidet sich um mehr als  $3^\circ$ , was auf die unterschiedlichen Atomgrößen zurückzuführen ist. Diese Tatsache spiegelt sich in den signifikant längeren Bindungen in Verbindung **7** sehr gut wieder. Beide Verbindungen weisen ein planares, bicyclisches System auf.

	<b>31</b>		<b>7</b>
	Winkel [°]		Winkel [°]
C(19)- Sn(1)- C(20)	87,68	Si(1)- Sn(1)- Si(1)	88,25
Sn(1)- C(19)- C(13)	104,76	Sn(1)- Si(1)- C(7)	101,18
Sn(1)- C(20)- C(18)	104,25	Sn(1)- Si(1)- C(7)	101,18
	Abstand [Å]		Abstand [Å]
Sn(1)- C(19)	2,148	Sn(1)- Si(1)	2,557
Sn(1)- C(20)	2,157	Sn(1)- Si(1)	2,557
C(20)- C(18)	1,517	Si(1)- C(7)	1,884
C(19)- C(13)	1,512	Si(1)- C(7)	1,884
C(13)- C(18)	1,410	C(7)- C(7)	1,416

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel und -längen von Verbindungen **31** und **7**

## 4.2.11) Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse

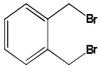
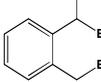
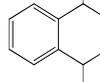
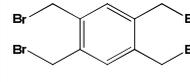
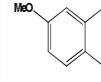
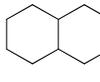
		Spacer						
Hydrid								
	Ph <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub>							
	p-Tol <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub>					-	-	
	PhEtSnH <sub>2</sub>					-	-	
	<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub>					-	-	
	nBu <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub>	I/T	I/T	I/T	I/T	-	-	
	<sup>i</sup> Prop <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub>	kR	kR	I/T	kR	-	-	

Tabelle 5: Umsetzungen der verschiedenen Spacer mit Diorganozinndihydriden

I= Indan

T= Tetralin

kR= keine Reaktion

In Tabelle 5 ist ein Überblick über die Umsetzungen der eingesetzten Spacer mit den verwendeten Diorganozinndihydriden gegeben. Desweiteren ist gezeigt, mit welchen Spacern die Reaktion zum Sn-Indanderivat funktioniert hat, bei welchen es zu einem Produktgemisch gekommen ist und bei welchen keine Umsetzung stattgefunden hat.

### 4.3) Bestrahlung der Verbindungen 12, 13, 14

Wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt, sollen die Verbindungen **12**, **13** und **14** gezielt bestrahlt werden, um dadurch eine ringöffnende Polymerisationsreaktion (ROP) einzuleiten. Es sollen verschiedene Parameter und der Einfluss dieser auf die Systeme untersucht werden. Variierte Parameter der Untersuchungsreihen stellen beispielsweise die Wellenlänge des UV-Lichts, die Bestrahlungsdauer oder die Konzentration dar [25].

In Abbildung 72 sind die Ergebnisse dieser Versuche schematisch dargestellt. Es kommt zur Bildung neuartiger, verschieden großer Ringsysteme, welche jedoch kein Zinn beinhalten. Dies wird durch Abwesenheit eines Zinn-Signals im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR bestätigt. Auch MALDI-TOF-Analysen, brachten keine eindeutigen Beweise über den Verbleib des Zinns. Im Reaktionsverlauf kommt es zur Bildung eines unlöslichen Nebenproduktes. Das legt die Vermutung nahe, dass Diphenylstannylene aus dem Ringsystem abgespalten wird, welches in weiterer Folge mit sich selbst reagiert. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Zinnclustern. Diese Art von Verbindung ist häufig unlöslich und nur sehr schwer identifizierbar.

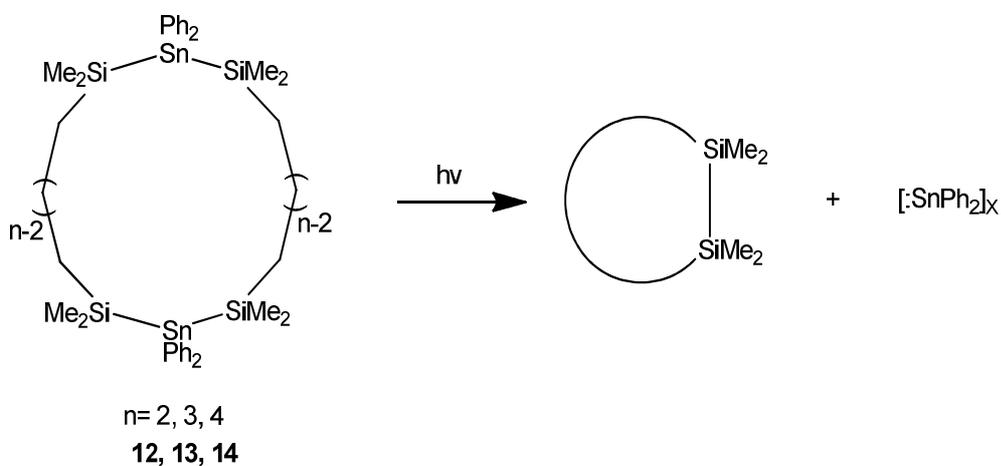


Abbildung 72: Bestrahlung der Verbindungen **12**, **13** und **14**

#### 4.3.1) Abfangreaktionen des Diphenylstannylens

Durch die Erkenntnisse stellte sich die Frage, ob es möglich ist, das Diphenylstannylene abzufangen, bevor es zur Clusterbildung kommt. Dadurch sollte es möglich sein, den Verbleib des Stannylens zu klären.

#### 4.3.1.1) Abfangreaktion mit 3,5-Di-tert-Butyl-o-benzochinon zu Verbindung 11

Der theoretische Verlauf der Abfangreaktion wurde in Kapitel 3.3 dargelegt. Aus diesem geht hervor, dass es möglich ist, mit Hilfe von Chinonen Stannylene abzufangen.

Bei Vorversuchen wurden die Edukte vermengt und für einen längeren Zeitraum unter Lichtausschluss stehen gelassen. Durch wiederholte Überprüfung mittels NMR konnte so verifiziert werden, dass es unter diesen Bedingungen zu keiner Reaktion der Edukte kommt.

Nachdem dieser Störfaktor ausgeschlossen werden konnte, wurde die Bestrahlung des Gemisches mit UV-Licht gestartet. Die verwendeten Strahler decken einen Spektralbereich von 190- bis 600 nm ab und die Reaktionsdauer variiert zwischen 24 und 48 Stunden. Als Lösungsmittel wird trockenes Decan verwendet, da es hochsiedend und inert ist. Dadurch können auch unerwünschte Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel ausgeschlossen werden.

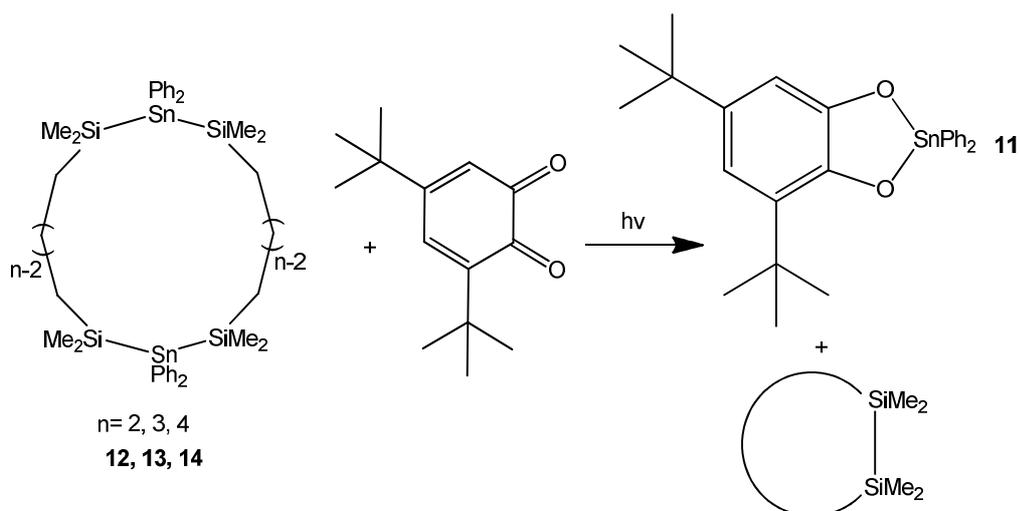


Abbildung 73: Abfangreaktion der Verbindungen **12**, **13** und **14** mit 3,5-Di-tert-Butyl-ortho-benzochinon zu Verbindung **11**

Die Ergebnisse dieser Reaktion zeigen, dass sich kleinere Ringsysteme bilden, welche kein Zinn beinhalten. Im <sup>119</sup>Sn-NMR ist desweiteren eine Verschiebung bei -255ppm erkennbar, welche eindeutig Verbindung **11** zugeordnet werden kann. Damit liegt ein greifbarer Beweis vor, der bestätigt, dass sich im ersten Schritt Diphenylstannylene absplattet und mit dem Chinonmolekül eine neuartige Verbindung eingeht.

Unabhängig von der Ringgröße beträgt die optimale Reaktionsdauer 24 bis 48 Stunden. Danach ist der Edukt-Peak im <sup>119</sup>Sn-NMR nicht mehr zu sehen. Der

Einsatz von Strahlungsquellen mit einer speziellen Strahlungsintensität bei bestimmten Wellenlängen brachte keine wesentlichen positiven Veränderungen der Produktverteilung oder Abweichungen in der Art der erhaltenen Produkte.

#### 4.3.1.2) Abfangreaktion mit 9,10-Phenanthrenchinon

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auch das 9,10-Phenanthrenchinon als Abfangreagenzien von Stannylenen getestet. Bei der Reaktion von 9,10-Phenanthrenchinon mit dem Stannylen, kommt es nicht zur Bildung eines Sn-Indanderivates, stattdessen entstehen nicht identifizierbare Produktgemische. Auch mit Hilfe von massenspektrometrischen Untersuchungen konnte das mögliche Abfangprodukt nicht charakterisiert werden.

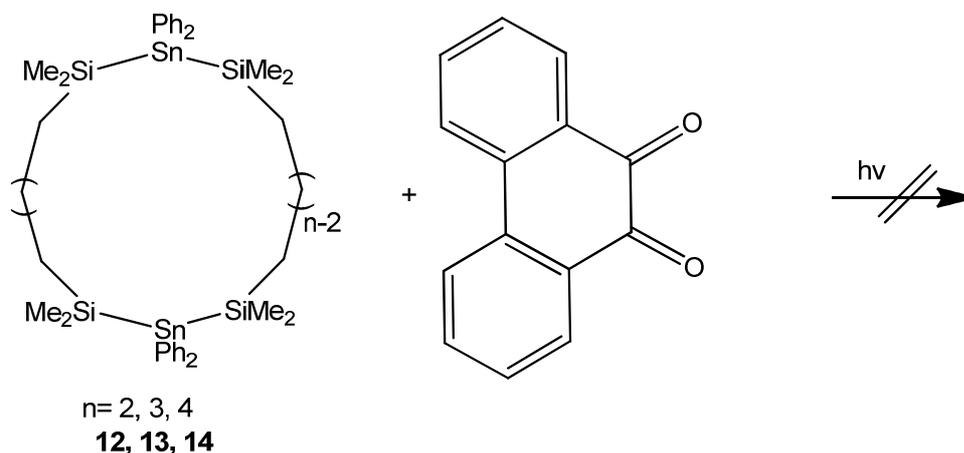


Abbildung 74: Abfangreaktion von Verbindungen **12**, **13** und **14** mit 9,10-Phenanthrenchinon

#### 4.3.1.3) Abfangreaktion mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Eine weitere in der Literatur beschriebene Möglichkeit, ist die Abfangreaktion von Stannylenen mit Dienen. Dabei sollte es wieder zu einem Ringschluss kommen [39]. Allerdings wurde schon nach wenigen Versuchen festgestellt, dass die beiden Edukte nicht miteinander reagieren. Weder eine Verlängerung der Reaktionszeit, noch eine drastische Steigerung der Konzentration brachte den gewünschten Erfolg.

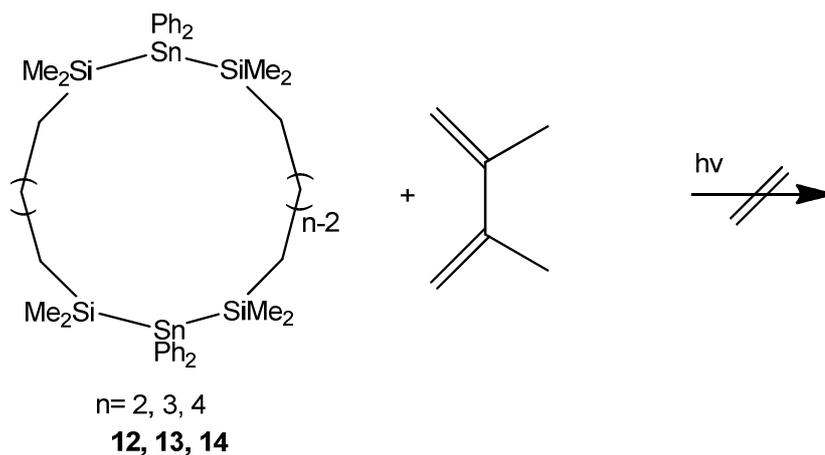


Abbildung 75: Abfangreaktion von Verbindungen **12**, **13** und **14**  
 mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

#### 4.3.1.4) Abfangreaktion mit Diphenyldisulfid

Als weiteres mögliches Abfangreagenz wurde Diphenyldisulfid in Betracht gezogen. Diese Verbindung besitzt eine labile S-S-Bindung, in die Stannylene leicht eingeschoben werden können. Bei der Bestrahlung der Ringsysteme in Anwesenheit des Disulfid kommt es zur Insertion des Stannylenes in die S-S-Bindung und zur Ausbildung von **15** in guten Ausbeuten. Desweiteren kommt es, wie schon eingangs erwähnt, wieder zur Bildung von cyclischen Organosilanverbindungen.

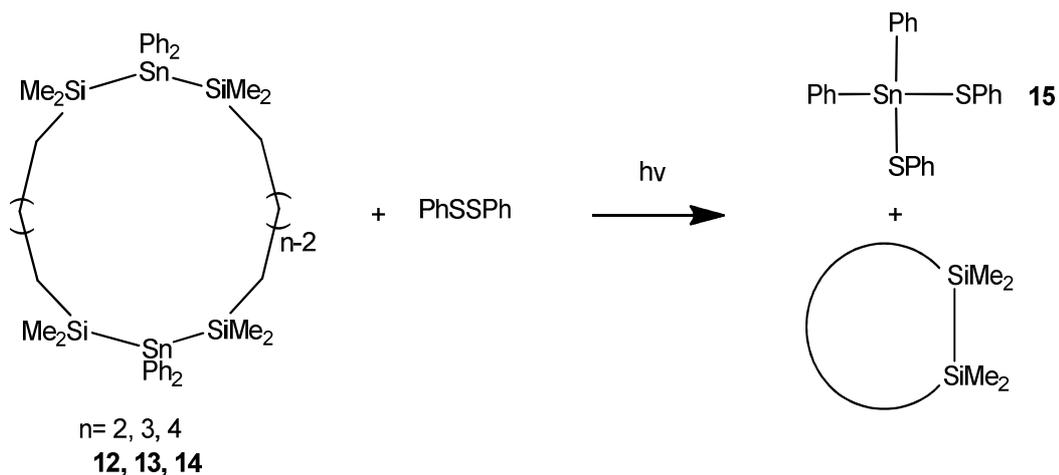


Abbildung 76: Abfangreaktion von Verbindungen **12**, **13** und **14**  
 mit Diphenyldisulfid zu Verbindung **15**

### 4.3.2) Alternativweg zur Herstellung von Verbindung 11

Durch die Abfangreaktion von 3,5-Di-tert-Butyl-o-benzochinon mit einem Stannylene (siehe Kapitel 4.3.1.1) eröffnete sich ein neuer Weg, Verbindung **11** herzustellen. Ein Alternativweg zur Darstellung dieser Verbindung wurde von der Arbeitsgruppe rund um Maslenikow beschrieben. Besonders Oxana Mischenkow arbeitete im Rahmen eines wissenschaftlichen Aufenthaltes an der TU Graz an diesem Thema [68]. Dieser Alternativweg ist von signifikanter Bedeutung, da man für weiterführende Versuche größere Mengen an Verbindung **11** benötigt.

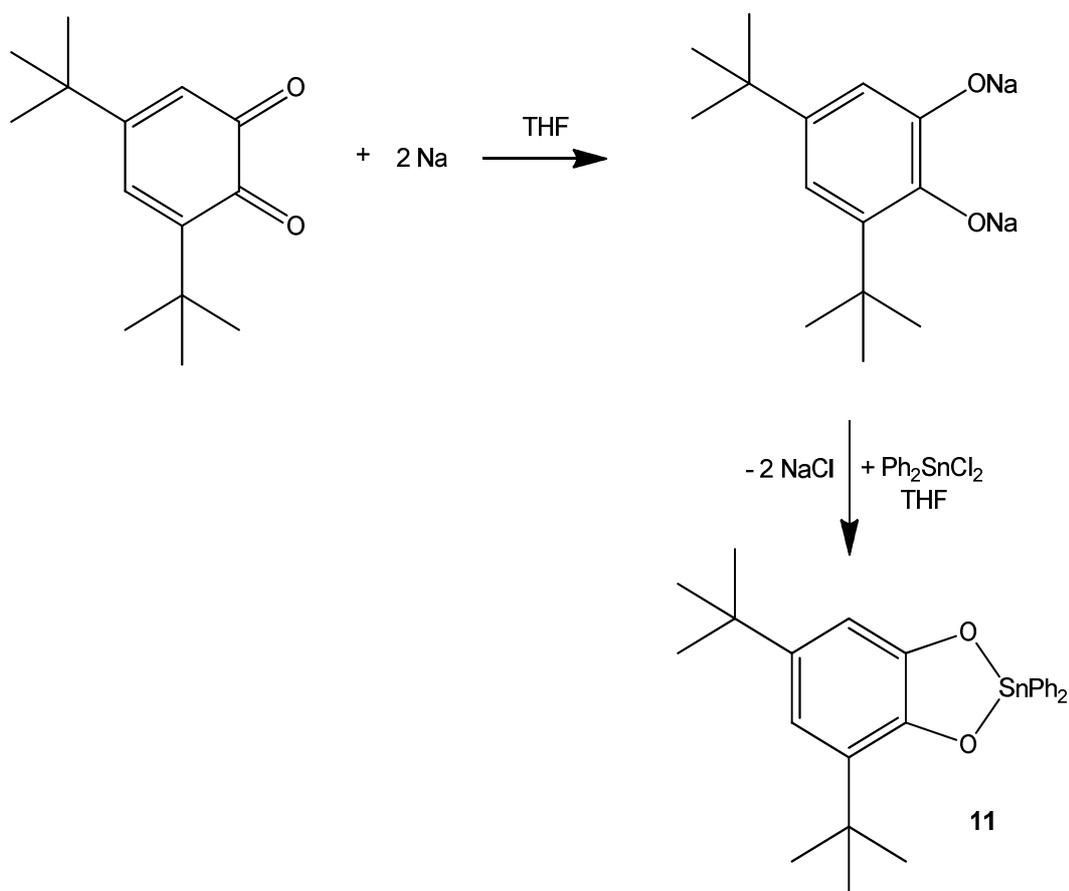


Abbildung 75: Alternativweg zur Darstellung von Verbindung **11**

#### 4.4) Funktionalisierung von Sn-Indanderivaten

In diesem Kapitel soll der Versuch der Funktionalisierung von diversen Sn-Indanderivaten beschrieben werden. Es wird dabei mit verschiedenen Sn-Indanderivaten gearbeitet, welche im Laufe dieser Arbeit synthetisiert wurden. Das generelle Schema zur Funktionalisierung ist in Abbildung 18 (Kapitel 3.5), gezeigt. Dabei soll eine oder beide Phenylgruppen vom Zinnatom abgespalten werden und durch eine funktionelle Gruppe, zum Beispiel ein Halogenatom oder eine andere funktionelle Gruppe, ersetzt werden.

##### 4.4.1) Versuch zur Funktionalisierung von Verbindung 11

Die Herstellung von **11** wurde in Kapitel 4.3.1.1 sowie in Kapitel 4.3.2 beschrieben. Es wurde nun versucht, die Phenylgruppen durch Chloratome zu ersetzen. Hierbei wird auf die literaturbekannte Variante zur Abspaltung von Phenylgruppen mittels Quecksilberdichlorid in Aceton zurückgegriffen [40, 71, 72].

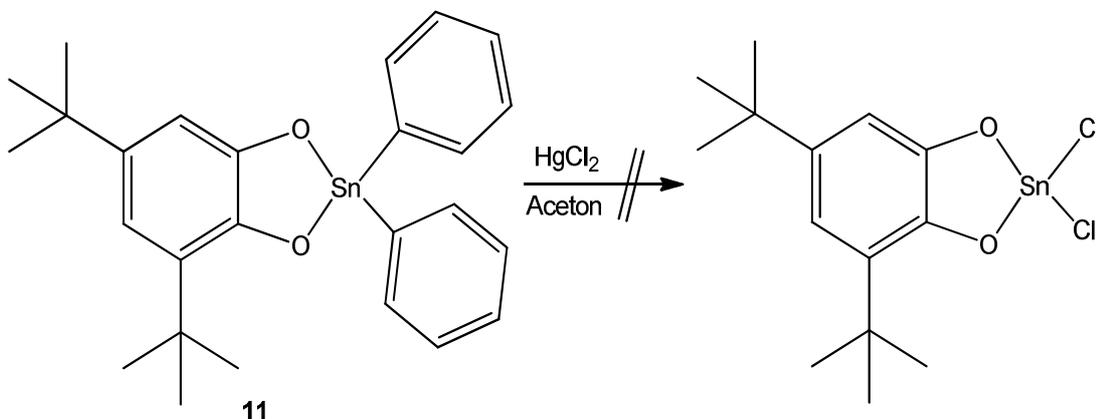


Abbildung 76: Versuch zur Funktionalisierung der Zinn-Sauerstoff-überbrückten Verbindung **11**

Die Zielverbindung ist literaturbekannt [69, 70]. Daher konnte die Umsetzung mittels NMR-Messung einfach verfolgt werden.

Die Umsetzung erfolgte durch langsames Zutropfen einer Quecksilberdichlorid-Lösung zu Verbindung **11**. Dabei zeigt sich eine deutliche Farbänderung von farblos nach gelb. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR kann man ein deutliches Signal erkennen, das aber nicht mit der Verschiebung der literaturbekannten Substanz übereinstimmt. Es war nicht möglich, die erhaltene Substanz eindeutig zu charakterisieren.

In der Lösung konnten auch nach mehrmaligen Umkristallisationsversuchen noch immer Spuren von Quecksilberphenylchlorid gefunden werden. Auch eine massenspektrometrische Untersuchung konnte keine eindeutigen Aufschlüsse über eine mögliche Struktur der erhaltenen Verbindung bringen.

Einen anderen Ansatz zur Funktionalisierung bietet die Reaktion mit etherischer HCl [13].

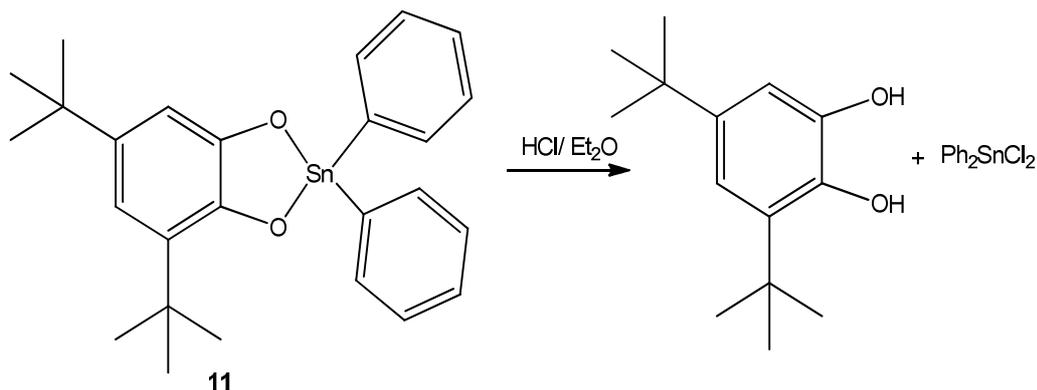


Abbildung 77: Umsetzung von **11** mit etherischer HCl

Bei der Durchführung dieser Reaktion ist nach Zugabe der etherischen HCl bei  $-30^{\circ}\text{C}$  ein sofortiger Farbumschlag von farblos nach grün zu erkennen. Mit Fortschreiten der Reaktion färbt sich die Lösung weiß. Nach der Aufarbeitung bleibt eine weiße Substanz im Kolben zurück. NMR-Untersuchungen zeigten, dass es sich dabei um Diphenylzinnchlorid sowie um die gezeigte Hydroxyverbindung handelt (siehe Abbildung 77).

#### 4.4.2) Versuch der Funktionalisierung von Verbindungen 7

Der Versuch der Funktionalisierung der Verbindung **7** erwies sich als problematisch. Wie schon erwartet, ist die Bindungsstärke der Silizium-Zinn-Bindung nicht sehr groß. Diese Bindung ist wesentlich instabiler als die Zinn-Kohlenstoff-Bindung. Daher ist ein Bindungsbruch der Silizium-Zinn-Bindung wahrscheinlicher als die Abspaltung der Phenylgruppe vom Zinnatom. Auch in der Literatur sind Funktionalisierungen von Molekülen mit Si-Sn-Si- Sequenzen unbekannt.

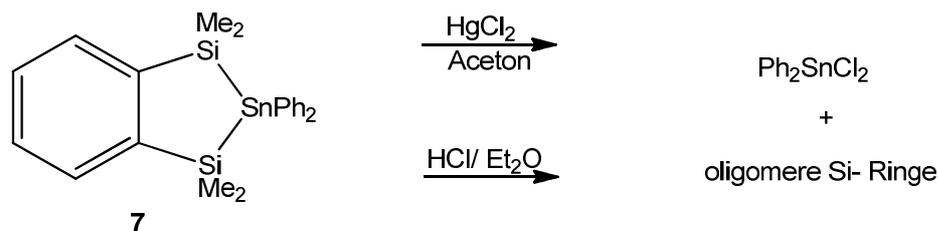


Abbildung 78: Funktionalisierung durch Quecksilberdichlorid  
beziehungsweise etherische HCl

Bei dieser Umsetzung, sowohl mit Quecksilberdichlorid als auch mit etherischer HCl, kommt es zum Bindungsbruch der Silizium-Zinn-Bindung. Dabei spaltet sich Diphenylzinnchlorid aus dem bicyclischen System ab. Der Organo-Silizium-Rest bildet ein breites Gemisch an verschiedenen Ringsystemen aus, welche nicht näher bestimmt wurden.

Eine Änderung der Temperatur auf  $-78^{\circ}\text{C}$  sowie eine drastische Verringerung der Konzentration zeigten keine Auswirkungen auf die erhaltenen Ergebnisse.

#### 4.4.3) Versuch zur Funktionalisierung von Verbindung 31

Aufgrund der literaturbekannten Beispiele zur Abspaltung von Phenylgruppen vom Zinnatom erscheint die Funktionalisierung dieser Substanzklassen die vielversprechendste zu sein.

Die Umsetzung erfolgt in den ersten Versuchen mit Quecksilberdichlorid in Aceton (siehe Abbildung 79). Es wurde eine geringe Konzentration des Sn-Indans eingesetzt, um mögliche Nebenreaktionen auszuschließen. Nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung bleibt eine weiße, ölige Substanz im Kolben zurück.

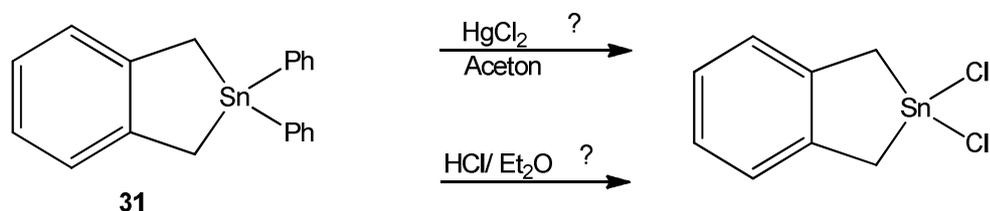


Abbildung 79: Funktionalisierung von 31 mittels Quecksilberdichlorid und etherischer HCl

Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR ist ein Hauptpeak bei +135ppm zu erkennen und ein paar wenige, sehr kleine Signale im selben Bereich. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung, welche eine Verschiebung bei +2ppm aufweist, hat sich das Signal in Richtung

Tieffeld verschoben, was auf eine Abspaltung der Phenylreste und Chlorierung des Systems hindeutet.

Auch bei einer Umsetzung mit etherischer HCl wurde eine niedrige Konzentration der Edukte gewählt. Nach der Aufarbeitung ist im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR wieder nur ein Peak bei +135ppm sehen. Es kommt also bei beiden Umsetzungen zur Bildung eines identen Hauptproduktes.

Allerdings konnte die entstandene Substanz nicht eindeutig identifiziert werden, da die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messung zu viele Signale im Phenylbereich von 120-145ppm zeigt. Eine Aufklärung durch massenspektrometrische Untersuchungen war ebenso erfolglos..

Aus der Reaktionslösung konnte jedoch durch Umkristallisation aus Diethylether:THF= 1:1 eines der Nebenprodukte isoliert werden. Die Kristalle besitzen die in Abbildung 80 dargestellte Struktur. Man sieht, dass die Phenylreste vom Zinnatom abgespalten und durch Chloratome ersetzt wurden. In weiterer Folge lässt sich eine Dimerisierung des ursprünglichen 5-Rings beobachten.

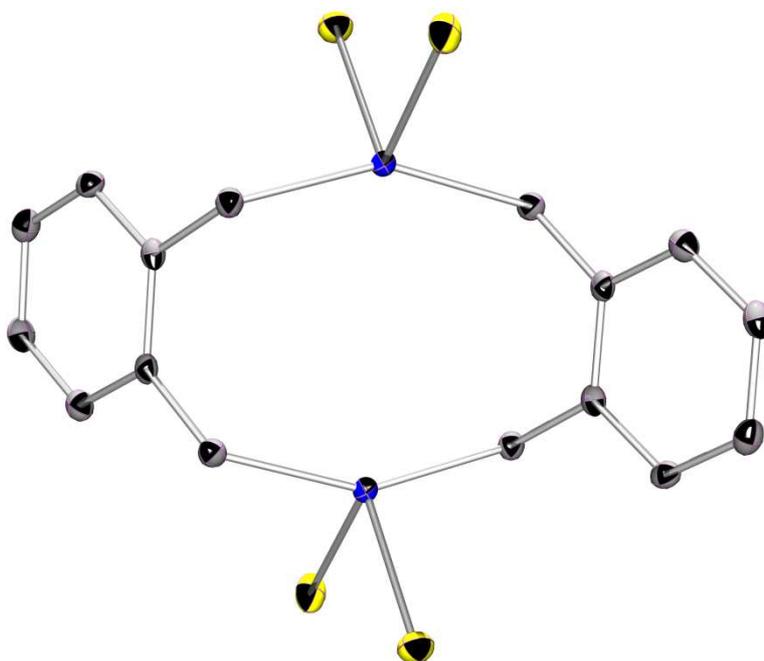


Abbildung 80: Kristallstruktur eines Nebenproduktes nach dem Versuch zur Funktionalisierung von Verbindung 31

Ein weiterer Versuch zur Bestimmung der Struktur erfolgte mit Hilfe von theoretischen DFT-Berechnungsmethoden. Allerdings ist die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentell erhaltenen sehr stark von den Substituenten am Zinnatom abhängig und sind daher nicht aussagekräftig.

Auch weitere Versuche, nur eine Phenylgruppe aus dem System abzuspalten, verliefen nicht erfolgreich.

#### 4.4.3.1) Umsetzung von Verbindung 31 mit Lithium

Aufgrund der gezeigten Ergebnisse aus Kapitel 4.4.3 wurde eine andere Methode eingesetzt, um Verbindung **31** zu funktionalisieren. In Anlehnung an den literaturbekannten Syntheseweg von Saito et al. wurde versucht, diese Verbindung mit elementarem Lithium umzusetzen [50, 51, 52, 53].

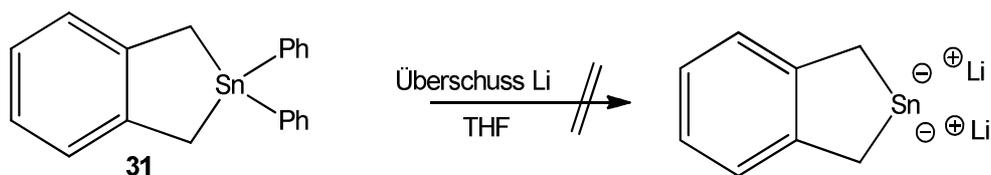


Abbildung 81: Umsetzung von Verbindung **31** mit Lithium

Zu einer Lösung von Verbindung **31** in DME wird ein leichter Überschuss an Lithium zugegeben und über Nacht weitergerührt. Die anfangs klare Lösung färbt sich leicht rötlich. Nach der Aufarbeitung erscheinen im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR jedoch zahlreiche Peaks, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können. Das gewünschte Produkt kann nicht nachgewiesen werden.

#### 4.4.3.2) Versuch zur Funktionalisierung von Verbindung 34

Die Durchführung dieser Reaktion erfolgt unter denselben Bedingungen wie die anderen gezeigten Reaktionen in Kapitel 4.4.3. Dabei wird **34** in Diethylether gelöst, gekühlt und langsam mit etherischer HCl versetzt. Aufgrund der großen Verdünnung der Lösung ist keine Farbänderung erkennbar.

Die spektroskopische Untersuchung der entstandenen Verbindung zeigt, dass sich Diphenylzinndichlorid abspaltet. Der organische Rest lagert um und reagiert mit sich selber unter Ausbildung verschieden großer Oligomere. Diese wurden mittels GC/MS-Analyse näher untersucht, wobei man feststellen konnte, dass es sich bei den entstandenen Molekülen um Verbindungen handelt, die eine Größe bis hin zu Trimeren aufweisen.

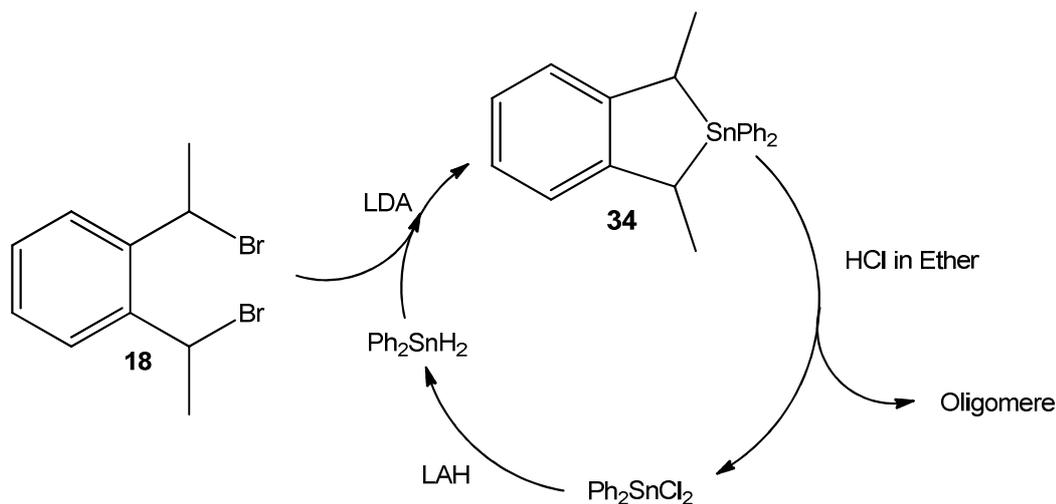


Abbildung 82: Kreislauf zur Bildung von organischen Oligomeren

Die Ergebnisse der Umsetzung ermöglichen es, einen Reaktionskreislauf zu formulieren (siehe Abbildung 82):

Im ersten Schritt wird etherische HCl zu Verbindung **34** zugegeben. Dabei entstehen organische Oligomere und Diphenylzinndichlorid, welches man aus der Reaktionslösung entfernen kann. Diphenylzinndichlorid wird in einem weiteren Schritt mittels Lithiumaluminiumhydrid (LAH) hydriert, wodurch man Diphenylzinndihydrid erhält. Im letzten Reaktionsschritt wird unter Zugabe von LDA und Verbindung **18** zum Hydrid wieder das Sn-Indan **34** ausgebildet.

Dieser katalytische Kreislauf kann nur bei Reaktionen mit dieser Verbindung beobachtet werden. Mit den Verbindungen (**31** und **33**) kam es zu keiner derartigen Reaktion. Die Ursachen für dieses Verhalten können auf die beiden zusätzlichen Methylgruppen am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom zurückgeführt werden. Diese erhöhen die Sperrigkeit des Systems und ermöglichen den gezeigten Kreislauf.

#### 4.4.4) Funktionalisierung mit asymmetrischen organischen Resten

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt werden konnte, ist es nicht möglich, eindeutige Ergebnisse zur Abspaltung der Phenylgruppen zu erhalten. Daher wurde in weiterer Folge die Umsetzung mit Sn-Indanderivaten untersucht, welche mit unterschiedlichen organischen Resten am Zinnatom substituiert sind. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Phenyl- beziehungsweise Ethylgruppen als Reste (Verbindungen **37**, **38**, **39**).

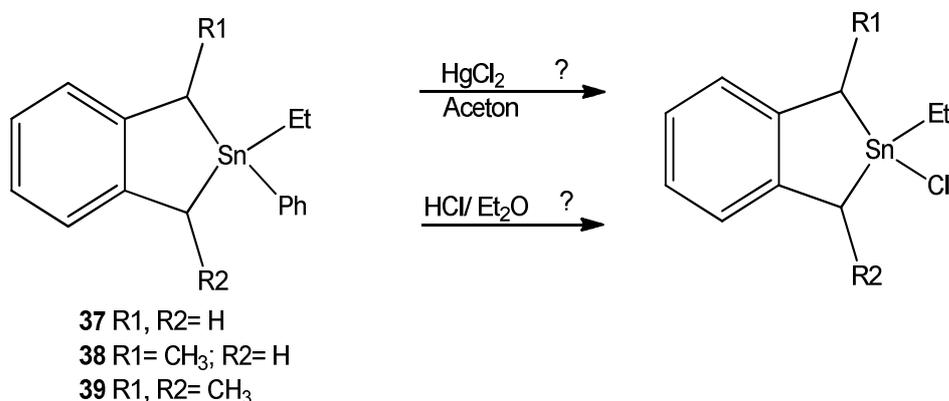


Abbildung 83: Versuch zur Umsetzung von Sn-Indanderivaten mit asymmetrischen Resten

Analog zu den vorangegangenen Reaktionen (siehe Kapitel 4.4.3, 4.4.3.1, 4.4.3.2) treten jedoch auch bei diesen Umsetzungen Probleme auf, welche eindeutige Aussagen über die Ergebnisse erschweren. Die Bildung des gewünschten Produktes scheint jedoch nicht stattgefunden zu haben.

## 5) Zusammenfassung

Gegenstand der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit war die Synthese von neuartigen Organo-Si-Sn-Ringsystemen mit verschiedenen „rigiden“ Spacern. Aus vorangegangenen Arbeiten war bekannt, dass sich bei der Reaktion des Eduktes mit verschiedenen „flexiblen“ Spacern immer zwei Einheiten des Spacers mit zwei Diorganozinn-Einheiten zu einem „großen“ Ringsystem binden. Dieses Reaktionsverhalten konnte auch bei einigen „rigiden“ Spacern beobachtet werden. Allerdings kommt es bei der Verwendung von  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)-o-benzol als Spacer **4** zur Ausbildung eines „kleinen“ Ringsystems, eines Sn-Indanderivates (**7**). Abbildung 84 zeigt jeweils ein Beispiel eines „großen“ sowie eines „kleinen“ Ringsystems.

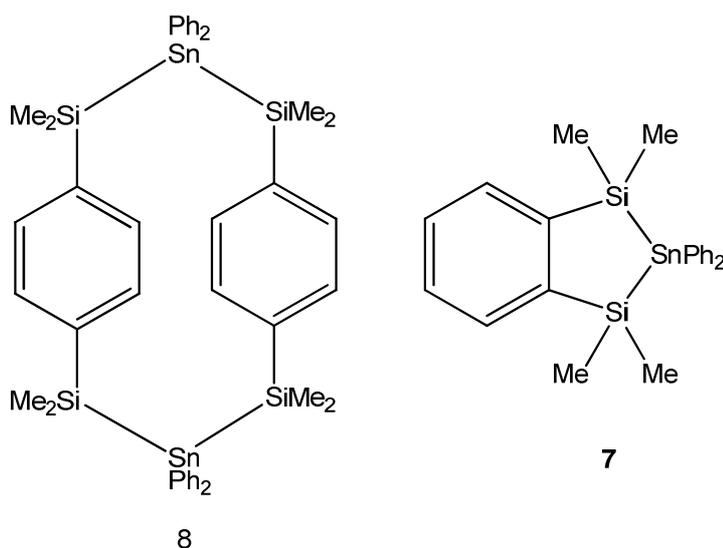


Abbildung 84: Ausbildung von „großen“ und „kleinen“ Ringsystemen

In weiterer Folge wurden weitere Sn-Indanderivate synthetisiert. Die Synthese von Kohlenstoff-überbrückten Indanderivaten gestaltete sich schwierig. Mit Hilfe von Wurtz-Kupplungsreaktionen entsteht neben dem Sn-Indanderivat auch zumeist eine Nebenverbindung (Tetralin), die mühevoll abgetrennt werden muss. Deshalb wurden alternativ Diorganozindihydride zur Synthese solcher Verbindungen eingesetzt. Dabei kommt es nur zur Bildung des Sn-Indans in guten Ausbeuten ohne Nebenprodukte. Wichtig für den Erhalt eines Sn-Indanderivates ist zumindest eine Phenylgruppe, oder ein großer sperriger Rest als Substituent am Zinnatom. Sonst kann es zur Ausbildung der Nebenverbindung kommen. Bei dementsprechenden Versuchen mit n-Butyl-zinndihydrid oder iso-Propyl-

zindihydrid kommt es erneut zu einer Produktverteilung zwischen Indan und Tetralin. Die Ausbeuten der Zielverbindungen hängen von der Art des eingesetzten Spacers ab. Bei Spacer **18**, mit zwei zusätzlichen Methylgruppen im System, werden die größten Ausbeuten erzielt. Aufgrund dieser zusätzlichen Gruppen ist die Bildung des Indans bevorzugt. Die Ausbeuten sinken mit kleiner werdender Zahl der Methylgruppen im System. Über diesen Reaktionsweg konnten erstmalig Kohlenstoff-überbrückte Sn-Indanderivate hergestellt werden, ohne aufwendigen Reinigungsschritte durchführen zu müssen. Auch die Reaktionsdauer wird auf diesem Weg drastisch reduziert und die Ausbeuten werden gesteigert.

Weiters wurden Sauerstoff-verbrückte Sn-Indanderivate hergestellt. Einerseits durch eine Wurtz-Kupplungsreaktion, andererseits durch Abfangreaktionen von Stannylenen.

Stannylene wurden durch Bestrahlung von Ringsystemen mit „flexiblen“ Spacern gebildet und konnten mit Hilfe von verschiedenen Abfangreagenzien wieder in detektierbare Moleküle überführt werden.

Abbildung 85 zeigt das Gesamtkonzept zur Herstellung von Sn-Indanderivaten, die im Laufe dieser Arbeit synthetisiert worden sind.

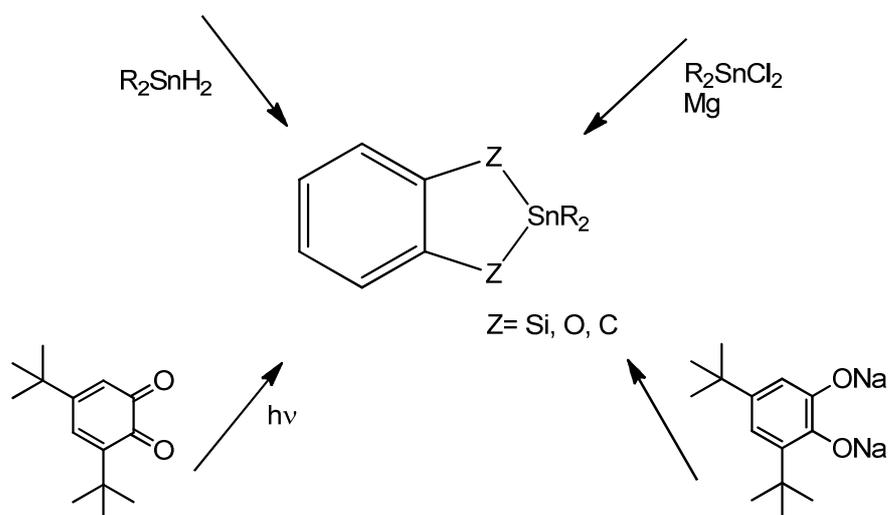


Abbildung 85: Gesamtkonzept zur Herstellung von Sn-Indanderivaten

Der Versuch der Funktionalisierung der erhaltenen Sn-Indanderivate gestaltete sich als sehr schwierig. Aufgrund der großen Ringspannung im Fünfring und der daraus resultierenden Labilität der Bindungen zum Zinnatom ist eine Derivatisierung dieser Systeme im Laufe dieser Arbeit nicht gelungen.

## 6) Experimenteller Teil

### 6.1) Allgemeine Arbeitsmethoden, Analytik und Darstellung der Edukte

Alle Arbeiten mit hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Substanzen erfolgten unter Einsatz von Stickstoff als Schutzgas. Dieser wurde über einen mit Molsieb (4Å) gefüllten Trockenturm geleitet, um die vorhandene Restfeuchtigkeit zu entfernen. Alle Arbeiten wurden unter Einsatz der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung nach literaturbekannten Methoden getrocknet und destilliert [76]. Pentan, Diethylether, THF, Toluol, Heptan und Benzol wurden mit Hilfe eines Lösungsmittelrockensystems der Firma *Innovative Technology* getrocknet. Dabei erfolgte die Trocknung über Molekularsieb- beziehungsweise Kupfer-Kolonnen. Aceton, Methanol und Ethanol wurden über Molekularsieb, CCl<sub>4</sub> über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gelagert und vor Gebrauch destilliert.

#### Analytik

Alle im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen NMR-Spektren wurden auf einem Varian Mercury-Gerät (300 MHz) gemessen. Die Messungen erfolgten bei 25°C. Eine Übersicht über die Messfrequenzen und die verwendeten Standards gibt Tabelle 6.

Kern	Messfrequenz [MHz]	Standard
<sup>1</sup> H	300,10	Me <sub>4</sub> Si
<sup>13</sup> C	75,74	Me <sub>4</sub> Si
<sup>29</sup> Si	59,63	Me <sub>4</sub> Si
<sup>119</sup> Sn	111,92	Me <sub>4</sub> Sn

Tabelle 6: Messfrequenz und Standards für NMR-Messungen

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein Heiztischmikroskop *Stuart Scientific SMP 10* (bis 300°C) verwendet. Einkristallstrukturanalysen wurden auf einem *Bruker APEX II-Diffraktometer* mit CCD-Flächen-Detektor bestimmt. Die Elementaranalysen wurden mit einem *Elementar Vario EL* durchgeführt. Die GC-

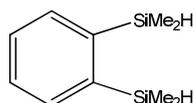
MS- Messungen wurden mit Helium als Trägergas, einer Kapillarsäule vom Typ *HP-5MS* und einem massenselektiven Detektor vom Typ *Agilent 5975C* (Elektronenstoßionisation, 70 eV) durchgeführt.

Die MALDI-ToF- MS-Messungen wurden auf einem *Micromass ToFSpec 2E Time-of-Flight Mass Spectrometer* durchgeführt, das mit einem Stickstofflaser (337 nm Wellenlänge, 5 Hz) und einem „time lag focusing unit“ ausgestattet ist. Ionen wurden durch Bestrahlung gerade oberhalb des Treshold der Laserpower erzeugt. Positive Ionenspektren wurden im Reflectronmodus mit einer Anregungsspannung von 20 kV und einer externen Kalibration mittels PEG aufgenommen. Die Analyse der Daten erfolgte über MassLynx-Software V3.5 (Micromass/Waters, Manchester, UK).

Sämtliche quantenchemische Berechnungen wurden auf dem Niveau der Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des Programmpaketes Gaussian03[g03] durchgeführt [73]. Geometrieoptimierungen und nachfolgende analytische Frequenzrechnungen zur Verifizierung der optimierten Strukturen als Minima wurden mittels des Hybridfunktionals MPW1PW91[pw91] durchgeführt [74]. Als Basissatz für Zinn wurde ein quasi-relativistisches Stuttgart-Dresden Pseudopotential[sdd] in Kombination mit double-Zeta-(D95 [d95])- Basissätzen für die Valenzelektronen und für die übrigen Elemente verwendet. Für die Berechnung der magnetischen Abschirmungen kamen bei gleichem Funktional Iglö-II-[iglo] Basissätze für alle Elemente zur Anwendung [75]. Die chemischen Verschiebungen wurden mit Tetramethylstannan als Referenz mit einer magnetischen Abschirmung,  $\sigma(\text{Sn})$ , von 2558,7ppm berechnet.

## 6.2) Darstellung der Ringsysteme mit „rigiden“ Spacern

### 6.2.1) Darstellung von $\alpha$ - $\omega$ -Bis(dimethylsilyl)-o-benzol, **1**



Bei dieser Grignard-Reaktion werden in einem Kolben 3 Äquivalente  $\text{Me}_2\text{ClSiH}$  (frisch destilliert, 2,77ml) und zwei Äquivalente Magnesium (0,31g, 12,8mmol (150%)) in 100 ml THF vorgelegt. Ein Äquivalent **1a** (1g, 4,23mmol) wird über einen Tropftrichter langsam zugegeben und die Reaktionslösung wird aufgrund der starken

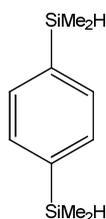
Wärmeentwicklung mit einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird über Nacht weitergerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abziehen des Lösungsmittels. Danach wird Pentan zugegeben und die festen Bestandteile mit Hilfe einer Fritte abfiltriert. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel wieder abgezogen und die ölige Substanz unter Normaldruck destilliert.

Siedepunkt: 208°C bei 760Torr

$^{29}\text{Si}$ -NMR (59,65 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): -20,17ppm

Ausbeute: 78%

### 6.2.2) Darstellung von $\alpha$ - $\omega$ -Bis(dimethylsilyl)-p-benzol, 2

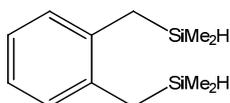


Reaktion 6.2.2) wird analog zu Reaktion 6.2.1) durchgeführt.

Siedepunkt: 118°C bei 35Torr

$^{29}\text{Si}$ -NMR (59,65 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): -17,5ppm

Ausbeute: 68%

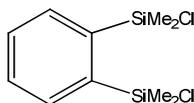
**6.2.3) Darstellung von  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(dimethylsilyl)-o-xylen, 3**

Reaktion 6.2.2) wird analog zu Reaktion 6.2.1) durchgeführt.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (59,65 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): -14,10ppm

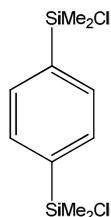
Siedepunkt: 87- 88°C bei 5 Torr

Ausbeuten: 65%

**6.2.4) Darstellung von  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)-o-benzol, 4**

Ein Äquivalent von  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(dimethylsilyl)-o-benzol (**1**) (1g, 5,15mmol) wird mit zwei Äquivalenten von  $\text{PCl}_5$  (2,14g, 10,29mmol) in 20 ml  $\text{CCl}_4$  vorgelegt und für 4 Stunden gerührt. Sehr wichtig ist eine exakte Einhaltung der Stöchiometrie, um das Auftreten von Nebenprodukten zu vermeiden. Die Aufarbeitung erfolgt, indem man das Lösungsmittel und das entstandene  $\text{PCl}_3$  unter Normaldruck abdestilliert. Dabei bleibt das reine Produkt im Kolben als eine gelbe Flüssigkeit zurück. Die Ausbeute beträgt ca. 90%.

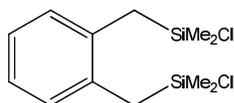
$^{29}\text{Si}$ -NMR: 20,74ppm

**6.2.5) Darstellung von  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)-p-benzol, 5**

In einem 100 ml Schlenk wird ein Äquivalent von  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(dimethylsilyl)-o-benzol (**2**) (1g, 5,15mmol) mit zwei Äquivalenten  $\text{PCl}_5$  (2,14g, 10,29mmol) in 20 ml  $\text{CCl}_4$  vorgelegt und für 4 Stunden gerührt. Auf eine exakte Einhaltung der Stöchiometrie muss geachtet werden, um das Auftreten von Nebenprodukten zu vermeiden. Die Aufarbeitung erfolgt, indem man das Lösungsmittel und das entstandene  $\text{PCl}_3$  unter Normaldruck abdestilliert. Dabei bleibt das reine Produkt im Kolben als eine gelbe Flüssigkeit zurück, dass nach einiger Zeit kristallisiert. Der Feststoff wird umkondensiert.

$^{29}\text{Si-NMR}$ : 20,3ppm

Ausbeute: 85%

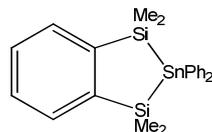
**6.2.6) Darstellung von  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)-o-xylen, 6**

Ein Äquivalent von  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(dimethylsilyl)-o-xylen (**3**) (1g, 4,5mmol) wird mit zwei Äquivalenten von  $\text{PCl}_5$  (1,87g, 9,0mol) in  $\text{CCl}_4$  vorgelegt und für 4 Stunden gerührt. Sehr wichtig dabei ist eine exakte Einhaltung der Stöchiometrie um das Auftreten von Nebenprodukten zu vermeiden. Die Aufarbeitung erfolgt gleich wie in Punkt 6.2.2 gezeigt. Es bleibt eine ölige Flüssigkeit im Kolben zurück.

$^{29}\text{Si-NMR}$ : 27,7ppm

Ausbeute: 78%

### 6.2.7) Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2-diphenyl-1,3-disila-2-stannaindan, 7



Ein Äquivalent  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)-o-benzol (**4**) (1,5g, 5,7mmol), ein Äquivalent  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  (1,9g, 5,7 mmol) und 2 Äquivalente Magnesium (0,42g, 17,1mmol (150%)) werden in 250 ml THF vorgelegt. Nach ein paar Minuten verfärbt sich das Lösungsmittel von farblos auf grün-schwarz, was auf ein Starten der Reaktion hinweist. Dieses Reaktionsgemisch wird für 4 Tage weitergerührt.

Die Aufarbeitung erfolgt durch Abziehen des Lösungsmittels. Danach wird Pentan hinzugegeben und für einige Stunden gerührt. Im nächsten Schritt wird das entstandene Salz abfiltriert und das Lösungsmittel wieder abgezogen.

Die zurückbleibende ölige Substanz wird aus Pentan umkristallisiert und das Produkt in Form von weißen Kristallen in guten Ausbeuten erhalten.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (59,56 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -7,05\text{ppm}$  ( $^1J(^{117-119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 478/500\text{Hz}$ )

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -270,48\text{ppm}$

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 138,6\text{ppm}$  [Xylen-*ipso*-C];  $136,6\text{ppm}$  [Phenyl-*meta*-C];  $\delta = 133,6\text{ppm}$  [Phenyl-*ipso*-C];  $\delta = 128,5\text{ppm}$  [Xylen-*ortho*-C];  $\delta = 128,9\text{ppm}$  [Phenyl-*ortho*-C];  $\delta = 128,1\text{ppm}$  [Phenyl-*para*-C];  $\delta = 128,6\text{ppm}$  [Xylen-*meta*-C];  $\delta = 1,21\text{ppm}$  [Si-Me<sub>2</sub>]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,2- 7,7\text{ppm}$  [m, aromatische H];  $\delta = 0,59\text{ppm}$  [s, Si-Me<sub>2</sub>]

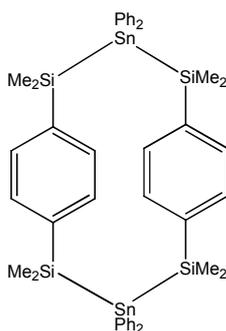
EA [%]:  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Si}_2\text{Sn}$  (438,88): berechnet: C 56,70; H 5,84

gefunden: C 55,64; H 5,59

MP: 106-108°C

Ausbeute: 92%

## 6.2.8) Darstellung von 8



Ein Äquivalent  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)-p-benzol (**5**) (1,5g, 5,7mmol), ein Äquivalent  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  (1,9g, 5,7 mmol) und 2 Äquivalente Magnesium (0,42g, 17,1mmol (150%)) werden in 250 ml THF werden vorgelegt. Nach ein paar Minuten verfärbt sich das Lösungsmittel von farblos nach grün-schwarz, was auf ein Starten der Reaktion hinweist. Dieses Reaktionsgemisch wird für 4 Tage weitergerührt.

Die Aufarbeitung erfolgt wie in Punkt 6.2.7 gezeigt.

Es bleibt eine weiße Substanz zurück, die aus Pentan umkristallisiert wird. Dabei erhält man weiße Kristalle.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (59,56 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -10,27\text{ppm}$  ( $^1J(^{117-119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 500/522\text{Hz}$ )

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -266,3\text{ppm}$

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140,2\text{ppm}$  [Benzol-ortho-C];  $\delta = 139,7\text{ppm}$  [Phenyl-*ipso*-C];  $\delta = 138,4\text{ppm}$  [Phenyl-meta-C];  $\delta = 133,2\text{ppm}$  [Benzol-*ipso*-C];  $\delta = 128,6\text{ppm}$  [Phenyl-ortho-C];  $\delta = 127,9\text{ppm}$  [Phenyl-para-C];  $\delta = -0,3\text{ppm}$  [Si-Me<sub>2</sub>]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,6-7,0\text{ppm}$  [m, aromatische H];  $0,6\text{ppm}$  [s, Si-Me<sub>2</sub>]

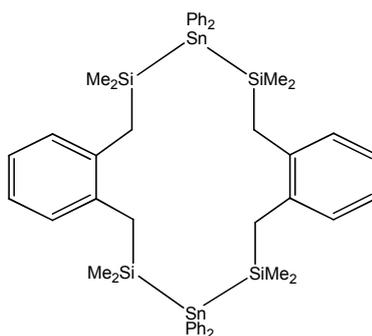
EA [%]:  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Si}_4\text{Sn}_2$  (929,76): berechnet: C 56,75; H 5,59

gefunden: C 56,55; H 5,96

MP: 206-209°C

Ausbeute: 92%

## 6.2.9) Darstellung von 9



Ein Äquivalent  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)-o-xylen (**6**) (1,5g 5,7mmol,) und ein Äquivalent  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  (1,9g 5,7 mmol) werden mit 3 Äquivalenten Magnesium (0,375g, 15,5mmol, 150%) in 150 ml THF vorgelegt. Nach ein paar Minuten verfärbt sich das Lösungsmittel von farblos nach grün-schwarz, was auf ein Starten der Reaktion hinweist. Dieses Reaktionsgemisch wird für 6 Tage weitergerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Punkt 6.2.7 beschrieben.

Bei dieser Reaktion entsteht auch eine Nebenverbindung (im Verhältnis 80%:10% für Produkt:Nebenprodukt **10**), die durch Umkristallisation aus Pentan/Ether (1:1) bei  $-80^\circ\text{C}$  abgetrennt werden kann.

Daten für Verbindung 9:

$^{29}\text{Si}$ -NMR (59,56 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -5,47\text{ppm}$  ( $^1\text{J}(^{117-119}\text{Sn}-^{29}\text{Si}) = 460/480\text{Hz}$ )

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -253,74\text{ppm}$

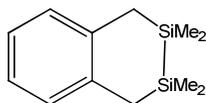
$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 138,3\text{ppm}$  [Xylen-ortho-C];  $\delta = 137,0\text{ppm}$  [Phenyl-*ipso*-C];  $\delta = 130,6\text{ppm}$  [Phenyl-meta-C];  $\delta = 128,4\text{ppm}$  [Xylen-*ipso*-C];  $\delta = 128,2\text{ppm}$  [Phenyl-ortho-C];  $\delta = 127,4\text{ppm}$  [Phenyl-para-C];  $\delta = 125,2\text{ppm}$  [Xylen-meta-C];  $\delta = 26,6\text{ppm}$  [überbrückendes C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{29}\text{Si}) = 60\text{Hz}$ ];  $\delta = -0,5\text{ppm}$  [Si-Me<sub>2</sub>]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,0-7,5\text{ppm}$  [m, aromatische H];  $\delta = 2,4\text{ppm}$  [s, überbrückendes CH<sub>2</sub>];  $\delta = 0,4\text{ppm}$  [s, Si-Me<sub>2</sub>]

EA [%]:  $\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{Si}_4\text{Sn}_2$  (985,76): berechnet: C 58,43; H 6,08  
gefunden: C 58,49; H 6,36

MP: 80- 83°C

Ausbeute: 30%

**6.2.10) Darstellung von Verbindung 10 (Nebenprodukt von Verbindung 9)**

In 50 ml THF wird  $\alpha$ - $\omega$ -Bis(chlordimethylsilyl)-o-xylen (**6**) (1g, 3,4mmol) mit einem Überschuss an Mg (0,25g, 10,3mmol, 150%) für fünf Tage gerührt. Dabei entsteht Verbindung **10**.

Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Punkt 6.2.7 gezeigt.

$^{29}\text{Si}$ -NMR (59,56 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = +6,78\text{ppm}$

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 137,2\text{ppm}$  [Xylen-ortho-C];  $\delta = 129,9\text{ppm}$  [Xylen-  
ipso-C];  $\delta = 125,3\text{ppm}$  [Xylen-meta-C];  $\delta = 26,0\text{ppm}$  [überbrückendes C];  $\delta = -0,8\text{ppm}$   
[Si-Me<sub>2</sub>]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,0\text{-}7,5\text{ppm}$  [m, aromatische H];  $\delta = 2,3\text{ppm}$  [s,  
überbrückendes CH<sub>2</sub>];  $\delta = 0,2\text{ppm}$  [s, Si-Me<sub>2</sub>];

### 6.3) Herstellung von Sn-Indanderivaten

#### 6.3.1) Darstellung der Edukte:

Ausgangsverbindungen **20** und **21** wurden käuflich erworben.

Die Bromierung der Verbindungen **16**, **17** und **18** wurde nach literaturbekannten Herstellungsverfahren durchgeführt [57, 58, 59].

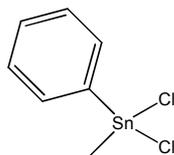
Verbindung **19** wurde nach literaturbekannten Verfahren hergestellt. [62, 63]

Die Verbindungen **26a**, **27a**, **28a**, **29a** und **30a** sind Dichlordiorganozinn-Verbindungen und wurden nach literaturbekannten Verfahren hergestellt [13].

#### 6.3.2) Herstellung von Diorganozinnchloriden

Die Herstellung von Diorganozinnchloriden mit asymmetrischen Resten am Zinnatom erfolgte nach der bekannten Arbeitsvorschrift von Green [22], die schon in Kapitel 3.4.3 näher beschrieben wurde. Alle anderen Diorganozinnchloride wurden nach der Arbeitsvorschrift von Decker [13] synthetisiert.

##### 6.3.2.1) Darstellung von $\text{PhMe}_2\text{SnCl}_2$ , **22**



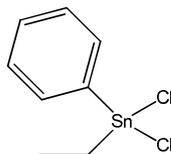
Die Durchführung erfolgte laut Literatur [22].

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 55,02\text{ppm}$

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 139,02\text{ppm}$  [Phenyl-ipso-C], 134,63ppm [Phenyl-meta-C], 131,50ppm [Phenyl-para-C], 129,55ppm [Phenyl-ortho-C], 3,28ppm [ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 495/476\text{Hz}$ ]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7,09\text{-}7,37\text{ppm}$  [m, 5H], 0,61ppm [s, 3H,  $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 69,9\text{Hz}$ ]

### 6.3.2.2) Darstellung von PhEtSnCl<sub>2</sub>, 23



Die Durchführung erfolgte laut Literatur [22].

<sup>119</sup>Sn-NMR (111,9 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ= 45,43ppm

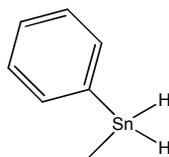
<sup>13</sup>C-NMR (75,74 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ= 139,20ppm [Phenyl-ipso-C], 134,93ppm [Phenyl-meta-C], 131,44ppm [Phenyl-para-C], 129,58ppm [Phenyl-ortho-C], 17,04ppm [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J (<sup>13</sup>C-<sup>117/119</sup>Sn)= 516/492Hz], 9,17ppm [CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>]

<sup>1</sup>H-NMR (300,22 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ= 7,10-7,43ppm [m, 5H], 1,26ppm [q, 2H], 1,10ppm [t, 3H]

### 6.3.3) Herstellung von Diorganozinndihydriden

Allgemeine Arbeitsvorschrift aus der Dissertation von Lechner [23] zur Herstellung von Diorganozinndihydriden:

In einem 3-Hals-Kolben, welcher mit einem Tropftrichter und einem Kühlbad versehen wird, werden 50ml entgaster Diethylether vorgelegt. Desweiteren gibt man LAH, in einem leichten Überschuss (1,1 Äquivalente) in den Kolben. In den Tropftrichter wird das Diorganozinndichlorid in 50ml Diethylether gegeben und gelöst. Diese Lösung wird bei 0°C langsam zugetropft und für eine Stunde weitergerührt. Danach wird das nicht reagierte LAH mit ca 50ml entgastem Wasser neutralisiert. Die organische Phase wird von der wässrigen mittels einer Kanüle getrennt und mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Der Diethylether wird mittels Membranpumpenvakuum abgezogen und der restliche Rückstand mittels Ölpumpe destilliert. Das Produkt wird unter Lichtausschluss bei -30°C gelagert.

**6.3.3.1) Darstellung von PhMeSnH<sub>2</sub>, 24**

Einsatzmenge: 20g (93,9mmol) von Verbindung 22 [212,86]  
3,92g (103,3mmol) LAH [38]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.3.

Die Ausbeute beträgt 55%.

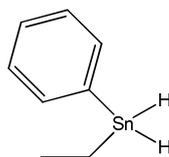
Nach der Destillation bleibt eine durchsichtige Flüssigkeit im Schlenk zurück. Trotz der Lagerung bei -30°C bilden sich schon nach wenigen Tagen weiße Kristalle, deren Bildung auf Nebenprodukte durch Umlagerungen hinweist.

<sup>119</sup>Sn-NMR (111,9 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 225,93ppm

<sup>13</sup>C-NMR (75,74 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 136,64ppm [Phenyl-ortho-C, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn)= 40Hz], 135,36ppm [Phenyl-ipso-C, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>117/119</sup>Sn)= 526/500 Hz], 128,17ppm [Phenyl-para-C], 127,96ppm [Phenyl-meta-C], -13,85 [CH<sub>3</sub>-Sn, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>117/119</sup>Sn)= 375/358Hz]

<sup>1</sup>H-NMR (300,22 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 7,32-7,09ppm [m, 5H], 5,22ppm [s, 2H, <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>117/119</sup>Sn)= 1858/1774Hz], 0,22ppm [dd, 3H, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>117/119</sup>Sn)= 60Hz]

EA [%]: C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>Sn (212,86): berechnet: C 39,5; H 4,7  
gefunden: C 39,3; H 4,3

**6.3.3.2) Darstellung von PhEtSnH<sub>2</sub>, 25**

Einsatzmenge: 20g (88,14mmol) von Verbindung 23 [226,89]  
3,68g (96,9mmol) LAH [38]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.3.

Die Ausbeute beträgt 52%.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -206,83\text{ppm}$

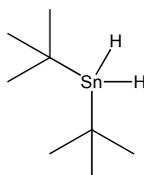
$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 137,03\text{ppm}$  [Phenyl-ortho-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 37\text{Hz}$ ],  
 135,35ppm [Phenyl-ipso-C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 496/474\text{Hz}$ ], 128,17ppm [Phenyl-para-C],  
 128,00ppm [Phenyl-meta-C], 11,98ppm [ $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 25\text{Hz}$ ],  
 0,3ppm [ $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 406/389\text{Hz}$ ]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 7,0\text{-}6,7\text{ppm}$  [m, 5H], 5,04ppm [s, 2H,  
 $^1\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 1798/1718\text{Hz}$ ], 0,81ppm [t, 3H], 0,68ppm [q, 2H]

EA [%]:  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Sn}$  (226,89): berechnet: C 42,4; H 5,3

gefunden: C 42,2; H 5,1

### 6.3.3.3) Darstellung von $^t\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ , 26



Einsatzmenge: 20g (85,12mmol) von Verbindung 26a [234,95]

3,55g (93,6mmol) LAH [38]

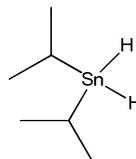
Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.3.

Die Ausbeute beträgt 48%.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -115,3\text{ppm}$

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 32,4\text{ppm}$  [ $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ ], 26,7ppm [ $-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 408/392\text{Hz}$ ]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 5,3\text{ppm}$ [s, 2H,  $^1\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 1550/1480\text{Hz}$ ],  
 1,4ppm [s, 18H,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 70\text{Hz}$ ]

**6.3.3.4) Darstellung von <sup>1</sup>Prop<sub>2</sub>SnH<sub>2</sub>, 27**

Einsatzmenge: 20g (96,6mmol) von Verbindung 27a [206,90]  
4,04g (106,3mmol) LAH [38]

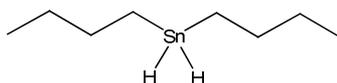
Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.3.

Die Ausbeute beträgt 40%.

<sup>119</sup>Sn-NMR (111,9 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= -145,3ppm

<sup>13</sup>C-NMR (75,74 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 23,3ppm, 12,9ppm [-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>117/119</sup>Sn)= 394/376Hz]

<sup>1</sup>H-NMR (300,22 MHz; D<sub>2</sub>O): δ=4,9ppm [s, 2H, <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>117/119</sup>Sn)= 1610/1538 Hz], 1,6ppm [m, 2H], 1,4ppm [d, 12H, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>119</sup>Sn)= 82Hz]

**6.3.3.5) Darstellung von <sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>SnH<sub>2</sub>, 28**

Einsatzmenge: 20g (85,12mmol) von Verbindung 28a [234,95]  
3,55g (93,6mmol) LAH [38]

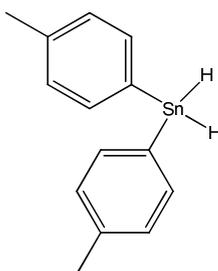
Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.3.

Die Ausbeute beträgt 48%.

<sup>119</sup>Sn-NMR (111,9 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= -205,01ppm

<sup>13</sup>C-NMR (75,74 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 32,91ppm [-H<sub>2</sub>C-CH<sub>3</sub>], 29,32ppm [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>117/119</sup>Sn)= 56Hz], 16,03ppm [CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-], 9,23ppm [-CH<sub>2</sub>- Sn, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>117/119</sup>Sn)= 374/356 Hz]

<sup>1</sup>H-NMR (300,22 MHz; D<sub>2</sub>O): δ= 4,51ppm [s, 2H, <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>117/119</sup>Sn)= 1696/1618Hz], 1,51ppm [m, 4H], 1,30ppm [m, 4H], 0,98ppm [m, 4H], 0,84ppm [t, 6H]

**6.3.3.6) Darstellung von  ${}^p\text{Tol}_2\text{SnH}_2$ , 29**

Einsatzmenge: 20g (66,00mmol) von Verbindung 29a [302,99]  
2,76g (72,6mmol) LAH [38]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.3.

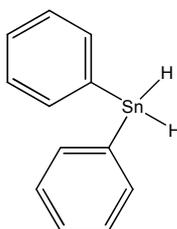
Die Ausbeute beträgt 45%.

Dabei handelt es sich um einen gelben Feststoff.

${}^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -232,7\text{ppm}$

${}^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 138,5\text{ppm}$  [Phenyl-para-C],  $137,3\text{ppm}$  [Phenyl-meta-C],  ${}^3\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{119}\text{Sn}) = 44\text{Hz}$ ,  $131,0\text{ppm}$  [Phenyl-ipso-C,  ${}^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{117/119}\text{Sn}) = 546/536\text{Hz}$ ],  $129,8\text{ppm}$  [Phenyl-ortho-C,  ${}^2\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{119}\text{Sn}) = 54\text{Hz}$ ]

${}^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 7,95 - 7,92\text{ppm}$  [d, 2H, aromatisch]  $7,69 - 7,67\text{ppm}$  [d, 2H, aromatisch],  $6,4\text{ppm}$  [s, 2H,  ${}^1\text{J}({}^1\text{H}-{}^{117/119}\text{Sn}) = 1906/1822\text{Hz}$ ],  $2,8\text{ppm}$  [s, 3H]

**6.3.3.7) Darstellung von  $\text{Ph}_2\text{SnH}_2$ , 30**

Einsatzmenge: 20g (72,7mmol) von Verbindung 30a [274,93]  
3,04g (80,0mmol) LAH [38]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.3.

Die Ausbeute beträgt 47%.

Dabei handelt es sich um einen gelben Feststoff.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -232\text{ppm}$

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 7,6\text{-}7,4\text{ppm}$  [m, 10H],  $6,4\text{ppm}$  [s, 2H,  $^1J(^1\text{H}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 1924/1842\text{ Hz}$ ]

### 6.3.4) Ringschlussreaktionen mittels Wurtz-Kupplungsreaktionen:

#### 6.3.4.1) Versuch zur Herstellung von 2,2-Diphenyl-2-stannaindan (31)

In einem 100ml-Schlenk wird Dichlor-o-xylen (**20**) (5g, 28,26mmol) mit einem Äquivalent Diphenylzinndichlorid (9,70g, 28,26mmol) in 50ml THF vorgelegt und die Reaktion mit zwei Äquivalenten Magnesium (2,06g, 84,79mmol (150%)) gestartet. Der Ansatz verfärbt sich nach wenigen Minuten von gelb nach grün und wird nach einigen Stunden schwarz. Es wird 3 Tage lang weitergerührt.

Aufarbeitung: Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Pentan für einige Stunden extrahiert. Dabei fällt das Salz aus, das dann mit Hilfe einer Fritte abfiltriert wird. Das Lösungsmittel wird wieder abgezogen. Diese Aufarbeitung wird für alle Reaktionen analog durchgeführt und wird im Folgenden als Standardaufarbeitung bezeichnet.

Nach der Aufarbeitung bleibt eine durchsichtige ölige Flüssigkeit im Kolben zurück. Diese Flüssigkeit beinhaltet ein Gemisch aus Sn-Indanderivat und Tetralin. Das Sn-Indanderivat erhält man in Ausbeuten von 15%.

Indan:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,02\text{ppm}$

Tetralin:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -102,67\text{ppm}$  [ $^1J(^{117}\text{Sn}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 1413\text{Hz}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 205\text{Hz}$ ]

#### 6.3.4.2) Versuch zur Herstellung von 1-Methyl-2,2-diphenyl-2-stannaindan (33)

In einem 100ml-Schlenk wird (**17**) (0,5g, 1,79mmol) mit einem Äquivalent Diphenylzinndichlorid (0,62g, 1,79mmol) in 50ml THF vorgelegt und mit zwei Äquivalenten Magnesium (0,13g, 5,39mmol (150%)) gestartet. Der Ansatz verfärbt sich nach wenigen Minuten von gelb nach grün und wird nach einigen Stunden

schwarz. Es wird 5 Tage lang weitergerührt. Nach der Standardaufarbeitung befindet sich im Kolben eine gelbe ölige Substanz. Diese beinhaltet wieder ein Gemisch aus dem Sn-Indanderivat und Tetralin. Eine Auftrennung mittels Umkristallisation ist nicht möglich.

Indan:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,68\text{ppm}$

Tetralin:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -118,57\text{ppm}$  [ $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 998\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 217\text{Hz}$ ]

#### 6.3.4.3) Versuch zur Herstellung von 1,3-Dimethyl-2,2-diphenyl-2-stannaindan (34)

In einem 100ml-Schlenk werden (**18**) (0,5g, 1,71mmol) mit einem Äquivalent Diphenylzinnchlorid (0,64g, 1,71mmol) in 50ml THF vorgelegt und die Reaktion mit zwei Äquivalenten Magnesium (0,14g, 5,13mmol (150%)) gestartet. Der Ansatz verfärbt sich nach wenigen Minuten von gelb nach grün und wird nach einigen Stunden schwarz. Es wird 5 Tage lang weitergerührt. Nach der Standardaufarbeitung befindet sich im Kolben eine gelbe ölige Substanz. Im Kolben bleibt ein Gemisch mit einer Verteilung aus RS/RR-Indanisomeren zurück.

Indan:  $^{119}\text{Sn}$ - NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,28\text{ppm}$ ,  $-15,34\text{ppm}$

#### 6.3.4.4) Versuch zur Herstellung von 5-Methoxy-2,2-diphenyl-2-stannaindan (32)

In einem 100ml-Schlenk wird das Edukt (**16**) (0,5g, 1,68mmol) mit Diphenylzinnchlorid (0,57g, 1,68mmol) in 50ml THF vorgelegt und die Reaktion mit Magnesium (0,12g, 5,06mmol (150%)) gestartet. Der Ansatz verfärbt sich nach wenigen Minuten von gelb nach grün und wird nach einigen Stunden schwarz. Es wird 5 Tage lang weitergerührt. Nach der Standardaufarbeitung befindet sich im Kolben eine gelbe ölige Substanz. Diese wird in Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Es bleibt ein weißer Feststoff im Kolben zurück, der abfiltriert werden kann. Dabei handelt es sich um das Tetralinderivat der Verbindung.

Tetralin:  $^{119}\text{Sn}$ - NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -109,19\text{ppm}$

#### 6.3.4.5) Versuch zur Herstellung von 2,2,6,6-Tetraphenyl-2,6-distannaindan (35)

In einem 100ml-Schlenk wird das Edukt (**21**) (0,5g, 1,12mmol) mit zwei Äquivalent Diphenzylzinndichlorid (0,77g, 2,24mmol) in 50ml THF vorgelegt und mit Magnesium (0,12g, 6,73mmol (150%)) gestartet. Der Ansatz verfärbt sich nach wenigen Minuten von gelb nach grün und wird nach einigen Stunden schwarz. Es wird 5 Tage lang weitergerührt. Nach der Standardaufarbeitung befindet sich im Kolben eine gelbe ölige Substanz. Diese Flüssigkeit beinhaltet Gemische aus verschiedenen Sn-Indan- und Tetralinderivaten.

Indan:  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,68\text{ppm}$

Tetralin:  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -149,93\text{ppm}$  [ $^1\text{J}(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = 1217\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 228\text{Hz}$ ]

#### 6.3.4.6) Versuch zur Herstellung von 2,2-Diphenyl-octahydro-2-stannaindan (36)

In einem 100ml-Schlenk wird das Edukt (**19**) (0,5g, 1,86mmol) mit einem Äquivalent Diphenzylzinndichlorid (0,63g, 1,86mmol) in 50ml THF vorgelegt und mit Magnesium (0,14g, 5,59mmol (150%)) gestartet. Der Ansatz verfärbt sich erst nach einem Tag von gelb nach grün und wird danach schwarz. Aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit wird 10 Tage lang weitergerührt. Nach der Standardaufarbeitung befindet sich im Kolben eine weiße ölige Substanz. Dabei handelt es sich um Verbindung **36** in Ausbeuten von 45%.

$^{119}\text{Sn-NMR}$  (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20,6\text{ppm}$

Alle weiteren NMR-Daten zu dieser Verbindung sind in Kapitel 6.3.5.2 aufgeführt.

### **6.3.5) Ringschlussreaktionen mittels Diorganozinndihydriden**

Allgemeine Hinweise zur Durchführung:

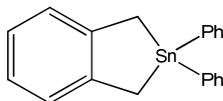
Bei der Umsetzung dieser Versuchsreihen ist darauf zu achten, dass der Stabilisator aus dem THF entfernt wird, da es sonst zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen kann. Desweiteren muss immer frisches LAH verwendet werden, damit eine quantitative Umsetzung erfolgt. Das LAH wird in einer Glovebox bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gelagert. Die Lagerzeit der Hydride soll möglichst kurz gehalten werden, da diese sehr instabil sind und leicht umlagern. Desweiteren ist darauf zu achten, dass ständig unter Schutzgas gearbeitet wird. Außerdem ist eine exakte Einhaltung der Stöchiometrie unbedingt notwendig.

#### **6.3.5.1) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Sn-Indanderivaten**

In einem ersten Schritt werden zwei Äquivalente Lithiumdiisopropylamid (LDA) in ca. 20 ml THF gelöst und zu einer Lösung von einem Äquivalent Diphenylzinndihydrid in ca 2 ml THF über einen Zeitraum von 15 Minuten bei  $-80^{\circ}\text{C}$  zugetropft. Nach dieser Zeit wird ein Äquivalent Diphenylzinndihydrid schnell hinzugefügt. Dieses Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt. Dabei lässt man die Temperatur auf Raumtemperatur steigen. Nach einiger Zeit verfärbt sich das Reaktionsgemisch von farblos nach gelb. Nach der Standardaufarbeitung, wie in Kapitel 6.3.4.1 beschrieben, bleibt eine gelbliche, ölige Flüssigkeit im Kolben zurück.

### 6.3.5.2) Umsetzungen mit Diphenylzinndihydrid

#### 6.3.5.2.1) Herstellung von 2,2-Diphenyl-2-stannaindan, **31**



Einsatzmenge: 0,5g (1,89mmol) von Verbindung **20** [263,96]

0,52g (1,89mmol) Diphenylzinndihydrid (**30**) [274,93]

0,40g (3,788mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 50%.

Die gelbe, ölige Flüssigkeit wird aus Pentan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Von Verbindung **31** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (siehe Kapitel 4.2.4.1).

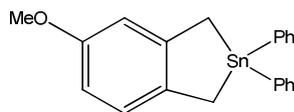
$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,02\text{ppm}$

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 142,8\text{ppm}$  [Xylen-*ipso*-C, ], 138,35ppm [Phenyl-*ipso*-C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 494/472\text{Hz}$ ], 137,1ppm [Phenyl-*meta*-C,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 36\text{Hz}$ ], 131,35ppm [Phenyl-*ortho*-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 70/66\text{Hz}$ ], 129,30ppm [Xylen-*ortho*-C], 128,9ppm [Phenyl-*para*-C], 125,8ppm [Xylen-*meta*-C], 18,04ppm [überbrückendes C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 338/324\text{Hz}$ ]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,6\text{-}6,9\text{ppm}$  [m, 14 H], 2,72ppm [s, 4 H,  $^2\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 43\text{ Hz}$ ]

EA [%]:  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Sn}$  (377,07): berechnet: C 63,71; H 4,81

gefunden: C 64,24; H 5,21

6.3.5.2.2) Herstellung von 5-Methoxy-2,2-diphenyl-2-stannaindan, **32**

Einsatzmenge: 0,5g (1,70mmol) von Verbindung **16** [293,98]  
 0,47g (1,70mmol) Diphenylzinndihydrid (**30**) [274,93]  
 0,36g (3,40mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 72%.

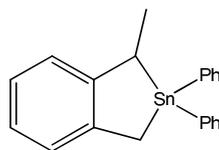
$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4,67\text{ppm}$  [ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 490\text{ Hz}$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 346\text{Hz}$ ]

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 157,59\text{ppm}$  [Xylen-meta-C, auf der Seite vom O], 137,01ppm [Xylen-ipso (auf der Seite vom O),  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 40\text{Hz}$ ], 136,09ppm [Phenyl-ortho-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 30\text{Hz}$ ], 131,67ppm [Phenyl-ipso-C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 490/464\text{Hz}$ ], 129,36ppm [Xylen-ortho-C], 128,83ppm [Xylen-ipso-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 30\text{Hz}$ ], 126,77ppm [Phenyl-meta-C], 125,89ppm [Phenyl-para-C], 115,67ppm [Xylen-ortho-C, auf der Seite vom O], 112,12ppm [Xylen-meta-C], 55,53ppm [ $\text{CH}_3\text{-O}$ ], 25,85ppm [überbrückendes C, auf der Seite vom O,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 346/330\text{ Hz}$ ], 22,94ppm [überbrückendes C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 346/322\text{Hz}$ ]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,60\text{-}6,90\text{ppm}$  [m, 13H], 3,80ppm [s, 3H], 1,86ppm [s, 4H,  $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 26\text{Hz}$ ]

MS (70eV, EI): m/z (%): 408,06 (18) [ $\text{M}^+$ ], 331,02 (25) [ $\text{M-Ph}^+$ ]

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{SnO}$  [ $\text{M}^+$ ] 408,0540, gefunden 408,0567

**6.3.5.2.3) Herstellung von 1-Methyl-2,2-diphenyl-2-stannaindan, 33:**

Einsatzmenge: 0,5g (1,812mmol) von Verbindung **17** [277,98]  
 0,5g (1,812mmol) Diphenylzinndihydrid (**30**) [274,93]  
 0,39g (3,62mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 86%.

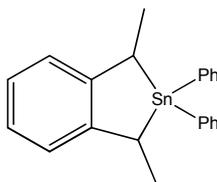
$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=0,68$  ppm

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta= 146,55$ ppm [Xylen-ipso-C, auf der Seite der Methylgruppe],  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})= 26$ Hz], 139,51ppm [Phenyl-ipso-C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})= 402/370$ Hz], 134,84ppm [Xylen-ortho-C,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})= 34$ Hz], 134,53ppm [Phenyl-ortho-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})= 34$ Hz], 128,60ppm [Xylen-ipso-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})= 66$ Hz], 126,80ppm [Xylen-ortho-C, auf der Seite der Methylgruppe], 126,3ppm [Phenyl-para-C], 126,1ppm [Phenyl-meta-C], 123,4ppm [Xylen-meta-C], 123,1ppm [Xylen-meta-C, auf der Seite der Methylgruppe], 25,02ppm [überbrückendes  $\text{CH}_2$  von Indan,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})= 374/358$ Hz], 18,16ppm [überbrückendes CH von Indan,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})= 360/340$ Hz], 13,85 ppm [ $\text{CH}_3$ - CH,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})= 14$ Hz]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta= 7,8$ -7,2ppm [m, 14H], 3,08 ppm [q, 1H], 2,6-2,7ppm [dd, 2H], 1,65ppm [d, 3H,  $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})= 70$ Hz]

MS (70eV, EI): m/z (%): 392,06 (28) [ $\text{M}^+$ ], 315,02 (35) [ $\text{M-Ph}^+$ ]

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+$ ] 392,0591, gefunden 392,0615

6.3.5.2.4) Herstellung von 1,3-Dimethyl-2,2-diphenyl-2-stannaindan, **34**:

Einsatzmenge: 0,5g (1,712mmol) von Verbindung **18** [292,01]

0,47g (1,712mmol) Diphenylzinndihydrid (**30**) [274,93]

0,37g (3,42mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 92%.

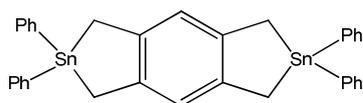
$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -15,1\text{ppm}$  (96%) [RR-Isomer,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 484\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 361\text{Hz}$ , 2,26ppm [RS-Isomer]

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148,56\text{ppm}$  [Xylen-*ipso*-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 28\text{Hz}$ ], 137,95ppm [Phenyl-*ipso*-C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 484/462\text{Hz}$ ], 137,19ppm [Phenyl-*ortho*-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 34\text{Hz}$ ], 129,44ppm [Phenyl-*para*-C], 128,94ppm [Phenyl-*meta*-C], 128,67ppm [Xylen-*ortho*-C], 126,20ppm [Xylen-*meta*-C] 26,91ppm [überbrückendes CH,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 361/345\text{Hz}$ ], 21,48ppm [ $\text{CH}_3$ -CH-,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18\text{Hz}$ ]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,7-7,3\text{ppm}$  [m, 14H], 3,10ppm [q, 2H], 1,86ppm [d, 6H,  $^2\text{J}(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 74\text{Hz}$ ]

MS (70eV, EI):  $m/z$  (%): 406,08 (18) [ $\text{M}^+$ ], 328,03 (35) [ $\text{M-Ph}^+$ ]

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+$ ] 406,0747, gefunden 406,767

**6.3.5.2.5) Herstellung von 2,2,6,6-Tetraphenyl-2,6-distannaindan, 35**

Einsatzmenge: 0,5g (1,111mmol) von Verbindung **21** [449,80]

0,61g (2,222mmol) Diphenylzinndihydrid (**30**) [274,93]

0,47g (4,445mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 20%.

Bei der Umsetzung ist darauf zu achten, dass man exakt zwei Äquivalente Diphenylzinndihydrid und vier Äquivalente LDA verwendet.

Die gelbe, ölige Substanz wurde bei  $-30^{\circ}\text{C}$  aus Pentan umkristallisiert.

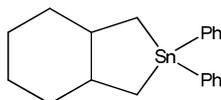
$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,61\text{ppm}$

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 139,88\text{ppm}$  [Xylen-ortho-C,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18\text{Hz}$ ],  $137,84\text{ppm}$  [Phenyl-ipso-C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 462/448\text{Hz}$ ],  $137,03\text{ppm}$  [Phenyl-ortho-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 36\text{Hz}$ ],  $133,86\text{ppm}$  [Xylen-ipso-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 36\text{Hz}$ ],  $129,29\text{ppm}$  [Phenyl-meta-C],  $128,78\text{ppm}$  [Phenyl-para-C],  $29,92\text{ppm}$  [überbrückendes C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 340/330\text{Hz}$ ]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,6\text{-}7,3\text{ppm}$  [m, 20H],  $7,26\text{ppm}$  [s, 2H],  $2,64\text{ppm}$  [s, 8 H,  $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 44\text{ Hz}$ ]

MS (70eV, EI): m/z (%): 676,05 (15) [ $\text{M}^+$ ], 404,06 (25) [ $\text{M-SnPh}_2$ ] $^+$

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Sn}_2$  [ $\text{M}^+$ ] 676,0421, gefunden 676,0501

6.3.5.2.6) Herstellung von 2,2-Diphenyl-octahydro-2-stannaindan, **36**

Einsatzmenge: 0,5g (2,76mmol) von Verbindung **19** [181,10]  
 0,76g (2,76mmol) Diphenylzinndihydrid (**30**) [274,93]  
 0,59g (5,52mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 68%.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20,61\text{ppm}$ , [ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 448\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 342\text{ Hz}$ ]

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140,25\text{ppm}$  [Phenyl-ipso-C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 448/420\text{Hz}$ ],  $137,17\text{ppm}$  [Phenyl-ortho-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 36\text{Hz}$ ],  $128,9\text{ppm}$  [Phenyl-meta-C],  $128,7\text{ppm}$  [Phenyl-para-C],  $41,94\text{ppm}$  [Cyclohexan-ipso-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 17\text{Hz}$ ],  $38,08\text{ppm}$  [Cyclohexan-ortho-C],  $22,9\text{ppm}$  [Cyclohexan-meta-C],  $14,72\text{ppm}$  [überbrückendes  $\text{CH}_2$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 330/315\text{Hz}$ ]

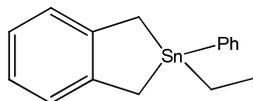
$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,6- 7,4\text{ppm}$  [m, 10 H],  $1,7-1,2\text{ ppm}$  [m, 14H]

MS (70eV, EI): m/z (%): 384,09 (15) [ $\text{M}^+$ ], 307,05 (12) [ $\text{M-Ph}^+$ ]

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+$ ] 384,0904, gefunden 384,0917

### 6.3.5.3) Umsetzung mit Phenyl-ethyl-zinndihydrid

#### 6.3.5.3.1) Herstellung von 2-Ethyl-2-phenyl-2-stannaindan, **37**



Einsatzmenge: 0,5g (1,894mmol) von Verbindung **20** [263,96]  
 0,43g (1,894mmol) Phenyl-ethyl-zinndihydrid (**25**) [226,89]  
 0,40g (3,78mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 52%.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 39,78\text{ppm}$  [ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 430\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 374\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 308\text{Hz}$ ]

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 143,78\text{ppm}$  [Xylen-ortho-C],  $140,42\text{ppm}$  [Phenyl-  
 ipso-C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 433/415\text{Hz}$ ],  $137,07\text{ppm}$  [Xylen-ipso-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 35\text{Hz}$ ],  $131,71\text{ppm}$  [Phenyl-ortho-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 62\text{Hz}$ ],  $129,45\text{ppm}$  [Phenyl-  
 meta-C],  $129,08\text{ppm}$  [Phenyl-para-C],  $125,92\text{ppm}$  [Xylen-meta-C],  $17,49\text{ppm}$   
 [überbrückende  $\text{CH}_2$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 308/295\text{ Hz}$ ],  $12,07\text{ppm}$  [ $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 26\text{Hz}$ ],  $3,20\text{ppm}$  [ $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 374/357\text{Hz}$ ]

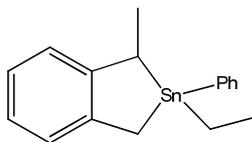
$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,50\text{-}7,00\text{ppm}$  [m, 9H],  $2,50\text{ppm}$  [s, 4H],  $1,36\text{ppm}$   
 [t, 3H],  $1,34\text{ppm}$  [q, 2H]

MS (70eV, EI): m/z (%): 330,01 (33) [ $\text{M}^+$ ], 301,01 (85) [ $\text{M-Et}^+$ ]

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+$ ] 330,0433, gefunden 330,0463

EA [%]:  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Sn}$  (329,024) berechnet: C 58,41, H 5,51

gefunden: C 55,30, H 5,25

**6.3.5.3.2) Herstellung von 2-Ethyl-1-methyl-2-phenyl-2-stannaindan, 38**

Einsatzmenge: 0,5g (1,798mmol) von Verbindung **17** [277,98]  
0,40g (1,798mmol) Phenyl-ethyl-zinndihydrid (**25**) [226,89]  
0,38g (3,59mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 33%.

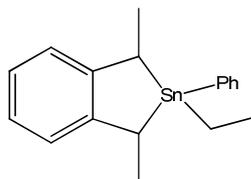
Diese Verbindung wird mehrmals bei  $-30^{\circ}\text{C}$  aus Pentan umkristallisiert, jedoch konnten nicht alle Nebenprodukte abgetrennt werden. Bei den Nebenprodukten handelt es sich um längerkettige organische Reste, die nicht näher identifiziert wurden.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 43,40\text{ppm}$ ,  $37,93\text{ppm}$

MS (70eV, EI):  $m/z$  (%): 344,06 (17) [ $\text{M}^+$ ], 315,02 (85) [ $\text{M-Et}^+$ ]

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+$ ] 344,0590 gefunden 344,0631

## 6.3.5.3) Herstellung von 2-Ethyl-1,3-dimethyl-2-phenyl-2-stannaindan, 39



Einsatzmenge: 0,5g (1,712mmol) von Verbindung **18** [292,01]  
 0,39g (1,712mmol) Phenyl-ethyl-zinndihydrid (**25**) [226,89]  
 0,37g (3,42mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 90%.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40,60\text{ppm}$ ,  $32,03\text{ppm}$  [ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 384\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 330\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 28\text{Hz}$ ],  $23,68\text{ppm}$  [ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 388\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 332\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 31\text{Hz}$ ]

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148,98\text{ppm}$  [Xylen-ortho-C],  $138,87\text{ppm}$  [Phenyl-*ipso*-C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 392/384\text{Hz}$ ],  $137,73\text{ppm}$  [Xylen-*ipso*-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 30\text{Hz}$ ],  $136,61\text{ppm}$  [Phenyl-ortho-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 32\text{Hz}$ ],  $128,59\text{ppm}$  [Phenyl-meta-C],  $128,23\text{ppm}$  [Phenyl-para-C],  $125,80\text{ppm}$  [Xylen-meta-C],

Signale für überbrückendes CH:

$25,05\text{ppm}$  [überbrückendes CH,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 332/318\text{Hz}$ ],  $26,81\text{ppm}$  [überbrückendes CH,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 334/320\text{ Hz}$ ],  $26,70\text{ppm}$  [überbrückendes CH,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 360/344\text{ Hz}$ ],  $25,77\text{ppm}$  [überbrückendes CH,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 360/348\text{Hz}$ ]

$21,03\text{ppm}$  [ $\text{CH}_3$ -CH, (bei RR-Stellung),  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 18\text{Hz}$ ],  $21,46\text{ppm}$  [ $\text{CH}_3$ -CH, (bei RS Stellung),  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 12\text{Hz}$ ]

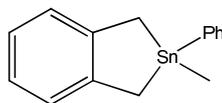
$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,7\text{-}7,3\text{ppm}$  [m, 9H],  $2,90\text{ppm}$  [q, 2H],  $2,15\text{ppm}$  [q, 2H],  $1,80\text{ppm}$  [t, 3H],  $1,50\text{ppm}$  [d, 6H]

MS (70eV, EI): m/z (%): 358,08 (12) [ $\text{M}^+$ ], 329,03 (45) [ $\text{M-Et}^+$ ]

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+$ ] 358,0747, gefunden 358,0781

### 6.3.5.4) Umsetzung mit Phenyl-methyl-zinndihydrid

#### 6.3.5.4.1) Herstellung von 2-Methyl-2-phenyl-2-stannaindan, 40



Einsatzmenge: 0,5g (1,894mmol) von Verbindung **20** [263,96]  
 0,40g (1,894mmol) Phenyl-methyl-zinndihydrid (**24**) [212,86]  
 0,40g (3,78mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

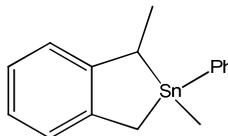
Die Ausbeute beträgt 15%.

Bei dieser Umsetzung bilden sich einige Nebenprodukte, wie zum Beispiel eine dimere Struktur, welche durch massenspektrometrische Untersuchungen identifiziert wurde. Diese Verbindung wurde bei  $-80^{\circ}\text{C}$  aus Pentan umkristallisiert.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 39,29\text{ppm}$

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,5\text{-}7,0\text{ppm}$  [m, 9H], 2,5ppm [s, 4H], 0,64ppm [s, 3H,  $^2J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 56\text{Hz}$ ]

#### 6.3.5.4.2) Herstellung von 1,2-Dimethyl-2-phenyl-2-stannaindan, 41



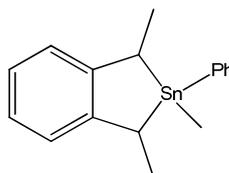
Einsatzmenge: 0,5g (1,798mmol) von Verbindung **17** [277,98]  
 0,38g (1,798mmol) Phenyl-methyl-zinndihydrid (**24**) [212,86]  
 0,38g (3,597mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Während dieser Reaktion entstehen weitere Nebenverbindungen, die durch Umkristallisation nicht abtrennbar sind. Dabei handelt es sich um längerkettige, nicht identifizierbare Verbindungen.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26,8\text{ppm}$

#### 6.3.5.4.3) Herstellung von 1,2,3-Trimethyl-2-phenyl-2-stannaindan, **42**



Einsatzmenge: 0,5g (1,712mmol) von Verbindung **18** [292,01]

0,36g (1,712mmol) Phenyl-methyl-zinndihydrid (**24**) [212,86]

0,37g (3,424mmol) LDA [107,12]

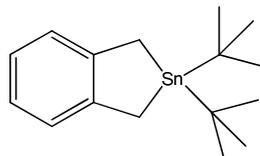
Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 55%.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40,83\text{ppm}, 29,56\text{ppm}$

### 6.3.5.5) Umsetzung mit Di-tert-Butyl-zinndihydrid

#### 6.3.5.5.1) Herstellung von 2,2-Di-tert-Butyl-2-stannaindan, 43



Einsatzmenge: 0,5g (1,894mmol) von Verbindung **20** [263,96]  
 0,44g (1,894mmol) Di-tert-Butyl-zinndihydrid (**26**) [234,95]  
 0,40g (3,78mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 62%.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 89,37\text{ppm}$  [ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 360\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 230\text{Hz}$ ]

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 144,17\text{ppm}$  [Xylen-ortho-C], 131,21ppm [Xylen-  
 ipso-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 50\text{Hz}$ ], 125,16ppm [Xylen-meta-C], 31,84ppm [ $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ ,  
 $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 65\text{Hz}$ ], 28,55ppm [ $\text{C-(CH}_3)_3$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 360/340\text{Hz}$ ],  
 15,48ppm [überbrückendes  $\text{CH}_2$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 230/220\text{Hz}$ ]

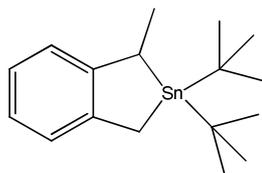
$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,00\text{-}7,30\text{ppm}$  [m, 4H], 2,25ppm [s, 4H], 1,25ppm  
 [s, 18H,  $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 65\text{Hz}$ ]

MS (70eV, EI): m/z (%): 330,01 (33) [ $\text{M}^+$ ], 301,01 (85) [ $\text{M-Et}^+$ ]

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+$ ] 338,1059, gefunden 338,1066

EA [%]:  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Sn}$  (337,09): berechnet: C 56,90; H 7,7  
 gefunden: C 54,91; H 7,1

## 6.3.5.5.2) Herstellung von 2,2-Di-tert-Butyl-1-methyl-2-stannaindan, 44



Einsatzmenge: 0,5g (1,798mmol) von Verbindung **17** [277,98]  
 0,42g (1,798mmol) Di-tert-Butyl-zinndihydrid (**26**) [234,95]  
 0,38g (3,597mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 85%.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 81,79\text{ppm}$  [ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 258\text{Hz}$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 218\text{Hz}$ ]

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 149,59\text{ppm}$  [Xylen-*ipso*-C, auf der Seite der Methylgruppe,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 16\text{Hz}$ ],  $143,10\text{ppm}$  [Xylen-*ipso*-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 14\text{Hz}$ ],  $130,23\text{ppm}$  [Xylen-*ortho*-C, auf der Seite der Methylgruppe],  $126,60\text{ppm}$  [Xylen-*ortho*-C],  $125,00\text{ppm}$  [Xylen-*meta*-C, auf der Seite der Methylgruppe],  $124,51\text{ppm}$  [Xylen-*meta*-C],  $31,75\text{ppm}$  [ $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ ,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 51\text{Hz}$ ],  $29,78\text{ppm}$  [ $-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 244/232\text{Hz}$ ],  $26,5\text{ppm}$  [überbrückendes  $\text{CH}_2$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 258/247\text{Hz}$ ],  $19,3\text{ppm}$  [ $\text{CH}_3\text{-CH}$ ,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 14\text{Hz}$ ],  $14,16\text{ppm}$  [überbrückendes CH,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 218/209\text{ Hz}$ ]

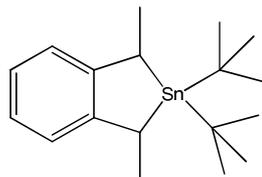
$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,00\text{-}7,30\text{ppm}$  [m, 4H],  $2,80\text{ppm}$  [q, 1H],  $2,36\text{ppm}$  [s, 1H,  $(-\text{CH}_2\text{-Sn})$ ,  $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 18\text{Hz}$ ],  $2,24$  [s, 1H,  $(-\text{CH}_2\text{-Sn})$ ,  $^2\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 32\text{Hz}$ ],  $1,72\text{ppm}$  [d, 3H],  $1,31\text{ppm}$  [s, 18H]

MS (70eV, EI):  $m/z$  (%): 352,1 (10) [ $\text{M}^+$ ], 295,0 (65) [ $\text{M}-^t\text{Bu}^+$ ]

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+$ ] 352,1216, gefunden 352,1226

EA [%]:  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Sn}$  (351,11): berechnet: C 58,10; H 7,9  
 gefunden: C 59,87; H 7,21

## 6.3.5.5.3) Herstellung von 2,2-Di-tert-Butyl-1,3-dimethyl-2-stannaindan, 45



Einsatzmenge: 0,5g (1,712mmol) von Verbindung **18** [292,01]  
 0,40g (1,712mmol) Di-tert-Butyl-zinndihydrid (**26**) [234,95]  
 0,37g (3,424mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 93%.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 89,00\text{ppm}$  [ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 244\text{Hz}$ ]

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148,16\text{ppm}$  [Xylen-ortho-C], 124,99ppm [Xylen-  
 ipso-C,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 34\text{Hz}$ ], 124,49ppm [Xylen-meta-C], 31,81ppm [ $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ ,  
 $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 26\text{Hz}$ ], 29,76ppm [ $-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 206/190\text{Hz}$ ] 25,23ppm  
 [überbrückendes CH,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 244/234\text{Hz}$ ], 18,17ppm [ $(\text{CH}_3)\text{-CH}$ ,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 16\text{Hz}$ ],

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,0\text{-}7,2\text{ ppm}$  [m, 4H], 2,72ppm [q, 2H], 1,73ppm  
 [d, 6H], 1,38ppm [s, 18 H,  $^3\text{J}(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn}) = 61/58\text{Hz}$ ]

MS (70eV, EI): m/z (%): 366,1 (10) [ $\text{M}^+$ ], 309,1 (60) [ $\text{M}^-\text{Bu}^+$ ]

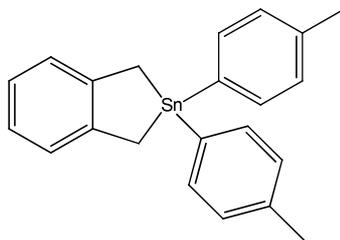
HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+$ ] 366,1373, gefunden 366,1412

EA [%]:  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Sn}$  (365,14): berechnet: C 59,15; H 8,2

gefunden: C 56,55; H 8,8

### 6.3.5.6) Umsetzung mit Di-para-Tolyl-zinndihydrid

#### 6.3.5.6.1) Herstellung von 2,2-Di-para-Tolyl-2-stannaindan, 46



Einsatzmenge: 0,5g (1,894mmol) von Verbindung **20** [263,96]  
 0,57g (1,894mmol) Di-para-Tolyl-zinndihydrid (**29**) [302,99]  
 0,40g (3,78mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 50%.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5,45\text{ppm}$  [ $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 546\text{ Hz}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 338\text{Hz}$ ]

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 142,02\text{ppm}$  [Xylen-*ipso*-C], 138,0ppm [Phenyl-*para*-C], 137,2ppm [Phenyl-*meta*-C], 134,33ppm [Xylen-*ortho*-C], 131,01ppm [Phenyl-*ipso*-C,  $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 546/536\text{Hz}$ ], 129,0ppm [Phenyl-*ortho*-C,  $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 54\text{Hz}$ ], 125,04ppm [Xylen-*meta*-C], 21,46ppm [ $\text{CH}_3$ -Phenyl], 17,80ppm [überbrückendes  $\text{CH}_2$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 338/322\text{ Hz}$ ]

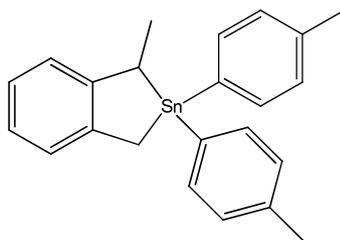
$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,5\text{-}7,0\text{ppm}$  [m, 12H], 2,67ppm [s, 4H], 2,37ppm [s, 6H]

MS (70eV, EI): m/z (%): 406,1 (10) [ $\text{M}^+$ ], 315,0 (45) [ $\text{M}^{\text{-pTol}}$ ]<sup>+</sup>

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+$ ] 406,0747, gefunden 406,0762

EA [%]:  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Sn}$  (405,12): berechnet: C 65,16; H 5,43  
 gefunden: C 66,76; H 6,48

## 6.3.5.6.2) Herstellung von 2,2-Di-para-Tolyl-1-methyl-2-stannaindan, 47



Einsatzmenge: 0,5g (1,798mmol) von Verbindung **17** [277,98]  
 0,54g (1,798mmol) Di-para-Tolyl-zinndihydrid (**29**) [302,99]  
 0,38g (3,597mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 45%

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5,3\text{ppm}$

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 125\text{-}145\text{ppm}$  [Aryl- C], 32,07ppm [überbrückendes C mit  $\text{CH}_3$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 270/262\text{ Hz}$ ], 22,47ppm [überbrückendes C,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{117/119}\text{Sn}) = 382/332\text{ Hz}$ ], 21,56ppm [ $\text{CH}_3$  am Phenyl], 14,2ppm [ $\text{CH}_3\text{-CH}$ ]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,5\text{-}7,2\text{ppm}$  [m, 12H], 3,85ppm [q, 1H], 2,92ppm [m, 2H], 2,4ppm [s, 6H], 1,02ppm [d, 3H]

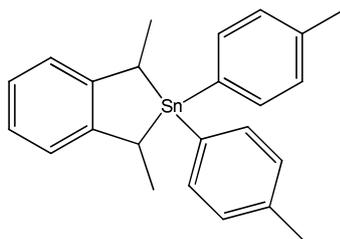
MS (70eV, EI): m/z (%): 420,1 (10) [ $\text{M}^+$ ], 329,03 (15) [ $\text{M}\text{-}^p\text{Tol}$ ] $^+$

HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+$ ] 420,0904, gefunden 420,0915

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Sn}$  (419,15): berechnet: C 65,80; H 5,72.

gefunden: C 66,98; H 6,78 %.

## 6.3.5.6.2) Herstellung von 2,2-Di-para-Toyl-1,3-dimethyl-2-stannaindan, 48



Einsatzmenge: 0,5g (1,712mmol) von Verbindung **18** [292,01]  
 0,52g (1,712mmol) Di-para-Toyl-zinndihydrid (**29**) [302,99]  
 0,36g (3,42mmol) LDA [107,12]

Umsetzung erfolgt analog Kapitel 6.3.5.1.

Die Ausbeute beträgt 86%.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -9,34\text{ppm}$  [ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 454\text{Hz}$ ],  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 360\text{Hz}$ ,  $+7,17\text{ppm}$

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148,4\text{ppm}$  [Xylen-*ipso*-C], 138,03ppm [Phenyl-*para*-C], 137,6ppm [Xylen-*ortho*-C], 136,8ppm [Phenyl-*meta*-C], 133,2ppm [Phenyl-*ipso*-C],  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 454/440\text{ Hz}$ , 129,3ppm [Phenyl-*ortho*-C], 125,85ppm [Xylen-*meta*-C], 26,60ppm [überbrückendes CH,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 360/344$ ], 21,6ppm [ $\text{CH}_3$  am Phenyl], 21,1ppm [ $\text{CH}_3$ -CH]

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,5\text{-}7,3\text{ppm}$  [m, 12H], 3,0ppm [q, 2H], 2,47ppm [s, 6H], 1,86ppm [d, 6H]

MS (70eV, EI): m/z (%): 434,1 (10) [ $\text{M}^+$ ], 343,0 (20) [ $\text{M}^{\text{-pTol}}$ ] $^+$

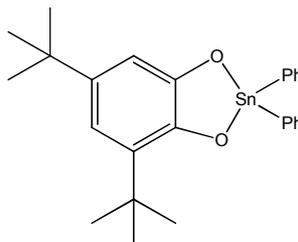
HRMS (EI): berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Sn}$  [ $\text{M}^+$ ] 434,1061, gefunden 434,1071

EA [%]:  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Sn}$  (433,17): berechnet: C 66,51; H 6,00  
 gefunden: C 67,13; H 6,52

## 6.4) Bestrahlungsversuche:

Die Herstellung der Verbindungen **12**, **13** und **14** ist in vorangegangenen Arbeiten näher beschrieben [25].

### 6.4.1) Herstellung der Verbindung **11**



In einem sehr gut ausgeheizten 100ml Schlenk wird 3,5-Di-tert-butyl-o-benzochinon (1g, 4,539mmol) in 50ml absolutem THF mit zwei Äquivalenten Natrium (0,22g, 9,078mmol) zur Reaktion gebracht. Diese Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Dabei entsteht eine dunkelblaue Lösung, die nach einiger Zeit hellgelb wird. (Falls die Lösung in Kontakt mit Sauerstoff kommt, bleibt die Lösung dunkelblau). In einem nächsten Schritt wird nun eine äquimolare Menge an Diphenylzinndichlorid (1,56g, 4,539mmol), gelöst in 15ml THF, über einen Zeitraum von 2 Stunden bei 0°C zugetropft. Dabei wird Natriumchlorid abgespalten und das Produkt gebildet. Die Farbe des Produktes ist hellgelb. Im Falle einer Blau- oder Grünfärbung sind auch Nebenprodukte entstanden, die nicht abtrennbar sind. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abziehen des Lösungsmittels. In einem weiteren Schritt wird der feste Rückstand in Toluol gelöst und der noch zurückgebliebene Feststoff mittels Fritte abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt bei -30°C aus Heptan:Dichlormethan=2:1 umkristallisiert.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -255,25\text{ppm}$

$^{13}\text{C}$ -NMR (75,74 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148,13\text{ppm}$ ,  $145,66\text{ppm}$ ,  $139,29\text{ppm}$  [Phenyl-ipso-C],  $137,60\text{ppm}$ ,  $136,35\text{ppm}$ ,  $136,19\text{ppm}$  [Phenyl-ortho-C],  $129,37\text{ppm}$  [Phenyl-meta-C],  $129,31\text{ppm}$  [Phenyl-para-C],  $115,83\text{ppm}$ ,  $110,78\text{ppm}$ ,  $32,15\text{ppm}$ ,  $31,75\text{ppm}$ ,  $29,90\text{ppm}$ ,  $29,86\text{ppm}$

$^1\text{H}$ -NMR (300,22 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,5\text{--}7,2\text{ppm}$  [m, 10 H],  $6,8\text{ppm}$  [s, 1 H],  $6,7\text{ppm}$  [s, 1H],  $1,25\text{ppm}$  [s, 18 H]

## 6.4.2) Abfangreaktionen mit 3,5- Di-tert-butyl-o-benzochinon

### 6.4.2.1) Umsetzung von 12 Verbindung 11

Unter Schutzgas wird in einer Quarz-Eprouvette Verbindung **12** (0,5g) in 5ml Decan gelöst. Danach werden zwei Äquivalente an 3,5-Di-tert-butyl-o-benzochinon zugegeben, was eine Blaufärbung bewirkt. Die Lösung wird unter Rühren, mittels einer Standard-UV-Lampe (Strahlungsbereich von 200- 600 nm) für 24 Stunden bestrahlt. Dabei verliert das Reaktionsgemisch die intensive Färbung und wird farblos. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abdestillieren der entstandenen Silizium-Verbindungen (die in früheren Arbeiten näher bestimmt wurden [25]). Die restlichen höher siedenden Produkte bleiben im Kolben zurück und werden mittels NMR untersucht. Dabei zeigt sich, dass sich Verbindung **11** in Ausbeuten von ca. 80% gebildet hat.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -255,25\text{ppm}$

### 6.4.2.2) Umsetzung von 13 zu Verbindung 11

Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgt wie unter Punkt 6.4.2.1 beschrieben. Man erhält Verbindung **11** in Ausbeuten von 78%.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -255,25\text{ppm}$

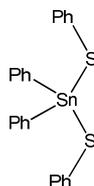
### 6.4.2.3) Umsetzung von 14 zu Verbindung 11

Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgt wie unter Punkt 6.4.2.1 beschrieben. Man erhält Verbindung **11** in Ausbeuten von 75%.

$^{119}\text{Sn}$ - NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -255,25\text{ppm}$

### 6.4.3) Abfangreaktionen mit Diphenyldisulfid

#### 6.4.3.1) Umsetzung von **12** zu Diphenyl-bis(phenylthio)stannan, **15**



Unter Schutzgas wird in einer Quarz-Eprouvette Verbindung **12** (0,5g) in 5ml Decan gelöst. Danach werden zwei Äquivalente an Diphenyldisulfid zugegeben. Die Lösung wird unter Rühren, mittels einer Standard-UV-Lampe (Strahlungsbereich von 200- 600 nm) für 48 Stunden bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abdestillieren der entstandenen Silizium-Verbindungen. Die restlichen, höher siedenden Produkte bleiben im Kolben zurück und werden mittels NMR untersucht. Dabei zeigt sich, dass sich Verbindung **15** in Ausbeuten von 70% gebildet hat

$^{119}\text{Sn}$ - NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -7,00$  ppm

#### 6.4.3.2) Umsetzung von **13** zu Diphenyl-bis(phenylthio)stannan, **15**

Unter Schutzgas wird in einer Quarz-Eprouvette Verbindung **13** (0,5g) in 5ml Decan gelöst. Danach werden zwei Äquivalente Diphenyldisulfid zugegeben. Die Lösung wird unter Rühren, mittels einer Standard-UV-Lampe (Strahlungsbereich von 200- 600 nm) für 48 Stunden bestrahlt. Mit Hilfe von NMR-Untersuchung konnte Verbindung **15** in Ausbeuten von 50% nachgewiesen werden.

$^{119}\text{Sn}$ - NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -7,00$  ppm

#### 6.4.3.3) Umsetzung von **14** zu Diphenyl-bis(phenylthio)stannan, **15**

Unter Schutzgas wird in einer Quarz-Eprouvette Verbindung **14** (0,5g) in 5ml Decan gelöst. Danach werden zwei Äquivalente Diphenyldisulfid zugegeben. Die Lösung wird unter Rühren, mittels einer Standard-UV-Lampe (Strahlungsbereich von 200- 600 nm) für 48 Stunden bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter Punkt 6.4.2.1

beschrieben. Mit Hilfe von NMR-Untersuchungen konnte Verbindung **15** in Ausbeuten von 58% nachgewiesen werden.

$^{119}\text{Sn}$ - NMR (111,9 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -7,00$  ppm

## 7) Anhang

### 7.1) Röntgenkristallographische Daten

#### 7.1.1) Röntgenkristallographische Daten der Verbindung 8

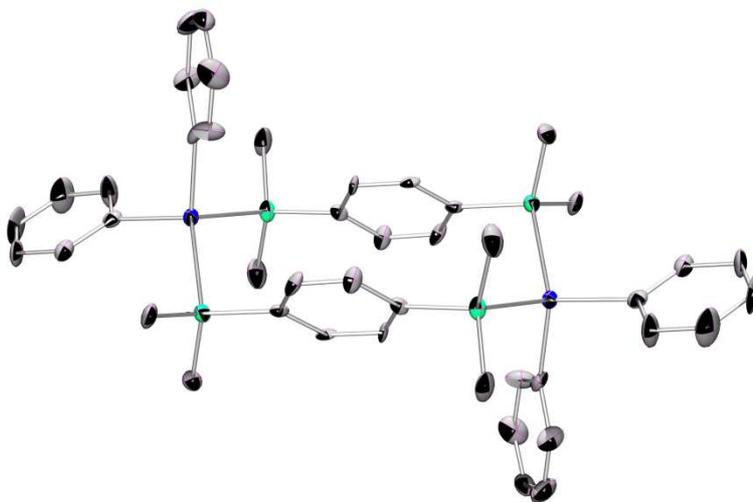


Abbildung 86: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von 8

Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>52</sub> Si <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub>	
Formula weight	930.60	
Temperature	136(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 12.1303(16) Å	α = 90°.
	b = 11.4046(14) Å	β = 99.553(5)°.
	c = 16.1405(19) Å	γ = 90°.
Volume	2201.9(5) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.404 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.271 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	944	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.04 mm <sup>3</sup>	

Theta range for data collection	1.95 to 25.50°.
Index ranges	-14<=h<=9, -11<=k<=13, -19<=l<=13
Reflections collected	8372
Independent reflections	3915 [R(int) = 0.0626]
Completeness to theta = 25.50°	95.6 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.9509 and 0.9334
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3915 / 0 / 230
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.969
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0486, wR2 = 0.0721
R indices (all data)	R1 = 0.1114, wR2 = 0.0881
Largest diff. peak and hole	0.956 and -0.846 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 7: Kristallstrukturdaten und Parameter von **8**

### 7.1.2) Röntgenkristallographische Daten der Verbindung **9**

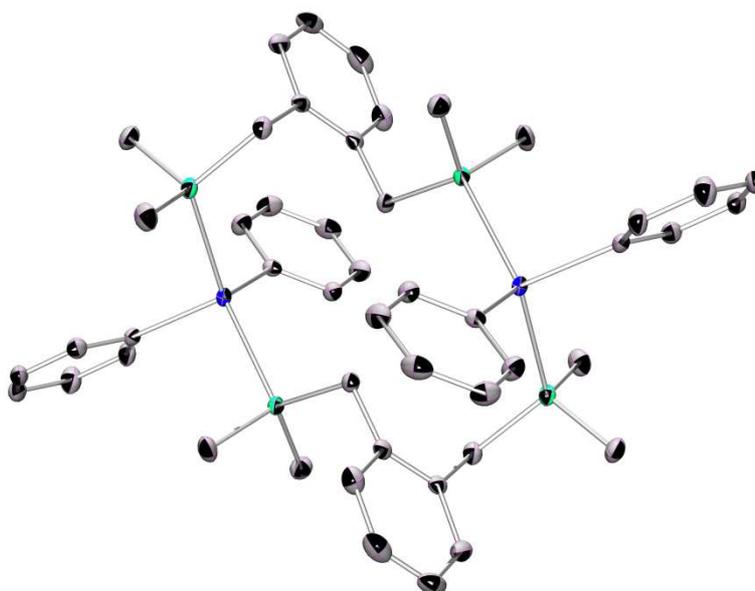


Abbildung 87: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **9**

Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>60</sub> Si <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub>	
Formula weight	986.70	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.8633(4) Å	α = 77.612(2)°.
	b = 10.7277(4) Å	β = 75.916(2)°.
	c = 13.7722(5) Å	γ = 73.272(2)°.
Volume	1201.58(8) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.364 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.169 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	504	
Crystal size	0.31 x 0.25 x 0.23 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.01 to 30.58°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	38603	
Independent reflections	7202 [R(int) = 0.0469]	
Completeness to theta = 30.00°	99.1 %	
Absorption correction	SADABS	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7202 / 0 / 248	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.064	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0186, wR2 = 0.0461	
R indices (all data)	R1 = 0.0211, wR2 = 0.0476	
Largest diff. peak and hole	0.444 and -0.472 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 8: Kristallstrukturdaten und Parameter von 9

## 7.1.3) Röntgenkristallographische Daten der Verbindung 7

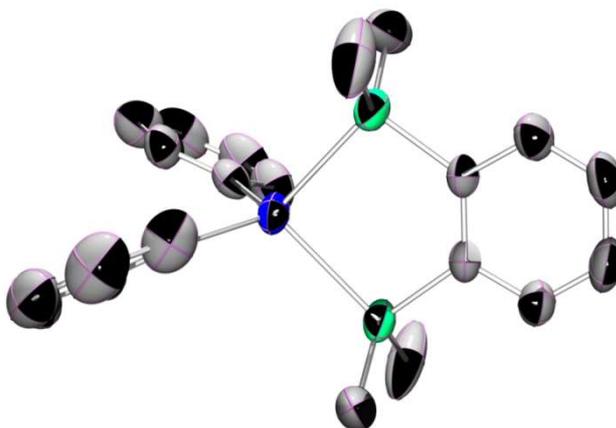


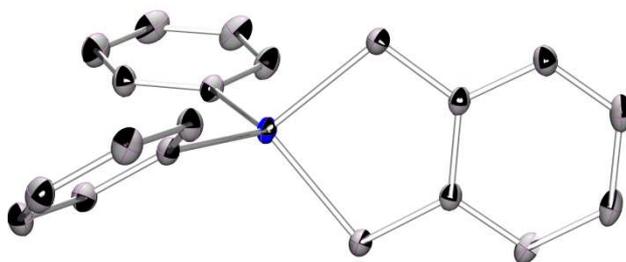
Abbildung 88: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von 7

Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> Si <sub>2</sub> Sn	
Formula weight	465.30	
Temperature	250(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 10.3228(9) Å	α = 90°.
b = 15.6588(17) Å	β = 105.961(4)°.	
c = 14.8150(19) Å	γ = 90°.	
Volume	2302.4(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.342 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.216 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	944	
Crystal size	0.17 x 0.15 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.43 to 28.00°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 20, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	9310	
Independent reflections	2708 [R(int) = 0.0241]	

Completeness to theta = 26.00	97.0 %
Absorption correction	SADABS
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2708 / 0 / 116
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.208
Final R indices [ >2sigma(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0663
R indices (all data)	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0920
Largest diff. peak and hole	0.962 and -0.898 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 9: Kristallstrukturdaten und Parameter von **7**

#### 7.1.4) Röntgenkristallographische Daten der Verbindung **31**

Abbildung 89: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **31**

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Sn	
Formula weight	377.03	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 5.8452(2) Å	α = 90°.
	b = 12.5077(5) Å	β = 93.275(10)°.
	c = 21.8634(9) Å	γ = 90°.
Volume	1595.82(11) Å <sup>3</sup>	

Z	4
Density (calculated)	1.569 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.592 mm <sup>-1</sup>
F(000)	752
Crystal size	0.65 x 0.49 x 0.23 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.88 to 32.00°.
Index ranges	-4<=h<=8, -18<=k<=17, -32<=l<=31
Reflections collected	25384
Independent reflections	5537 [R(int) = 0.0337]
Completeness to theta = 32.00°	99.7 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.7109 and 0.4243
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5537 / 0 / 191
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.062
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0212, wR2 = 0.0531
R indices (all data)	R1 = 0.0232, wR2 = 0.0542
Extinction coefficient	0.0037(3)
Largest diff. peak and hole	1.057 and -1.049 e.Å <sup>-3</sup>

*Tabelle 10: Kristallstrukturdaten und Parameter von 31*

## 7.1.5) Röntgenkristallographische Daten von 31-Funktionalisiert

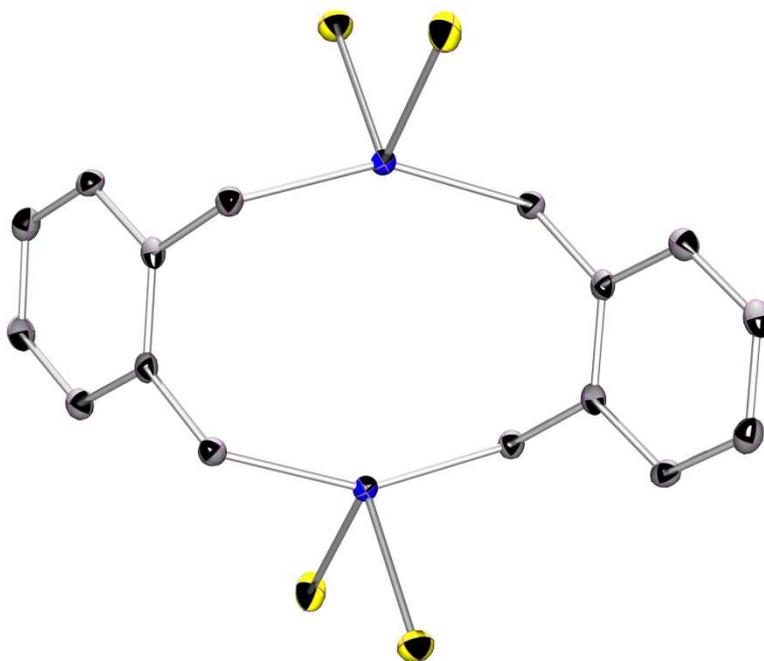


Abbildung 90: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse einer Nebenverbindung  
beim Versuch zur Funktionalisierung von 31

Empirical formula	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O Sn	
Formula weight	311.75	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 9.0808(11) Å	α = 90°.
	b = 13.1152(17) Å	β = 116.51(8)°.
	c = 9.2265(12) Å	γ = 90°.
Volume	983.3(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	2.106 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.090 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	600	

---

Crystal size	0.36 x 0.22 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.51 to 30.00°.
Index ranges	-12<=h<=12, -18<=k<=18, -12<=l<=12
Reflections collected	15953
Independent reflections	2865 [R(int) = 0.0362]
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %
Absorption correction	SADABS
Max. and min. transmission	0.7393 and 0.4025
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2865 / 2 / 115
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.054
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0220, wR2 = 0.0502
R indices (all data)	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0529
Largest diff. peak and hole	1.026 and -0.552 e.Å <sup>-3</sup>

---

*Tabelle 11: Kristallstrukturdaten und Parameter einer Nebenverbindung  
beim Versuch zur Funktionalisierung von 31*

## 8) Literaturverzeichnis:

- [1] a) B. Arkles. Chem. Tech., 543, **1983**  
b) Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, Bd. 21, Siliziumverbindungen. **1997**
- [2] N. Auner, J. Weis. Organosilicon Chemistry- From Molecules to Materials, Verlag Chemie Weinheim. **1994**
- [3] a) P. J. Koclenki. Protecting Groups. Georg Thieme Verlag, Stuttgart. **1994**  
b) J. March. Advanced Organic Chemistry, 4<sup>th</sup> ed. John Wiley & Sons. **1992**
- [4] C. A. Pearce. J. Chem. Soc. 20, **1972**
- [5] E. Frankland. Justus Liebigs Annalen der Chemie. 171, **1849**
- [6] G. J. M. van der Kerk, J.G. A. Luijten. J. Appl. Chem. 6, 54, **1956**
- [7] S. C. Britten. Tin and its Uses. 63, 10, **1956**
- [8] B. F. Müller. Zinn- Taschenbuch, Metall Verlag, Berlin. **1975**
- [9] B. Müller. Zinnorganische Verbindungen in aquatischen Systemen. Beitrag im Rahmen des umweltgeochemischen Seminars. **2002**
- [10] F. Uhlig. Habilitationsschrift, Universität Dortmund. **1999**
- [11] U. Hermann, I. Prass, F. Uhlig. Universität Dortmund. Unpublished, **1999**
- [12] T. Schollmeier, M. Schürmann, F. Uhlig. J. Organomet. Chem. 686, 332, **2003**
- [13] K. Decker. Dissertation. TU Graz, **2007**
- [14] J. Binder. Diplomarbeit. TU Graz, **2008**
- [15] J. J. Eisch, Boguslaw. Eur. J. Inorg. Chem. 761- 769, **1998**
- [16] E. Zarl. Dissertation. TU Graz. **2008**
- [17] E. Zarl, F. Uhlig. Zeitschrift für Naturforschung. 64b, 1591- 1597, **2009**
- [18] J. J. Eisch, Boguslaw. Eur. J. Inorg. Chem. 761- 769, **1998**
- [19] M. F. Lappert, A. H. White. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 775-785, **1992**
- [20] T. Schollmeier, F. Uhlig. Zeitschrift für Naturforschung. 59b, 1462- 1470, **2004**
- [21] D. Genser. Diplomarbeit. TU Graz. **2010**
- [22] R. Sommer. Journal of Organic Chemistry. 33, 1119-1122, **1967**
- [23] M. Lechner. Dissertation. TU Graz. **2010**
- [24] A. K. Narula. Int. J. Chem. Sci. 1(2), 141- 144, **2003**
- [25] J. Binder. Diplomarbeit. TU Graz, **2008**
- [26] F. Uhlig et al. unpublished
- [27] E. Fossum. Macromolecules. 28, 1618- 1625, **1995**
- [28] M. Cypryk, Y. Gupta. J. Am. Chem. Soc. 113, 1046-1047, **1991**
- [29] M. Bouquey, A. Soum. J. of Organometallic Chemistry. 521, 21- 27, **1996**

- [30] E. Duguet, A. Soum. *Macromolecules*. 25 (19), 4835-4839, **1992**
- [31] W. J. Leigh. *Organometallics*. 26, 6268-6276, **2007**
- [32] W. J. Leigh. *Organometallics*. 26, 1339-1348, **2007**
- [33] S. Samule, K. Baines. *J. of Organometallic Chemistry*. 636, 130-137, **2001**
- [34] W. j. Leigh, K. H. Panell. *Organometallics*. 19(16), 3232- 3241, **2000**
- [35] N. P. Tolti, W. J. Leigh, *Journal of the American Chemical Society*. 120(6), 1172- 1178, **1998**
- [36] W. J. Leigh, R. Harrington. , *Journal of the American Chemical Society*. 126(49), 16105- 16116, **2004**
- [37] W. J. Leigh, R. Harrington. *Organometallics*. 25(8), 2055- 2065, **2006**
- [38] R. Becerra, W. J. Leigh. *Journal of the American Chemical Society*. 127(49), 17469-17478, **2005**
- [39] A. G. Davies. *Organotin Chemistry*, 2nd Edition.
- [40] M. Mehring, M. Schürmann, I. Paulus, K. Jurkschat. *Journal of Organometallic Chemistry*. 574, 176- 192, **1999**
- [41] T. Kuate, W. Hiller, K. Jurkschat. *Organometallics*. 29, 5456- 5471, **2010**
- [42] M. Blumenstein, O. Metzger. *Tetrahedron: Asymmetry*. 14, 3069- 3077, **2003**
- [43] M. Gielen, V. Eynde. *Journal of Organometallic Chemistry*. 217, 205- 213, **1981**
- [44] J. Beckmann, M. Schürmann, K. Jurkschat. *New J. Chem*. 28, 1268- 1276, **2004**
- [45] M. Newcomb, T. Blanda. *J. Am. Chem.Soc.* 109, 7878-7879, **1987**
- [46] M. Lemmler. *Dissertation. Universität Oldenburg*. **2002**
- [47] M. Blumenstein. *Stereoselektive Reaktionen in der Radikalchemie*, Shaker Verlag, Aachen, **1997**
- [48] M. Saito, R. Haga. *Heteroatom Chemistry*. 12(5), 349-353, **2001**
- [49] W. A. Gustavson, J. J. Zuckerman. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 4126-4131, **1981**
- [50] M. Saito, R. Haga. *Eur. J. Inorg. Chem.* 3750- 3755, **2005**
- [51] M. Saito, R. Haga. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1297- 1306, **2007**
- [52] M. Saito, R. Haga. *Chem. Eur. J.* 14, 4068- 4073, **2008**
- [53] M. Saito, M. Shiratake. *Journal of Organometallic Chemistry*. 694, 4056- 4061, **2009**
- [54] M. Jankowiak. *J. Org. Chem.* 690, 4478-4487, **2005**
- [55] W. Uhlig. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 619, 1479- 1482, **1993**
- [56] R. Fischer, T. Schollmeier, F. Uhlig. *Appl. Organometal. Chem.* 19, 523-529, **2005**
- [57] E. Eru, B. Wyatt. *Ttrahedron*. 51(10), 3033- 3044, **1995**

- [58] W. Wang, T. Li. *J. Org. Chem.* 62, 6598-6602, **1997**
- [59] D. Hou, G. Tsai. *J. Org. Chem.* 72, 9231- 9239, **2007**
- [60] X. Liu, A. Halcrow. *Tetrahedron.* 58, 603-611, **2002**
- [61] S. Doherty, J. Knight, W. Clegg. *Organometallics.* 26, 2465- 2468, **2007**
- [62] A. T. Blomquist. *Organic Chemistry.* **1954**
- [63] P. R. Ashton, J. P. White, D. J. Williams. *Chem. Eur. J.* 3(1), 152-170, **1997**
- [64] S. Birch, R. A. Ronald. *Sulfur Compounds Related To Tetroleum.* 1449-1463, **1954**
- [65] C. Vales, J. Rebek. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 12733- 12745, **1995**
- [66] H. Kawai, T. Suzuki. *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 4281- 4286, **2006**
- [67] T. Otsubo, S. Misumi. *Ttrahedron Letters.* 24(44), 4851- 4854, **1983**
- [68] O. Mischenko. TU Graz. Unpublished
- [69] J. Barrau. *Journal od Organometallic Chemistry.* 561, 167- 174, **1998**
- [70] A. V. Lado, G. A. Abakumov. *Inorganica Chimica Acta.* 358, 4443- 4450, **2005**
- [71] M. Mehring, M. Schürmann, K. Jurkschat. *Journal of Organometallic Chemistry.* 574, 176-192, **1999**
- [72] R. Yu-jie. *Chem. Res. Chinese U.* 18(3), 372- 374, **2002**
- [73] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N.Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**
- [74] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 108, 664 (1998); J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54, 16533 (1996)[d95] T. H. Dunning Jr. P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, Vol. 3 (plenum, NY, 1976) 1-28.

- [sdd] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, Mol. Phys. 1993, 80, 1431
- [75] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, The IGLO-Method: Ab Initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities, Springer-Verlag, Heidelberg, vol. 23., **1990**
- [76] W. Bunge. Methoden der organischen Chemie. Georg Thiem Verlag. Stuttgart, **1959**

## 9) Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Geburtsdatum	04.07.1984
Geburtsort	Graz
Familienstand	ledig
Eltern	Josef und Maria Binder

### Schul- und Hochschulausbildung

---

27/11/08	Graduiert an der Technischen Universität Graz für Technische Chemie
10/03 – 11/08	Studium Technische Chemie an der Technischen Universität Graz
09/98 – 07/02	Bundesoberstufenrealgymnasium Deutschlandsberg
09/94 – 07/98	Hauptschule Wies
09/90 – 07/94	Volksschule Wies

### Präsenzdienst

---

Von 01/10/02 – bis 25/04/03 in der Gablenzkaserne in Graz

### Studienbegleitende Tätigkeiten

---

01/10/08 – 31.10.2011	Studienassistent am Institut für Anorganische Chemie
Seit 1.11.2011	Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie

### Persönliche Interessen

---

Sport (Fußball, Laufen, Wandern, Schifahren)  
Lesen