



Dipl.-Ing. Johann Pichler

**Zur Synthese und Charakterisierung von
Aminopropylzinnverbindungen**
-
**Umweltfreundliche Katalysatoren für die technische
Polyurethansynthese**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der technischen Wissenschaften

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Frank Dieter Uhlig

Institut für Anorganische Chemie

Fakultät für Technische Chemie, Verfahrenstechnik und Biotechnologie

Graz, November 2014

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present doctoral dissertation.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

„Ein Text ist nicht dann vollkommen, wenn man nichts mehr hinzufügen kann, sondern dann, wenn man nichts mehr weglassen kann.“

~ Antoine de Saint-Exupéry ~

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle besonders bei meinem Doktorvater Prof. Frank Uhlig bedanken. Du warst mit deiner menschlichen Art und Deinem fachlichen Rat zum richtigen Zeitpunkt stets eine Motivation um meinen Ideen in dieser Arbeit zum Erfolg zu verhelfen. Danke für Dein in mich gestecktes Vertrauen und die Möglichkeit dieses interessante Dissertationsthema bearbeiten zu dürfen.

Bei Prof. Roland Fischer und Dr. Ana Torvisco Gomez danke ich besonders für die Aufnahme und Lösung meiner zahlreichen Röntgeneinkristallstrukturen.

Prof. Otto Fruhwirth danke ich für die Durchführung der TGA/DSC/MS-Analysen und für die Hilfestellung bei ihrer Auswertung.

Ein besonderes Dankeschön geht auch an meine Projektstudenten Lydia Peschel, Rita Barta (früher Ambach), Eva Lackner, Sabrina Weissengruber, Sarah Schiller, Kathrin Heckenbichler, Michael Schalli, Maximilian Maierhofer, Philipp Müller sowie meinen beiden Bachelorstudenten Petra Hofstadler und Verena Stein. Danke für euer Engagement und eure tatkräftige Mitarbeit.

Meine Kollegen aus dem Altbau, die mit mir auch nach ihrem Abgang vom Institut weiterhin in Freundschaft verbunden blieben, möchte ich an dieser Stelle nochmals danken. Ihr habt mir die damalige Zeit am Institut zu einer schönen und bereichernden werden lassen. Danke Georg, Stefan, Thomas, Henning, Hansi, Susi, Petra, Kathrin und Birgit. Ebensolcher Dank gilt auch jenen, die im Laufe der Zeit dazu gestoßen sind und mir den Tag mit lebhaften Diskussionen, kleinen Reibereien und Kollegialität versüßten bzw. dies immer noch tun. Danke Cathrin, Thomas und Michael.

Bei der AG-Uhlig und meinen Kollegen vom Institut möchte ich mich für Unterstützung und Hilfe in allen möglichen Dingen bedanken, genauso wie für die gute Zusammenarbeit.

Meinen Eltern und meinen Freunden danke ich für das erwiesene Verständnis und die moralische Unterstützung in den letzten Jahren. Ohne euch wäre ich wohl nicht da wo ich heute bin.

Kurzfassung

Sowohl in der modernen Laborsynthese, als auch in der großtechnischen Anwendung sind Katalysatoren nicht mehr weg zu denken. Ihr Einsatz ermöglicht die Durchführung von Reaktionen auf eine kostengünstige und ressourcenschonende Art und Weise. Es verwundert daher nicht weiter, dass sowohl der Entwicklung neuer Katalysatoren sowie der Erschließung weiter Anwendungsgebiete und der Optimierung bereits bestehender Systeme in der akademischen und industriellen Forschung ein großes Interesse gewidmet ist.

Ein wichtiges Einsatzgebiet für die technische Katalyse ist die Synthese von Polymeren. Hierbei sei insbesondere auf die Ziegler-Natta-Synthese von Polyethylen und -propylen verwiesen, welche ohne entsprechende Katalysatoren in dieser Form nicht denkbar wäre. Aber auch für die Synthese von Polysilikon und insbesondere Polyurethanen bedient man sich der Katalyse. In den beiden letztgenannten Fällen kommen bis dato aus ökonomischen Gründen de facto ausschließlich Organozinnverbindungen zum Einsatz. Unglücklicherweise zeigen die hierbei verwendeten Substanzen negative Auswirkungen auf das Ökosystem und wurden daher internationalen Anwendungsbeschränkungen unterworfen.

Ziel dieser Arbeit war es daher neuartige Organozinnverbindungen zu synthetisieren, welche einerseits eine entsprechende katalytische Aktivität aufweisen um die aktuell eingesetzten Verbindungen in ihrer Anwendung zu ersetzen, ohne jedoch andererseits über die mit ihnen einhergehenden negativen Auswirkungen zu besitzen. Dies wird durch das Einbringen einer Aminopropylseitenkette in die katalytisch aktiven Moleküle erreicht, welche hierdurch in die Lage versetzt sind über kovalente Bindungen dauerhaft in den Zielpolymeren eingeschlossen zu sein. Hierdurch werden sie – entgegen den aktuell eingesetzten Verbindungen – einem Leach-Out in die Umwelt und den damit verbundenen, negativen Auswirkungen entzogen. Alle in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wurden hinsichtlich ihrer chemischen und strukturellen Eigenschaften mittels modernster Analysetechniken identifiziert und umfassen charakterisiert. Mit ausgewählten Verbindungen wurden weiters Katalyseexperimente an entsprechenden Testsystemen durchgeführt, wobei einige Substanzen eine hervorragende Aktivität aufwiesen.

Abstract

Both in modern laboratory synthesis as well as in large-scale applications, catalysts play an important role. Their use allows carrying out chemical reactions in an economic and resource-saving way. It is therefore not surprising, that the development of new catalysts as well as exploration of further application areas and the optimization of already used systems has gained major interest in academic as well as in industrial research.

An important field of application for technical catalysis is the synthesis of polymeric materials. Here reference is made in particular to the Ziegler-Natta-synthesis of polyethylene- and propylene, which would not be possible without appropriate catalysts. Also for the synthesis of polysilicones and in particular polyurethanes catalysis is used. In the latter two cases so far almost exclusively organotin-compounds are used for economic reasons. Unfortunately, the compounds used in this case have a negative impact on the ecosystem and as a result were subjected to international restrictions on their use.

As the aim of this thesis novel organotin compounds were synthesized, which on the one hand have a corresponding catalytic activity to replace the currently used compounds in their application, while lacking on the negative effects attendant with them. This is achieved by the introduction of an aminopropyl side chain into the catalytically active molecules, which can thereby be incorporated through covalent bonds permanently into the target polymer compound. For this reason – in contrast to the currently used compounds - a leach-out into the environment and the negative impacts associated with it are revoked. All compounds presented in this thesis were identified and characterized in terms of their chemical and structural properties by the use of modern analytical techniques. Furthermore, from selected compounds catalysis experiments were carried out on respective test systems, with some compounds showing excellent activity.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	IV
Kurzfassung	V
Abstract	VI
Inhaltsverzeichnis	VII
1. Einleitung	1
1.1 Zinn allgemein.....	1
1.2 Metallorganische Zinnverbindungen.....	2
1.3 Aufgabenstellung.....	4
2. Literaturstand	6
2.1 Darstellung von Organozinnverbindungen.....	6
2.2 Organozinnverbindungen mit Aminoalkylseitenketten.....	10
2.3 Höherkoordinierte Organozinnverbindungen allgemein.....	15
2.4 Höherkoordinierte Organozinnverbindungen C-3 Donorseitenketten.....	18
3. Durchführung und Ergebnisse	28
3.1 Darstellung von Aminopropylzinnverbindungen.....	28
3.2 Thermolyse von Aminopropylzinnhydrohalogeniden.....	30
3.3 Derivatisierung von 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin (23).....	35
3.4 Halogenhomologe von 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin (23).....	37
3.5 Supramolekulare Strukturen der Diethylaminopropylzinnhalogenide.....	39
3.6 Alkylhomologe von 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin (23).....	42
3.7 Acetylderivate von 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin (23).....	43
3.8 Darstellung von Diaminopropylzinndichlorid.....	44
3.9 Darstellung von Diaminopropylzinndiacetat.....	50
3.10 Gegenüberstellung der erhaltenen Strukturtypen.....	52
3.11 Testversuche zur Katalyse.....	54
3.11.1 Umesterungsversuche.....	54
3.11.2 Urethansynthese.....	57
4. Zusammenfassung und Ausblick	61
5. Experimenteller Teil	63
5.1 Allgemeines.....	63
5.1.1 Arbeitsmethoden.....	63
5.1.2 Lösungsmittel.....	63
5.1.3 Chemikalien.....	64
5.1.4 Messgeräte.....	64

5.2	Katalyse	67
5.2.1	Umesterung.....	67
5.2.2	Urethansynthese	68
5.2.3	Allgemeine Darstellungsmethoden	69
5.3	Synthese literaturbekannter Verbindungen	72
5.3.1	5-Chlorpentan-1-aminhydrochlorid ^[156]	72
5.3.2	2-(Triphenylstannyl)ethan-1-aminhydrochlorid ^[103]	72
5.3.3	2-(Triphenylstannyl)ethan-1-amin ^[103]	73
5.3.4	Tricyclohexylzinnhydrid ^[157]	73
5.3.5	Tri- <i>tert</i> -butylzinnchlorid ^[158]	73
5.3.6	Tri- <i>tert</i> -butylzinnhydrid ^[159]	74
5.3.7	Di- <i>tert</i> -butylphenylzinnchlorid ^[160]	74
5.3.8	Di- <i>tert</i> -butylphenylzinnhydrid ^[161]	74
5.3.9	Dibutyl(phenyl)zinnhydrid ^[162]	74
5.3.10	Dimethyl(phenyl)zinnhydrid ^[163]	75
5.3.11	Tetra-1-naphthylzinn ^[70]	75
5.3.12	Di-1-naphthylzinndichlorid ^[70]	75
5.3.13	Tetrakis(trimethylsilyl)zinn ^[164]	76
5.3.14	Diethylphenylzinnchlorid ^[95]	76
5.3.15	Di- <i>iso</i> -propyldiphenylzinnhydrid ^[165]	76
5.3.16	Phenylzinntrihydrid ^[166]	76
5.4	Synthese neuartiger Verbindungen.....	77
5.4.1	(<i>E</i>)- <i>N</i> -(5-Chlorpentyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin	77
5.4.2	(<i>E</i>)-2,2-Dimethyl- <i>N</i> -(5-(triphenylstannyl)pentyl)propan-1-imin	77
5.4.3	(<i>E</i>)- <i>N</i> -(2-Chlorethyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin	78
5.4.4	(<i>E</i>)-2,2-Dimethyl- <i>N</i> -(2-(triphenylstannyl)ethyl)propan-1-imin	78
5.4.5	Triphenylstannan	78
5.4.6	(<i>E</i>)-2,2-Dimethyl- <i>N</i> -(3-(triphenylstannyl)propyl)propan-1-imin	79
5.4.7	3-(Triphenylstannyl)propan-1-aminhydrochlorid	79
5.4.8	3-(Triphenylstannyl)propan-1-amin (48)	80
5.4.9	(<i>E</i>)-2,2-Dimethyl- <i>N</i> -(3-(tricyclohexylstannyl)propyl)propan-1-imin	80
5.4.10	3-(Tricyclohexylstannyl)propan-1-aminhydrochlorid	81
5.4.11	3-(Tricyclohexylstannyl)propan-1-amin.....	81
5.4.12	(<i>E</i>)-2,2-Dimethyl- <i>N</i> -(3-(tri- <i>tert</i> -butylstannyl)propyl)propan-1-imin	81
5.4.13	3-(Tri- <i>tert</i> -butylstannyl)propan-1-aminhydrochlorid.....	82
5.4.14	3-(Tri- <i>tert</i> -butylstannyl)propan-1-amin	82
5.4.15	Dicyclohexylphenylzinnchlorid	83
5.4.16	Dicyclohexylphenylzinnhydrid.....	83

5.4.17 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(3-(Dicyclohexyl(phenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin.....	84
5.4.18 3-(Chlordicyclohexylstannyl)propan-1-amin (36)	84
5.4.19 (3-Aminopropyl)dicyclohexylstannylacetat.....	85
5.4.20 (3-Aminopropyl)dicyclohexylstannyllaurat	85
5.4.21 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(3-(Di- <i>tert</i> -butyl(phenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin.....	86
5.4.22 3-(Di- <i>tert</i> -butyl(phenyl)stannyl)propan-1-aminhydrochlorid	86
5.4.23 [1,1'-Biphenyl]-4-yldi- <i>tert</i> -butylchlorstannan.....	87
5.4.24 [1,1'-Biphenyl]-4-yldi- <i>tert</i> -butylstannan	87
5.4.25 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(3-([1,1'-Biphenyl]-4-yldi- <i>tert</i> -butylstannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin	87
5.4.26 Di- <i>tert</i> -butylchloro(4-methoxyphenyl)stannan	88
5.4.27 Di- <i>tert</i> -butyl(4-methoxyphenyl)stannan.....	88
5.4.28 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(3-(Di- <i>tert</i> -butyl(4-methoxyphenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin	88
5.4.29 Bromdi- <i>tert</i> -butyl(naphthalen-1-yl)stannan	88
5.4.30 Di- <i>tert</i> -butyl(naphthalen-1-yl)stannan	89
5.4.31 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(3-(Di- <i>tert</i> -butyl(naphthalen-1-yl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin	90
5.4.32 3-(Di- <i>tert</i> -butyl(phenyl)stannyl)propan-1-amin	90
5.4.33 3-(Di- <i>tert</i> -butylchlorostannyl)propan-1-amin (37).....	90
5.4.34 (3-Aminopropyl)di- <i>tert</i> -butylstannylacetat (39).....	91
5.4.35 (3-Aminopropyl)di- <i>tert</i> -butylstannyllaurat	91
5.4.36 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(3-(Dibutyl(phenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin	92
5.4.37 3-(Dibutyl(phenyl)stannyl)propan-1-aminhydrochlorid	92
5.4.38 3-(Dibutylchlorostannyl)propan-1-amin (34)	93
5.4.39 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(3-(Dimethyl(phenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin .	93
5.4.40 3-(Chlordimethylstannyl)propan-1-amin (33)	94
5.4.41 Di- <i>iso</i> -propylphenylzinnchlorid.....	95
5.4.42 Di- <i>iso</i> -propylphenylstannan	95
5.4.43 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(3-(Di- <i>iso</i> -propyl(phenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin.....	95
5.4.44 3-(Chlordi- <i>iso</i> -propylstannyl)propan-1-amin (35).....	95
5.4.45 (3-Aminopropyl)di- <i>iso</i> -propylstannylacetat (38)	96
5.4.46 Diethylphenylzinnhydrid.....	96
5.4.47 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(3-(Diethyl(phenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin	96
5.4.48 3-(Diethyl(phenyl)stannyl)propan-1-aminhydrochlorid (22).....	97
5.4.49 3-(Diethyl(phenyl)stannyl)propan-1-amin (27)	97
5.4.50 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin (23)	98

5.4.51 3-(Bromdiethylstannyl)propan-1-amin (31)	98
5.4.52 3-(Diethiodostannyl)propan-1-amin (32)	99
5.4.53 3-(Diethylfluorostannyl)propan-1-amin (25)	99
5.4.54 (3-Aminopropyl)diethylstannylacetat (26)	100
5.4.55 (3-Aminopropyl)diethylstannyllaurat (50)	100
5.4.56 3,3'-(1,1,2,2-Tetraethylstannane-1,2-diyl)bis(propan-1-amin) (24) ..	101
5.4.57 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(3-(Chlorodiethylstannyl)propyl)-1-phenylmethanimin (28)	101
5.4.58 Tris(3-amino- <i>N</i> -(2,2-dimethylpropyliden)-prop-1-yl)phenylstannan	102
5.4.59 Tetrakis(3-amino- <i>N</i> -(2,2-dimethylpropyliden)-prop-1-yl)zinn	102
5.4.60 Di-1-naphthylbis(trimethylsilyl)zinn	103
5.4.61 Bis(3-amino- <i>N</i> -(2,2-dimethylpropyliden)-prop-1-yl)di-1-naphthyl- stannan.....	103
5.4.62 Diphenyl(propyl)zinnchlorid	103
5.4.63 Diphenyl(propyl)stannan.....	104
5.4.64 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(3-(Diphenyl(propyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin	104
5.4.65 3-(Diphenyl(propyl)stannyl)propan-1-aminhydrochlorid.....	104
5.4.66 3-(Diphenyl(propyl)stannyl)propan-1-amin	105
5.4.67 3,3'-(Dichlorstannadiyl)bis(propan-1-amin)dihydrochlorid (46)	105
5.4.68 3,3'-(Dichlorstannanediyl)bis(propan-1-amin) (41)	106
5.4.69 Bis(3-aminopropyl)stannanediyl diacetat (47)	107
5.4.70 Bis(3-aminopropyl)stannanediyl dilaurat.....	107
5.4.71 3-(Dichlor(propyl)stannyl)propan-1-aminhydrochlorid.....	107
5.4.72 3-(Dichlor(propyl)stannyl)propan-1-amin	108
5.4.73 (3-Aminopropyl)(propyl)stannanediyl diacetat (51)	109
Literaturverzeichnis.....	110

1. Einleitung

1.1 Zinn allgemein

Zinn zählt zu den am längsten bewusst von der Menschheit verwendeten Elementen des Periodensystems und war neben den Metallen Gold, Silber, Eisen und Quecksilber bereits in der Antike bekannt. Insbesondere führte seine Fähigkeit zur Bildung einer harten Legierung mit Kupfer zu bedeutenden Fortschritten in der Menschheitsgeschichte, welche sich auch darin zeigen, dass diese Legierung (Bronze) namensgebend für die ganze Epoche war. ^[1,2]

Von der Bronzezeit bis heute ist die Verwendung von Zinn als Legierungselement, insbesondere in der Herstellung von Lotmaterialien, eine der wichtigsten. ^[3] Im europäischen Mittelalter kam eine weitere Anwendung hinzu, welche teilweise bis heute Bedeutung hat. Zinn wurde unlegiert als metallischer Werkstoff zur Herstellung von Gebrauchs- Kunst- & Kulturgütern verwendet. ^[1] Dies ist hauptsächlich auf seine einfache Bearbeitbarkeit als weiches Metall, seine Beständigkeit gegen Luft und Feuchtigkeit und seinen niedrigen Schmelzpunkt von 232 °C zurückzuführen, welchen sich die Glasindustrie im Rahmen der Float-Glasherstellung noch immer zu Nutze macht. ^[3] Seit Mitte des 19. Jh. werden mit elementarem Zinn beschichtete Konservendosen industriell gefertigt, ^[4] was seither eine der Hauptanwendungen für metallisches Zinn darstellt.

Verbindungen des Zinns finden ebenfalls seit langer Zeit Verwendung. So war SnCl_4 , eine der heute technisch wichtigsten Zinnverbindungen, bereits im Mittelalter bekannt. ^[5] Zu Beginn des 20. Jh. wurde SnCl_4 als chemischer Kampfstoff bzw. als Nebelerzeuger im 1. Weltkrieg eingesetzt. ^[6] Weiters entwickelte es sich für die, nach dem 2. Weltkrieg aufstrebende, industrielle Organozinnchemie zum zentralen Ausgangsmaterial und stellt seither die Basis für die in dieser Zeit entdeckten Biozide auf Organozinnbasis dar. ^[7] Die neueste und derzeit stark im Wachstum befindliche Anwendung von Zinn ist die Herstellung von ITO (Indium-Tin-Oxid) eines keramischen und optisch transparenten Halbleiters, welcher unter anderem in OLED's verwendet wird. ^[8]

Die Gewinnung von elementarem Zinn erfolgt, abgesehen vom Recycling aus Weißblechabfall, welcher weltweit den bedeutendsten Sekundärrohstoff darstellt, seit dem Mittelalter auf die gleiche Art. Hierzu wird das bedeutendste Zinnerz SnO_2 (Kassiterit) mit Kohlenstoff reduziert und die Zinnschmelze nachfolgend durch Seigerung gereinigt. ^[9] Der Hauptanteil von SnO_2 wird heute jedoch nicht mehr bergmännisch gewonnen, sondern stammt zu 80% aus sekundären Seifenlagerstätten in den Flussmündungsdeltas Zentralasiens.

Aufgrund dessen sind auch die größten Zinnförderländer China und Indonesien mit zusammen 50% der Weltförderung (2013). ^[10] Der aktuelle Weltjahresverbrauch an Zinn beträgt derzeit rund 290.000 t (2001), ^[11] wobei aufgrund des sukzessiven Ersatzes von Zinn-Blei-Loten durch reine Zinn-Lote zukünftig ein jährlicher Anstieg von 10% zu erwarten ist. ^[11] Die industriellen Anwendungsbereiche des Elements verteilen sich folglich zu je rund 1/3 auf Lotmaterial, Weißblech und Chemikalien/Pigmente. ^[12] Von der letzten Gruppe entfallen rund 50% auf Organozinnverbindungen, ^[13] woraus sich das große ökologische und ökonomische Interesse an diesen Verbindungen ableitet.

1.2 Metallorganische Zinnverbindungen

Ausgehend von ihrer industriellen Anwendung sind die metallorganischen Verbindungen der 14. Gruppe mengenmäßig die mit Abstand bedeutendsten des Periodensystems - hierbei insbesondere jene des Siliziums und des Zinns. Die vielfältigen Eigenschaften dieser Substanzen bewirkten eine intensive Untersuchung ihrer Chemie beginnend mit Ende des 2. Weltkriegs.

Die Substanzklasse als solche hat jedoch eine gut 100 Jahre längere Geschichte. Et_2SnI_2 wurde von Frankland bereits 1859 ^[14] entdeckt und stellt somit, neben dem ebenfalls von ihm im Jahr 1848 erstmals dargestellten Et_2Zn , ^[15,16] eine der ersten metallorganischen Verbindungen überhaupt dar. Obwohl 4-wertige Organozinnverbindungen, genauso die ihre leichteren Siliziumhomologen, für metallorganische Verbindungen eine sehr hohe Stabilität aufweisen und im Allgemeinen unter Laboratmosphäre gehandhabt werden können, blieben sie für die folgende Zeit von mehr oder weniger rein akademischem Interesse. Daran änderte auch die wesentlich vereinfachte Herstellung von insbesondere

unterschiedlich substituierter Verbindungen mittels der um die Wende zum 20. Jh. entdeckten Grignardverbindungen wenig. ^[17,18]

Sowohl die Entwicklung der Chemie, als auch die breitgefächerte Anwendung derartiger Verbindungen, geschah ähnlich wie bei den Organosiliziumderivaten erst nach dem 2. Weltkrieg. Bereits kurz nachdem van der Kerk 1959 ihre bioziden Eigenschaften entdeckte, ^[19] wurden Organozinnverbindungen sowohl in Holz- und Pflanzenschutzmitteln, ^[7,20] in algenabweisenden Schutzanstrichen („Antifouling“-Farbe) für Wasserfahrzeuge ^[21] als auch in Textilien verwendet. ^[22] In weiterer Folge wurde entdeckt, dass Organozinnverbindungen hervorragende Eigenschaften als Katalysatoren zur technischen Silikon- ^[23] und vor allem Polyurethansynthese ^[24] zeigen, genauso wie sie UV-Schutz für PVC vermitteln. ^[25] So sind auch heute dies die 3 mengenmäßig wichtigsten Anwendungen (Biozide, Katalysatoren, UV-Schutz), wenn auch wie später angeführt mit rückläufiger Tendenz.

Nachdem Ende der 60er Jahre die antineoplastische Wirkung der *cis*-Platinverbindungen durch Rosenberg entdeckt wurde, ^[26] rückte auch die potentielle Möglichkeit einer pharmazeutischen Nutzung der Organozinnverbindungen in den Mittelpunkt des Interesses. Dies vor allem deshalb, da auf der einen Seite bereits ihre bioziden Eigenschaften erkannt waren und sie auf der anderen Seite recht einfach synthetisch zugänglich sind. Sehr bald wurde erkannt, dass jene Verbindungen zwar in Zellkulturen wirksam waren, jedoch für eine entsprechende pharmazeutische Nutzung eine zu geringe Wasserlöslichkeit aufwiesen. Es wurden daraufhin zahlreiche, unterschiedliche Ansätze untersucht um die Bioverfügbarkeit der Substanzen zu erhöhen. ^[27]

Aufgrund ihres ubiquitären Vorkommens wurde in den 80er Jahren den Umweltauswirkungen der in Verkehr gebrachten Organozinnverbindungen und ihrer Abbauprodukte verstärkte Beachtung geschenkt. So zeigte sich, dass viele der großtechnisch verwendeten Verbindungen, über ihre bekannte und teilweise genutzte recht hohe akute Toxizität ^[28,29] hinausgehende, negative Einflüsse auf höhere Lebewesen haben. Unglücklicherweise gehören die meisten dieser Verbindungen - zusammen mit weiteren Chemikalien - wie z.B.: Nonylphenolen ^[30] und Phthalaten zu den Xeno-Östrogenen, welche als endokrine Disruptoren ^[31] in

den Sexualhormonstoffwechsel eingreifen - mit weitreichenden negativen Folgen für Mensch und Tier.^[32]

Als Folge dieser Erkenntnisse wurden und werden national sowie international Versuche unternommen die Anwendung und Vorbereitung derartiger Verbindungen zu unterbinden, da die hormonelle Wirkdosen so gering sind, dass diese Konzentrationen in allen Ökosystemen leicht erreicht werden und eine Abtrennung und sichere Beseitigung technisch nicht zu bewerkstelligen ist.^[33] Aus diesem Grund begann die EU ab Mitte der 90er Jahre mit dem Erlass von Verordnungen und Richtlinien, welche das sukzessive aus dem Verkehr ziehen dieser Chemikalien erwirkte.^[34] Mit der jüngsten diesbezüglichen Entscheidung der europäischen Kommission wird, beginnend mit 01.01.2015, die letzte wichtige zinnorganische Substanzgruppe in ihrer Anwendung de facto verboten, nämlich die Sn-haltigen Katalysatoren zur Polyurethanherstellung.^[35]

1.3 Aufgabenstellung

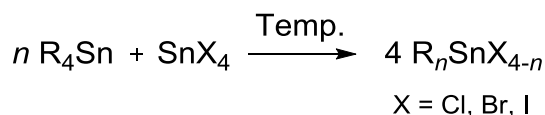
Aufbauend auf meine dieser Dissertation vorangegangenen Diplomarbeit^[36] und Bezug nehmend auf die vorhin angeführten Tatsachen, sollen in dieser Arbeit neue, technisch nutzbare Organozinnverbindungen dargestellt werden. Diese sollen als Ersatz für die bisher verwendeten, aber inzwischen aus guten Gründen verbotenen, Substanzen dienen ohne deren unerwünschte Wirkungen aufzuweisen. Besonderes Augenmerk liegt hierbei insbesondere auf den katalytisch aktiven Zinnverbindungen zur Synthese von Polyurethanen, da diese zu den 6 mengenmäßig (in Summe 90% der Weltjahresgesamtproduktion) wichtigsten Kunststoffen zählen.^[37] Entsprechende wirtschaftliche Bedeutung kommt daher auch ihrer Herstellung zu. Die gängigen Verfahren beruhen im Wesentlichen auf der hervorragenden katalytischen Aktivität, dem günstigen Preis und der einfachen Herstellung der eingesetzten Organozinnverbindungen. Die zur Verfügung stehenden Ersatzverbindungen erfüllen diese Anforderungen nur zum Teil, müssen noch entwickelt bzw. ins Großverfahren gebracht werden und basieren meist auf ebenso giftigen Schwermetallen.^[38]

Es ist daher naheliegend den Versuch zu unternehmen, die bisher verwendeten Verbindungen dahingehend abzuwandeln, dass weiterhin ihre überzeugenden

Vorteile genutzt werden können, ohne Nachteile durch sie zu erleiden. Einen indirekten Hinweis auf einen gangbaren Weg findet man bereits in den Richtlinien der EU ^[39]. Das Ziel besteht darin, die verwendeten Katalysatoren kovalent - und damit dauerhaft - in das Produkt einzubinden um den leach-out Effekt der bisher verwendeten Substanzen und die damit verbundenen die Umweltkontaminationen zu verhindern. Weiters soll versucht werden die erhaltenen Verbindungen soweit wasserlöslich zu machen, dass sie als mögliche Zytostatika in Frage kommen können und somit aufbauend auf derselben Grundstruktur eine weitere Anwendungsmöglichkeit zu eröffnen. Ausgehend von den vielversprechenden, in meiner Diplomarbeit dargestellten, Aminopropylzinnverbindungen sollen diese zu katalytisch und/oder pharmazeutisch wirksamen Verbindungen weiterentwickelt, sowie deren Eigenschaften untersucht werden.

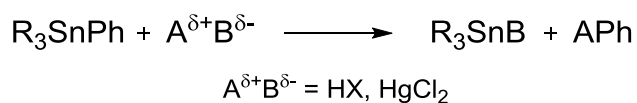
synthetisch wertvollen Carbonylderivate und deren Heteroanaloga sowie alle, auch nur schwach protischen, Verbindungen werden nicht oder bestenfalls sehr eingeschränkt toleriert. Dies und die Tatsache, dass die Sn-C Einfachbindung um rund 1/3 schwächer ist als die C-C Einfachbindung, ^[49] macht die Synthese von komplexeren Verbindungen - verglichen mit den reinen C-Analoga - schwierig.

Die synthetisch wichtigen Organozinnhalogenide sind, von Verbindungen mit sehr sperrigen Substituenten (z.B.: *tert*-Butyl, ^[50] Mesityl ^[51]) abgesehen, nicht durch geeignete Wahl der Stöchiometrie in der in Schema 2-2 geschilderten Synthese darstellbar, da in der Regel Substanzgemische mit unterschiedlichem Substitutionsgrad entstehen. ^[52-54] Im Labor stehen jedoch zahlreiche unterschiedliche, meist mehrstufige, Synthesestrategien für insbesondere diese Substanzklasse zur Verfügung. Der Syntheseweg führt hierbei über die entsprechenden Tetraorganozinnverbindungen. Im einfachsten Fall wird die Redistributionsreaktion nach Kozeschkow angewendet. ^[55] Hierbei können, je nach Wahl der stöchiometrischen Verhältnisse, Verbindungen mit 1-3 Halogenen am Zinnatom in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 2-4).



Schema 2-4: Kozeschkow-Redistribution.

Sollen gezielt einzelne Halogene eingeführt werden, so werden mehrstufige Substitutionsabfolgen zur Synthese angewendet, welche als zentralen Zwischenschritt die Abspaltung von aromatischen Resten beinhalten. Diese Abspaltung kann durch den Einsatz von unterschiedlichen Elektrophilen erfolgen, wobei im Falle von A-B dipolaren Reagenzien der elektronegativere Partner am Zinn verbleibt (Schema 2-5).



Schema 2-5: A-B dipolare Elektrophile mit Phenylzinnverbindungen.

2.2 Organozinnverbindungen mit Aminoalkylseitenketten

Betrachtet man die 14. Gruppe bezüglich der Verbindungen mit funktionellen, Stickstoff tragenden, Seitenketten so zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zwischen ihren beiden wichtigsten metalloiden Verbindungsklassen, nämlich den Silizium- und Zinnorganyle. Während für den Fall des Siliziums zahlreiche Verbindungen mit Aminoseitenketten und zusätzlichen Funktionalitäten am Siliziumatom literaturbekannt sind (Abbildung 2-1) und in Form von Silylterminierten Polyurethanen (STPU's) in der Baustoffindustrie auch wirtschaftliche Bedeutung aufweisen (z.B.: AMMO, AMEO, AAMS), so ist im Falle von Zinn als Zentralatom weit weniger bekannt. ^[85-93]

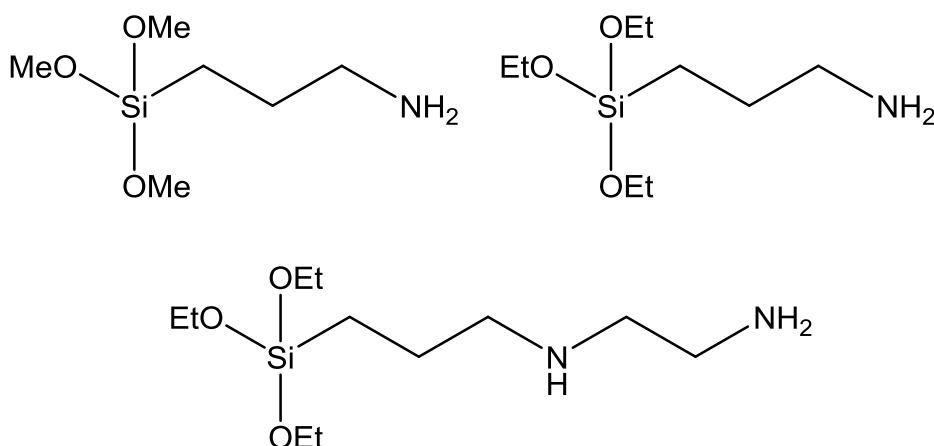
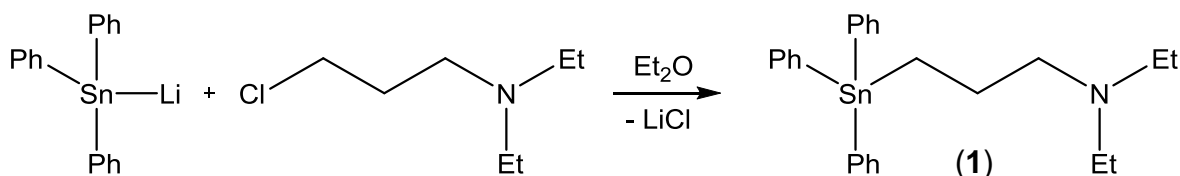


Abbildung 2-1: AMMO, AMEO, AAMS.

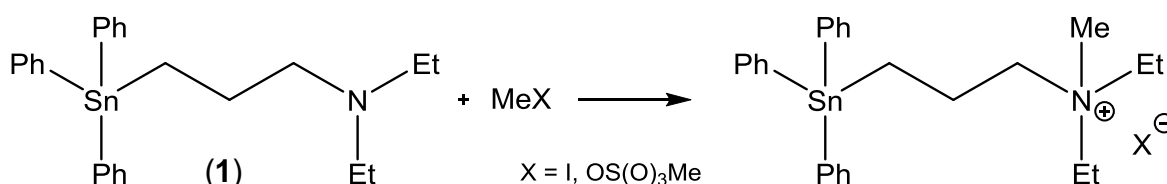
Eine eingehende Literaturrecherche für Zinn ergibt hierbei zwei Gruppen von Verbindungen. Die erste Gruppe umfasst Verbindungen, welche acide Wasserstoffatome am Stickstoff tragen, wohingegen in die zweite Gruppe alle Substanzen fallen, welche am Stickstoff andere funktionelle Gruppen aufweisen. Die ältesten Beispiele in der Literatur finden sich für letztere, also Verbindungen, welche nur organische Reste am Stickstoff besitzen.

Um potentielle Chemotherapeutika auf der Basis wasserlöslicher Zinnverbindungen zu erhalten, synthetisierte 1955 Gilman die erste derartige Verbindung. Das von ihm dargestellte Triphenyl- γ -*N,N*-diethylaminopropylzinn (**1**) wurde aus Ph_3SnLi und γ -Diethylaminopropylchlorid durch Salzmetathese erhalten (Gleichung 2-1). ^[94]



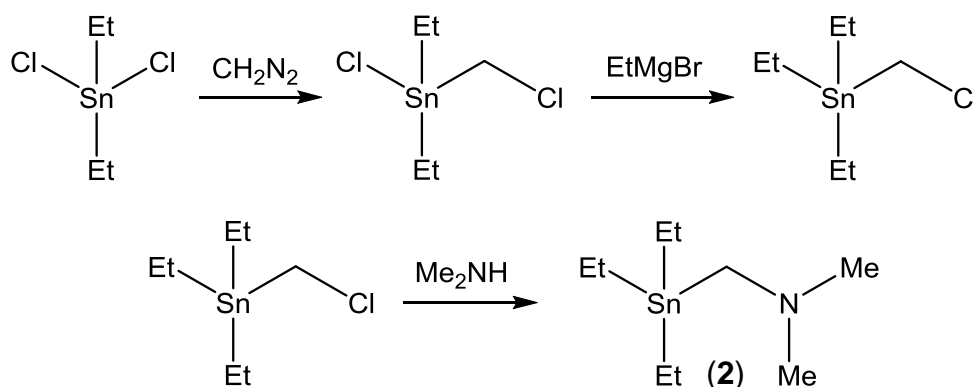
Gleichung 2-1: Darstellung von Triphenyl- γ -*N,N*-diethylaminopropylzinn (1).

Die von ihm gewählte Syntheseverfahren liefert eine Ausbeute von ~90%, jedoch kann das Rohprodukt nicht durch Kristallisation gereinigt werden und man erhält Tetraphenylzinn als Nebenprodukt, welches aus dem Produktgemisch abgetrennt werden muss. Dennoch ist es möglich aus dem erhaltenen Rohprodukt das entsprechende quartäre Ammoniumsalz mittels Methyljodid und Dimethylsulfat zu erhalten (Schema 2-10), welches auch eine geringe Wasserlöslichkeit aufweist.



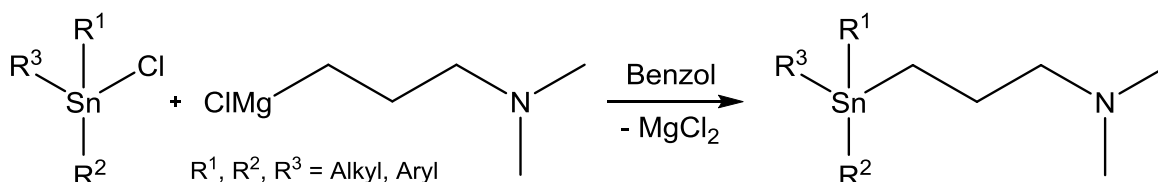
Schema 2-10: Quartärisierung von Triphenyl- γ -*N,N*-diethylaminopropylzinn (1).

Trotz dieses Erfolges erschien die nächste Publikation mit Bezug zu dieser Verbindungsklasse erst zehn Jahre später. Kostyanovskii stellte 1965 Triethyl- γ -*N,N*-dimethylaminomethylzinn (2) über eine mehrstufige Synthese ausgehend von Diethylzinndichlorid, Diazomethan und Dimethylamin dar, wobei die Gesamtausbeute lediglich 37% betrug (Schema 2-11).^[95]



Schema 2-11: Darstellung von Triethyl- γ -*N,N*-dimethylaminomethylzinn (2).

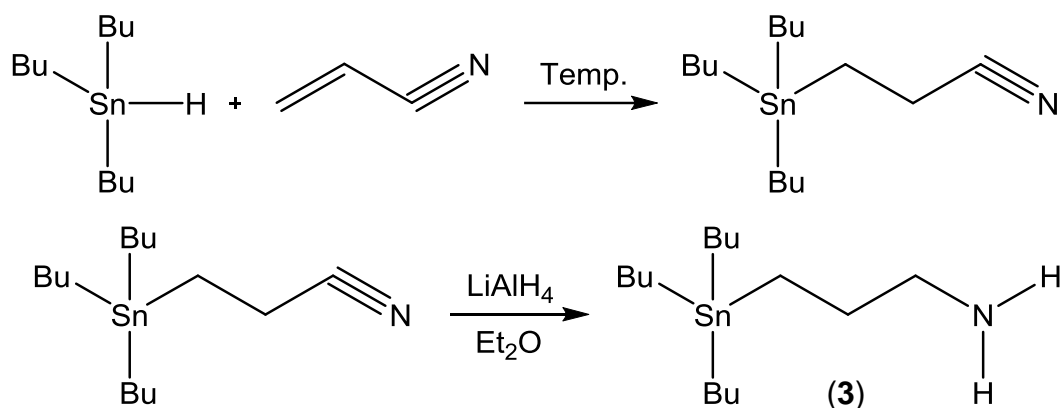
Nach weiteren zehn Jahren wurde von Lequan 1976 Triphenyl- γ -*N,N*-dimethylaminopropylzinn dargestellt.^[96] Die Synthese bedient sich ebenfalls einer Salzmetathese, jedoch wird in diesem Fall Dimethylaminopropylmagnesiumchlorid^[97] mit Triphenylzinnchlorid in Benzol zur Reaktion gebracht mit einer Ausbeute von 90%, jedoch ohne das von Gilman geschilderte Auftreten von Nebenprodukten. Lequan beschreibt in dieser Arbeit ebenso die Synthese von Phenylmethyl-*iso*-propyl- γ -*N,N*-dimethylaminopropylzinn, der ersten derartigen Verbindung mit mehreren unterschiedlichen Substituenten am Zinnatom (Schema 2-12). Die in dieser Arbeit zum ersten Mal dargestellten γ -*N,N*-Dimethylaminopropylzinnverbindungen stellen nachfolgend in der Literatur die bedeutendsten Verbindungen dieser Substanzklasse dar.



Schema 2-12: Darstellung von γ -*N,N*-Dimethylaminopropylzinnverbindungen.

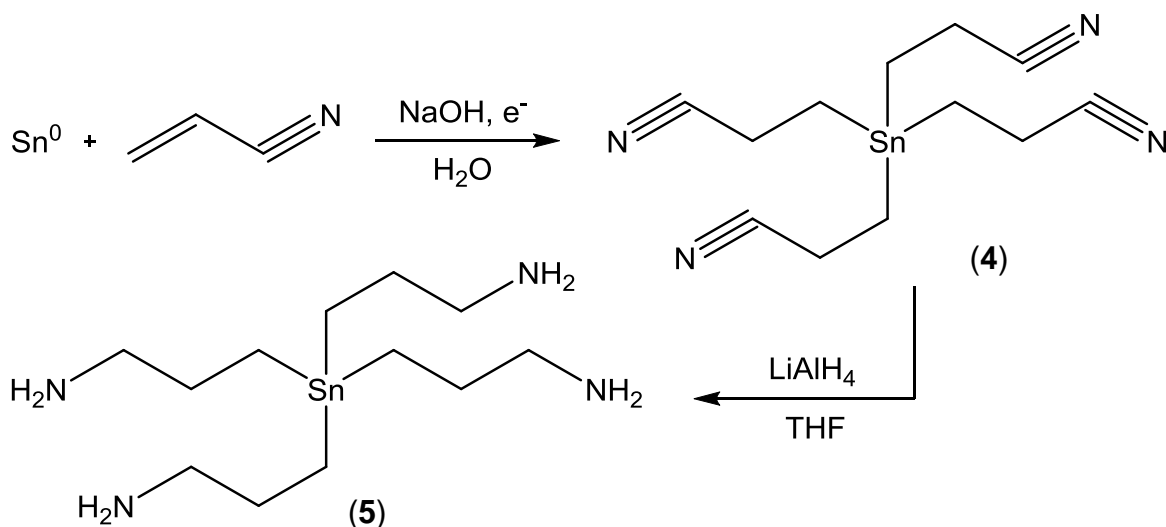
Aufbauend auf der erstmals von Lequan publizierten Synthese wurden zahlreiche Untersuchungen insbesondere zur Strukturchemie derartiger Verbindungen von der Arbeitsgruppe um Jurkschat durchgeführt, worauf an anderer Stelle in dieser Arbeit noch vertieft eingegangen wird.

Die andere Gruppe von Verbindungen, also jene welche acide Wasserstoffe am Aminstickstoff tragen, wurde kurz nach Gilmans Veröffentlichung das erste Mal beschrieben. Aufbauend auf einer Arbeit aus dem Jahre 1957^[98] konnte van der Kerk Tributyl- γ -aminopropylzinn (**3**) darstellen.^[99] Hierzu wird im ersten Schritt Acrylnitril mit Tributylzinnhydrid hydrostannyliert und daraufhin das Nitril mit LiAlH₄ in Ether zum entsprechenden Amin reduziert, welches in 45% Ausbeute erhalten werden kann (Schema 2-13).



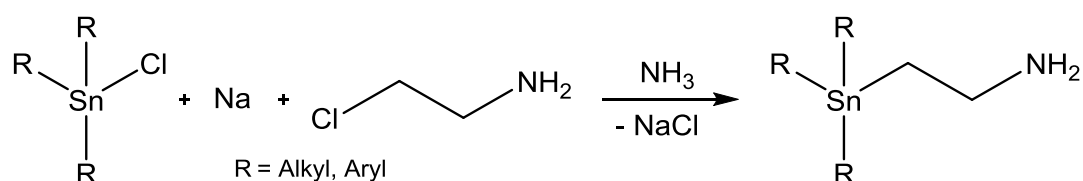
Schema 2-13: Darstellung von Tributyl- γ -aminopropylzinn (3).

Hierbei ist für die niedrige Ausbeute vor allem der Reduktionsschritt - mit nur 55% Produktbildung - der bestimmende Faktor. Wie sich in späteren Arbeiten zeigte, hat auch der erste Schritt Nachteile. Neben den bereits von van der Kerk ^[98] vermuteten Problemen mit der Regioselektivität bei der Hydrostannylierung, konnte auch gezeigt werden, dass die Reaktion nur an aktivierten Doppelbindungen, wie im Fall von Acrylnitril, abläuft, was einer allgemeinen Anwendbarkeit entgegen steht. ^[100,101] Die Elektrolyse von Acrylnitril in wässriger NaOH-Lösung an einer Zinnkathode führt nach Kaabak ^[102] zu Tetrakis(cyanoethyl)zinn (4). Dieses kann, ebenso wie das bei geeigneter Reaktionsführung erhaltbare Hexakis(cyanoethyl)distannan, nach einem Patent von Smith mittels LiAlH_4 in THF in die korrespondierende Peraminoverbindung (5) überführt werden. ^[103] (Schema 2-14).



Schema 2-14: Darstellung von Tetrakis(aminopropyl)zinn (5).

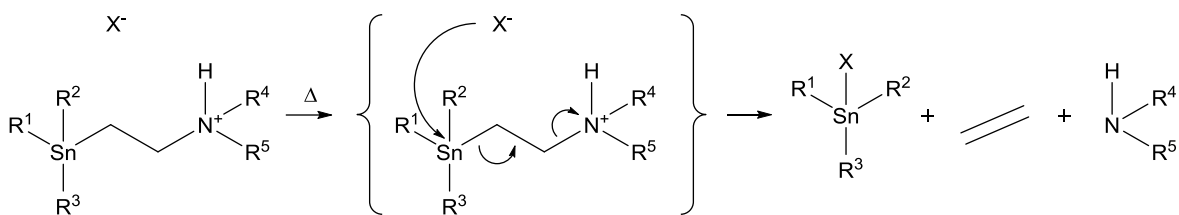
1979 wurde von der Arbeitsgruppe um Tzschach die Synthese von β -Aminoethylzinnverbindungen beschrieben (Schema 2-15).^[104]



Schema 2-15: Darstellung von β -Aminoethylzinnverbindungen.

Hierzu wurden unterschiedliche Triaryl- und Trialkylzinnchloride in NH_3 gelöst und mit 2 Äq. Natrium versetzt. Die so generierte Natriumstannidlösung wird mit 2-Chlorethylamin versetzt und liefert unter Salzeliminierung die entsprechende 2-Aminoethylzinnverbindung in Ausbeuten von 55-85%. Trotz der relativ guten Ausbeuten bleibt die Anwendbarkeit dieser Synthesemethode eingeschränkt. So ist einerseits die Wahl der Substituenten am Zinn begrenzt. Trotz mehrmaliger Versuche auf unterschiedlichen Synthesewegen war es etwa nicht möglich das Tricyclohexylderivat zu erhalten. Weiters zeigte sich, dass ausschließlich 2-Chlorethylamin als Aminokomponente eingesetzt werden kann, längere α,ω -Chloralkylamine liefern nicht die entsprechenden Produkte, wodurch die Synthese auf C-2 Spacer beschränkt bleibt.

In der Arbeit von Tzschach konnte jedoch gezeigt werden, dass es möglich ist, an den so erhaltenen Verbindungen typische, aus der organischen Chemie bekannte, Derivatisierungen am Stickstoff (Darstellung von Azomethinen, Carbonsäureamiden, Harnstoffen und Thioharnstoffen) durchzuführen, ohne hierbei die Zinn-Kohlenstoffbindung negativ zu beeinflussen. Wird jedoch versucht, wie bei den eingangs erwähnten, γ -*N,N*-Dimethylaminopropylzinnverbindungen das Stickstoffatom zu quartärisieren, so tritt in diesem Fall die Zersetzung des Moleküls ein. Es zeigte sich hierbei, dass diese Substanzen einer Grob-Fragmentierung^[105] unterliegen. In Abhängigkeit von den am Zinn- und Stickstoffatom vorhandenen Resten setzt dabei teilweise bereits bei Temperaturen unter 0°C die Zersetzung der Verbindung unter Abspaltung von Ethen ein (Schema 2-16), was eine praktische Verwendung dieser Verbindungen sehr stark einschränkt.



Schema 2-16: Grob-Fragmentierung von quartären β -Aminoethylzinnverbindungen.

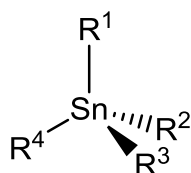
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass alle vorgenannten Synthesen mit mehr oder weniger großen Nachteilen behaftet sind. Daher ist für diese Verbindungsklasse trotz ihrer intensiven Untersuchung in der Arbeitsgruppe Jurkschat wohl auf Grund der Syntheschwierigkeiten bis lang keine anwendungsbezogene Veröffentlichung bekannt.

2.3 Höherkoordinierte Organozinnverbindungen allgemein

Strukturchemie war in der Zinnchemie schon immer ein bedeutender Faktor. Dies mag unter anderem in der Tatsache begründet liegen, dass Zinn einerseits als relativ spätes Element des Periodensystems sehr gut für Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet ist und andererseits die meisten Stabilisotope aller Element besitzt. Unter diesen befinden sich 3 (^{115}Sn , ^{117}Sn , ^{119}Sn) magnetische Spin $\frac{1}{2}$ - Kerne und mit ^{119}Sn außerdem ein Mößbauer aktives Isotop, wodurch seine Verbindungen durch eine Vielzahl an leistungsfähigen Methoden analysiert werden können. ^[106–111]

Es verwundert daher nicht, dass in der Literatur mittlerweile eine enorme Anzahl an Strukturdaten vorhanden ist. Es kann daher an dieser Stelle nur ein exemplarischer Abriss über einige, für diese Arbeit relevante, Aspekte gegeben werden.

Ein gemeinsames Merkmal aller höherkoordinierten Verbindungen stellt das Vorhandensein von elektronegativen Substituenten am Zinnatom dar. So sind von einfachen, mit Tetraaryl- oder Tetraalkylgruppen bzw. Wasserstoffatomen substituierten, Zinn(IV)verbindungen ausschließlich tetraedrische Strukturen bekannt (Abbildung 2-2).



$R^1, R^2, R^3, R^4 = \text{Aryl, Alkyl, H}$

Abbildung 2-2: Tetraedrische Struktur einfacher Organozinnverbindungen. ^[70,112]

Führt man jedoch elektronegative Substituenten am Zinnatom und/oder Donorseitenketten ein, so ändert sich das Bild. Verbindungen mit Substituenten ausschließlich in α -Position bilden mit sich selbst, oder unter Zusatz von Donormolekülen, intra- sowie intermolekular höherkoordinierte Strukturen aus. Im Allgemeinen entstehen in Abhängigkeit des Substitutionsmusters am Zinn pentakoordinierte (im Falle von $R_3\text{SnX}$) und hexakoordinierte (im Falle von $R\text{SnX}_3$ & $R_2\text{SnX}_2$) Komplexe, wobei die zusätzlichen Liganden sowohl Neutramoleküle (z.B.: THF, Pyridin, HMPA, H_2O) als auch Anionen (z.B.: Cl^- , R^-) sein können (Abbildung 2-3).

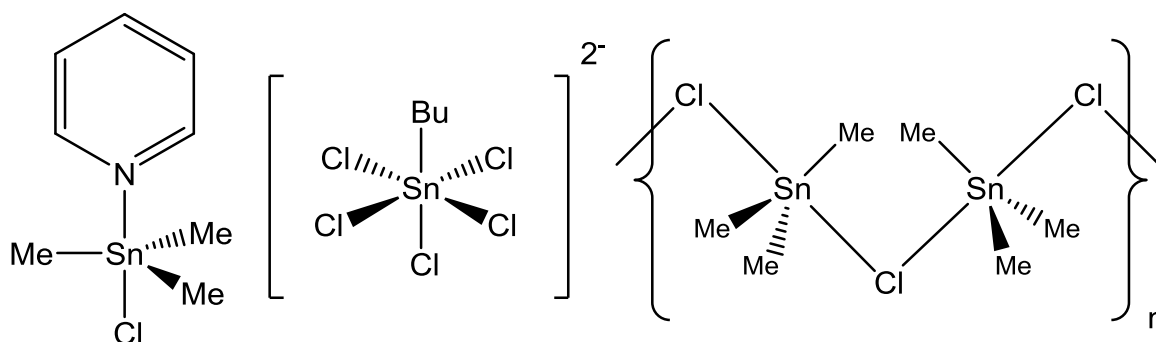


Abbildung 2-3: Exemplarische Darstellung penta- & hexakoordinierter, intra- & intermolekularer Organozinnkomplexe. ^[113–115]

Verbindungen, welche außer in α -Position noch weitere funktionelle Substituenten tragen, bilden meist kompliziertere, intramolekulare & monomere Komplexe mit Koordinationszahlen von 5 bis 8 aus (Abbildung 2-4).

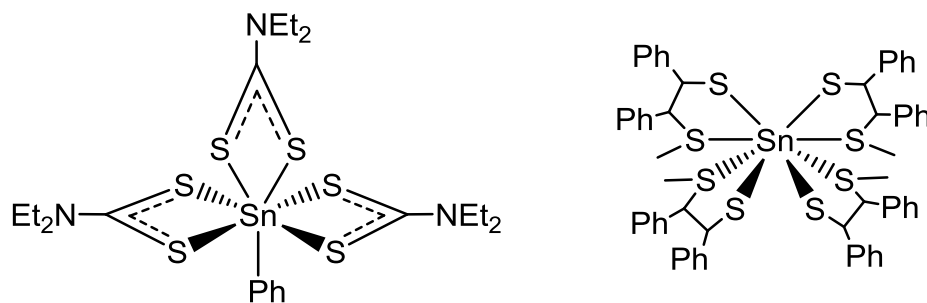


Abbildung 2-4: Exemplarischen Darstellung septa- & octakoordinierter Zinnverbindungen mit funktionalen Liganden. ^[116,117]

Betrachtet derartige Verbindungen in Lösung, so sind je nach Donoreigenschaft des Solvens, unterschiedliche Koordinationszahlen vorhanden. Das Lösungsmittel beeinflusst daher die chemische Reaktivität der Organozinnverbindung in ebenso entscheidendem Ausmaß mit, wie es auch Einfluss auf die Spektroskopie derartiger Verbindungen nimmt. So unterliegen die obigen Verbindungen (mit Ausnahme der in Abbildung 2-2 gezeigten) in der Regel dynamischen Austauschprozessen. Insbesondere die ^{119}Sn -NMR-Spektren zeigen daher eine sehr starke Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel und der Probenkonzentration, sowie eine mäßige bis starke Linienverbreiterung und temperaturabhängige Koaleszenzphänomene.

Einen ebenso großen Einfluss auf strukturelle und chemische Eigenschaften nehmen etwaig vorhandene Donorsubstituenten in der Seitenkette. So stellen etwa Organozinnfluoride im Allgemeinen unlösliche Feststoffe dar, da sie mit sich selbst Koordinationspolymere mit starken Sn-F-Sn Mehrzentrenbindungen ausbilden. Sind jedoch Donorseitenketten vorhanden, so entstehen monomolekulare Zinnfluoride welche sich entsprechend gut in organischen Lösungsmitteln lösen (Abbildung 2-5).

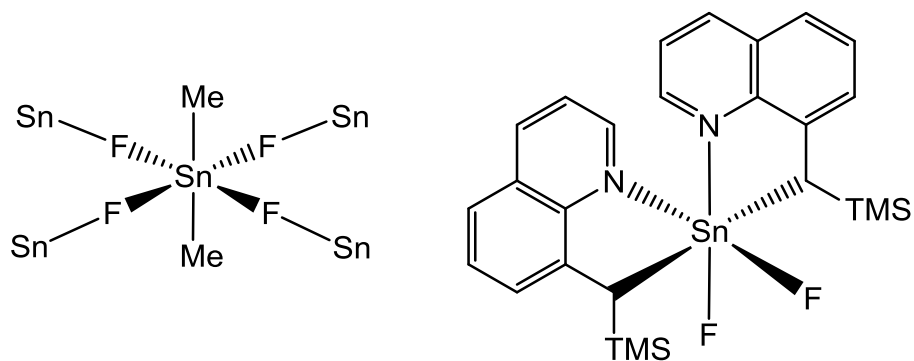
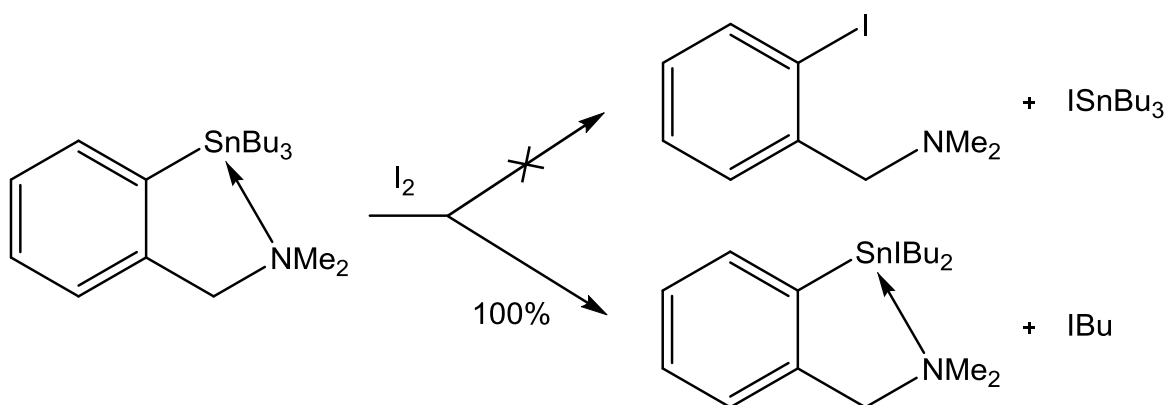


Abbildung 2-5: Molekulare Struktur eines Organozinnfluorides ohne und mit Donorseitenkette. ^[118,119]

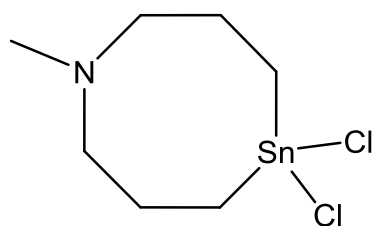
Der Einfluss auf die Reaktivität des Zinnatoms sei an folgender Reaktion exemplarisch gezeigt (Schema 2-17). Hierbei ist eine Aktivierung der Alkylgruppen am Zinnatom zu beobachten. Als Folge davon wird nicht die, im Falle einer donorfreien Arylzinnverbindung zu erwartende, Spaltung der Sn-Ar Bindung beobachtet, sondern die Substitution einer Alkylgruppe. ^[120]



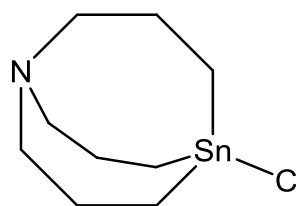
Schema 2-17: Iodierung einer Arylzinnverbindung mit Donorseitenkette.

2.4 Höherkoordinierte Organozinnverbindungen C-3 Donorseitenketten

Die erste Erwähnung von derartigen Verbindungen findet sich 1984 in einer Arbeit von Jurkschat und Tzschach. ^[121] Sie beschreiben die Synthese von 1-Aza-5,5-dichloro-5-stannabicyclo[3.3.0^{1,5}]octan (6) und 1-Aza-5-chloro-5-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecan (7).

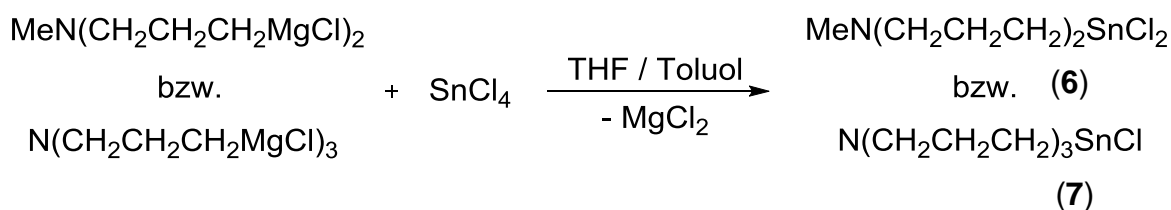


(6)



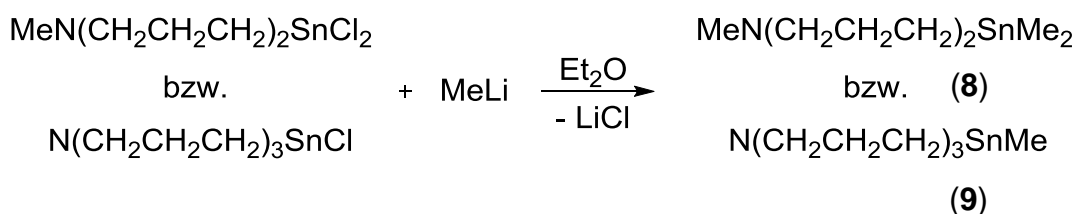
(7)

Hierzu wird jeweils SnCl_4 in starker Verdünnung mit der entsprechenden Di- bzw. Triglycidverbindung der Seitenkette zur Reaktion gebracht, wobei jedoch nur Ausbeuten von 25% (6) bzw. 12% (7) erhalten werden (Schema 2-18).



Schema 2-18: Darstellung von (6) und (7).

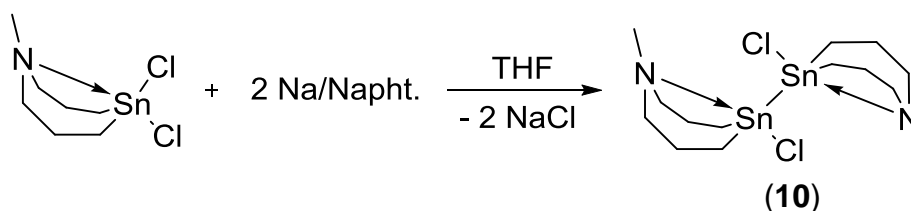
Es konnte auch gezeigt werden, dass die erhaltenen Verbindungen in sehr guten Ausbeuten durch MeLi in ihre permethylierten Derivate (8) & (9) überführt werden können (Schema 2-19).



Schema 2-19: Vollständige Methylierung von (6) und (7).

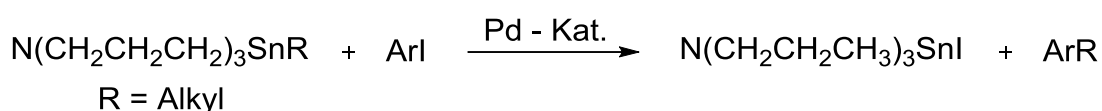
Von letzteren sind auch ^{119}Sn -NMR Verschiebungen bestimmt worden, welche mit -28.4 ppm (in CDCl_3) im Falle der disubstituierten Verbindung (8) und -14.4 ppm (in C_6D_6) im Falle der trisubstituierten Verbindung (9) eine leichte Hochfeldverschiebung bezogen auf SnMe_4 zeigen. Dies kann als Hinweis auf eine höherkoordinierte Struktur interpretiert werden, wenngleich diese im Falle der Chloride noch wesentlich stärker ausgeprägt sein sollte, was sich jedoch nicht bestätigt. So liegt die ^{119}Sn -NMR Verschiebung von Verbindung (6) bei -14.8 ppm (in CDCl_3)^[122] und jene von Verbindung (7) bei 19.5 ppm (in CDCl_3)^[123] wobei letztere aufgrund der Tieffeldverschiebung zumindest für die Struktur in Lösung

keinen Hinweis auf eine Höherkoordination zeigt. Eindeutig konnte diese für die vorgenannten Verbindungen jedoch in fester Phase nachgewiesen werden. So liegen sowohl für Verbindung **(6)** ^[122] als auch für Verbindung **(7)** ^[124] und seine korrespondierende methylierte Verbindung **(9)** ^[125] Einkristallröntgenstrukturdaten vor. Jurkschat konnte weiters zeigen, dass am Zinnatom Substitutionsreaktionen durchgeführt werden können. So sind für 1-Aza-5-chloro-5-stannatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecan **(7)** auch Derivate mit Br, I, OH & SPh bekannt. ^[123] Im Falle von 1-Aza-5,5-dichloro-5-stannabicyclo[3.3.0^{1,5}]octan **(6)** wurde die Synthese des entsprechenden Distannans **(10)** (Gleichung 2-2) sowie dessen permethylierten Abkömmlings beschrieben.



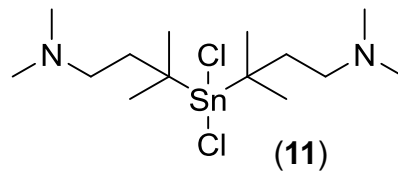
Gleichung 2-2: Darstellung des Dimers (10) von (6).

Die für diese beiden Verbindungen erhaltenden Analysedaten (im Falle des Chlorids auch Kristallstrukturdaten) bestätigen auch hier das Vorhandensein einer Höherkoordination am Zinnatom. ^[126] Alkylierte Derivate von **(7)** können weiters als Reagenzien zur Stille-Kupplung mit sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen verwendet werden (Schema 2-20). ^[127–129]



Schema 2-20: Stillekupplung mit sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen.

Nachfolgend zu den Studien an den vorgenannten Ringsystemen wurde von Jurkschat mit dem Einsatz des 3-*N,N*-Dimethylamino-(1,1-dimethyl)propyl Restes erstmals eine flexible Donorseitenkette verwendet. ^[130] Die in dieser Arbeit erstmalig dargestellten Verbindungen zeigen klar eine Höherkoordinierung, so liegt der ¹¹⁹Sn-NMR-Shift von Bis(3-*N,N*-dimethylamino-1,1-dimethylpropyl)zinndichlorid **(11)** bei -257.5 ppm (in C₆D₆) und damit im Bereich von hexakoordinierten Zinnverbindungen, was für den Festkörper auch anhand einer Einkristallröntgenstrukturuntersuchung bestätigt werden konnte. ^[131]



1991 führte Jurkschat eine umfangreiche Mößbauerstudie an den bis dahin von seiner Arbeitsgruppe synthetisierten Verbindungen durch. Im Rahmen dieser konnten die aufgrund Fehlens von Einkristallröntgenstrukturdaten größtenteils nur postulierten Molekülstrukturen im Festkörper bestätigt werden. So handelt es sich bei allen eingangs geschilderten Verbindungen mit einem Donoratom um pentakoordinierte (Abbildung 2-6) Zinnverbindungen, bei der offenkettigen (11) mit 2 Donoratomen, wie bereits aus Röntgenstrukturdaten bestätigt, um eine hexakoordinierte (Abbildung 2-7).^[132]

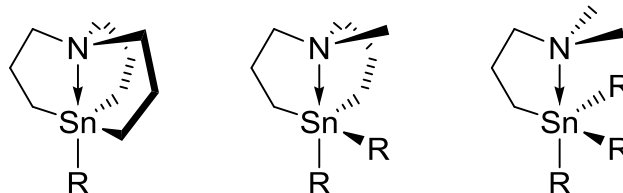


Abbildung 2-6: Pentakoordinierte Verbindungen.

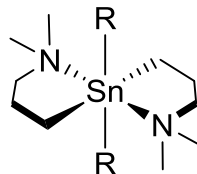
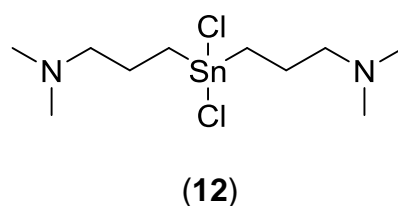
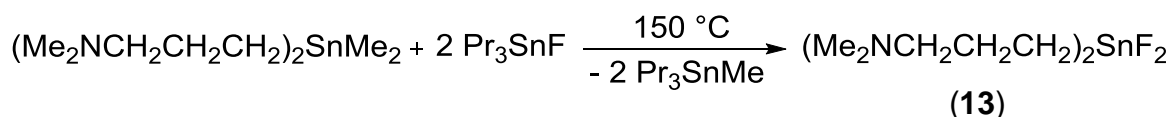


Abbildung 2-7: Hexakoordinierte Verbindungen.

1988 wurde in der Dissertation von Klaus erstmalig Bis(3-*N,N*-dimethylaminopropyl)zinndichlorid (12) dargestellt.^[133]

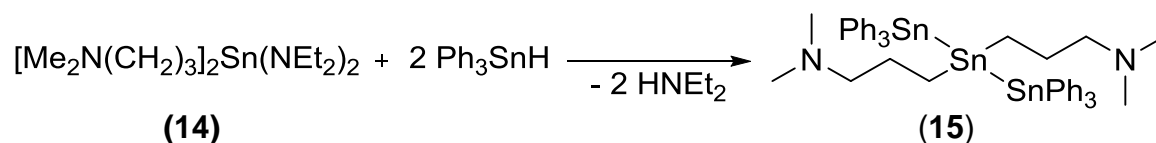


Die Verbindung verfügt über einen überraschend hohen Schmelzpunkt von 245 °C was zusammen mit einer ^{119}Sn -NMR-Verschiebung von -184.7 ppm (in CDCl_3) ebenfalls für eine hexakoordinierte Struktur spricht, ähnlich jener von Verbindung (11), Einkristallröntgenstrukturdaten liegen jedoch nicht vor. Jurkschat beschreibt allerdings die Synthese eines zu (12) analogen Difluorids (13) (Gleichung 2-3).



Gleichung 2-3: Darstellung von Bis(3-*N,N*-dimethylaminopropyl)zinndifluorid (13).

Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt, dass dieses Difluorid isostrukturell zu Verbindung (11) ist und ähnliche Eigenschaften wie (11) & (12) (Schmelzpunkt; ^{119}Sn -NMR-Verschiebung) zeigt. ^[134] Ausgehend vom Dichlorid (12) konnte $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ (14) erhalten werden, welches bei der Umsetzung mit 2 Äq. Ph_3SnH das entsprechen Tristannan (15) ergibt (Gleichung 2-4).



Gleichung 2-4: Darstellung von $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{SnPh}_3)_2$ (15).

Für diese Verbindung sind keine ^{119}Sn -NMR-Daten in der Literatur bekannt, allerdings zeigt die publizierte Röntgenstruktur, dass die Substanz im Festkörper keine höherkoordinierte Struktur aufweist. ^[135] Der Grund hierfür kann in den sterisch anspruchsvollen Triphenylzinnresten liegen, jedoch zeigt auch $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnMe}_2$ mit einer ^{119}Sn -NMR-Verschiebung von -0.1 ppm (in CDCl_3), genauso wie $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnPh}_2$ (-73 ppm in CDCl_3) ebenfalls keine Höherkoordination in Lösung, ^[134] was insofern interessant ist, als die am Anfang dieses Kapitels genannten cyclischen Verbindungen dies sehr wohl tun. Es kann also - insbesondere für das Verhalten der Verbindungen in Lösung - geschlossen werden, dass für das Vorliegen einer intramolekularen Koordination der Donoratoms an das zentrale Zinnatom das Wechselspiel zwischen den weiteren Substituenten am Zinnatom und der Flexibilität der Donorseitenkette von entscheidender Bedeutung ist. So scheint insbesondere im Falle der starren, tricyclischen Verbindung (7) die Natur des verbleibenden Restes am Zinnatom

irrelevant zu sein für das Auftreten einer Höherkoordination, da das Donoratom stets erzwungenermaßen in der Nähe des Zinnatoms ist (Abbildung 2-8).

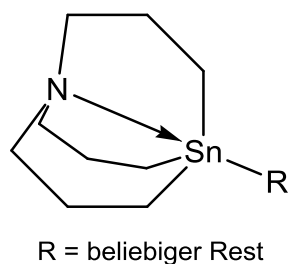


Abbildung 2-8: Höherkoordination bei starren Donorseitenketten.

So ist bei Stannatran (**7**) unabhängig von der Art des Restes R eine Koordination zu beobachten (Abbildung 2-8). Betrachtet man hingegen Verbindungen, die über flexible Donorseitenketten verfügen, so hängt die Ausbildung von höherkoordinierten Strukturen vom Vorhandensein elektronegativer Substituenten X am Zinnatom ab (Abbildung 2-9).

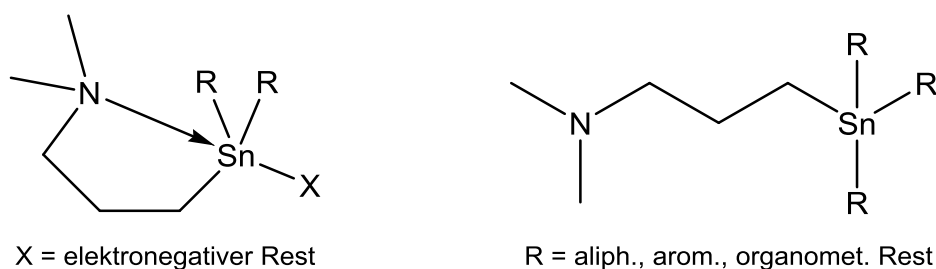
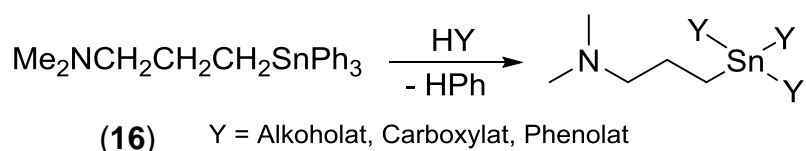


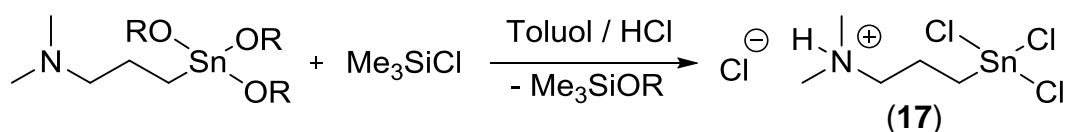
Abbildung 2-9: Höherkoordination bei flexiblen Donorseitenketten.

Der Wechsel von aliphatischen zu aromatischen Substituenten am Zinnatom führt zu neuen Derivatisierungsmöglichkeiten. So können die Phenylgruppen in Triphenyl- γ -*N,N*-dimethylaminopropylzinn (**16**) durch (schwach) protische Reagenzien unter Abspaltung von Benzol substituiert werden, was im Falle von Carbonsäuren die entsprechenden Carboxylate und im Falle von Phenolen bzw. Alkoholen die entsprechenden Alkoxide ergibt (Schema 2-21).



Schema 2-21: Substitution unter Abspaltung von Benzol mit protischen Agenzien.

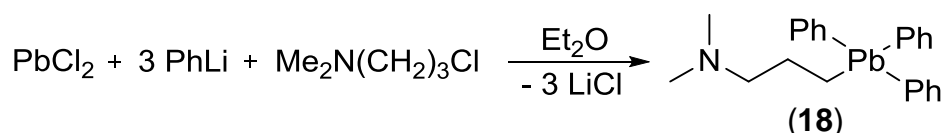
Hierbei zeigt sich ein Einfluss des Aminopropylrestes auf die Reaktivität dieser Verbindungsklasse. Im Falle von Ph_4Sn ist es beispielsweise nicht möglich auch nur eine der Phenylgruppen durch Refluxieren in Glykol abzuspalten, aus Triphenyl- γ -*N,N*-dimethylaminopropylzinn (16) können jedoch alle glatt substituiert werden. Weiters ist es möglich aus den so gewonnenen Alkoxiden durch Reaktion mit PhSH die korrespondierenden Thiophenolate und mit Me_3SiCl das entsprechende γ -*N,N*-Dimethylaminopropylzinntrichloridhydrochlorid (17) zu erhalten (Schema 2-22), welches mit einer ^{119}Sn -NMR-Verschiebung von -429.8 ppm (MeOH-d_4) von den bereits genannten Verbindungen die stärkste Hochfeldverschiebung aufweist. [136]



Schema 2-22: Synthese von γ -*N,N*-Dimethylaminopropylzinntrichloridhydrochlorid.

Durch Umsetzung von Triphenyl- γ -*N,N*-dimethylaminopropylzinn (16) mit Br_2 bzw. I_2 ist eine Monohalogenierung am Zinn möglich. Die so erhaltenen Zinnhalogenide können mit unterschiedlichen Nucleophilen umgesetzt werden. So führt die Umsetzung mit KF zum entsprechenden Fluorid und die Umsetzung mit PhLi zurück zur Ausgangsverbindung. Weiters konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass es unter Einsatz von γ -*N,N*-Dimethylaminopropylmagnesiumchlorid in Verbindung mit den entsprechenden Organoelementhalogeniden möglich ist alle denkbaren Verbindungen vom Typ $[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]_{(n=1-4)}\text{EPh}_{(4-n)}$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) darzustellen. Bei geeigneter Wahl der Stöchiometrie ist auch die direkte Synthese von $[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{EPh}_2\text{Cl}$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) möglich. [52–54] Anscheinend verhindert hierbei die Donorseitenkette die im Allgemeinen zu erwartende Ausbildung von Substanzgemischen.

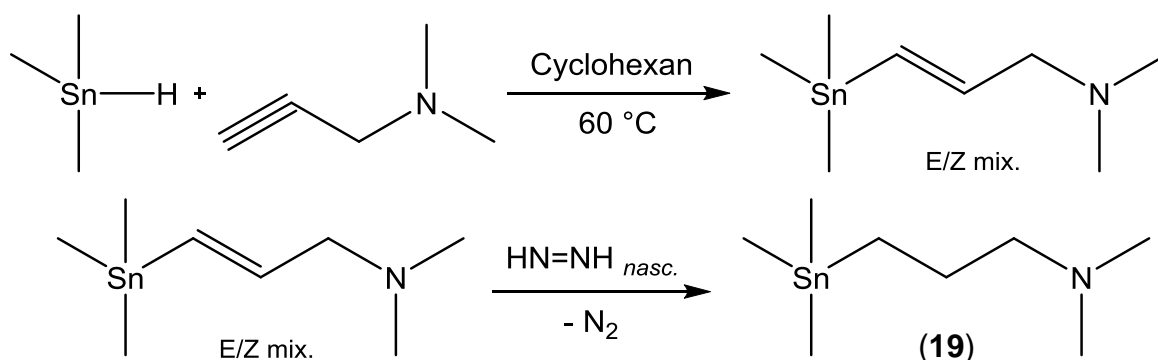
Für des schwerste Element der 14. Gruppe ist dieser Weg jedoch nicht anwendbar, allerdings führt die Umsetzung von Ph_3PbLi mit 3-Chlor-*N,N*-dimethylpropyl-1-amin zum gewünschten Produkt (**18**), womit hierfür eine zu der in dieser Arbeit beschrieben analoge Synthesemethode angewendet wird (Gleichung 2-5).



Gleichung 2-5: Darstellung von Triphenyl- γ -*N,N*-dimethylaminopropylblei (18**).**

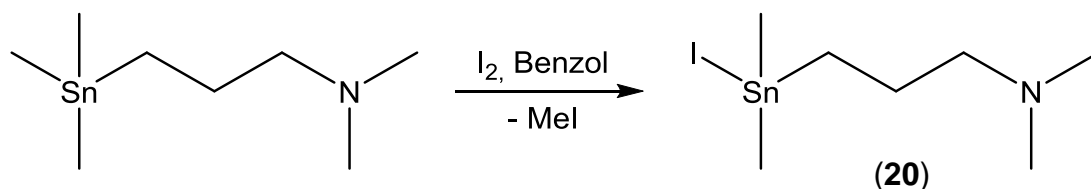
Setzt man dieses mit HX (X= Cl, Br, I) und nachfolgend mit NH_3 um, so können auch hier die korrespondierenden Monohalogenide des Typs $[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{PbPh}_2\text{X}$ (X= Cl, Br, I) erhalten werden. Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt sowohl für die eben geschilderten Zinn-, als auch Bleiverbindungen das Vorliegen einer Pentakoordination am Metallatom im Festkörper, ^{207}Pb - sowie ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie zeigt durch die entsprechenden Hochfeldverschiebung auch das Vorliegen der selbigen in Lösung. ^[137] Weiters konnte durch NMR-Temperaturstudien gezeigt werden, dass im Falle der Bis-*N,N*-dimethylaminopropylzinnverbindungen in Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen verschiedene Konformationen und Donor-Akzeptor-Bindungszustände der Seitenketten vorliegen, welche auch ineinander umwandelbar sind. ^[134,138,139]

Die letzte literaturbekannte Arbeit zu dieser Verbindungsklasse stammt von Han aus dem Jahre 2001 mit der Synthese von Trimethyl- γ -*N,N*-dimethylaminopropylzinn (**19**). Hierbei wird ein anderer Syntheseweg beschriffen als jener der Salzeliminierung in den vorgenannten Fällen und auf eine Hydrostannylierung zurückgegriffen. ^[140] Ähnlich der Methode von van der Kerk, ^[98] wird hierzu eine aktivierte Mehrfachbindung mit einem Zinnhydrid umgesetzt und eine nachfolgende Reduktion angeschlossen (Schema 2-23), wobei das Produkt mit einer besseren Ausbeute (70%) als bei Gilman (45%) ^[94] erzielt wird (Schema 2-13).



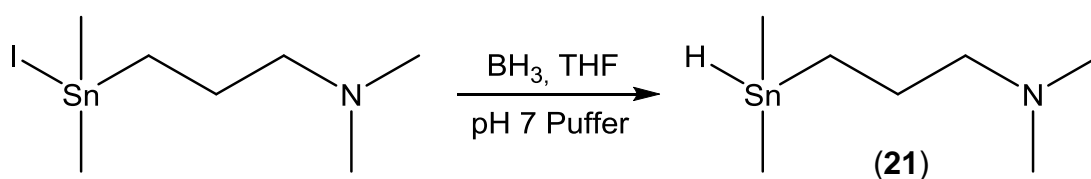
Schema 2-23: Darstellung von Trimethyl- γ -N,N-dimethylaminopropylzinn (19).

Das so erhaltene Produkt, kann mit elementarem Iod in das entsprechende Monoiodid (**20**) überführt werden, welches den Ausgangspunkt für weitere Reaktionen darstellt (Gleichung 2-6).

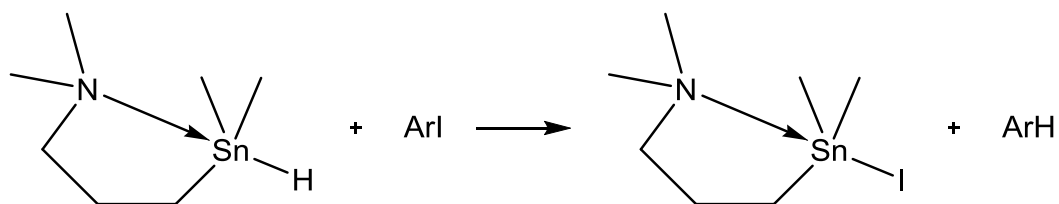


Gleichung 2-6: Monoiodierung von Trimethyl- γ -N,N-dimethylaminopropylzinn (20).

Röntgeneinkristallstrukturanalyse des dargestellten Iodides bestätigt die zu erwartende, pentakoordinierte Struktur; ^{119}Sn -NMR-Daten sind jedoch nicht publiziert. Eine ähnliche Aktivierung der Substituenten am Zinnatom, welche zur Synthese des Iodides nötig ist (vgl. Schema 2-17), kann auch bei Derivaten der Verbindung beobachtet werden. So ist das nach Gleichung 2-7 erhältliche Dimethyl- γ -N,N-dimethylaminopropylzinnhydrid (**21**) wesentlich aktiver bei Dehalogenierungsreaktionen an Iodarylen (Schema 2-24) als nicht aktivierte Verbindungen, was an andere Stelle für Organosilizium- und Organozinnverbindungen mit vergleichbaren Substituenten bereits beschrieben wurde. ^[141]

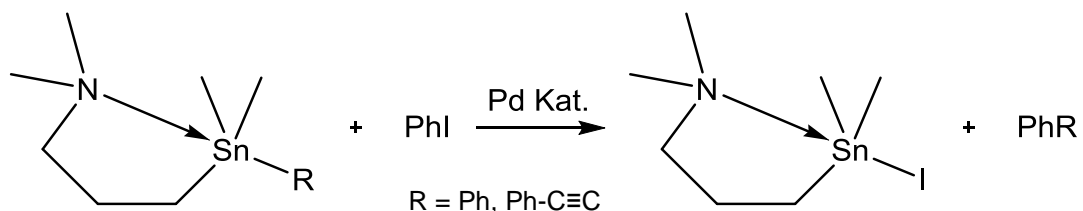


Gleichung 2-7: Darstellung von Dimethyl- γ -N,N-dimethylaminopropylzinnhydrid (21).



Schema 2-24: Dehalogenierung mittels Dimethyl- γ -*N,N*-dimethylaminopropylzinnhydrid.

Das Iodid kann durch Umsetzung mit geeigneten Kohlenstoffnucleophilen alkyliert werden. Hiermit werden Derivate zugänglich (Phenyl, Phenylacetylenyl), welche in Stille-Kreuzkupplungen eingesetzt werden können und dabei eine gute Reaktivität aufweisen, was möglicherweise auch auf einen entsprechenden Nachbargruppeneffekt zurückzuführen ist (Schema 2-25).

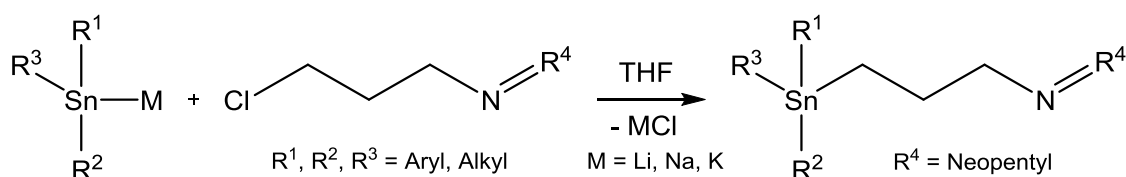


Schema 2-25 Stillekupplung mittels Aryldimethyl- γ -*N,N*-dimethylaminopropylzinn.

3. Durchführung und Ergebnisse

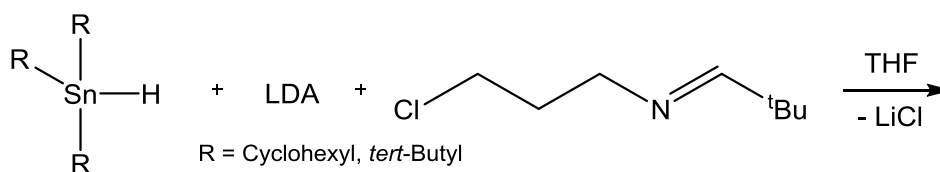
3.1 Darstellung von Aminopropylzinnverbindungen

In Fortführung einer von mir in unserer Arbeitsgruppe abgefassten Diplomarbeit ^[36] wurde zu Beginn der vorliegenden Dissertation versucht die synthetischen Möglichkeiten und Grenzen des von mir erdachten Synthesewegs (Schema 3-1) für geschützte Aminopropylzinnverbindungen zu ergründen.



Schema 3-1: Allg. Darstellungsweise von Imin geschützten Aminopropylzinnverbindungen.

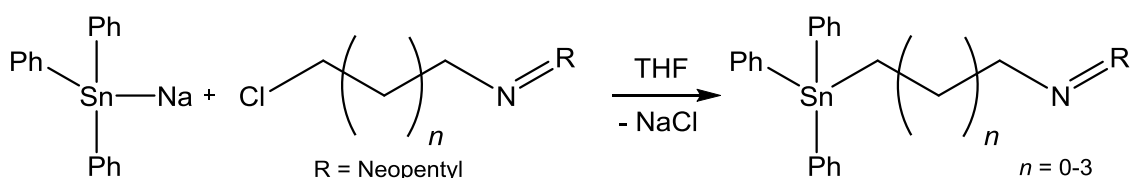
Als erstes wurde hierbei untersucht, wie die in Schema 3-1 als Nucleophile eingesetzten Stannide am besten dargestellt werden können. Es erwies sich hierbei, dass die Deprotonierung von entsprechend substituierten Organozinnhydriden mittels LDA die überlegene Darstellungsmethode ist. Dies zeigte sich insbesondere daran, dass es unter Anwendung dieser Methode möglich ist Derivate mit sperrigen, aliphatischen Substituenten am Zinnatom darzustellen, Verbindungen die mit der Methode von Tzschach nicht darstellbar waren. ^[103] So konnte etwa unter Anwendung obiger Methode analog zu einer Synthese von Jousseume Cy_3SnLi erzeugt werden. ^[142] Ebenso war es möglich das noch wesentlich sperrigere Tri-*tert*-butylderivat darzustellen und in weiterer Folge die entsprechenden Zielverbindungen in quantitativer Ausbeute zu erhalten (Schema 3-2).



Schema 3-2: Synthese von sperrigen Iminopropylzinnverbindungen.

In speziellen Fällen können jedoch auch Natrium- & Kaliumstannide eingesetzt werden. Erstere im Falle der triphenylsubstituierten Verbindung, da hier die Spaltung von Hexaphenyldistannan mit elementarem Natrium eine gute Synthesevariante darstellt. Zweitere kamen hingegen immer dann zum Einsatz, wenn die entsprechenden trimethylsilylsubstituierten Organozinnverbindungen leicht zugänglich waren. In diesem Fall wird KO^tBu mit der entsprechenden TMS-Sn Verbindung umgesetzt und analog zur Siliziumchemie TMS-O^tBu abgespalten und ein Kaliumstannid entsteht. ^[143]

Als nächstes war zu klären, ob das in Schema 3-1 verwendete Elektrophil durch andere Spacer ersetzt werden kann. Hierbei insbesondere durch solche mit längeren C-Ketten, da hiermit erstmals – im Gegensatz zu den literaturbekannten Synthesen – eine Möglichkeit geschaffen wäre mehr als nur ein spezifisches Spacermolekül zu verwenden und damit zu einer allgemein anwendbaren Darstellungsmethode zu gelangen. Es konnte hierbei gezeigt werden, dass es unter Anwendung der in dieser Arbeit beschriebenen Synthesemethode möglich ist am Stickstoff geschützte Aminoethyl- bis Aminopentyl-derivate in gleichbleibend guter Ausbeute darzustellen (Schema 3-3).



Schema 3-3: Iminoalkylzinnverbindungen mit unterschiedlicher Spacerlänge.

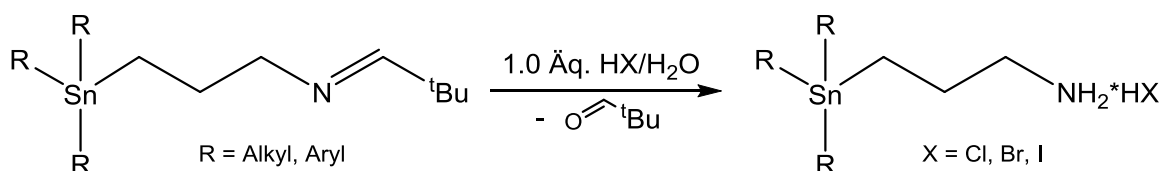
Dies lässt darauf schließen, dass zumindest im Falle von Spacern mit primären Alkylhalogeniden als Elektrophilen auch eine Vielzahl weiterer, potentieller Substituenten denkbar ist. Im Falle des hierbei dargestellten Triphenylaminoethylzinn-derivats konnte auch ein vollständiger Satz an NMR-Daten erhalten werden, welcher dahingehend die Arbeiten von Tzschach vervollständigt bzw. bestätigt. ^[103]

Als letzter Schritt stand darauf hin noch die Klärung der Frage, ob es auch möglich ist nicht nur die Spacerlänge zu variieren, sondern auch mehrere Donorseitenketten in das Molekül einzubauen. Hierzu wurden die entsprechenden Phenylzinn-derivate mit einer, zwei oder drei Iminopropylzinnseitenketten, sowie

das entsprechende Tetraaminopropylzinn dargestellt. Dabei kamen alle am Beginn des Kapitels genannten Stannidardarstellungsmethoden zum Einsatz, wobei die Alkylierung dieser in einer Eintopfreaktionen durchgeführt und alle vier Verbindungen hierbei in sehr guten Ausbeuten erhalten wurden.

3.2 Thermolyse von Aminopropylzinnhydrohalogeniden

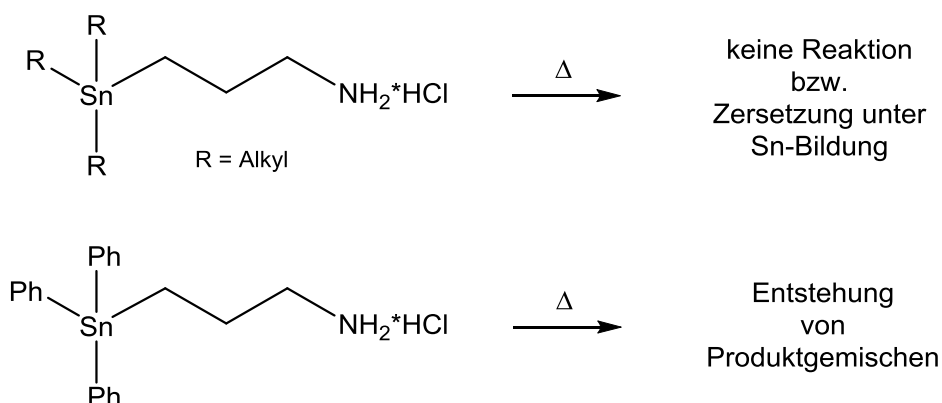
Bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren zur Entschützung der vorgenannten Iminopropylzinnverbindungen hin zu den gewünschten Aminopropylzinnverbindungen entstehen intermediär Aminopropylzinnhydrohalogenide, welche auch isoliert werden können (Schema 3-4).



Schema 3-4: Darstellung von Aminopropylzinnhydrohalogeniden.

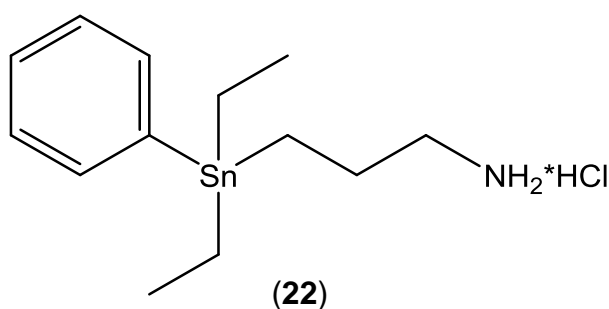
Es ist hierbei wohl prinzipiell möglich die Salze aller starken Säuren zu erhalten, allerdings wurden in dieser Arbeit nur die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HI) eingesetzt. Die so erhalten Hydrohalogenide wurden in Bezug auf ihre Eigenschaften hin gesondert untersucht, da von Tzschach auf das unerwartete thermische Reaktionsverhalten der von ihm dargestellten Aminoethylzinnhydrohalogenide hinwies, entsprechende Untersuchungen zu den entsprechenden Aminopropylzinnhydrohalogeniden in der Literatur jedoch nicht beschrieben sind. Als erstes wurde daher versucht die Ergebnisse, welche von Tzschach erhalten wurden nachzuvollziehen. Hierbei konnte mittels ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie bewiesen werden, dass das thermische Reaktionsverhalten der Triphenylaminoethylzinnhydrohalogenide die von Tzschach postulierten Produkte liefert. So führt, wie bereits im Literaturteil dieser Arbeit beschrieben (Schema 2-16), das Erhitzen des entsprechenden Hydrochlorids unter Abspaltung von Ethen und Ammoniak zu Triphenylzinnchlorid als einzigem Rückstand. ^[103]

Vorversuche mit den entsprechenden, von mir dargestellten, Aminopropylzinnhydrochloriden zeigten ein anderes Verhalten dieser Verbindungen, als jene von Tzschach. So führt das Erhitzen von rein mit aliphatischen Resten substituierten Aminopropylzinnhydrochloriden im Gegensatz zu Tzschachs Verbindungen zu keiner Veränderung der Substanz. Allenfalls gehen sie bei entsprechender Temperatur in die Gasphase über und können unverändert wieder kondensiert werden oder sie zersetzen sich bei noch höherer Temperatur (über ~300 °C) unter Abscheidung elementaren Zinns. Erhitzt man hingegen Triphenylaminopropylzinnhydrochlorid, so setzt unter Gasentwicklung eine Reaktion ein, wobei sich mehrere Produkte bilden (Schema 3-5), welche sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Redispositionsprodukte der hierbei primär entstehenden Verbindung erwiesen.



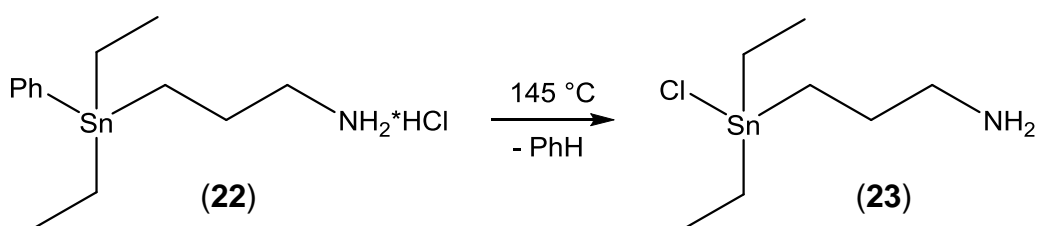
Schema 3-5: Erhitzung von Aminopropylzinnhydrohalogeniden.

Aufgrund dieses Befundes wurde gezielt eine möglichst einfache Verbindung dargestellt, welche gemischt aliphatisch und aromatisch substituiert ist. Hierbei sollte nur eine aromatische Gruppe im Molekül präsent sein um die mögliche Produktzahl zu begrenzen und die aliphatischen Reste nach Möglichkeit einfache NMR-Spektren liefern um die Charakterisierung zu erleichtern. Dies sollte mit 3-(Diethyl(phenyl)stannyl)propan-1-aminhydrochlorid (**22**) möglich sein.



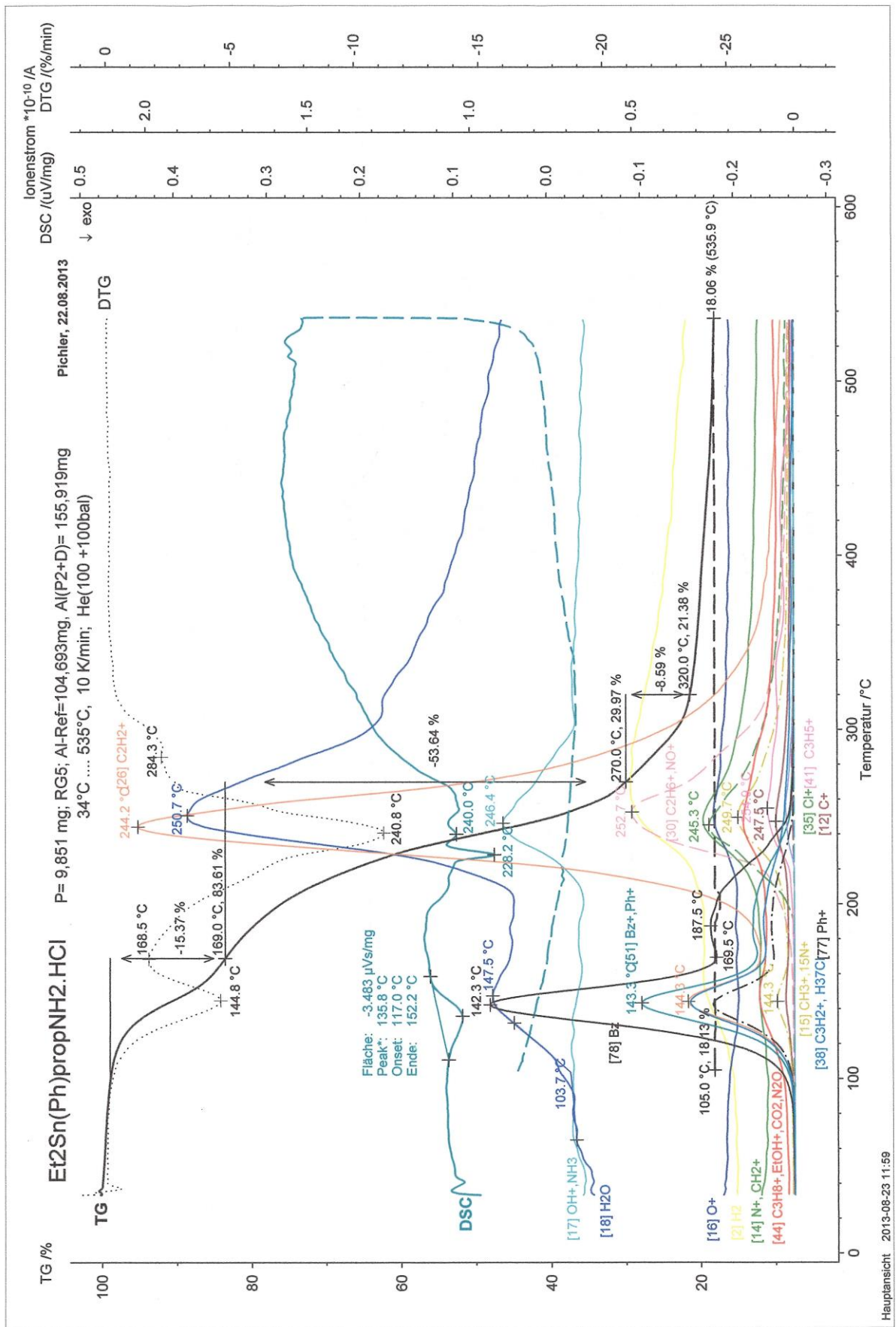
Um weiters eine möglichst gezielte Umsetzung zu erreichen, sowie allfällige, nachfolgende Redistributionsreaktionen zu verhindern und gleichzeitig etwas über die Natur der freigesetzten, gasförmigen Verbindungen zu erfahren, wurde als erste Untersuchung eine TGA/DSC/MS-Messung unter Inertgas (Helium) durchgeführt (Abbildung 3-1).

Es zeigt sich hierbei, dass das Molekül zwei nacheinander stattfindenden, exothermen Zersetzungsschritten unterliegt. Der erste hat hierbei sein Maximum bei 145 °C. Wie aus den Massenspektren zu erkennen ist, scheint sich hierbei exklusiv Benzol abzuspalten. Bei rund 240 °C folgt der zweite Zersetzungsschritt, wobei hierbei anhand der Massenspektren erkennbar ist, dass sowohl die verbleibenden organischen Gruppen, als auch das Chlor abgespalten wird und am Ende der Heizphase bei 535 °C eine Restmasse von 18% verbleibt, wobei es sich höchstwahrscheinlich um elementares Zinn handelt. Es findet also offensichtlich eine gänzlich andere Reaktion statt, als im Falle der Verbindungen von Tzschach. So wird nicht der stickstofftragende Rest in einer Grob-Fragmentierung abgespalten (Schema 2-16), sondern es reagiert die Phenylgruppe unter Dearylierung mit der im Molekül gebundenen HCl (Gleichung 3-1).



Gleichung 3-1: Darstellung von (23) aus (22).

Da zwischen der Abspaltung des Phenylrestes und der vollständigen Zersetzung ein relativ großer Temperaturbereich (~ 80 °C) liegt und die erste Reaktion selektiv abläuft, sollte es möglich sein die Umsetzung auch unter präparativen Bedingungen durchzuführen und gegeben falls auch das abgespaltene Benzol nachzuweisen. Hierzu wurde eine entsprechende Menge von (22) in einem Schlenkkolben vorgelegt, welcher über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle an eine Membranvakuumpumpe angeschlossen wurde.



Hauptansicht 2013-08-23 11:59

Abbildung 3-1: TGA/DSC/MS-Messung von (22).

Daraufhin wurde der Schlenkkolben unter Rühren mittels Ölbad auf 190 °C erhitzt und nach sichtbarem Ende der Benzolfreisetzung für weitere 15 min. auf dieser Temperatur belassen. Hierbei schied sich am oberen Ende des Schlenkkolbens ein gelblicher Feststoff ab. Nach Entfernen des Ölbad zeigte sich, dass die ganze Substanz, abzüglich einer geringen Menge – offensichtlich polymeren und teilzersetzten Rückstandes am Boden – abdestilliert war. Aufgrund dessen wurde der Feststoff in einen weiteren Schlenkkolben umkondensiert. Die in der Kühlfalle kondensierte Flüssigkeit konnte an ihrem ^1H - & ^{13}C -NMR Spektrum als Benzol identifiziert werden, wobei das Protonenspektrum zusätzlich das Vorhandensein von geringen Mengen an nicht näher definierten, aliphatischen Verunreinigungen zeigt, welche wahrscheinlich vom teilzersetzten Rückstand herrühren. Das in den zweiten Schlenkkolben überkondensierte Reaktionsprodukt konnte nachfolgend erfolgreich aus siedendem Benzol umkristallisiert und einer umfassenden NMR-Untersuchung zugeführt werden. Weiters waren die erhaltenen Kristalle von hervorragender Qualität und konnten daher mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden, wobei die erhaltene Struktur von 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin (**23**) in Abbildung 3-2 dargestellt ist.

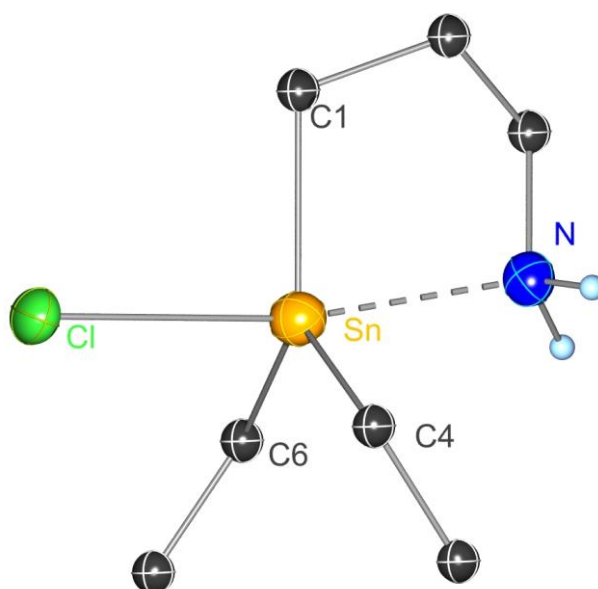
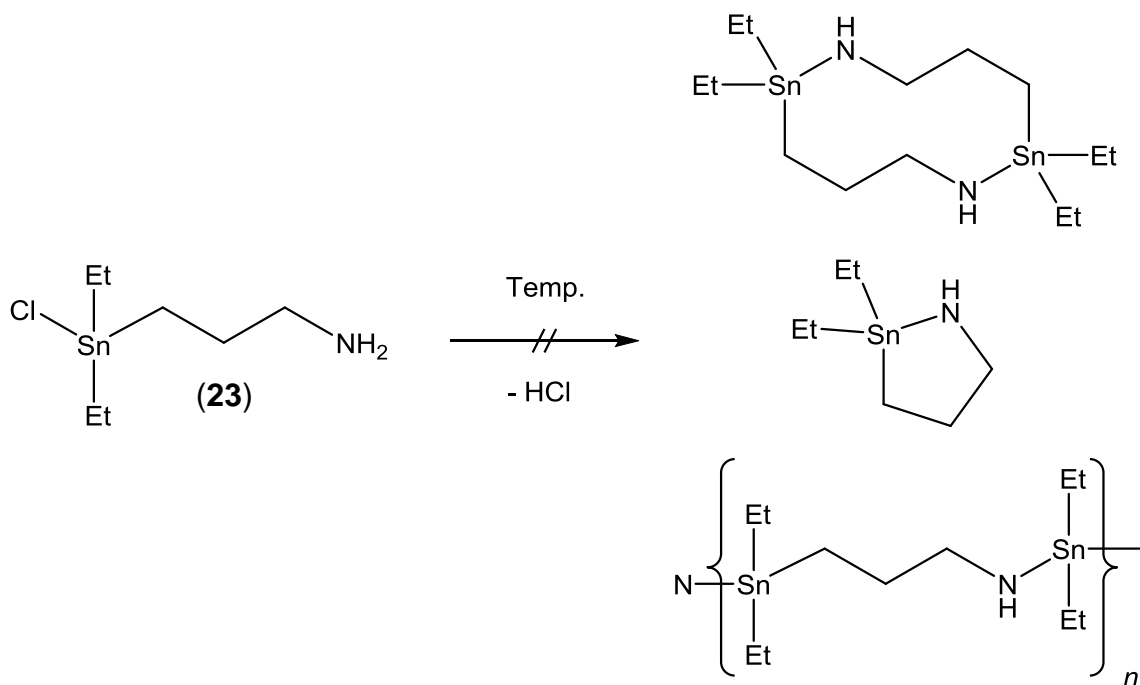


Abbildung 3-2: Kristallstruktur von 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin (**23**).

Insbesondere die sehr gute Ausbeute dieser Transformation (92% nach Umkristallisation) ist hierbei beachtenswert und war nicht von vornherein zu

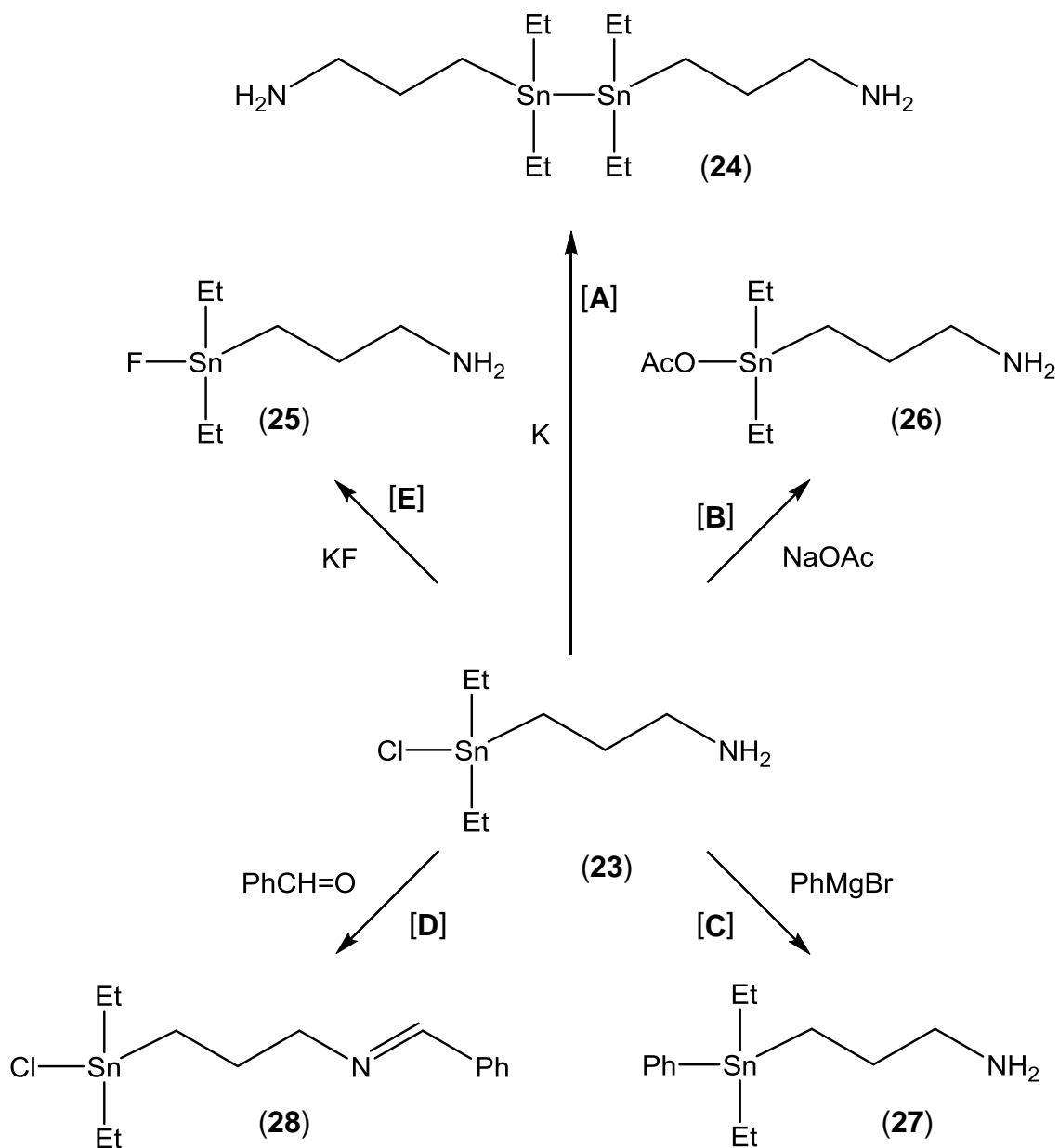
erwarten. Es werden keine auf Grund der recht hohen Temperatur erwarteten, intra- bzw. intermolekulare Substitutionsreaktionen unter Ausbildung von Ringen, Oligo- bzw. Polymeren beobachtet (Schema 3-6).



Schema 3-6: Mögliche Oligo- & Polymerisationsprodukte von (23).

3.3 Derivatisierung von 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin (23)

Da es auf vorgenanntem Weg einfach möglich ist auch größere Mengen an Verbindung (23) darzustellen, konnten Derivatisierungsreaktionen sowohl am Zinn, als auch am Stickstoff durchgeführt werden. Eine exemplarische Aufzählung der durchgeführten Derivatisierungen ist in Schema 3-7 dargestellt. So war es über Weg [A] möglich (23) am Zinnatom reaktiv zum entsprechenden Distannan (24) zu kuppeln, über Weg [E] das Chloratom gegen Fluorid (25) und im Falle von Weg [B] gegen Acetat (26) zu substituieren. Weiters konnte (23) mit PhMgBr zur Reaktion gebracht werden ((27); Weg [C]) und es gelang den Aminstickstoff in ein Benzimin (28) zu überführen (Weg [D]). Alle in Schema 3-7 genannten Derivatisierungsreaktionen laufen nahezu vollständig ab, einzig die Umsetzung mit KF führt nur zu 50% Zielprodukt, da das als Lösungsmittel nötige Aceton auch mit dem Aminstickstoff unter Ausbildung des entsprechenden, fluorierten Ketamins reagiert.



Schema 3-7: Derivatisierungen von Verbindung (23).

Betrachtet man die einzelnen Derivate von (23) hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften zeigen sie unterschiedliches Verhalten. So ist auf Grund der ^{119}Sn -NMR Verschiebung von -66.4 ppm in C_6D_6 für das Diaminopropyldistannan (24) verglichen mit jener der donorfreen Verbindung Et_6Sn_2 (-59.4 ppm in C_6D_6)^[144] nur eine geringe Hochfeldverschiebung feststellbar, was allenfalls auf eine schwache Donorwirkung der Aminopropylseitenketten schließen lässt. Im Falle der Benziminopropylzinnverbindung (28) ist mit einer ^{119}Sn -NMR Verschiebung von 21.1 ppm in CDCl_3 verglichen mit undoniertem Et_3SnCl (155 ppm in CCl_4)^[145] eine

Höherkoordination in Lösung feststellbar, jedoch mit einer geringeren Hochfeldverschiebung als bei der Ausgangsverbindung (**23**) mit -25.5 ppm (in CDCl_3). Es kann also, zusätzlich zu den bei Jurkschart beschriebenen Einflüssen auf die Koordinationszahl des zentralen Zinnatoms, namentlich die Anwesenheit elektronegativer Substituenten am Zinnatom und der Rigidität der Donorseitenkette, ein weiterer Einflussfaktor beobachtet werden, nämlich die Donorfähigkeit des Stickstoffatoms selbst. So ist in Lösung im Falle von Verbindung (**23**) mit einem Aminostickstoff als Donor eine stärkere Koordination an das Zinnatom zu beobachten als im Falle des Benziminoderivats (**28**). Das ebenso dargestellte Fluorid (**25**) und Acetat (**26**) zeigt mit einer ^{119}Sn -NMR Verschiebung von -38.4 respektive -53.0 ppm (in CDCl_3) wie erwartet eine höherkoordinierte Struktur in Lösung im Bereich der Ausgangsverbindung (**23**).

3.4 Halogenhomologe von 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin (**23**)

Aufgrund der vorgenannten spektroskopischen Befunde wurde in weiterer Folge der Rest der halogenhomologen Reihe mit den verbleibenden Halogen (Br, I) dargestellt um allfällige Trends erkennen zu können. Hierzu wurden das gemäß Schema 3-1 ebenfalls dargestellte (Diethyl(phenyl)stannyl)propan-1-aminhydrobromid (**29**) und (Diethyl(phenyl)stannyl)propan-1-aminhydroiodid (**30**) derselben Thermolyse ausgesetzt wie vorhin für Verbindung (**22**) beschrieben. Zusammen mit dem über Salzmetathese (Weg [E] in Schema 3-7) dargestellten Fluorid (**25**) wurden von allen Halogenderivaten (Abbildung 3-3) Einkristallstrukturanalysen und eingehende NMR-Untersuchungen (0.1 Mol/l in CDCl_3 bei 25.0 °C) durchgeführt.

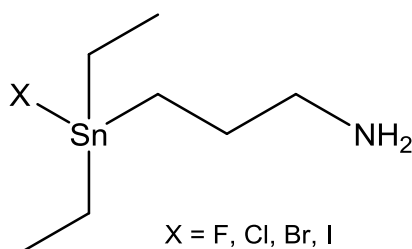


Abbildung 3-3: Halogenderivate
(**25**), (**23**), (**31**) & (**32**).

Die dabei erhaltenen Festkörperstrukturdaten zeigen für alle Verbindungen im Wesentlichen Struktur wie die vorhin in Abbildung 3-2 gezeigte von Verbindung (23). Es handelt sich hierbei in allen Fällen um eine pentakoordinierte Zinnverbindung in Form einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide mit den beiden elektronegativen (Halogen, Stickstoff) Substituenten in apikaler Position. Es bildet sich also dieselbe Geometrie aus, wie bei den eingangs beschrieben, von Jurkschat dargestellten, *N,N*-Dimethylaminopropylderivaten. ^[137] Wichtige Bindungslängen und -winkel sowie die entsprechenden ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebungen der Diethylaminopropylzinnhalogenide sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Wichtige Struktur & ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebungen zu den erhalten Diethylaminopropylzinnhalogeniden.

Verbindung	Sn—X	Sn—N	N—Sn—X	¹¹⁹ Sn-NMR-Shift
Et ₂ Sn[(CH ₂) ₃ NH ₂]F (25)	2.108	2.387	170.59	-34.8
Et ₂ Sn[(CH ₂) ₃ NH ₂]Cl (23)	2.623	2.339	170.30	-25.5
Et ₂ Sn[(CH ₂) ₃ NH ₂]Br (31)	2.796	2.347	172.27	-25.9
Et ₂ Sn[(CH ₂) ₃ NH ₂]I (32)	3.060	2.330	171.80	-30.7

Auffällig hierbei ist, dass sich die Sn-N Bindungslängen in allen Verbindungen nahezu gleichen. Für die Sn-X Abstände ist eine Zunahme mit steigender Ordnungszahl des X-Elements zu verzeichnen, was auf die größeren Atomradien der schwereren Elemente zurück zu führen ist. Vergleicht man die maßgeblichen Bindungslängen der Moleküle mit den von Jurkschat publizierten 3-(Halodiphenyl)-*N,N*-dimethylaminopropylzinnverbindungen (Abbildung 3-4), ^[137] so sind die Sn-N Abstände der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen im Durchschnitt um 0.22 Å kürzer und die Sn-X Abstände um rund 0.15 Å länger.

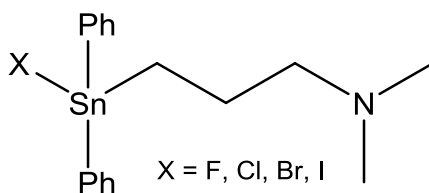


Abbildung 3-4: 3-(Halodiphenyl)-*N,N*-dimethylaminopropylzinnverbindungen.

Dies führte anfänglich zu der Vermutung, dass das Stickstoffatom in den in meiner Arbeit dargestellten Verbindungen eine höhere Donorkapazität aufweist, als in Jurkscharts Derivaten. Vergleicht man jedoch das hier dargestellte Iodid (**32**) mit dem von Han dargestellten Dimethylderivat (**20**), so zeigt sich, dass sich sowohl die Abstände der Sn-N Bindung mit 2.38(1) Å als auch die der Sn-I Bindung mit 3.0567(6) Å mit jenen in Verbindung (**32**) nahezu gleichen.^[140] Dies trifft auch auf die ebenfalls von Han erwähnte Tatsache zu, dass beim hier betrachteten Iodid – im Gegensatz zu allen anderen dargestellten Verbindungen – der Bindungsabstand Sn-I größer ist als die Summe der jeweiligen Ionenradien.^[146] Der doch recht deutliche Längenunterschied verglichen mit Jurkscharts Verbindungen scheint also eher auf die Gegenwart der Phenylgruppen am Zinn zurück zu führen zu sein, als auf eine geänderte Donorfähigkeit des Stickstoffatoms.

3.5 Supramolekulare Strukturen der Diethylaminopropylzinnhalogenide

Im Gegensatz zu Jurkscharts Verbindungen sind die in dieser Arbeit dargestellten Substanzen dazu in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, welche die supramolekulare Anordnung im Festkörper sowie auch die Löslichkeit der Verbindungen in unterschiedlichen Solventien beeinflusst. Betrachtet man die ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebungen der obigen Halogenderivate, so zeigt sich – im Vergleich mit Jurkscharts Verbindungen mit einer Streuung von ~ 120 ppm –^[137,147] ein sehr enger Bereich (~ 10 ppm) in welchem sich alle Verbindungen befinden. Dies ist insofern bemerkenswert, als sich die Halogenderivate von donorfreen Organozinnverbindungen über einen weiteren Bereich des Spektrums verteilen. Die besonders geringe Verschiebungsdifferenz dürfte also von einer auch in Lösung relativ unbeeinflussten Koordination des Stickstoffs an das Zinnatom verursacht sein. Um zu prüfen, ob eine ähnliche Struktur im Festkörper und in Lösung vorliegt, wurden am Fluorderivat (**25**) auch Festkörper-NMR-Messungen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass das einzige Signal im ¹¹⁹Sn Spektrum mit einer Verschiebung von -74.2 ppm (-34.8 ppm in CDCl₃) und einer Kopplungskonstante von 1920 Hz (2069 Hz in CDCl₃) in einem sehr ähnlichen Bereich liegt wie der jeweilige Messwert in Lösung. Dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, dass sowohl im Festkörper, als auch in unpolaren

Lösungsmitteln dieselbe trigonal-bipyramidale Struktur vorliegt. Wechselt man zu einem protischen Lösungsmittel (MeOH) zeigt sich eine größere Bandbreite an Verschiebungen im ^{119}Sn -NMR-Spektrum, welche ebenso mit der Elektronegativität der Halogenatome korreliert. So unterscheidet sich die ^{119}Sn -NMR-Verschiebung des Derivats mit dem elektronegativsten Element Fluor (**25**) nahezu nicht in den beiden Lösungsmitteln, mit abnehmender Elektronegativität des X-Restes ist in Methanol jedoch eine immer stärkere Tieffeldverschiebung zu beobachten, sowohl relativ zum Fluorid, als auch zu den jeweiligen Verschiebungen in CDCl_3 (Tabelle 2).

Tabelle 2: Vergleich der ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen der Halogenderivate in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Verbindung	^{119}Sn -NMR-Shift (CDCl_3)	^{119}Sn -NMR-Shift (MeOH)
$\text{Et}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]\text{F}$ (25)	-34.8	-36.6
$\text{Et}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]\text{Cl}$ (23)	-25.5	-7.7
$\text{Et}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]\text{Br}$ (31)	-25.9	0.1
$\text{Et}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]\text{I}$ (32)	-30.7	9.3

Betrachtet man die Festkörperstrukturen der erhaltenen Halogenderivate, so zeigt sich, dass jene nicht als isolierte Moleküle im Kristall vorliegen, sondern Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke ausbilden. Hierbei können zwei unterschiedliche supramolekulare Strukturen beobachtet werden, welche auch in zwei unterschiedlichen Raumgruppen kristallisieren. So liegen die Derivate mit den elektronegativsten X-Resten (F, Cl) in dem, am Beispiel des Chlorids (**23**) dargestellten, Koordinationsnetzwerk (Abbildung 3-6) und der Raumgruppe $P2_1/n$ vor. Die beiden Derivate mit den elektropositiveren X-Resten (Br, I) kristallisieren hingegen in dem am Beispiel des Iodides (**32**) gezeigten Netzwerk (Abbildung 3-6) und in der Raumgruppe $Pbca$.

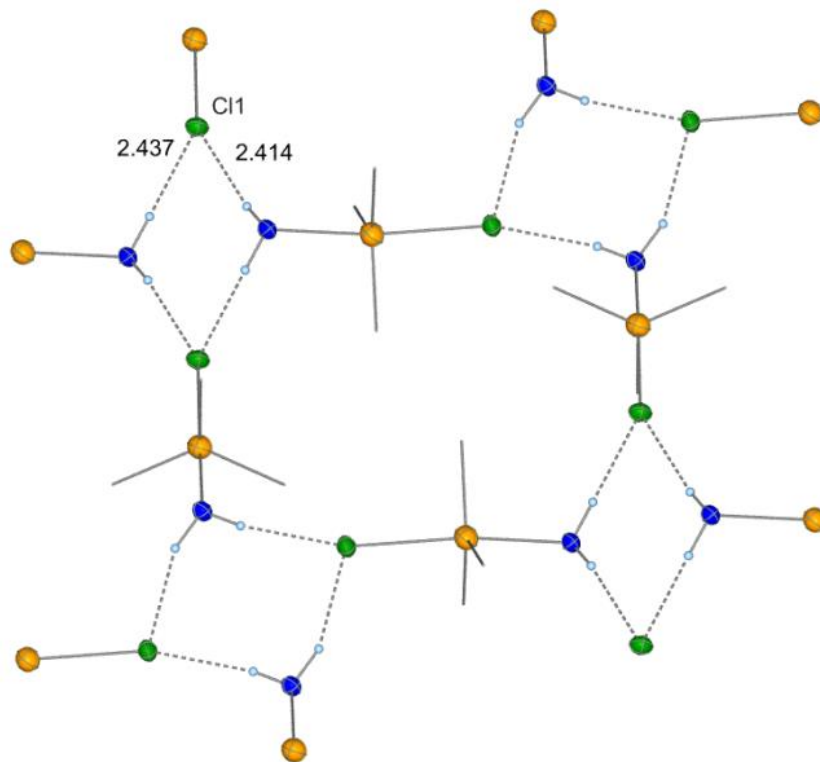


Abbildung 3-5: Koordinationspolymer (X = F, Cl).

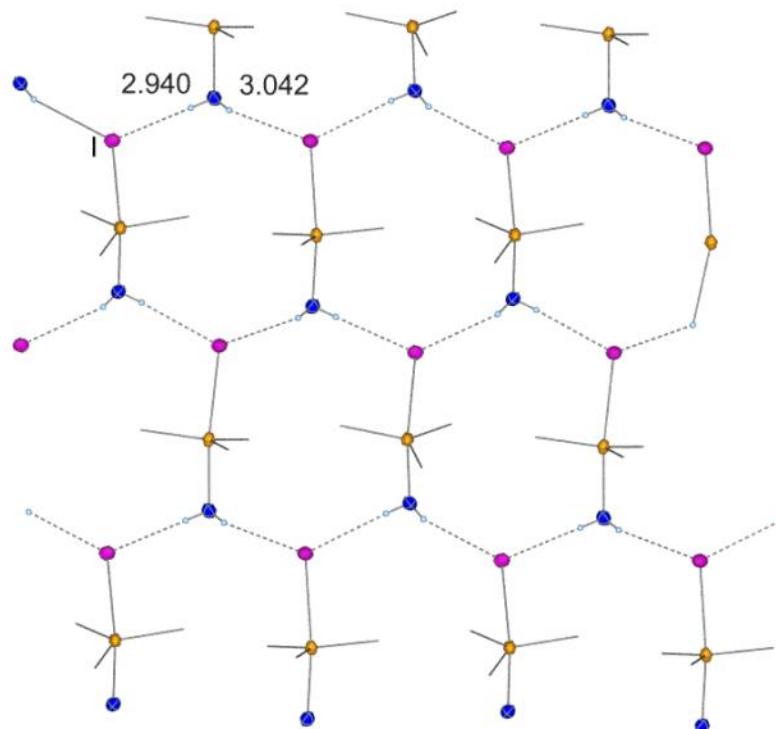


Abbildung 3-6: Koordinationspolymer (X = Br, I).

3.6 Alkylhomologe von 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin (23).

Da neben dem Einfluss des X-Restes auf die Eigenschaften der Verbindungen auch die Art der verbleibenden organischen Reste am Zinnatom von Interesse ist, wurden als nächstes entsprechende Derivate von Verbindung (23) dargestellt. Hierbei wurden unter Beibehaltung des Chloratoms als X-Rest die beiden Ethylgruppen in (23) gegen 2 gleichartige, andere aliphatische Reste mit zunehmendem sterischen Anspruch ersetzt (Abbildung 3-7).

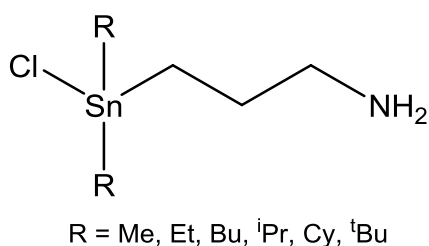


Abbildung 3-7: Alkylderivate (33), (23), (34), (35), (36) & (37).

Die Synthese erfolgte hierbei wieder analog zur jener von (23), also durch Thermolyse der entsprechenden Phenyl-diorganoaminopropylzinnhydrochloride. Die erhaltenen Verbindungen wurden sodann wie schon zuvor die Halogenderivate von (23) einer umfassenden spektroskopischen Analyse zugeführt. Wichtige Bindungslängen und -winkel sowie die entsprechenden ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebungen der Diorganoaminopropylzinnchloride sind in (Tabelle 3) zusammengefasst.

Tabelle 3: Wichtige Struktur & ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebungen zu den erhaltenen Diorganoaminopropylzinnchloriden.

Verbindung	Sn—X	Sn—N	N—Sn—X	¹¹⁹ Sn-NMR-Shift
Me ₂ Sn[(CH ₂) ₃ NH ₂]Cl (33)	2.605	2.368	172.19	-33.2
Et ₂ Sn[(CH ₂) ₃ NH ₂]Cl (23)	2.623	2.339	170.30	-25.5
Bu ₂ Sn[(CH ₂) ₃ NH ₂]Cl (34)	2.629	2.346	171.14	-39.5
ⁱ Pr ₂ Sn[(CH ₂) ₃ NH ₂]Cl (35)	2.641	2.364	162.88	-34.1
Cy ₂ Sn[(CH ₂) ₃ NH ₂]Cl (36)	2.642	2.379	162.12	-43.2
^t Bu ₂ Sn[(CH ₂) ₃ NH ₂]Cl* ^o C ₆ H ₆ (37)	2.595	2.401	168.34	-31.8

Betrachtet man die R-Derivate der Chlorverbindung (**23**) so zeigt sich, dass mit zunehmender Größe des R-Restes (beginnend von Methyl bis *tert*-Butyl) die Sn-X Abstände, sowie die Sn-N Abstände zu und die N-Sn-X Bindungswinkel abnehmen. Einzig, das sterisch anspruchsvollste *tert*-Butylderivat (**37**) folgt nicht ganz dem Trend, was aber daran liegen kann, dass im Festkörper je ein Benzol pro Molekül an den Aminostickstoff koordiniert ist. Aus den ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen (in CDCl_3) lässt sich um Unterschied zu den Festkörperstrukturdaten kein allgemeiner Trend ablesen. Zusammen mit den für die Halogenhomologen bereits gewonnen Erkenntnissen kann nun weiters folgendes festgestellt werden: Betrachtet man die Löslichkeit und Kristallisationsneigung der einzelnen Verbindungen, so zeigt sich hierbei, dass mit abnehmender Elektronegativität der X-Reste (einzige Ausnahme ist hierbei das dargestellte Fluorid (**25**)) die Löslichkeit zu- sowie die Kristallisationsneigung abnimmt. Ebenso steigt die Löslichkeit bei gleichzeitig abnehmender Kristallisationsneigung mit der Größe der R-Reste im Molekül (Ausnahme hierbei die Dicyclohexylderivate). Infolge dessen stellt sich 3-(Chlordimethylstannyl)propan-1-amin als das mit Abstand am schlechtesten in organischen Lösungsmittel lösliche Derivat mit der höchsten Kristallisationsneigung aller dargestellten Verbindungen dar. Auf der anderen Seite ist 3-(Di-*tert*-butylchlorostannyl)propan-1-amin in allen organischen Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich und neigt dazu als Öl vor zu liegen, welches sehr schwer zur Kristallisation zu bringen ist.

3.7 Acetylderivate von 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin (**23**)

Analog zu der in Weg [B] (Schema 3-7) gezeigten Darstellung des zu Verbindung (**23**) korrespondierenden Acetats (**26**), konnten in dieser Arbeit zwei weitere Acetate ((**38**) & (**39**)) mit größeren R-Resten dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Betrachtet man nun die hierbei erhaltenen Messergebnisse für diese für katalytische Anwendungen wichtigen Verbindungen, so fällt ein ähnlicher Trend ins Auge. Mit zunehmendem sterischen Anspruch der organischen Reste am zentralen Zinnatom nehmen die Sn-N Bindungsabstände zu und die N-Sn-X Bindungswinkel ab. Weiters zeigt sich eine Verlagerung ^{119}Sn -NMR Verschiebungen hin zu höherem Feld mit zunehmender Größe der organischen

Reste am Zinnatom. Aufgrund der geringen Verbindungsanzahl kann jedoch nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob es sich hierbei – im Gegensatz zu den in Tabelle 3 gezeigten Daten der R-Derivate – um einen allgemeinen Trend innerhalb dieser Verbindungsklasse handelt, oder um einen zufälligen (Tabelle 4).

Tabelle 4: Wichtige Struktur & ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen zu den erhalten Diorganoaminopropyl-zinnacetaten.

Verbindung	Sn—X	Sn—N	N—Sn—X	^{119}Sn -NMR-Shift
$\text{Et}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]\text{OAc}$ (26)	2.027	2.397	173.76	-53.0
$^i\text{Pr}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]\text{OAc}$ (38)	2.215	2.446	169.45	-68.4
$^t\text{Bu}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]\text{OAc}$ (39)	2.207	2.530	168.23	-76.0

3.8 Darstellung von Diaminopropylzinndichlorid

Aufgrund des Erfolges der hier geschilderten Darstellungsmethode, eben der Erhitzung von Aminopropylhydrohalogeniden (Gleichung 3-1), sollte als nächstes versucht werden - aufbauend auf demselben Grundprinzip - auch Diaminopropyl-derivate darzustellen. Um die genauen Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wurde hierzu ebenfalls eine TGA/DSC/MS-Messung vorangestellt (Abbildung 3-8).

Ähnlich der in Abbildung 3-1 dargestellten Zersetzung von Verbindung (**22**) setzt auch im Falle der Diaminopropylverbindung (**40**) beginnend mit $\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ die exotherme Abspaltung eines Phenylrestes ein, wie in den Massenspektren zu erkennen ist und ab $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ von der ebenso exothermen Abspaltung des zweiten Phenylrestes überlagert ist. Die Abspaltung der Phenylgruppen ist bei $\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ beendet, allerdings setzt bereits kurz davor ($\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$) die Zersetzung des Produktmoleküls ein. Eine klare Trennung zwischen der gewünschten Benzolabspaltung und der einsetzenden Zersetzung des Produktes tritt also in diesem Fall, im Gegensatz zur Monoaminopropylverbindung (**22**), nicht auf. Aus diesem Grund führte auch der Versuch die Zielverbindung auf obigem Syntheseweg präparativ darzustellen trotz mehrmaliger Versuche nicht zum gewünschten Erfolg.

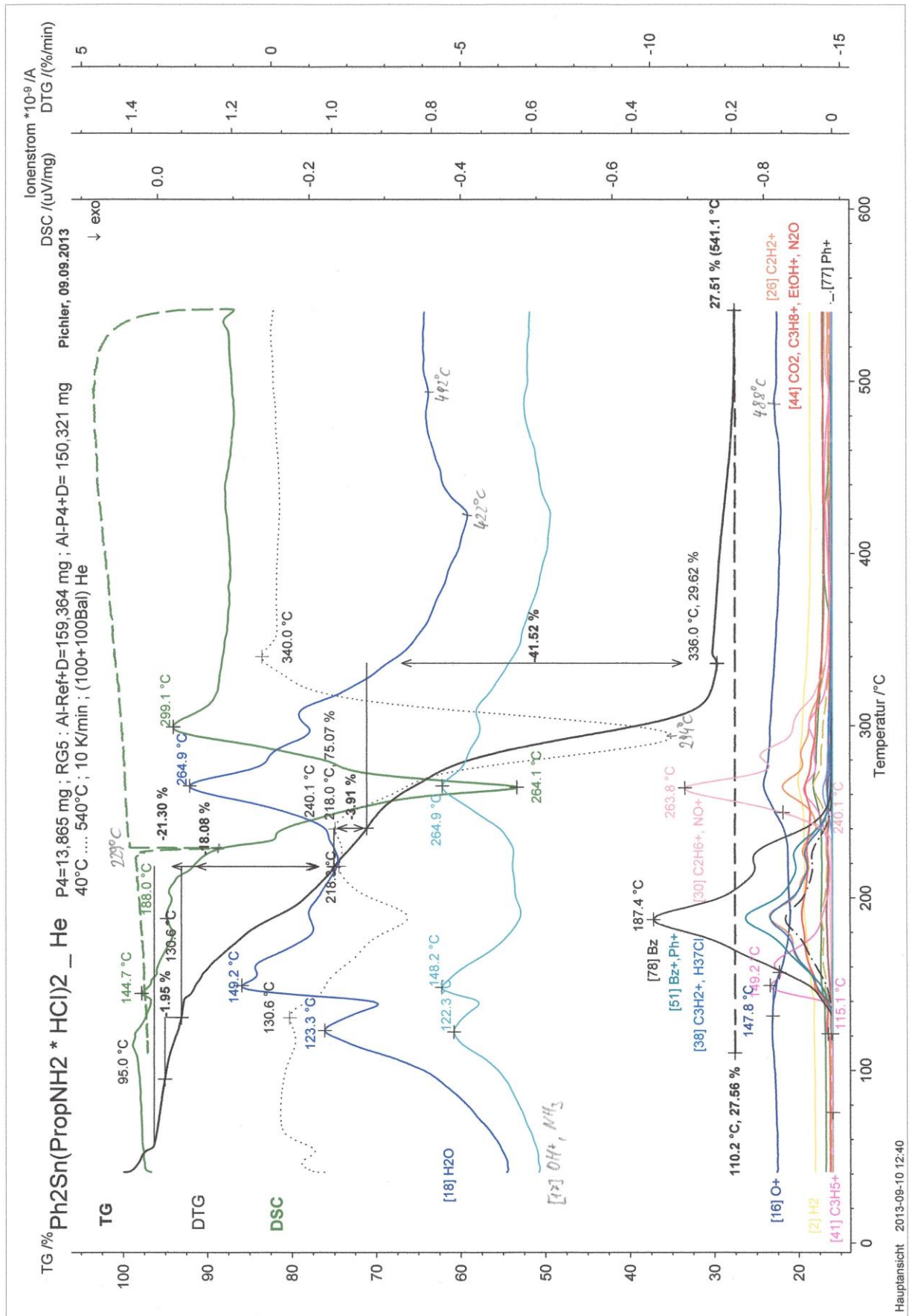
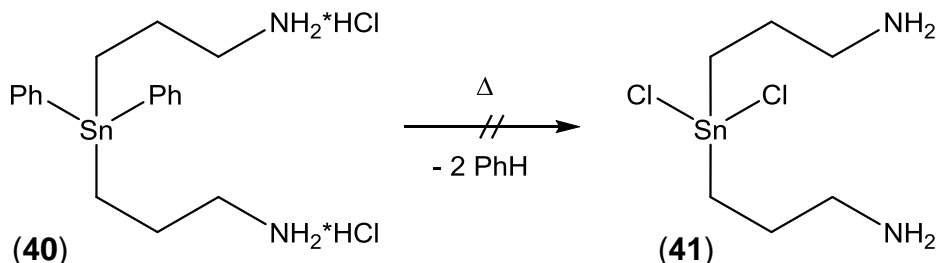


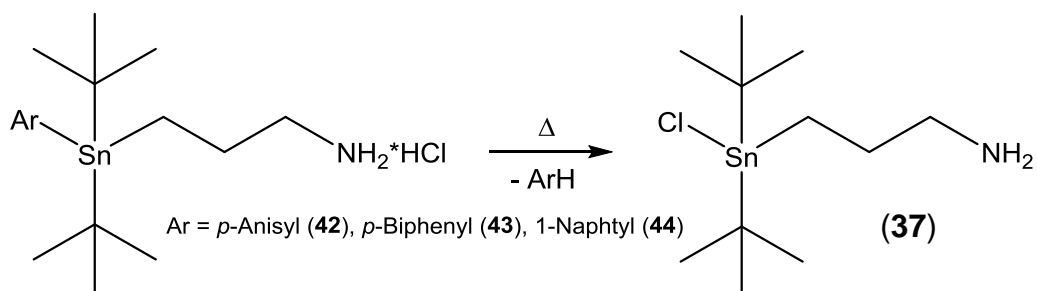
Abbildung 3-8: TGA/DSC/MS von (40).

Es trat entweder keine vollständige Abspaltung der zweiten Phenylgruppe (Temperatur zu gering) oder die Zersetzung (Temperatur zu hoch) des Produktes ein (Gleichung 3-2).



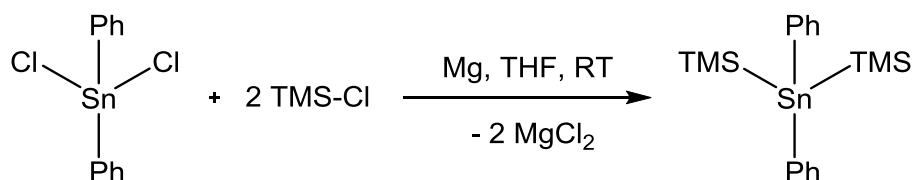
Gleichung 3-2: Versuchte Darstellung von Diaminopropylzinnchlorid (41).

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden als nächstes Versuche unternommen die Phenylgruppen durch andere, leichter abspaltbare Arylreste zu ersetzen. Um den vielversprechendsten Substituenten heraus zu finden, wurden hierzu entsprechende Di-*tert*-Butylderivate dargestellt und ihr thermisches Reaktionsverhalten untersucht (Schema 3-8).



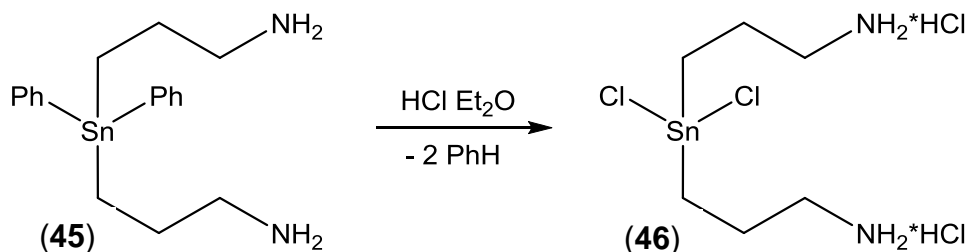
Schema 3-8: Thermische Reaktion von Di-*tert*-Butylderivaten mit unterschiedlichen aromatischen Resten.

Hierbei zeigte sich, dass alle drei Substituenten bei niedrigerer Temperatur abgespalten werden als Phenyl. Insbesondere *p*-Anisyl scheint besonders geeignet, da das gebildete Anisol zusätzlich eine in vielen Solventien gut lösliche Verbindung ist, was die Abtrennung vom Produkt wesentlich erleichtern sollte. Es wurde daher versucht aus den Diarylzinnchloriden der in Schema 3-8 erwähnten Aromaten die korrespondierenden Diarylzinnbis(trimethylsilyl)zinnverbindungen in einer ähnlichen Wurtzkupplungsreaktion darzustellen, wie sie für Diphenylzinnchlorid in der Literatur beschrieben ist (Gleichung 3-3).^[148]



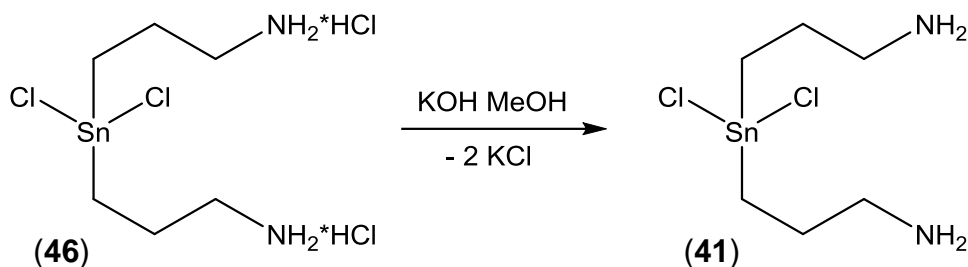
Gleichung 3-3: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)diphenylzinn.

Hierbei zeigte sich jedoch, dass die Reaktion einzig im Falle des 1-Naphtylrestes zum gewünschten Produkt führt. Dieses wurde daraufhin zu dem der Diphenylverbindung (**40**) analogen Diaminodihydrochlorid umgesetzt. Beim Erhitzen dessen zeigte sich jedoch genauso wie beim Phenylderivat keine saubere Reaktion, es fand ebenso entweder eine unvollständige Dearylierung oder die Zersetzung des Zielproduktes statt. Da diese Synthesemethode offensichtlich nicht zum gewünschten Ergebnis führt, wurde in der Folge versucht die Zielverbindung auf einem anderen, nasschemischen Weg darzustellen. Hierzu werden die Phenylgruppen in Diphenylbis-(3-aminoprop-1-yl)-zinn (**45**) mit einem Überschuss HCl abgespalten, wobei 3,3'-(Dichlorstannanediyl)bis(propan-1-amin)dihydrochlorid (**46**) entsteht (Schema 3-9).



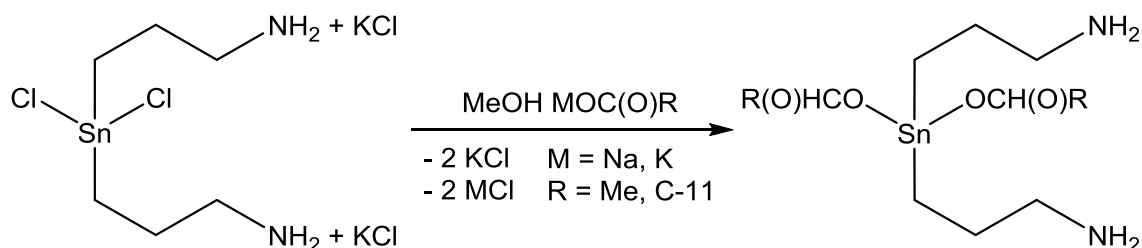
Schema 3-9: Darstellung von (46) aus (45).

Beim ersten Darstellungsversuch wurde hierzu (**45**) in absolutem THF gelöst und mit so viel HCl/Et₂O (~ 12 Äq.) versetzt, bis im ¹H-NMR Spektrum keine Phenylgruppen mehr erkennbar waren. In weitere Folge stellte sich jedoch heraus, dass das Produkt ebenso mittels 4 Äq. konzentrierter Salzsäure dargestellt werden kann, was eine wesentlich einfachere Darstellungsmethode bildet. Das so erhaltenen Dihydrochlorid (**46**) wird in MeOH gelöst und mit 2 Äq. KOH versetzt (Gleichung 3-4).



Gleichung 3-4: Alternative Darstellung von (41) aus (46).

Hierdurch lässt sich die Zielverbindung (41) in sehr guter Ausbeute darstellen, allerdings gestaltet sich die Abtrennung vom ebenso gebildeten KCl auf Grund der sehr schlechten Löslichkeit von (41) in organischen Lösungsmitteln und seiner hohen Sublimationstemperatur als schwierig. Es ist jedoch möglich das Rohprodukt direkt für weitere Synthesen einzusetzen und die dabei gebildeten, besser löslichen Produkte erst auf der nächsten Stufe durch Extraktion abzutrennen, was insbesondere bei der Darstellung des korrespondierenden Diaminopropylzinn-diacetats und -dilaurats genutzt wurde (Schema 3-10).



Schema 3-10: Darstellung von Dicarboxylaten aus mit KCl verunreinigtem (41).

Trotz der schwierigen Abtrennbarkeit des entstanden KCl's war es möglich von (41) einen tauglichen Kristall für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse zu gewinnen. Die erhaltene Struktur ist in (Abbildung 3-9) dargestellt.

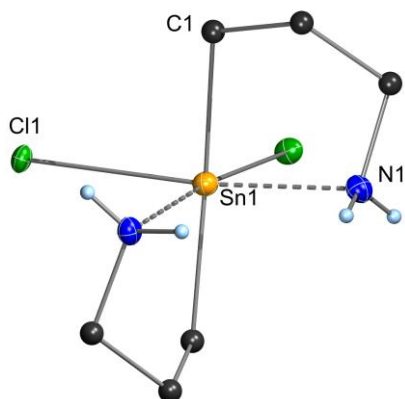


Abbildung 3-9: Kristallstruktur von (41).

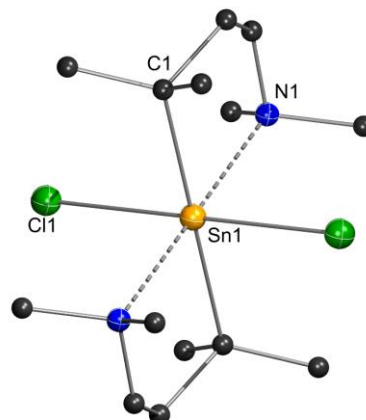


Abbildung 3-10: Kristallstruktur von (11).^[129]

Vergleicht man sie mit der Struktur der von Jurkschart dargestellten Verbindung **(11)** in (Abbildung 3-10) so fällt auf, dass sich die beiden Verbindungen im Festkörper hinsichtlich der Anordnung der Substituenten rund um das zentrale Zinnatom unterscheiden. So sind die Chloratome in Jurkscharts Verbindung **(11)** zueinander *trans* angeordnet - in der von mir dargestellten Verbindung **(41)** jedoch *cis*. Dies ist, genauso wie der große Unterschied in der Löslichkeit der beiden Verbindungen (von **(11)** sind NMR-Daten in C₆D₆ publiziert, ^[130] **(41)** ist hingegen unlöslich in Benzol), auf die Ausbildung eines Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks bei Verbindung **(41)** im Gegensatz zu Verbindung **(11)** zurück zu führen (Abbildung 3-11 & Abbildung 3-12). Wichtige Bindungslängen und -winkel sowie die entsprechenden ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebungen der beiden Diaminopropylzinnchloride sind in (Tabelle 3) zusammengefasst.

Tabelle 5: Wichtige Bindungslängen und -winkel sowie die entsprechenden ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebungen von Verbindung (11) & (41).

Verbindung	Sn—X	Sn—N	N—Sn—X	¹¹⁹ Sn-NMR-Shift
Cl ₂ Sn[CMe ₂ (CH ₂) ₂ NMe ₂] ₂ (11) ^[130]	2.599	2.448	89.93	-257.5 (CDCl ₃)
Cl ₂ Sn[(CH ₂) ₃ NH ₂] ₂ (41)	2.525 2.655	2.354 2.297	174.42 172.19	-245.9 (DMSO-d ₆)

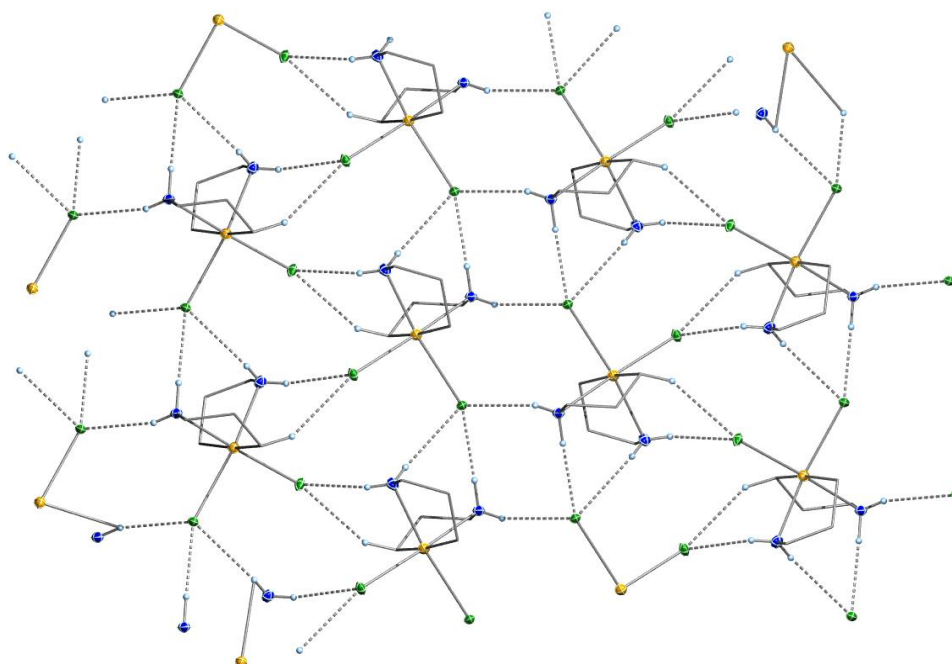


Abbildung 3-11: Wasserstoffbrückenbindungspolymer von (41).

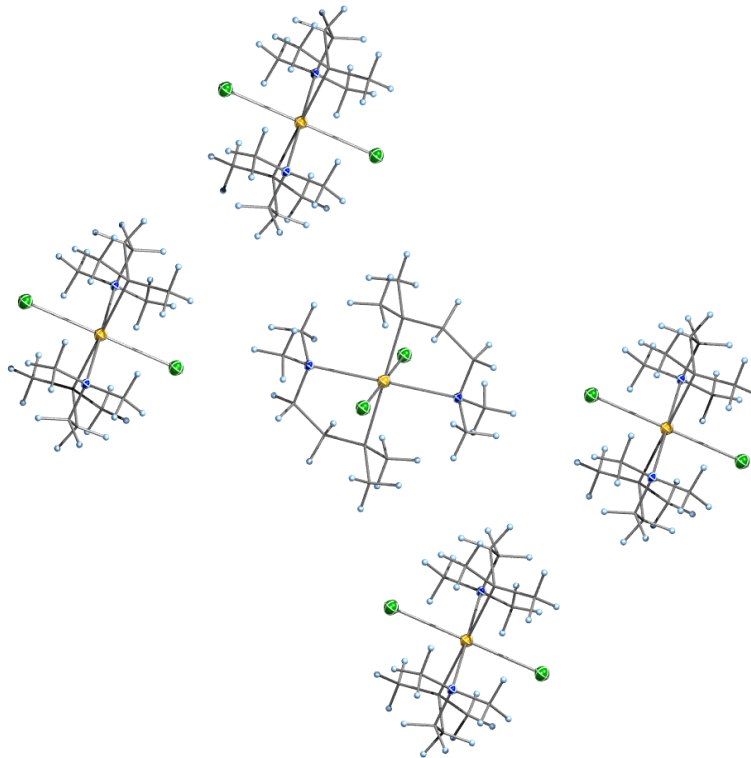


Abbildung 3-12: Supramolekularstruktur von Verbindung (11) ^[130]
ohne Wasserstoffbrückenbindungen.

3.9 Darstellung von Diaminopropylzinn-diacetat

Substituiert man wie bereits in Schema 3-10 gezeigt die Chloratome von (41) durch Acetatreste so nähern sich die Eigenschaften jener von Jurkschachts Verbindung an. So ist das in Abbildung 3-13 dargestellte Diacetat (47) mit Benzol extrahierbar und die Acetatgruppen befinden sich in *trans*-Stellung zueinander.

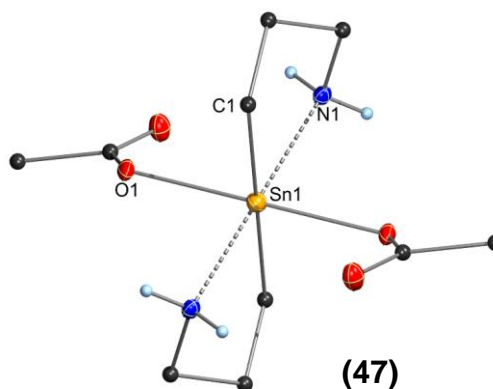


Abbildung 3-13: Kristallstruktur von (47).

Eine Gegenüberstellung der wichtigsten strukturellen und spektroskopischen Daten von (47) mit den beiden Chloriden (11) & (41) ist in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6: Wichtige Bindungslängen und –winkel sowie die entsprechenden ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen von Verbindung (11), (38) & (47).

Verbindung	Sn—X	Sn—N	N—Sn—X	^{119}Sn -NMR-Shift
$\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]_2$ (11) ^[130]	2.599	2.448	89.93	-257.5 (CDCl_3)
$\text{Cl}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_2$ (41)	2.525 2.655	2.354 2.297	174.42 172.19	-245.9 (DMSO-d_6)
$\text{AcO}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_2$ (47)	2.242	2.293	82.81	-329.4 (CDCl_3)

Dies korreliert mit der in (Abbildung 3-14) dargestellten Abnahme der Anzahl an intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper, welche höchstwahrscheinlich aufgrund der Größe des Acetatrestes – verglichen mit dem kleineren Chlorid – geringer ausfällt.

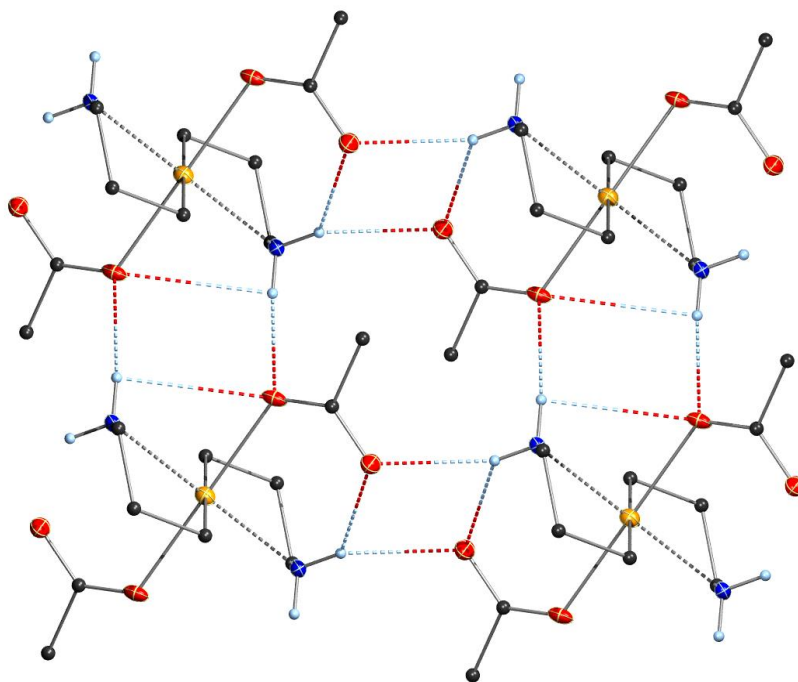


Abbildung 3-14: Wasserstoffbrückenbindungspolymer von (47).

3.10 Gegenüberstellung der erhaltenen Strukturtypen

Zusammenfassend kann in Bezug auf die räumliche Gestalt der in dieser Arbeit behandelten Verbindungen folgendes gesagt werden: Es treten in Abhängigkeit von der Anzahl der Donorseitenketten sowie von der Art der übrigen Reste am Zinnatom unterschiedlich koordinierte Verbindungen auf, welche im wesentlichen ähnliche Charakteristika aufweisen wie die von Jurkschart publizierte. So zeigen Verbindungen, welche zwar über Donorseitenketten jedoch nicht über elektronegative Gruppen am Zinn verfügen, in Lösung und in fester Phase keine höherkoordinierte Struktur. Als Beispiel sei hier die Festkörperstruktur des in Abbildung 3-15 dargestellten Triphenylaminopropylzinnns (**48**) genannt.

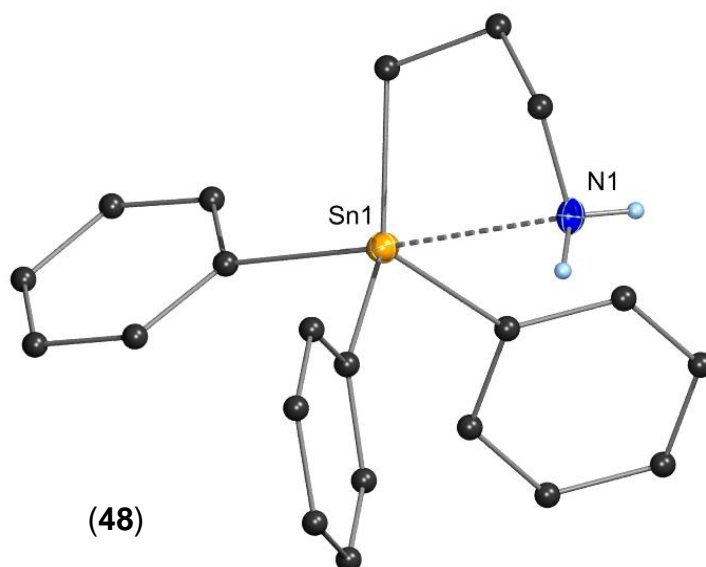


Abbildung 3-15: Kristallstruktur von (**48**).

Substituiert man einen der organischen Reste durch einen elektronegativen (z.B.: Fluorid) so gelangt man zu Strukturen wie sie für Verbindung (**25**) in Abbildung 3-16 gezeigt wurden. Es bildet sich im Festkörper eine trigonale Bipyramide aus. In Lösung zeigt sich hierbei eine eindeutige Tieffeldverschiebung verglichen mit ähnlichen, jedoch unkoordinierten Zinnverbindungen. Zumindest für das hier genannte Fluorid konnte anhand des Vergleichs von NMR-Daten in flüssiger und fester Phase gezeigt werden, dass in beiden Phasen höchstwahrscheinlich dieselbe Spezies vorliegt.

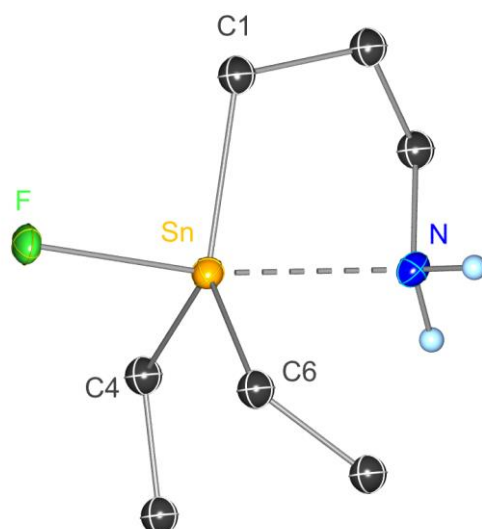


Abbildung 3-16: Kristallstruktur von (25).

Wechselt man zu den als letztes beschriebenen Verbindungen, nämlich jenen mit zwei Donorresten und zwei elektronegativen Gruppen am Zinn, so treten im Festkörper, wie in Abbildung 3-9 & Abbildung 3-13 gezeigt, oktaedrisch-koodinierte Zinnverbindungen auf. In Lösung findet eine noch stärkere Tieffeldverschiebung statt, als bei jenen Verbindungen, welche über nur einen Donor und einen elektronegativen Rest am Zinn verfügen. Auch wenn für diese Verbindungen kein Vergleich mit Festkörper-NMR-Daten möglich war, so kann aus der Lage der ^{119}Sn -NMR-Signale geschlossen werden, dass in Lösung oktaedrische Strukturen vorliegen, da die entsprechenden ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen im hierfür allgemein akzeptierten Bereich liegen. Eine Gegenüberstellung der wichtigsten Strukturdaten der einzelnen Verbindungstypen ist in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7: Wichtige Bindungslängen und -winkel sowie die entsprechenden ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen von (48), (23), Diphenyl-*N,N*-dimethylaminopropylzinnchlorid, (41) & (11).

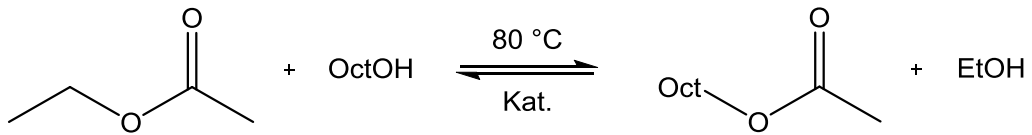
Verbindung	Sn—X	Sn—N	N—Sn—X	^{119}Sn -NMR-Shift
$\text{Ph}_3\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_2$ (48)	---	2.740	---	-102.7 (CDCl_3)
$\text{Et}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]\text{Cl}$ (23)	2.623	2.339	170.30	-25.5 (CDCl_3)
$\text{Ph}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]\text{Cl}$ ^[137]	2.492	2.578	167.71	-135.7 (CDCl_3)
$\text{Cl}_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_2$ (41)	2.525 2.655	2.354 2.297	174.42 172.19	-245.9 (DMSO-d_6)
$\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]_2$ (11) ^[130]	2.599	2.448	82.81	-257.5 (CDCl_3)

Es zeigt sich hierbei, dass mit steigender Anzahl an elektronegativen Resten am Zinnatom sowohl die Sn-N als auch die Sn-X Abstände tendenziell abnehmen. Hierbei findet eine Änderung der Koordination am Zinnatom statt. So zeigen sowohl die vorhin gezeigten Festkörperstrukturen dieser Verbindungen, als auch die ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen in Lösung - zumindest für (41) - eine eindeutige Höherkoordination. Zum Vergleich mit den literaturbekannten, dimethylierten Derivaten aus der Arbeitsgruppe Jurkschat zeigt sich jedoch ein markanter Unterschied. Die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen verfügen über saure Wasserstoffe an den Stickstoffatomen. Diese können – im Gegensatz zu den bei Jurkschat an die Stelle der Wasserstoffe tretenden Methylgruppen – intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit den elektronegativen Substituenten am Zinnatom ausbilden. Aufgrund dieser starken Wechselwirkungen bilden sich im Festkörper Koordinationspolymere aus, welche im Falle von (41) sogar die Kristallisation in der – verglichen mit der bei Verbindung (11) auftretenden – energetisch ungünstigeren *cis*-Konfiguration erzwingt. Weiters sinkt die Löslichkeit der Verbindungen in apolaren und aprotisch-polaren Lösungsmitteln, während sie in protischen Lösungsmitteln ansteigt, was in manchen Fällen (Extraktion der Produkte von bei der Reaktion gebildeten Salzen) problematisch ist.

3.11 Testversuche zur Katalyse

3.11.1 Umesterungsversuche

Aufbauend auf der am Anfang dieser Arbeit geschilderten Problematik mit den aktuell in der technischen Chemie eingesetzten Organozinnverbindungen und der daraus erwachsenden Notwendigkeit Alternativen zu finden wurden die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen abschließenden Katalyseexperimenten unterzogen. Als erste Testreaktionen wurde hierfür eine Umesterung (Gleichung 3-5) ausgewählt, da jene in der Literatur allgemein als Testsystem verbreitet ist. ^[149–152]



Gleichung 3-5: Umesterung von Ethylacetat mit Octanol.

Zu Vergleichszwecken wurde die gleiche Reaktionen mit in der Literatur beschriebenen bzw. in der Industrie für derartige Reaktionen eingesetzten Verbindungen als Referenz verglichen. In Abbildung 3-17 sind die Ergebnisse für die Umesterung dargestellt.

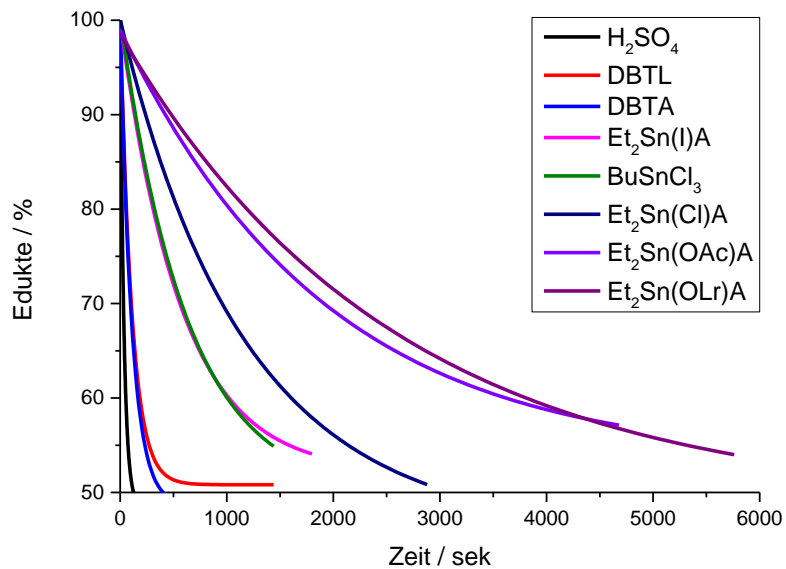


Abbildung 3-17: Kinetikmessungen der Umesterungsreaktion mit verschiedenen Katalysatoren.

Hierbei zeigt sich, dass sich die Aktivität der Katalysatoren in drei Gruppen untergliedern lässt (Abbildung 3-18).

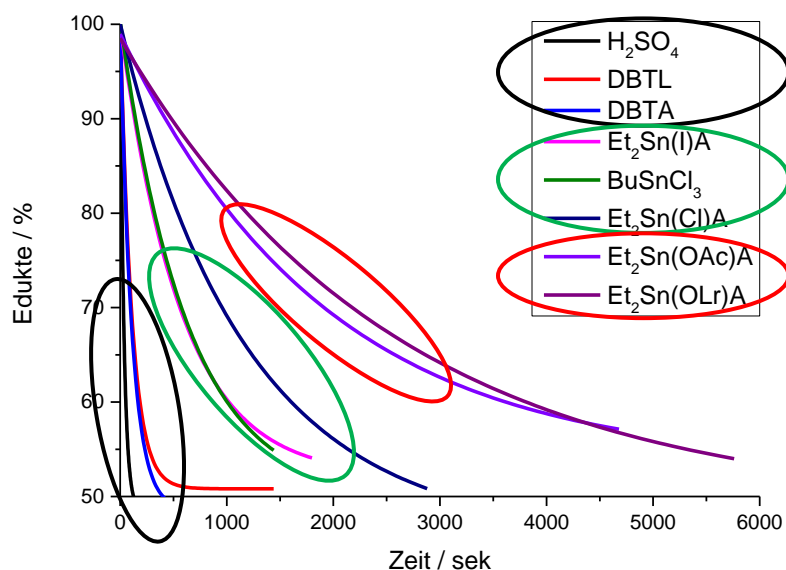


Abbildung 3-18: Untergliederung der Kinetikdaten hinsichtlich der eingesetzten Katalysatoren.

In schwarz markiert ist hierbei die schnellste Gruppe. Sie beinhaltet die für derartige Reaktionen technisch eingesetzten Verbindungen. Neben Schwefelsäure sind dies Dibutylzinndiacetat (DBTA) und Dibutylzinndilaurat (DBTL). Die in grün markierte Gruppe mit mittlerer Aktivität beinhaltet die in dieser Arbeit dargestellten Diethylaminopropylzinnhalogenide (**23**) & (**32**) und die in der Literatur als Benchmark verwendete Verbindung Butylzintrichlorid (**49**). Die langsamste, in Rot markierte, Gruppe beinhaltet schließlich das aus den vorgenannten Halogeniden erhaltbare Diethylaminopropylacetat (**26**) und das korrespondierende Laurat (**50**). Wie aus den dargestellten Kinetikkurven und auch anhand der in Tabelle 8 aufgeführten Zeiten bis zum 50%igen Umsatz dieser Reaktion für die einzelnen Katalysatoren ersichtlich ist, katalysieren alle Verbindungen den Reaktionsablauf (die Blindprobe zeigte auch nach 10 Tagen keinen Umsatz).

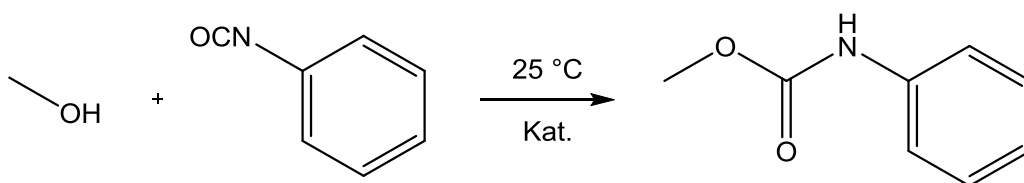
Tabelle 8: Zeit bis 50% Umsatz der Umesterungen mit unterschiedlichen Katalysatoren.

Katalysator	Zeit bis 50% Umsatz / min
H ₂ SO ₄	24
DBTL	77
DBTA	77
Et ₂ Sn(I)A	395
BuSnCl ₃	435
Et ₂ Sn(Cl)A	1320
Et ₂ Sn(OAc)A	1.320
Et ₂ Sn(OLr)A	1770

Es kann jedoch auch abgelesen werden, dass alle – insbesondere jedoch die Carboxylate – dargestellten Verbindungen wesentlich schlechtere Katalysatoren für die gewählte Reaktion darstellen als die Industriestandards und somit deren praktische Anwendung hierfür ausgeschlossen scheint.

3.11.2 Urethansynthese

Als zweite Reaktion wurde aufgrund ihrer praktischen Bedeutung eine Urethanbildung ausgewählt (Gleichung 3-6).



Gleichung 3-6: Urethanbildung von Methanol und Phenylisocyanat.

Im Falle der Urethanbildung zeigt sich für obige Verbindungen ein ähnliches Bild wie bei den Umesterungsversuchen. In Abbildung 3-19 sind die erhaltenen Messergebnisse dargestellt.

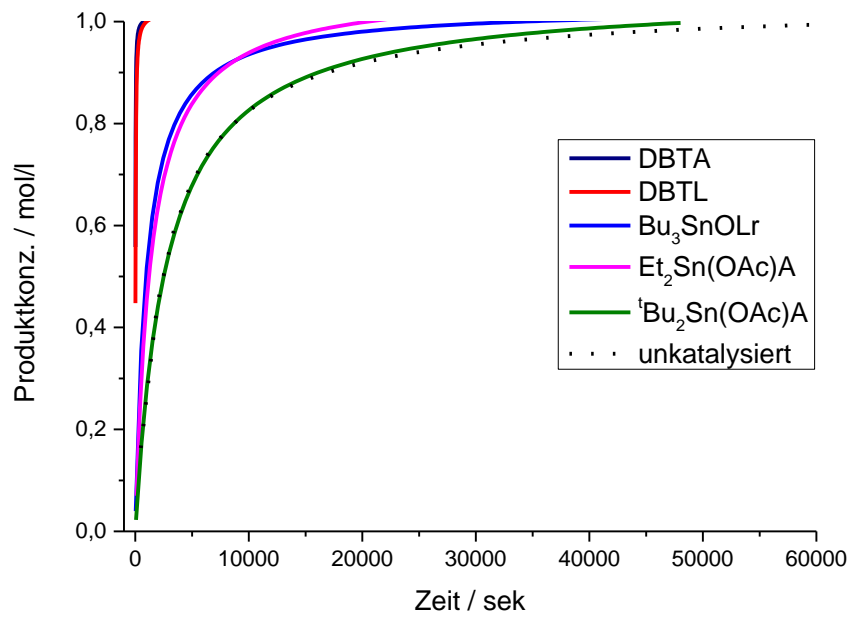


Abbildung 3-19: Urethanbildung mit unterschiedlichen Katalysatoren.

Es lassen sich auch hier wieder drei unterschiedlich aktive Gruppen unterscheiden (Abbildung 3-20).

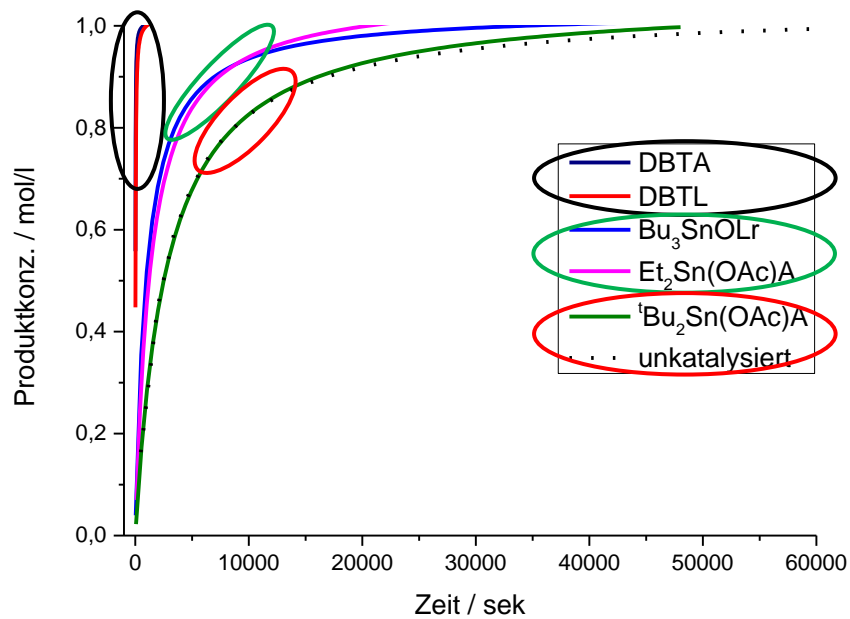


Abbildung 3-20: Untergliederung der Kinetikdaten hinsichtlich der eingesetzten Katalysatoren.

In schwarz markiert die aktivste Gruppe, welche die Industriestandards (DBTL & DBTA) beinhaltet. In der mittleren, in Grün dargestellten Gruppe, befinden sich Monocarboxylate mit sterisch nicht anspruchsvollen Resten, jeweils mit bzw. ohne Aminopropylseitenkette. Die langsamste Gruppe bilden schließlich die unkatalysierte Reaktion, sowie der nahezu nicht aktive Katalysator mit einer Carboxylgruppe sowie einer Aminopropylseitenkette und sterisch anspruchsvollen Resten am Zinn. Aus der Graphik sowie aus der in Tabelle 9 dargestellten Reaktionszeiten bis zum 50%igen Umsatz ist ersichtlich, dass die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Monocarboxylate die Reaktion schlecht bis gar nicht zu beschleunigen vermögen.

Tabelle 9: Zeit bis 50% Umsatz der unterschiedlichen Katalysatoren.

Katalysator	Zeit bis 50% Umsatz / min
DBTA	8
DBTL	19
Bu ₃ SnOLr	1000
Et ₂ Sn(OAc)A	1.320
^t Bu ₂ Sn(OAc)A	2770
unkatalysiert	2560

Betrachtet man jedoch in weiterer Folge die ebenfalls dargestellten Dicarboxylate mit einer oder zwei Aminopropyl-donorseitenketten, so zeigt sich ein anderes Bild (Abbildung 3-21).

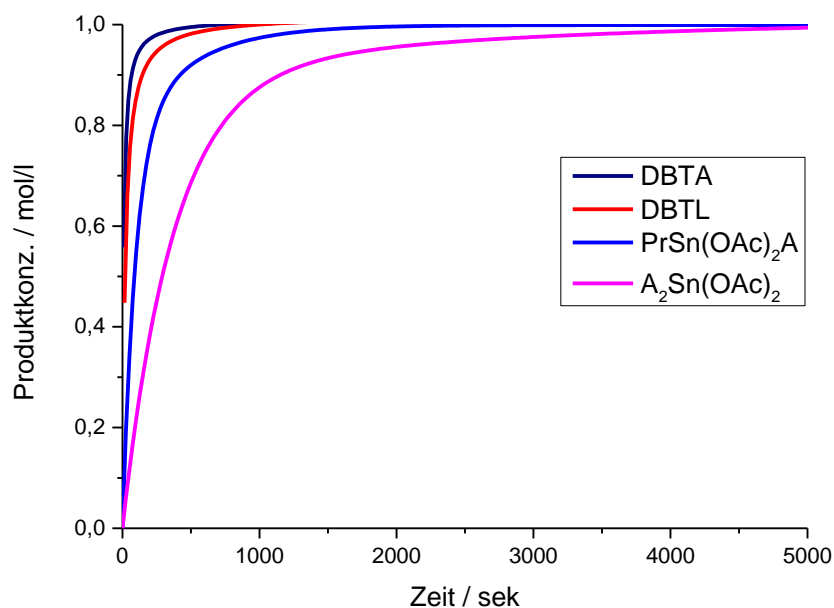


Abbildung 3-21: Kinetikdaten der Urethanbildung mit Dicarboxylaten.

Beide Verbindungen ((3-Aminopropyl)(propyl)stannanediyldiacetat **(51)** sowie **(47)**) sind wesentlich aktiver als die vorgenannten Monocarboxylate. Insbesondere **(51)** weist eine Aktivität in derselben Größenordnung wie die beiden Industriestandards DBTL & DBTA auf, wie auch an den in Tabelle 10 dargestellten Reaktionszeiten bis 50% Umsatz abgelesen werden kann.

Tabelle 10: Zeit bis 50% Umsatz der Urethanbildung mit Dicarboxylaten.

Katalysator	Zeit bis 50% Umsatz / min
DBTA	8
DBTL	19
PrSn(OAc) ₂ A	85
A ₂ Sn(OAc) ₂	290

(51)

Es handelt sich somit insbesondere bei der letzten Verbindung **(51)** um einen Substanztyp, der für eine technische Anwendungen hinreichende Aktivität aufweist und entsprechend weiterführend untersucht werden wird.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Reihe neuartiger Organozinnverbindungen mit Aminopropylseitenketten dargestellt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften mit modernsten analytischen Methoden charakterisiert werden. Hierbei konnten sowohl Lücken in der Literatur geschlossen, als auch neue Erkenntnisse erzielt werden. So konnte an der Synthese von Monoaminopropylzinnverbindungen gezeigt werden, dass die Deprotonierung von Organozinnhydriden mittels LDA eine universelle Darstellungsmethode zur Gewinnung nukleophiler Zinnspezies ist. So konnten mittels dieser Methode eine Vielzahl von unterschiedlich substituierten Stanniden - inklusive jener in der Literatur als schwierig bzw. nicht darstellbar beschriebenen Derivate mit sperrigen, aliphatischen Resten - erhalten und zu den gewünschten Zielverbindungen umgesetzt werden. Weiters konnten - ebenso im Gegensatz zu in der Literatur beschriebenen Synthesemethoden - längere Spacermoleküle als nur Ethyl bzw. Propyl eingesetzt werden.

Die so erhaltenen Aminopropylzinnverbindungen konnten weiters mit funktionellen Resten am Zinnatom ausgestattet werden. Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Darstellungsweise entwickelt, welche in dieser Form in der Literatur bis dato unbekannt war. Hierzu wird thermisch die Dearylierung von Aminopropylhydrohalogeniden induziert, was eine einfache und selektive Darstellungsmethode zumindest für monosubstituierte, elektrophile Aminopropylzinnverbindungen darstellt. Es scheint jedoch bei weiterer Optimierung ebenso möglich zu sein einerseits andere, saure Reste (z.B.: TFA, Carbonsäuren, Phenole) und andererseits mehrfach aminopropylsubstituierte Ausgangsverbindungen entsprechend umzusetzen. Bei diesen Synthesen konnte auch ein vertiefter Einblick – insbesondere in die Strukturchemie – dieser Verbindungsklasse gewonnen werden. Ein Vergleich mit ähnlichen von Jurkschart publizierten Verbindungen zeigt hierbei sowohl hinsichtlich der räumlichen Struktur als auch der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede auf. So bilden sie sowohl in Lösung, als auch in fester Phase – gleiches Substitutionsmuster vorausgesetzt – dieselben höherkoordinierten Strukturen aus. Bei genauerer Betrachtung unterscheiden sich diese jedoch dennoch sehr stark voneinander. Dies ist im Wesentlichen auf die bei Jurkscharts Verbindungen nicht vorhandenen aciden Wasserstoffe an den Stickstoffatomen der

Donorseitenkette zurück zu führen. Die von mir dargestellten Verbindungen bilden hierbei im Festkörper starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus und formen somit im Festkörper Koordinationspolymere. Dies führt zu einer Änderung des Lösungsverhaltens. So sind die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen, im Gegensatz zu jenen von Jurkschart, in unpolaren, sowie aprotischen Solventien schlecht bis gar nicht, in protischen Medien wie Wasser oder Methanol jedoch sehr gut löslich, was einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen hat.

Katalyseversuche zeigten schließlich ein vielversprechendes Reaktionsverhalten bei der Bildung von Urethanen. Insbesondere die Verbindungen mit einer Aminopropylseitenkette und zwei Carboxylatresten am Zinnatom sind hierbei besonders aktiv. Die Weiterentwicklung insbesondere dieser Verbindungsklasse steht in aktuellem sowie zukünftigem Interesse. Hierbei wird aus Sicht einer katalytischen Anwendung insbesondere die Frage zu klären sein, wie sich eine Änderung des organischen Restes am Zinnatom sowie der Einsatz anderer Carboxylreste auf die katalytische Aktivität auswirkt. Weiters sollen cyclische Dicarboxylate durch die Umsetzung mit den Dianionen entsprechender Dicarbonsäuren synthetisiert werden. Diese sind insbesondere für biologische und pharmakologische Anwendungen von Interesse, wobei sich hierbei auf Grund der sehr guten Wasserlöslichkeit der in dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen neue Anwendungen insbesondere im Bereich der Zytostatika eröffnen.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitsmethoden

Sämtliche Arbeiten mit gegen Laboratmosphäre unbeständigen Verbindungen wurden unter der Verwendung von Schlenktechnik oder in einer Glove Box durchgeführt. Als Schutzgas für die Schlenkline wurde N_2 aus der hauseigenen Verdampferanlage benutzt. Zur Gasreinigung wurde dieser nacheinander über eine Kolonne gefüllt mit Molsieb 4 \AA und eine mit P_5O_{10} auf inertem Trägermaterial und Feuchteindikator (Sicapent[®] von Merck) geleitet. Als Glove Box wurde ein UNIlab System der Firma MBraun verwendet und mit Argon als Schutzgas betrieben. Die verwendeten Apparaturen wurden 3 x sekuriert und hierbei zusätzlich mittels Bunsenbrennerflamme ausgeheizt. Nicht hitzebeständige Geräte (Kunststoffspritzen etc.) werden vor Verwendung nach Möglichkeit 3 x mit Inertatmosphäre gespült.

5.1.2 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden von unterschiedlichen Chemikalienhändlern bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Zur Arbeit unter Inertbedingungen wurden die eingesetzten Lösungsmittel wie folgt absolutiert: Benzol, Diethylether, Heptan, Pentan und Toluol wurden mit einem Lösungsmitteltrockensystem der Firma Innovative Technology über Molekularsieb und/oder Kupferkolonnen getrocknet und unmittelbar vor Gebrauch unter Schutzgas abgefüllt. Dichlormethan und $CDCl_3$ wurden über P_5O_{10} auf inertem Trägermaterial und Feuchteindikator (Sicapent[®] von Merck) destilliert und in einem Schlenkkolben im Kühlschrank gelagert. THF wurde über $LiAlH_4$ gelagert und unmittelbar vor Verwendung abdestilliert. C_6D_6 wurde über Natrium destilliert und in einem Schlenkkolben mit Kaliumspiegel im Kühlschrank gelagert. Methanol wurde über $Mg(OMe)_2$ gelagert und unmittelbar vor Verwendung abdestilliert. Octanol wurden mit Natrium versetzt und abdestilliert. Essigester und Aceton wurden trocken (AcroSeal[®]) von Acros Organics bezogen. Alle trockenen Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung mittels Karl-Fischer-Titration auf ihre

Wasserfreiheit überprüft. Für den Fall, dass ebenso O₂-Freiheit nötig war und dieser nicht schon Aufgrund der Art der Absolutierungsmethode bzw. des verwendeten Absolutierungsmittels ebenso entfernt wurde, wurde das entsprechende Lösungsmittel unmittelbar vor Gebrauch durch 5 Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast.

5.1.3 Chemikalien

SnCl₄ wurde von AlfaAesar (Tin[IV] chloride, anhydrous, 98% [metals basis]) bezogen und nach Erhalt destilliert. Die Mittelfraktion wurde bis zur Verwendung in Schlenkkolben bei -80 °C im Tiefkühlschrank gelagert, Vor- und Nachlauf wurden verworfen. Alle weiteren verwendeten Chemikalien wurden von unterschiedlichen Chemikalienhändlern bezogen und ohne Reinigung direkt in den einzelnen Reaktionen eingesetzt. Für Verbindungen welche bereits Literatur bekannt waren, werden in dieser Arbeit keine Darstellungen geschildert, sondern auf die entsprechende Literaturstelle verwiesen und lediglich die entsprechenden NMR-Daten der Vollständigkeit halber angeführt und.

5.1.4 Messgeräte

5.1.4.1 Karl-Fischer-Titration

Es wurde ein TitroLine KF *trace* der Firma Schott Instruments verwendet.

5.1.4.2 Schmelzpunkte

Es wurde ein BÜCHI 535 *melting point* der Firma Büchi verwendet (bis 250 °C), für höher schmelzende Substanzen kam ein Heiztischmikroskop STUART SCIENTIFIC SMP 10 zum Einsatz (bis 300 °C). Eine Temperaturkorrektur wurde nicht vorgenommen.

5.1.4.3 Gaschromatographie - Massenspektroskopie

Es wurde ein Agilent Technologies 7890A GC System gekoppelt mit einem Agilent Technologies 5975C VLMSD als Massenspektrometer verwendet. Als Säule wurde eine unpolare Kappilarsäule Agilent HP-5ms, 30m/0,25mm/0,25µm 5% Phenyl,

95% Dimethylpolysiloxan verwendet. Als Injektionsmethode wurde „hot-needle“ mit manueller Einspritzung (1.0 µl) bei einer Injektortemperatur von 280 °C verwendet. Das Trägergas ist 5.0 Helium bei einer konstanten Flussrate von 0.92726 ml/min. Das Massenspektrometer wurde im EI-Modus (70 eV) im scan-mode bei einem Massenbereich von 41-135 m/z im Falle der Katalyseversuche betrieben. Das Temperaturprogramm für die Katalyseexperimente war: Starttemperatur 40 °C auf 120 °C mit 120 °C/min – 120 °C für 0.33 min halten – 120 °C auf 210 °C mit 60 °C/min – Endtemperatur 210 °C für 0.50 min halten. Für GC-MS Messungen an anderen Verbindungen wurde standardmäßig ein Massenbereich von 50-550 m/z (scan-mode; 70 eV) und folgendes Temperaturprogramm verwendet: Starttemperatur 40 °C halten für 2.00 min – auf 300 °C mit 12 °C/min – Endtemperatur 300 °C für 10.00 min halten.

5.1.4.4 NMR-Spektroskopie

Flüssig-NMR-Spektren wurden auf einem Mercury 300 MHz Spektrometer der Firma Varian gemessen. Festkörper-NMR-Spektren wurden auf einem 11,7 Tesla Avance III von Bruker BioSpin aufgenommen. Kopplungskonstanten (J) sind in Hertz (Hz) angegeben. Die Messtemperatur betrug in allen Fällen 25 °C, sollte in Einzelfällen bei einer anderen Temperatur gemessen worden sein, so ist diese bei den entsprechenden NMR Daten angegeben. Im Falle von Verbindungen, welche zum Vergleich von insbesondere ^{119}Sn -NMR Verschiebungen herangezogen wurden, wurde stets mit einer Substanzkonzentration von 0.1 Mol/l gemessen. Die NMR-Spektren in Lösung wurden bei 300.22 MHz (^1H), 282.47 MHz (^{19}F), 111.94 MHz (^{119}Sn), 75.50 MHz (^{13}C) und 59.64 MHz (^{29}Si) in Standard 0.5 mm Glas-NMR-Röhrchen aufgenommen. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen sind in Teilen pro Million (ppm) relativ zu Standardsubstanzen ($\delta = 0.000$ ppm) angegeben. Als solche dienen SiMe_4 für ^1H , ^{13}C & ^{29}Si CFCl_3 für ^{19}F und SnMe_4 für ^{119}Sn . Im Falle der Festkörperspektren wurde für den ^{119}Sn -Kern SnO_2 ($\delta = -604.3$ ppm) und für den ^{19}F -Kern LiF ($\delta = -204.3$ ppm) als sekundärer Standard benutzt. NMR-Spektren von Reinsubstanzen wurden in deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen, wobei dieses als interner Lockstandard für die Messung diente und die NMR-Spektren auf die Lösungsmittelrestsignale referenziert wurden (^1H & ^{13}C). Als Lösungsmittel diente für alle darin löslichen Verbindungen CDCl_3 .

Zinnhydride wurden unabhängig davon ausschließlich in C₆D₆ gemessen, da sie mit Chloroform reagieren. In CDCl₃ unlösliche, stark polare Verbindungen wurden in D₂O und/oder DMSO-d₆ vermessen. Zur eindeutigen Signalzuordnung (¹H & ¹³C) wurden wenn nötig Mehrkern-NMR-Experimente (H,H-COSY und C,H-HETCOR) durchgeführt. Für NMR-Reaktionskontrollen in undeuterten Lösungsmitteln wurde den Proben eine Glaskapillare, gefüllt mit D₂O, als externer Lockstandard hinzugefügt. Alle NMR-Kerne wurden mit Standardpulssequenzen direkt detektiert, außer im Falle von ²⁹Si. Dieser Kern wurde, da es sich in allen Fällen um permethylierte Siliziumverbindungen handelt, unter Ausnutzung der ²J(²⁹Si-¹H) Kopplung (ca. 7 Hz) zu den Methylprotonen indirekt über ein ²⁹Si-DEPT spektroskopiert um die Nachteile dieses Kerns (geringe Häufigkeit, lange Relaxationszeit, neg. gyromagnetisches Verhältnis) bestmöglich hintan zu halten. Die Prozessierung und Auswertung der erhaltenen Messdaten erfolgte mittels MestReC Version: 4.5.6.0 (Mestrelab Research) für alle Substanzspektren und MestReNova Version: 6.0.2-5475 (Mestrelab Research) im Falle der Kinetikmessungen. Hochauflösende Festkörper-NMR-Spektren wurden mit einem 2.5 mm Probenröhrchen, welches eine MAS-Rate von 30 kHz zulässt, bei 470.4 MHz (¹⁹F) und 186.5 MHz (¹¹⁹Sn) aufgenommen. Zur Anwendung Rotor synchronisierte Hahn-echo ($\pi/2-\tau-\pi-\tau$ -acquire, τ entspricht der Rotorperiode) oder standard cross-polarisation (CP) Pulssequenzen. Für das ¹¹⁹Sn{¹⁹F} CP-MAS-NMR wurde ein ¹⁹F back-flip Puls unmittelbar vor der Acquisition zur Entkopplung eingesetzt. Messwiederholung: alle 600 Sekunden im Falle des Hahn-echo Experiments und 360 Sekunden im Falle des CP Experiments. Die Hartmann-Hahn Abstimmung für die Messung unter MAS-Bedingungen wurde direkt an der verwendeten Probe vorgenommen und auf die Spingeschwindigkeit von 30 kHz optimiert. Die Prozessierung und Auswertung der erhaltenen Messdaten erfolgte mittels TopSpin Version: 3.1 (Bruker) und MestReNova7 (Mestrelab Research).

5.1.4.5 TGA/DSC/MS

Es wurde ein TG-DSC STA 409 TASC 414/3C/3/F gekoppelt (Kapillarkupplung) mit einem QMS 403 C der Firma NETZSCH verwendet.

5.1.4.6 Elementaranalyse

Es wurde ein elementar vario EL der Firma Elementar verwendet.

5.1.4.7 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Es wurde ein Apex II Diffraktometer (Mo K α Strahlung [$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$]) mit Flächen CCD Detektor der Firma Bruker verknüpft mit einem Cryometer von Oxford Cryosystems verwendet. Zur Analyse geeignet erscheinende Kristalle wurden unter N₂-Gegenstrom aus ihrer Mutterlauge entnommen und unmittelbar mit einer Schicht aus Siliconöl bedeckt. Die Auswahl der besten Kristalle erfolgte unter einem Durchlichtpolarisationsmikroskop. Es wurden ausschließlich Tieftemperaturmessungen (-198 °C) zur Datensammlung durchgeführt. Die Datenauswertung erfolgte mittels des von Bruker zur Verfügung gestellten Softwarepakets. Empirische Absorptionskorrekturen wurden mittels SADABS ^[153] durchgeführt. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden oder Patterson-Verfahren in SHELXS ^[154] gelöst und unter Verwendung von Kompletmatrix Kleinste-Fehlerquadrat-Methoden in SHELXL ^[155] verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle aciden Wasserstoffatome gebunden an die Stickstoffatome N1 in allen Verbindungen, sowie die Wasserstoffe gebunden an das zentrale Zinnatom wurden in der Elektronendichtedifferenzkarte lokalisiert und in einigen Fällen unter Zuhilfenahme von Abstandsbeschränkungen (SADI) positioniert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden in Standardabständen- & winkeln angeordnet. Eine Zusammenfassung der Strukturdaten, sowie die entsprechenden kristallographischen Dateien und Abbildungen der entsprechenden Verbindungen befinden sich auf dem dieser Arbeit angeschlossenen Datenträger.

5.2 Katalyse

5.2.1 Umesterung

Zur Durchführung der Reaktion wurde eine Synthesis 2 der Firma Heidolph verwendet. Hierzu wurde ein einzelnes, 4 Reaktionsröhren fassendes Segment des Reaktors verwendet. Die beiden mittleren Reaktionsrohre wurden mit je 10 ml

einer äquimolaren Mischung aus Essigester und Octanol befüllt. Die Temperatur wurde auf 80 °C und die Schüttelgeschwindigkeit auf 500 rpm eingestellt, wobei in eines der gefüllten Reaktionsrohre das Regelthermometer des Reaktors eingeführt wurde. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde 1% Mol des jeweiligen Katalysators in das 2. Reaktionsrohr gegeben um die Reaktion zu starten. Zur Analyse wurde jeweils eine geringe Menge des Reaktionsgemisches entnommen und mit CH₂Cl₂ 1:1000 in ein GC-Vial verdünnt. Die Auswertung erfolgte mittels Integralflächenvergleich von Octanol und Octylacetat gegen eine Kalibrationsmischung. Diese enthielt 1:1000 verdünnt in CH₂Cl₂ alle 4 Komponenten der Reaktion, mit Ausnahme des Katalysators, und wurde in folgenden Verhältnissen hergestellt (bezogen auf Octylacetat): 5%, 10%, 15%, 20%, 25%. Die Kinetik wurde mit Hilfe des Programmes TableCurve 2D Version: 5.0 (AISN Software) unter Verwendung des A+B=C+D Kinetikmodells gefittet. Die entsprechende Kalibrationskurve sowie die Rohdaten und die erhalten Kinetikfits befinden sich auf dem dieser Arbeit angeschlossenen Datenträger.

5.2.2 Urethansynthese

Die Reaktion wurde bei 25 °C in einem 0.5 mm NMR-Röhrchen durchgeführt und online mittels ¹H-NMR verfolgt. Hierzu wurde eine 2 Mol/l Lösung von MeOH und eine 2 Mol/l Lösung von Phenylisocyanat jeweils in CDCl₃ hergestellt. In der MeOH Lösung wurden zusätzlich 2% Mol des jeweiligen Katalysators eingewogen. Unmittelbar vor Beginn der Messung wurden mit 2 Spritzen je 0.3 ml der jeweiligen Lösungen entnommen und in das NMR-Röhrchen gespritzt. Diese wurde 3-mal geschüttelt und in die NMR-Maschine eingebracht. Die Messung wurde so rasch als möglich (30-70 Sek.) gestartet, wobei die Reaktionszeit für die Auswertung auf den Moment des Zusammenmischens bezogen wurde. Zur Auswertung wurde das Integralwachstum der Methylprotonen des Reaktionsproduktes gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Die von den erhaltenen Messpunkten wurde am Ende der Reaktion (bei konstanter Konzentration) der Integraldurchschnitt aus 100 aufeinanderfolgenden Punkten berechnet und die gesamte Messkurve auf diesen Mittelwert normiert. Die so erhaltenen Rohdaten wurden mit Hilfe des Programmes TableCurve 2D Version: 5.0 (AISN Software) gefittet. Es wurde das jeweils beste (bezogen auf die Abweichung in r²) vom Programm vorgeschlagene Kinetikmodell mit der Anfangsbedingung: C=0 bei t=0 verwendet um die Messdaten zu fitten. Die

entsprechenden Rohdaten und die erhaltenen Kinetikfits befinden sich auf dem dieser Arbeit angeschlossenen Datenträger.

5.2.3 Allgemeine Darstellungsmethoden

5.2.3.1 Synthese von α,ω -Iminochloriden

In einem 250 ml 3-Halskolben versehen mit einem Dean-Stark-Abscheider und Rückflusskühler werden 0.100 Mol (1.00 Äq.) des entsprechenden α,ω -Chloraminohydrochlorides, 4.00 g (1.00 Äq.) NaOH und 1.00 Äq. 2,2-Dimethylpropanal (als 75%ige Lösung in ^tBuOH) in 150 ml Benzol suspendiert. Die Lösung wird auf Rückfluss erhitzt und so lange weiter gekocht, bis sich 2.00 Äq. H₂O abgeschieden haben. Daraufhin wird von den Salzen abfiltriert und das Benzol unter Normaldruck abdestilliert. Das Rohprodukt wird zur Reinigung im Vakuum fraktioniert.

5.2.3.2 Alkylierung von Zinnhydriden

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 2.30 g (1.05 Äq.) LDA in 50 ml THF gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Sodann wird unter kräftigem Rühren das entsprechende Zinnhydrid (20.0 mMol, 1.00 Äq.) langsam zugetropft. Die resultierende orange bis braune Stannidllösung wird für 5 min gerührt und dann tropfenweise mit 1.00 Äq. des entsprechenden α,ω -Iminochlorides versetzt. Das Eisbad wird entfernt und das Reaktionsgemisch für weitere 15 min bei RT gerührt. Nachfolgend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 20 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die Salze werden über Celite[®] abfiltriert und 3 x mit je 10 ml CH₂Cl₂ nachgewaschen. Nachfolgend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingeeengt und das Rohprodukt im Ölpumpenvakuum bei 50 °C für 2 h getrocknet. Die erhaltenen farblosen bis leicht orange-roten öligen Imine sind üblicherweise rein (laut ¹H-NMR) können aber bei Bedarf im Ölpumpenvakuum destilliert werden.

5.2.3.3 Hydrolyse von Iminopropylzinnverbindungen

In einem 250 ml Rundkolben werden 10.0 mMol (1.00 Äq.) der entsprechenden Iminopropylzinnverbindung vorgelegt und in 50 ml THF gelöst. Unter kräftigem Rühren wird die Lösung mit 1.00 Äq. einer 0.1 N wässrigen Lösung von HX (X= Cl, Br, I) versetzt. Die erhaltene, milchige Suspension wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Die erhaltenen farblosen bis leicht orangen Amino-Hydrohalogenide werden mit 1.00 Äq. KOH gelöst in 50 ml MeOH versetzt. Das Lösungsmittel wird am Rotavapor abgezogen und der Rückstand in 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Sodann wird von den Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Die erhaltenen farblosen bis leicht orange-roten Amine werden bei 50 °C für 2 h im Ölpumpenvakuum getrocknet und sind üblicherweise rein (laut ¹H-NMR) können aber bei Bedarf im Ölpumpenvakuum destilliert werden.

5.2.3.4 Synthese von Aminopropylzinnhalogeniden

10.0 mMol des entsprechenden Aminopropylzinn Hydrohalogenides (Chlorid, Bromid, Iodid) werden in einem mit Rückflusskühler und Vakuumanschluss versehenen Schlenkkolben vorgelegt. Die Apparatur wird unter Vakuum gesetzt und der Schlenkkolben erhitzt bis die lebhafte Freisetzung von Benzol eintritt. Die Apparatur wird solange auf dieser Temperatur gehalten, bis kein Benzol mehr abgespalten wird. Daraufhin wird weiter erhitzt und das erhaltene Produkt in den Rückflusskühler überdestilliert. Nach dem Abkühlen wird das Produkt mit CH₂Cl₂ aus dem Kühler in einen neuen Schlenk hineingewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das erhaltene Produkt zur Reinigung umkristallisiert.

5.2.3.5 Synthese von Zinnhydriden

In einem 1 l 3-Halskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 1.90 g (50.0 mMol; 0.500 Äq.) LiAlH₄ in 350 ml Et₂O suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Daraufhin werden 100 mMol (1.00 Äq.) des entsprechenden Zinnchlorides in 150 ml Et₂O gelöst und über 5 min zugetropft. Zur Vernichtung des Überschüssigen LiAlH₄ werden nach weiteren 5 min Rühren 250 ml H₂O erst langsam und nach dem Ende der H₂-Entwicklung rasch zugegeben. Die

Reaktionsmischung wird sodann in einen Scheidetrichter überführt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase 3x mit je 50 ml Et₂O nachgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt zur Reinigung im Ölvakuum destilliert.

5.2.3.6 Chlorierung von Arylstannanen mit etherischer HCl

In einem 500 ml Schlenkkolben werden 50.0 mMol (1.00 Äq.) Arylstannan in 200 ml THF gelöst und auf -30°C gekühlt. Sodann werden 1.05 Äq., frisch mit NaOH gestellte, etherische HCl zu getropft. Nach 15 min wird die Kühlung entfernt und die Reaktion für weitere 2 h bei RT gerührt. Daraufhin wird der Umsatz mittels ¹¹⁹Sn-NMR überprüft und gegeben falls weitere etherische HCl zugesetzt bis alles Edukt umgesetzt wurde. Nachfolgend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt zur Reinigung im Ölvakuum destilliert.

5.2.3.7 Synthese von Aminopropylzinnlauraten und -acetaten

In einem 100 ml Schlenkkolben werden im Falle des Laurats pro Chloratom des Aminopropylzinnchlorides 1.00 Äq. (0.195 g, 5.00 mMol) Kalium in 50 ml MeOH gelöst. Zu dieser Lösung werden nacheinander unter Rühren 1.00 Äq. (1.00 g) Laurinsäure und das entsprechende Aminopropylzinnchlorid zugegeben. Im Falle des Acetats wird pro Chloratom des Aminopropylzinnchlorides 1.00 Äq. (0.410 g) Natriumacetat in 50 ml MeOH gelöst und unter Rühren mit 1.00 Äq. des entsprechenden Aminopropylzinnchlorids versetzt. Sodann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer zur Gänze abgezogen, der Rückstand in Benzol aufgenommen und von den Salzen abfiltriert. Das Lösungsmittel wird daraufhin abgezogen und das Produkt im Ölvakuum getrocknet. Das Rohprodukt ist üblicherweise rein (laut ¹H-NMR) kann aber bei Bedarf aus Benzol umkristallisiert werden.

5.2.3.8 Synthese von Amino- und Diaminopropylzinnchloridhydrochloriden

5.00 g der entsprechenden Amino- oder Diaminopropylzinnverbindung werden in einem 100 ml Rundkolben mit einem Überschuss HCl_{conc} versetzt. Zu der erhaltenen Suspension wird so viel $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ zugegeben, dass sich eine klare Lösung ergibt. Die so erhaltene Lösung wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

5.3 Synthese literaturbekannter Verbindungen

5.3.1 5-Chlorpentan-1-aminhydrochlorid ^[156]

¹H-NMR (60 °C; CDCl_3) δ : 8.20 (s, 3H, NH_3); 3.53 (t, 2H, ClCH_2); 3.02 (s, 2H, NCH_2); 1.90-1.73 (m, 4H, ClCH_2CH_2 , NCH_2CH_2); 1.57 (p, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

¹³C-NMR (60 °C; CDCl_3) δ : 44.3 (ClCH_2); 39.8 (NCH_2); 31.8 (ClCH_2CH_2); 26.8 (NCH_2CH_2); 23.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

5.3.2 2-(Triphenylstannyl)ethan-1-aminhydrochlorid ^[103]

Ausbeute: 93.5% d. Th.; weißer Feststoff.

¹H-NMR (CDCl_3) δ : 8.33 (s, 3H, NH_3); 7.53-7.44 (m, 6H, *o*-Ph); 7.44-7.29 (m, 9H, *m/p*-Ph); 3.34-3.11 (m, 2H, NCH_2); 2.00-1.66 (m, 2H, SnCH_2).

¹³C-NMR (CDCl_3) δ : 136.9 (6C, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 39, $^2J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 36, *o*-Ph); 136.3 (3C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 528, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 505, *i*-Ph); 129.4 (3C, $^4J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 12, *p*-Ph); 128.8 (6C, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 53, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 51, *m*-Ph); 39.8 ($^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 9, NCH_2); 9.7 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 326, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 311, SnCH_2).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl_3) δ : -109.7.

5.3.3 2-(Triphenylstannyl)ethan-1-amin ^[103]

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.74-7.53 (m, 6H, *o*-Ph); 7.50-7.35 (m, 9H, *m/p*-Ph); 3.13 (t, 2H, ³J(^{119/117}Sn-¹H): 53, NCH₂); 1.78 (t, 2H, ²J(^{119/117}Sn-¹H): 57, SnCH₂); 1.51 (s, 2H, NH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 138.7 (3C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 495, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 473, *i*-Ph); 136.9 (6C, ²J(¹¹⁹Sn-¹³C): 37, ²J(¹¹⁷Sn-¹³C): 35, *o*-Ph); 128.7 (3C, ⁴J(^{119/117}Sn-¹³C): 11, *p*-Ph); 128.4 (6C, ³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 50, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 47, *m*-Ph); 39.5 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 10, NCH₂); 16.5 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 377, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 360, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -104.3.

5.3.4 Tricyclohexylzinnhydrid ^[157]

¹H-NMR (C₆D₆) δ: 5.26 (s, 1H, ¹J(¹H-¹¹⁹Sn): 1475, ¹J(¹H-¹¹⁷Sn): 1408, SnH); 2.08-1.18 (m, 33H, Cyclohexyl).

¹³C-NMR (C₆D₆) δ: 33.5 (6C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 16, *o*-Cy); 29.5 (6C, ³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 54, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 51, *m*-Cy); 27.5 (3C, ⁴J(^{119/117}Sn-¹³C): 7, *p*-Cy); 26.3 (3C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 343, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 329, *i*-Cy).

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆) δ: -92.7 (d, ¹J(¹H-¹¹⁹Sn): 1475).

CHN-Analyse gef. (ber.): C₁₈H₃₄Sn [369.18]: C: 58.88% (58.60%); H: 8.97% (9.30%).

5.3.5 Tri-*tert*-butylzinnchlorid ^[158]

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.46 (s, 27H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 118, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 112, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 31.0 (3C, C-quart.); 29.2 (9C, CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: 54.9.

5.3.6 Tri-*tert*-butylzinnhydrid ^[159]

¹H-NMR (C₆D₆) δ: 5.55 (s, 1H, ¹J(¹¹⁹Sn-¹H): 1392, ¹J(¹¹⁷Sn-¹H): 1330, SnH); 1.28 (s, 27H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 61, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 57, CH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆) δ: 32.6 (3C, CH₃); 32.3 (9C, C-quart.).

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆) δ: -42.9 (md, ¹J(¹¹⁹Sn-¹H): 1392, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 61).

5.3.7 Di-*tert*-butylphenylzinnchlorid ^[160]

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.71-7.47 (m, 2H, *o*-Ph); 7.47-7.27 (m, 3H, *m/p*-Ph); 1.39 (s, 18H, ³J(^{119/117}Sn-¹H): 85, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 137.8 (*i*-Ph); 136.3 (2C, *o*-Ph); 129.3 (2C, *m*-Ph); 128.9 (*p*-Ph); 36.0 (2C, C-quart.); 30.2 (6C, CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: 42.9.

5.3.8 Di-*tert*-butylphenylzinnhydrid ^[161]

¹H-NMR (C₆D₆) δ: 7.62-7.38 (m, 2H, *o*-Ph); 7.24-7.07 (m, 3H, *m/p*-Ph); 6.01 (s, 1H, ¹J(¹¹⁹Sn-¹H): 1530, ¹J(¹¹⁷Sn-¹H): 1462, ¹J(¹¹⁵Sn-¹H): 1345, SnH); 1.23 (s, 18H, ³J(^{119/117}Sn-¹H): 67, CH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆) δ: 140.2 (*i*-Ph); 138.1 (2C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 29, *o*-Ph); 128.7 (⁴J(^{119/117}Sn-¹³C): 10, *p*-Ph); 128.6 (2C, ³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 41, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 39, *m*-Ph); 38.3 (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 397, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 379, C-quart.); 31.8 (6C, CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆) δ: -65.7 (d, ¹J(¹H-¹¹⁹Sn): 1530).

5.3.9 Dibutyl(phenyl)zinnhydrid ^[162]

¹H-NMR (C₆D₆) δ: 7.61-7.35 (m, 2H, *o*-Ph); 7.26-7.05 (m, 3H, *m/p*-Ph); 5.69 (s, 1H, ¹J(¹¹⁹Sn-¹H): 1688, ¹J(¹¹⁷Sn-¹H): 1613, ¹J(¹¹⁵Sn-¹H): 1481, SnH); 1.52 (p, 4H, SnCH₂CH₂); 1.27 (h, 4H, SnCH₂CH₂CH₂); 1.05 (t, 4H, SnCH₂); 0.81 (t, 6H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆) δ: 139.4 (*i*-Ph); 137.4 (2C, *o*-Ph); 128.7 (*p*-Ph); 128.6 (2C, *m*-Ph); 29.9 (2C, ²*J*(^{119/117}Sn-¹³C): 22, SnCH₂CH₂); 27.4 (2C, ³*J*(^{119/117}Sn-¹³C): 57; SnCH₂CH₂CH₂); 13.8 (2C, SnCH₂CH₂CH₂CH₃); 9.5 (2C, ¹*J*(¹¹⁹Sn-¹³C): 368, ¹*J*(¹¹⁷Sn-¹³C): 351, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆) δ: -111.2 (d, ¹*J*(¹H-¹¹⁹Sn): 1688).

5.3.10 Dimethyl(phenyl)zinnhydrid ^[163]

¹H-NMR (C₆D₆) δ: 7.49-7.25 (m, 2H, *o*-Ph); 7.22-7.06 (m, 3H, *m/p*-Ph); 5.41 (m, 1H, ³*J*(¹H-¹H): 1.7, ¹*J*(¹¹⁹Sn-¹H): 1805, ¹*J*(¹¹⁷Sn-¹H): 1724, ¹*J*(¹¹⁵Sn-¹H): 1582, SnH); 0.15 (d, 6H ³*J*(¹H-¹H): 1.7, ²*J*(^{119/117}Sn-¹H): 56, CH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆) δ: 138.4 (*i*-Ph); 136.8 (2C, ²*J*(^{119/117}Sn-¹³C): 38, *o*-Ph); 128.7 (⁴*J*(^{119/117}Sn-¹³C): 11, *p*-Ph); 128.6 (2C, ³*J*(^{119/117}Sn-¹³C): 48, *m*-Ph); -11.6 (2C, ¹*J*(¹¹⁹Sn-¹³C): 362, ¹*J*(¹¹⁷Sn-¹³C): 346, CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆) δ: -121.0 (d, ¹*J*(¹H-¹¹⁹Sn): 1805).

5.3.11 Tetra-1-naphthylzinn ^[70]

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.04-7.79 (m, 16H); 7.47-7.33 (m, 8H); 7.21-7.11 (m, 4H).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 140.0; 138.7; 137.2; 133.9; 130.4; 129.8; 128.8; 126.2; 125.9
125.6.

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -117.3.

5.3.12 Di-1-naphthylzinndichlorid ^[70]

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.16-8.03 (m, 4H); 8.03-7.91 (m, 4H); 7.71-7.46 (m, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 137.8; 136.3; 135.4; 134.4; 132.3; 129.3; 128.1; 127.9; 126.7
125.9.

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -8.9.

5.3.13 Tetrakis(trimethylsilyl)zinn ^[164]

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 0.29 (s, 36H, ¹J(¹³C-¹H): 119, ²J(^{119/117}Sn-¹H): 21, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 4.3 (¹J(²⁹Si-¹³C): 43, ²J(¹¹⁹Sn-¹³C): 40, ²J(¹¹⁷Sn-¹³C): 38, CH₃).

²⁹Si-NMR (CDCl₃) δ: -9.4 (m, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 353, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 337, ²J(¹H-²⁹Si): 7).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -661.5.

5.3.14 Diethylphenylzinnchlorid ^[95]

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.70-7.50 (m, 2H, *o*-Ph); 7.50-7.32 (m, 3H, *m/p*-Ph); 1.60-1.30 (m, 10H, Et).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 140.0 (*i*-Ph); 135.7 (2C, *o*-Ph); 129.9 (*p*-Ph); 128.9 (2C, *m*-Ph); 10.0 (2C, SnCH₂CH₃); 9.5 (2C, SnCH₂CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: 86.7.

5.3.15 Di-*iso*-propyldiphenylzinnhydrid ^[165]

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.63-7.45 (m, 4H, *o*-Ph); 7.44-7.33 (m, 6H, *m/p*-Ph); 1.92 (sept, 2H, SnCHC(CH₃)₂); 1.42 (d, 12H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 73, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 70, SnCH(CH₃)2).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 139.6 (*i*-Ph); 137.4 (2C, *o*-Ph); 128.4 (*p*-Ph); 128.2 (2C, *m*-Ph); 28.9 (4C, SnCH(CH₃)₂); 15.5 (2C, SnCH(CH₃)₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -81.0.

5.3.16 Phenylzinntrihydrid ^[166]

¹H-NMR (C₆D₆) δ: 7.34-7.25 (d, 2H, ³J(¹H-^{117/119}Sn): 57, *o*-Ph); 7.13-7.03 (m, 3H, *m/p*-Ph); 5.01 (s, 3H, ¹J(¹H-¹¹⁹Sn): 1924, ¹J(¹H-¹¹⁷Sn): 1838, ¹J(¹H-¹¹⁵Sn): 1688, SnH₃).

^{13}C -NMR (C_6D_6) δ : 138.1 (2C, $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$): 44, $^2J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn})$: 41, *o*-Ph); 132.7 ($^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$): 562, $^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn})$: 532, *i*-Ph); 129.1 ($^4J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$): 14, $^4J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn})$: 12, *p*-Ph); 128.8 (2C, $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$): 57, $^3J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn})$: 53, *m*-Ph).

^{119}Sn -NMR (C_6D_6) δ : -344.9 (q, $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$: 1924).

5.4 Synthese neuartiger Verbindungen

5.4.1 (*E*)-*N*-(5-Chlorpentyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin

Ausbeute: 72.7% d. Th.; klares, farbloses Öl.

Siedepunkt: 70 °C bei 3.0 mbar.

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 7.48 (s, 1H, N=CH); 3.51 (t, 2H, ClCH₂); 3.34 (t, 2H, NCH₂); 1.77 (p, 2H, ClCH₂CH₂); 1.59 (p, 2H, NCH₂CH₂); 1.40 (p, 2H, NCH₂CH₂CH₂); 1.04 (s, 9H, CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 172.0 (N=CH); 68.9 (NCH₂); 44.9 (ClCH₂); 35.9 (C-quart.); 32.3 (ClCH₂CH₂); 29.9 (NCH₂CH₂); 26.9 (3C, CH₃); 24.3 (NCH₂CH₂CH₂).

5.4.2 (*E*)-2,2-Dimethyl-*N*-(5-(triphenylstannyl)pentyl)propan-1-imin

Ausbeute: 94.7% d. Th.; klares, farbloses Öl.

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 7.76-7.54 (m, 6H, *o*-Ph); 7.52 (s, 1H, N=CH); 7.50-7.36 (m, 9H, *m/p*-Ph); 3.38 (t, 2H, NCH₂); 1.86 (p, 2H, SnCH₂CH₂); 1.75-1.57 (m, 4H, SnCH₂CH₂CH₂, SnCH₂); 1.47 (p, 2H, NCH₂CH₂); 1.14 (s, 9H, CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 171.5 (N=CH); 138.9 (3C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 482, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 460, *i*-Ph); 136.9 (6C, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 36, $^2J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 34, *o*-Ph); 128.7 (3C, $^4J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 11, *p*-Ph); 128.3 (6C, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 48, $^3J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 46, *m*-Ph); 61.1 (NCH₂); 35.8 (C-quart.); 31.7 ($^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 64, $^3J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 61, NCH₂CH₂CH₂); 30.2 (NCH₂CH₂); 26.9 (3C, CH₃); 26.3 ($^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 22, SnCH₂CH₂); 10.9 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 396, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 378), SnCH₂).

^{119}Sn -NMR (CDCl_3) δ : -99.5.

5.4.3 (*E*)-*N*-(2-Chlorethyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin

Ausbeute: 51.7% d. Th.; klares, farbloses Öl.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.55 (s, 1H, N=CH); 3.74-3.62 (m, 4H, CH₂); 1.07 (s, 9H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 175.2 (N=CH); 62.3 (NCH₂); 44.3 (ClCH₂); 36.3 (C-quart.); 26.8 (3C, CH₃).

5.4.4 (*E*)-2,2-Dimethyl-*N*-(2-(triphenylstannyl)ethyl)propan-1-imin

Ausbeute: 93.7% d. Th.; klares, farbloses Öl.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.81-7.54 (m, 6H, *o*-Ph); 7.51 (s, 1H, N=CH); 7.54-7.27 (m, 9H, *m/p*-Ph); 3.80 (t, 2H, ³*J*(^{119/117}Sn-¹H): 63, NCH₂); 1.83 (t, 2H, ²*J*(^{119/117}Sn-¹H): 54, SnCH₂); 0.96 (s, 9H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 170.9 (N=CH); 139.2 (3C, *i*-Ph); 137.1 (6C, *o*-Ph); 128.7 (3C, *p*-Ph); 128.3 (6C, *m*-Ph); 58.3 (NCH₂); 35.9 (C-quart.); 26.7 (3C, CH₃); 13.7 (¹*J*(¹¹⁹Sn-¹³C): 396, ¹*J*(¹¹⁷Sn-¹³C): 377, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -100.0.

5.4.5 Triphenylstannan

Schmelzpunkt: 27-28 °C aus Pentan.

¹H-NMR (C₆D₆) δ: 7.54-7.48 (m, 6H, *o*-Ph); 7.15-7.11 (m, 9H, *m/p*-Ph); 6.91 (s, 1H, ¹*J*(¹H-¹¹⁹Sn): 1934, ¹*J*(¹H-¹¹⁷Sn): 1848, SnH).

¹³C-NMR (C₆D₆) δ: 137.7 (6C, ²*J*(¹³C-¹¹⁹Sn): 41, ²*J*(¹³C-¹¹⁷Sn): 39, *o*-Ph); 137.3 (3C, ¹*J*(¹³C-¹¹⁹Sn): 534, ¹*J*(¹³C-¹¹⁷Sn): 511, *i*-Ph); 129.3 (3C, ⁴*J*(¹³C-^{119/117}Sn): 11, *p*-Ph); 129.0 (6C, ³*J*(¹³C-¹¹⁹Sn): 53, ³*J*(¹³C-¹¹⁷Sn): 50, *m*-Ph).

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆) δ: -162.8.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₁₈H₁₆Sn [351.04]: C: 61.4% (61.6%); H: 4.5% (4.6 %).

5.4.6 (E)-2,2-Dimethyl-N-(3-(triphenylstannyl)propyl)propan-1-imin

Ausbeute: 94.3% d. Th.; leicht gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.50-7.41 (m, 6H, *o*-Ph); 7.30 (s, 1H, N=CH); 7.29-7.23 (m, 9H, *m/p*-Ph); 3.29 (t, 2H, NCH₂); 1.91 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂); 1.37 (t, 2H, SnCH₂); 0.95 (s, 9H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 172.3 (N=CH); 138.8 (3C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 487, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 465, *i*-Ph); 137.0 (6C, ²J(¹¹⁹Sn-¹³C): 36, ²J(¹¹⁷Sn-¹³C): 35, *o*-Ph); 128.8 (3C, ⁴J(^{119/117}Sn-¹³C): 11, *p*-Ph); 128.4 (6C, ³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 49, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 47, *m*-Ph); 64.7 (³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 68, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 65, NCH₂); 35.9 (C-quart.); 27.7 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 19, CH₂CH₂CH₂); 27.0 (3C, CH₃); 8.1 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 395, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 377), SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -99.5.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₂₆H₃₁NSn [476.25]: C: 65.5% (65.6%); H: 6.5% (6.6%); N: 3.0% (2.9%).

5.4.7 3-(Triphenylstannyl)propan-1-aminhydrochlorid

Ausbeute: 95.4% d. Th.; weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 162-163 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.60-7.85 (s, 3H, NH₃); 7.65-7.43 (m, 6H, *o*-Ph); 7.42-7.25 (m, 9H, *m/p*-Ph); 2.86 (t, 2H, NCH₂); 2.10 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂); 1.46 (t, 2H, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 137.7 (3C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 503, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 480, *i*-Ph); 136.9 (6C, ²J(¹¹⁹Sn-¹³C): 37, ²J(¹¹⁷Sn-¹³C): 35, *o*-Ph); 129.0 (3C, ⁴J(^{119/117}Sn-¹³C): 11, *p*-Ph); 128.6 (6C, ³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 50, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 48, *m*-Ph); 42.9 (³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 85, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 79, NCH₂); 24.8 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 16, CH₂CH₂CH₂); 7.0 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 374, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 357, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -102.8.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₂₁H₂₄ClNSn [444.59]: C: 56.3% (56.7%); H: 5.5% (5.4%); N: 3.2% (3.2%).

5.4.8 3-(Triphenylstannyl)propan-1-amin (48)

Ausbeute: 96.3% d. Th.; Farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 71-73 °C aus Essigester.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.60-7.51 (m, 6H, *o*-Ph); 7.41-7.34 (m, 9H, *m/p*-Ph); 2.73 (t, 2H, NCH₂); 1.86 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂); 1.50 (t, 2H, SnCH₂); 1.28 (s, 2H, NH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 139.3 (3C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 489, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 467, *i*-Ph); 136.7 (6C, ²J(¹¹⁹Sn-¹³C): 36, ²J(¹¹⁷Sn-¹³C): 35, *o*-Ph); 128.7 (3C, ⁴J(^{119/117}Sn-¹³C): 11, *p*-Ph); 128.4 (6C, ³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 49, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 47, *m*-Ph); 45.7 (³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 68, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 65, NCH₂); 30.4 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 22, CH₂CH₂CH₂); 7.9 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 402, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 374), SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -102.7.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₂₁H₂₃NSn [408.13]: C: 61.6% (61.8%); H: 5.8% (5.7%); N: 3.5% (3.4%).

5.4.9 (*E*)-2,2-Dimethyl-*N*-(3-(tricyclohexylstannyl)propyl)propan-1-imin

Ausbeute: 100% d. Th.; klares, gelbes Öl.

Siedepunkt: 160 °C bei 2.0*10⁻² mbar.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.49 (s, 1H, N=CH); 3.32 (t, 2H, NCH₂); 2.02-1.12 (m, 35H, NCH₂CH₂, Cyclohexyl); 1.07 (s, 9H, CH₃); 0.78-0.53 (m, 2H, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 171.8 (N=CH); 65.8 (³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 58, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 53, NCH₂); 35.9 (C-quart.); 32.3 (6C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 16, *o*-Cy); 29.3 (6C, ³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 54, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 51, *m*-Cy); 28.3 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 16, NCH₂CH₂); 27.2 (3C, ⁴J(^{119/117}Sn-¹³C): 6, *p*-Cy); 27.0 (3C, CH₃); 25.9 (3C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 323, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 310, *i*-Cy); 3.6 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 263, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 251, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -63.4.

5.4.10 3-(Tricyclohexylstannyl)propan-1-aminhydrochlorid

Ausbeute: 96,3% d. Th.; leicht gelber, amorpher Feststoff.

Schmelzpunkt: 228–230 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.34 (s, 3H, NH₃); 3.04-2.83 (m, 2H, NCH₂); 2.10-0.95 (m, 35H, NCH₂CH₂, Cyclohexyl); 0.90-0.60 (m, 2H, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 43.6 (³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 62, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 60, NCH₂); 32.3 (6C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 17, *o*-Cy); 29.2 (6C, ³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 56, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 52, *m*-Cy); 27.1 (3C, ⁴J(^{119/117}Sn-¹³C): 6, *p*-Cy); 26.2 (3C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 329, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 315, *i*-Cy); 25.4 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 15, NCH₂CH₂); 2.9 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 237, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 226, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -66.0.

5.4.11 3-(Tricyclohexylstannyl)propan-1-amin

Ausbeute: 95.3% d. Th.; weißer Feststoff

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 3.64 (t, 2H, NCH₂); 2.00-1.14 (m, 35H, NCH₂CH₂, Cyclohexyl); 1.05 (s, 2H, NH₂); 0.84-0.60 (m, 2H, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 43.8 (NCH₂); 32.4 (6C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 16, *o*-Cy); 31.6 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 18, NCH₂CH₂); 29.3 (6C, ³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 54, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 52, *m*-Cy); 27.2 (3C, ⁴J(^{119/117}Sn-¹³C): 6, *p*-Cy); 26.0 (3C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 324, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 310, *i*-Cy); 3.4 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 262, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 250, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -63.9.

5.4.12 (*E*)-2,2-Dimethyl-*N*-(3-(tri-*tert*-butylstannyl)propyl)propan-1-imin

Ausbeute: 100% d. Th.; klare, farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 100 °C bei 5.0*10⁻² mbar.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.49 (s, 1H, N=CH); 3.35 (t, 2H, NCH₂); 1.96-1.77 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.21 (s, 27H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 58, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 53, CH₃); 1.07 (s, 9H, CH₃); 0.82-0.58 (m, 2H, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 171.9 (N=C); 65.8 (³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 56, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 54, NCH₂); 35.9 (C-quart.); 32.0 (9C, CH₃); 29.0 (3C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 321, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 307, CH₃); 28.5 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 17, NCH₂CH₂); 27.0 (3C, CH₃); 5.0 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 227, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 216, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -48.6.

5.4.13 3-(Tri-*tert*-butylstannyl)propan-1-aminhydrochlorid

Ausbeute: 96.2% d. Th.; oranges Öl.

Schmelzpunkt: 260 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.40 (s, 3H, NH₃); 3.00-2.85 (m, 2H, NCH₂); 2.13-1.96 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.24 (s, 27H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 57, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 55, CH₃); 0.97-0.74 (m, 2H, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 43.8 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 59, NCH₂); 32.0 (9C, CH₃); 29.4 (3C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 327, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 313, CH₃); 25.6 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 14, NCH₂CH₂); 4.6 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 200, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 190, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -51.8.

5.4.14 3-(Tri-*tert*-butylstannyl)propan-1-amin

Ausbeute: 97.1% d. Th.; gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.65 (t, 2H, NCH₂); 1.85-1.63 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.41 (s, 2H, NH₂); 1.21 (s, 27H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 56, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 54, CH₃); 0.83-0.70 (m, 2H, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 44.1 (³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 60, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 57, NCH₂); 32.0 (9C, CH₃); 30.3 (3C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 474, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 447, C-quart.); 29.0 (NCH₂CH₂); 4.9 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 224, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 215, SnCH₂).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -49.8.

5.4.15 Dicyclohexylphenylzinnchlorid

In einem 1 l 3-Halskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 22.2 g Magnesium (3.00 Äq.) vorgelegt und mit 500 ml THF überschichtet. Nach Erhitzen des Lösungsmittels auf Rückfluss und Starten der Grignardreaktion durch Zugabe von 2 ml Dibromethan wird eine Mischung aus 100 ml THF und 90.2 ml (2.50 Äq.) Cyclohexylchlorid so rasch zugetropft, dass ein leichter Rückfluss erhalten bleibt. Nach dem Zutropfen wird für 1 h auf Rückfluss erhitzt. In einem weiteren 3-Halskolben (2.5 l) mit Rückflusskühler und KGP-Rührer werden 50.0 ml (1.00 Äq.) PhSnCl_3 in 500 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Daraufhin wird die Grignardlösung mittels Filterkanüle langsam in die Chlorstannanlösung zugetropft. Daraufhin wird die Reaktionslösung für 1 h auf Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird H_2O (50 ml) zugesetzt um das überschüssige Grignardreagens zu zerstören. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und der Rückstand in eine Extraktionshülse überführt. Das Produkt wird sodann durch Soxhletieren mittels Pentan aus dem Gemisch gewonnen.

Ausbeute: 100 g (83.3 % d. Th.); weißer, wachsartiger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.72-7.50 (m, 2H, *o*-Ph); 7.50-7.30 (m, 3H, *m/p*-Ph); 2.30-1.15 (m, 22H, Cyclohexyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 140.0 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 388, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 371, *i*-Ph); 135.9 (2C, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 42, *o*-Ph); 129.4 ($^4J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 12, *p*-Ph); 128.6 (2C, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 50, $^3J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 47, *m*-Ph); 34.6 (2C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 380, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 362, *i*-Cy); 30.6 (2C, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 18, *o*-Cy); 28.5 (4C, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 73, $^3J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 68, *m*-Cy); 26.5 (2C, $^4J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 8, *p*-Cy).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : 33.4.

5.4.16 Dicyclohexylphenylzinnhydrid

Ausbeute: 93.5% d. Th.; klares, farbloses Öl.

Siedepunkt: 135 °C bei $7.0 \cdot 10^{-2}$ mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ : 7.60-7.40 (m, 2H, *o*-Ph); 7.24-7.09 (m, 3H, *m/p*-Ph); 5.83 (s, 1H, $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$: 1598, $^1J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 1527, $^1J(^{115}\text{Sn}-^1\text{H})$: 1402, SnH); 2.05-1.05 (m, 22H, Cyclohexyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ : 139.4 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 399, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 382, *i*-Ph); 138.0 (2C, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 31, *o*-Ph); 128.6 (2C, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 43, $^3J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 40, *m*-Ph); 128.6 ($^4J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 10, *p*-Ph); 32.9 (2C, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 16, *o*-Cy); 32.7 (2C, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 17, *o*-Cy); 29.1 (2C, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 58, *m*-Cy); 29.0 (2C, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 56, *m*-Cy); 27.3 (4C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 384, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 367, $^4J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 6, *i*-Cy, *p*-Cy).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6) δ : -110.0 (d, $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$: 1598).

5.4.17 (*E*)-*N*-(3-(Dicyclohexyl(phenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin

Ausbeute: 91.3 % d. Th.; gelbes Öl.

Siedepunkt: 190 °C bei 0,4 mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.50 (s, 1H, N=CH); 7.48-7.42 (m, 2H, *o*-Ph); 7.38-7.27 (m, 3H, *m/p*-Ph); 3.38 (t, 2H, NCH₂); 2.07-1.78 (m, 6H, NCH₂CH₂, Cy); 1.78-1.46 (m, 12H, Cy); 1.46-1.18 (m, 6H, Cy); 1.18-1.09 (s, 9H, CH₃); 1.04-0.93 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 171.9 (N=CH); 140.9 (*ipso*-Ph); 137.0 (2C, *o*-Ph); 127.9 (3C, *m/p*-Ph); 65.4 (NCH₂); 35.9 (C-quart.); 32.0 (4C, Cy); 29.0 (4C; *o*-Cy); 28.1 (NCH₂CH₂); 27.0 (2C, Cy); 26.8 (2C, *i*-Cy, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 364, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 347); 4.8 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 301, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 287, NCH₂CH₂CH₂).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -75.0.

5.4.18 3-(Chlordicyclohexylstannyl)propan-1-amin (36)

Ausbeute: 92.4% d. Th., weiße Nadeln.

Schmelzpunkt: 92-93°C (aus Benzol/Heptan 1:1).

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 2.76 (t, 2H, NCH₂); 2.08-1.52 (m, 14H, NCH₂CH₂, Cy, NH₂); 1.40-1.13 (m, 14H, Cy); 0.88 (t, 2H, NCH₂CH₂CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 42.9 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 36, NCH₂); 36.1 (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 477, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 456, *i*-Cy); 31.6 (4C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 22, *o*-Cy); 29.0 (4C, ³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 78, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 75, *m*-Cy); 26.8 (3C, ⁴J(^{119/117}Sn-¹³C): 9, *p*-Cy); NCH₂CH₂); 12.3 (1C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 423, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 404, NCH₂CH₂CH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ : -43.2.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₁₅H₃₀CINSn [378.57]: C: 47.7% (47.6%); H: 7.9% (8.0%); N: 3.7% (3.7%).

5.4.19 (3-Aminopropyl)dicyclohexylstannylacetat

Ausbeute: 88.5% d. Th.; gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 2.71 (t, 2H, NCH₂); 2.16-0.93 (m, 33H, NCH₂CH₂, Cy, NH₂, NCH₂CH₂CH₂, C=OCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 176.8 (O=C); 42.7 (NCH₂); 34.5 (2C, *i*-Cy); 31.6 (4C, *o*-Cy); 29.0 (4C, *m*-Cy); 27.1 (2C, *p*-Cy); 27.0 (NCH₂CH₂); 23.1 (O=CCH₃); 9.8 (NCH₂CH₂CH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ : -93.2.

5.4.20 (3-Aminopropyl)dicyclohexylstannylaurat

Ausbeute: 85.9% d. Th.; gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 2.70 (t, 2H, NCH₂); 2.21 (t, 2H, O=CCH₂); 2.08-1.04 (m, 48H, NCH₂CH₂, Cy, NCH₂CH₂CH₂, Laurat, NH₂); 0.86 (t, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 179.2 (O=C); 42.7 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 31, NCH₂); 36.4 (C-2 Laurat); 34.4 (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 510, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 488, *i*-Cy); 31.9 (C-10 Laurat); 31.6 (4C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 22, *o*-Cy); 29.6 (3C); 29.5 (2C); 29.3; 29.1 (4C, *m*-Cy);

27.2 (2C, *p*-Cy); 27.0 ($^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 49, NCH₂CH₂); 26.1 (C-3 Laurat); 22.7 (C-11 Laurat); 22.7 (C-12 Laurat); 9.7 (NCH₂CH₂CH₂).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl₃) δ : -93.1.

5.4.21 (*E*)-*N*-(3-(Di-*tert*-butyl(phenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin

Ausbeute: 90.5% d. Th.; klare, farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 115 °C bei $2.8 \cdot 10^{-2}$ mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ : 7.53 (s, 1H, N=CH); 7.57-7.40 (m, 2H, *o*-Ph); 7.38-7.22 (m, 3H, *m/p*-Ph); 3.42 (t, 2H, NCH₂); 2.07-1.80 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.26 (s, 18H, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$: 63, $^3J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 60, CH₃); 1.10 (s, 9H, CH₃); 1.05-0.97 (m, 2H, SnCH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) δ : 172.1 (N=CH); 140.2 (*i*-Ph); 137.2 (2C, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 25, *o*-Ph); 127.9 (*p*-Ph); 127.9 (2C, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 36, *m*-Ph); 65.6 ($^3J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 60, NCH₂); 36.0 (C-quart.); 31.4 (6C, CH₃); 28.2 ($^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 17, NCH₂CH₂); 28.1 (2C, C-quart.); 27.0 (3C, CH₃); 5.1 (SnCH₂).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl₃) δ : -59.9.

5.4.22 3-(Di-*tert*-butyl(phenyl)stannyl)propan-1-aminhydrochlorid

Ausbeute: 1.37 g (95,3% d. Th.); weißer, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ : 8.43 (s, 3H, NH₃); 7.55-7.38 (m, 2H, *o*-Ph); 7.38-7.21 (m, 3H, *m/p*-Ph); 2.94 (s, 2H, NCH₂); 2.18-1.93 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.25 (s, 18H, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$: 65, $^3J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 62, CH₃); 1.13-1.00 (m, 2H, SnCH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) δ : 140.3 (*i*-Ph); 137.2 (2C, *o*-Ph); 128.2 (3C, *m/p*-Ph); 43.6 (NCH₂); 31.4 (6C, CH₃); 28.5 (NCH₂CH₂); 25.3 (2C, C-quart.); 4.5 (SnCH₂).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl₃) δ : -62.9.

5.4.23 [1,1'-Biphenyl]-4-yldi-*tert*-butylchlorstannan

Ausbeute: 94.5% d. Th.; klare, farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 135 °C bei $3.0 \cdot 10^{-2}$ mbar.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.72-7.32 (m, 9H, Ph); 1.43 (s, 18H, s, 18H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 86, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 83, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 142.1; 140.7; 137.9; 136.7; 128.8; 127.5; 127.2; 127.1; 36.1 (2C, C-quart.); 30.3 (6C, CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: 44.5.

5.4.24 [1,1'-Biphenyl]-4-yldi-*tert*-butylstannan

Ausbeute: 93.9% d. Th.; klare, farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (C₆D₆) δ: 7.71-7.42 (m, 5H, Ph); 7.28-7.09 (m, 3H, Ph); 6.09 (s, 1H, ¹J(¹¹⁹Sn-¹H): 1532, ¹J(¹¹⁷Sn-¹H): 1464, SnH); 1.30 (s, 18H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 68, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 65, CH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆) δ: 142.0; 140.9; 139.9; 134.7; 128.6; 127.6; 127.4; 127.3; 38.3 (2C, C-quart.); 31.8 (6C, CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆) δ: -65.5 (d, ¹J(¹H-¹¹⁹Sn): 1532).

5.4.25 (*E*)-*N*-(3-([1,1'-Biphenyl]-4-yldi-*tert*-butylstannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin

Ausbeute: 94.5% d. Th.; klare, farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 160 °C bei $3.0 \cdot 10^{-2}$ mbar.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.67-7.28 (m, 9H, Ph); 7.58 (s, 1H, N=CH); 3.45 (t, 2H, NCH₂); 2.07-1.86 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.30 (s, 18H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 64, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 61, CH₃); 1.11 (s, 9H, CH₃); 1.14-1.00 (m, 2H, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 172.1 (N=CH); 141.7; 140.6; 140.0; 137.5; 128.7; 127.1; 127.0; 126.5; 65.5 (NCH₂); 36.0 (C-quart.); 31.4 (6C, CH₃); 28.3 (NCH₂CH₂); 28.2 (2C, C-quart.); 27.0 (3C, CH₃); 5.1 (SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -58.6.

5.4.26 Di-*tert*-butylchloro(4-methoxyphenyl)stannan

Ausbeute: 91.5% d. Th.; klare, farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.51 (d, 2H, *o*-Ph); 6.97 (d, 2H *m*-Ph); 3.82 (s, 3H, OCH₃); 1.37 (s, 18H, ³*J*(¹¹⁹Sn-¹H): 86, ³*J*(¹¹⁷Sn-¹H): 82, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 160.6 (*p*-Ph); 137.4 (2C, *o*-Ph); 129.3 (*i*-Ph); 114.5 (2C, *m*-Ph); 55.0 (OCH₃); 35.8 (2C, C-quart.); 30.2 (6C, CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: 48.8.

5.4.27 Di-*tert*-butyl(4-methoxyphenyl)stannan

Ausbeute: 96.1% d. Th.; klare, farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (C₆D₆) δ: 7.39 (d, 2H, *o*-Ph); 6.75 (d, 2H *m*-Ph); 6.11 (s, 1H, ¹*J*(¹¹⁹Sn-¹H): 1529, ¹*J*(¹¹⁷Sn-¹H): 1461, SnH); 3.80 (s, 3H, OCH₃); 1.29 (s, 18H, ³*J*(¹¹⁹Sn-¹H): 67, ³*J*(¹¹⁷Sn-¹H): 64, CH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆) δ: 161.8 (*p*-Ph); 138.0 (2C, *o*-Ph); 129.7 (*i*-Ph); 113.9 (2C, *m*-Ph); 54.8 (OCH₃); 38.4 (2C, C-quart.); 31.7 (6C, CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆) δ: -66.9 (d, ¹*J*(¹H-¹¹⁹Sn): 1529).

5.4.28 (*E*)-*N*-(3-(Di-*tert*-butyl(4-methoxyphenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin

Ausbeute: 94.0% d. Th.; klare, farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.48 (d, 2H, *o*-Ph); 7.56 (s, 1H, N=CH); 6.96 (d, 2H, *m*-Ph); 3.78 (s, 3H, OCH₃); 3.43 (t, 2H, NCH₂); 2.10-1.89 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.29 (s, 18H,

$^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$: 63, $^3J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 61, CH_3); 1.10 (s, 9H, CH_3); 1.15-1.02 (m, 2H, SnCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 172.0 ($\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}$); 160.3 (*p*-Ph); 140.1 (2C, *o*-Ph); 130.1 (*i*-Ph); 114.1 (2C, *m*-Ph); 55.6 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 65.3 ($\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 36.1 (C-quart.); 31.3 (6C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 28.0 ($\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 28.2 (2C, C-quart.); 26.9 (3C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 5.0 ($\text{Sn}\underline{\text{C}}\text{H}_2$).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -59.3.

5.4.29 Bromdi-*tert*-butyl(naphthalen-1-yl)stannan

Ausbeute: 91.2% d. Th.; weiÙe Kristalle.

Schmelzpunkt: 132-133 °C aus Pentan.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.15 (d, 1H, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 51, H2); 7.96-7.86 (m, 2H); 7.69 (d, 1H); 7.62-7.47 (m, 3H); 1.45 (s, 18H, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$: 87, $^3J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 83, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 140.4; 137.8; 137.3; 134.1; 130.0; 129.5; 129.1; 126.1; 126.0; 125.7; 36.9 (2C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 371, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 355, C-quart.); 30.7 (6C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : 96.8.

5.4.30 Di-*tert*-butyl(naphthalen-1-yl)stannan

Ausbeute: 86.2% d. Th.; farbloses, Öl.

Siedepunkt: 85 °C bei $1.0 \cdot 10^{-2}$ mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.10 (d, 1H); 7.79 (d, 1H, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 48, H2); 7.65 (d, 2H); 7.41-7.20 (m, 3H); 6.26 (s, 1H, $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$: 1519, $^1J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 1452, SnH); 1.30 (s, 18H, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$: 69, $^3J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 66, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 142.5; 139.7; 137.8; 134.5; 131.6; 129.4; 129.3; 123.1; 125.8; 125.8; 32.1 (6C, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 28.9 (2C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 395, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 377, C-quart.).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -59.2.

5.4.31 (*E*)-*N*-(3-(Di-*tert*-butyl(naphthalen-1-yl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin

Ausbeute: 85.5% d. Th.; farbloses, Öl.

Siedepunkt: 130 °C bei $2.0 \cdot 10^{-2}$ mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.90-7.78 (m, 3H); 7.69 (d, 1H, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 41, H1); 7.56 (s, 1H, N=CH); 7.55-7.40 (m, 3H); 3.47 (t, 2H, NCH₂); 2.11-1.91 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.30 (s, 18H, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$: 64, $^3J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 61, CH₃); 1.22-1.13 (m, 2H, SnCH₂); 1.11 (s, 9H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 172.0 (N=CH); 140.4; 137.8; 137.3; 134.1; 130.0; 129.5; 129.1; 126.1; 126.0; 125.7; 65.6, (NCH₂); 36.0 (C-quart.); 31.7 (6C, CH₃); 28.7 (NCH₂CH₂); 28.0 (2C, C-quart.); 27.0 (3C, CH₃); 6.8 (SnCH₂).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -40.9.

5.4.32 3-(Di-*tert*-butyl(phenyl)stannyl)propan-1-amin

Ausbeute: 96,3% d. Th.; klares, farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.55-7.38 (m, 2H, *o*-Ph); 7.36-7.22 (m, 3H, *m/p*-Ph); 3.25 (t, 2H, NCH₂); 2.07-1.80 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.25 (s, 18H, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$: 63, $^3J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 60, CH₃); 1.14-1.05 (m, 2H, SnCH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 141.2 (*i*-Ph); 137.1 (2C, *o*-Ph); 127.8 (3C, *m/p*-Ph); 46.6 (NCH₂); 31.2 (6C, CH₃); 30.8 (NCH₂CH₂); 29.5 (2C, C-quart.); 5.6 (SnCH₂).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -61.0.

5.4.33 3-(Di-*tert*-butylchlorostannyl)propan-1-amin (37)

Ausbeute: 92,1% d. Th.; weißer, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.69 (t, 2H, NCH₂); 2.39 (s, 2H, NH₂); 1,75 (p, 2H, NCH₂CH₂); 1.28 (s, 18H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 82, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 79, CH₃); 1.25-1.17 (m, 2H, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 42.5 (³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 38, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 36, NCH₂); 34.1 (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 471, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 449, C-quart.); 31.3 (6C, CH₃); 26.9 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 28, NCH₂CH₂); 14.4 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 424, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 406, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -31.8.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₁₁H₂₆ClNSn [326.50]: C: 40.3% (40.5%); H: 8.0% (8.0%); N: 4.4% (4.3%).

5.4.34 (3-Aminopropyl)di-*tert*-butylstannylacetat (39)

Ausbeute: 98,5 % d. Th., gelblicher, kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt: 100-101 °C (aus Heptan).

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.70 (t, 2H, NCH₂); 2.07 (t, 2H, NH₂); 1.94 (s, 3H, C=OCH₃); 1.77 (p, 2H, NCH₂CH₂); 1.26 (s, 18H, ¹J(¹³C-¹H): 125, ³J(^{119/117}Sn-¹H): 77, CH₃); 1.22 (t, 2H, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 176.5 (O=C); 42.4 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 34, NCH₂); 33.1 (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 489, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 469, C-quart.); 31.0 (6C, CH₃); 27.3 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 28, NCH₂CH₂); 23.3 (O=CCH₃); 11.5 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 450, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 426, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -76.0.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₁₃H₂₉NO₂Sn [350.09]: C: 44.3% (44,6%); H: 8.2% (8.4%); N: 4.0% (4.0%).

5.4.35 (3-Aminopropyl)di-*tert*-butylstannyllaurat

Ausbeute: 98.9% d. Th.; hellgelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.70 (t, 2H, NCH₂); 2.18 (t, 2H, O=CCH₂); 1.94 (s, 2H, NH₂); 1.76 (p, 2H, NCH₂CH₂); 1.55 (p, 2H, O=CCH₂CH₂), 1.26 (s, 18H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 77), ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 74, CH₃); 0.86 (t, 2H, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 178.8 (O=C); 42.4 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 42, NCH₂); 36.9 (C-2 Laurat); 32.9 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 492, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 470, C-quart.); 31.9 (C-10 Laurat); 30.9 (6C, C-quart.); 29.6; 29.6 (2C); 29.5; 29.5; 29.3; 27.2 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 28, NCH₂CH₂); 26.2; 22.7 (C-11 Laurat); 14.1 (C-12 Laurat); 11.3 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 444, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 424, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -76.8.

5.4.36 (E)-N-(3-(Dibutyl(phenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin

Ausbeute: 90,0 % d. Th., farbloses Öl.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.56-7.57 (m, 3H, *o*-Ph, N=CH); 7.37-7.24 (m, 3H, *m/p*-Ph); 3.35 (t, 2H, NCH₂); 1.94-1.70 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.56 (p, 4H, SnCH₂CH₂); 1.34 (h, 4H, SnCH₂CH₂CH₂); 1.08 (t, 4H, SnCH₂); 1.07 (s, 9H, CH₃); 1.00-0.93 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂); 0.81 (t, 6H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 172.0 (N=CH); 141.6 (*i*-Ph); 136.4 (2C, *o*-Ph); 128.0 (*p*-Ph); 127.9 (2C, *m*-Ph); 65.1 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 62, NCH₂); 35.9 (C-quart.); 29.0 (2C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 20, SnCH₂CH₂); 28.0 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 17, NCH₂CH₂); 27.3 (2C, ³J(^{119/117}Sn-¹³C): 56; SnCH₂CH₂CH₂); 27.0 (3C, CH₃); 13.6 (2C, SnCH₂CH₂CH₂CH₃); 9.5 (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 343, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 328, SnCH₂); 6.7 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 333, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 318, NCH₂CH₂CH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -41.5.

5.4.37 3-(Dibutyl(phenyl)stannyl)propan-1-aminhydrochlorid

Ausbeute: 96,2 % d. Th., weißer Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.24 (s, 3H, NH₃); 7.48-7.40 (m, 2H, *o*-Ph); 7.37-7.24 (m, 3H, *m/p*-Ph); 2.89 (t, 2H, NCH₂); 2.05-1.82 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.54 (p, 4H,

SnCH₂CH₂); 1.32 (h, 4H, SnCH₂CH₂CH₂); 1.14-1.05 (m, 4H, SnCH₂); 1.03-0.95 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂); 0.88 (t, 6H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 140.5 (*i*-Ph); 136.4 (2C, *o*-Ph); 128.2 (*p*-Ph); 128.1 (2C, *m*-Ph); 43.2 (³*J*(^{119/117}Sn-¹³C): 72, NCH₂); 28.9 (2C, ²*J*(^{119/117}Sn-¹³C): 20, SnCH₂CH₂); 27.3 (2C, ³*J*(^{119/117}Sn-¹³C): 59; SnCH₂CH₂CH₂); 25.0 (²*J*(^{119/117}Sn-¹³C): 15, NCH₂CH₂); 13.6 (2C, SnCH₂CH₂CH₂CH₃); 9.5 (2C, ¹*J*(¹¹⁹Sn-¹³C): 352, ¹*J*(¹¹⁷Sn-¹³C): 336, SnCH₂); 5.8 (¹*J*(¹¹⁹Sn-¹³C): 308, ¹*J*(¹¹⁷Sn-¹³C): 394, NCH₂CH₂CH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -41.8.

5.4.38 3-(Dibutylchlorostannyl)propan-1-amin (34)

Ausbeute: 91,8 % d. Th., farbloser, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.66 (t, 2H, NCH₂); 1.93 (s, 2H, NH₂); 1.72 (p, 2H, NCH₂CH₂); 1.57 (p, 4H, SnCH₂CH₂); 1.29 (h, 4H, SnCH₂CH₂CH₂); 1.18 (t, 4H, SnCH₂); 1.17-1.11 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂); 0.83 (t, 6H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 42.6 (³*J*(^{119/117}Sn-¹³C): 36, NCH₂); 28.4 (2C, ²*J*(^{119/117}Sn-¹³C): 29, SnCH₂CH₂); 26.7 (2C, ³*J*(^{119/117}Sn-¹³C): 77; SnCH₂CH₂CH₂); 26.5 (²*J*(^{119/117}Sn-¹³C): 30, NCH₂CH₂); 20.0 (2C, ¹*J*(¹¹⁹Sn-¹³C): 486, ¹*J*(¹¹⁷Sn-¹³C): 465, SnCH₂); 14.1 (¹*J*(¹¹⁹Sn-¹³C): 491, ¹*J*(¹¹⁷Sn-¹³C): 470, NCH₂CH₂CH₂); 13.5 (2C, SnCH₂CH₂CH₂CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -39.5.

5.4.39 (*E*)-*N*-(3-(Dimethyl(phenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin

Ausbeute: 85.4% d. Th.; farbloses Öl.

Siedepunkt: 136 °C bei 8.0*10⁻² mbar.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.60-7.40 (m, 3H, *o*-Ph, N=CH); 7.40-7.28 (m, 3H, *m/p*-Ph); 3.36 (t, 2H, NCH₂); 1.85 (p, 2H, NCH₂CH₂); 1.07 (s, 9H, CH₃); 1.03-0.94 (m, 2H, SnCH₂); 0.30 (s, 6H, ²*J*(¹¹⁹Sn-¹H): 53, ²*J*(¹¹⁷Sn-¹H): 51, SnCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 171.9 (N=CH); 141.9 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 442, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 421, *i*-Ph); 136.0 (2C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 34, *o*-Ph); 128.1 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 10, *p*-Ph); 128.0 (2C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 44, *m*-Ph); 64.9 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 63, NCH₂); 35.9 (C-quart.); 27.8 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 19, NCH₂CH₂); 27.0 (3C, CH₃); 8.1 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 373, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 356, NCH₂CH₂CH₂), -10.7 (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 336, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 320, SnCH₃);

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -29.2.

5.4.40 3-(Chlordimethylstannyl)propan-1-amin (33)

Ausbeute: 93.1% d. Th.; weißer, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.75 (s, 2H, NCH₂); 1.82 (p, 2H, ³J(^{119/117}Sn-¹H): 74, NCH₂CH₂); 1.72 (s, 2H, NH₂); 1.32 (t, 2H, ²J(^{119/117}Sn-¹H): 77, SnCH₂); 0.62 (s, 6H, ²J(¹¹⁹Sn-¹H): 65, ²J(¹¹⁷Sn-¹H): 63, SnCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 42.5 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 41, NCH₂); 26.4 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 32, NCH₂CH₂); 15.1 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 552, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 532, NCH₂CH₂CH₂), 1.0 (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 478, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 476, SnCH₃);

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -33.2.

5.4.41 Di-*iso*-propylphenylzinnchlorid

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.66-7.44 (m, 4H, *o*-Ph); 7.44-7.32 (m, 6H, *m/p*-Ph); 2.03 (sept, 2H, SnCH(CH₃)₂); 1.42 (d, 12H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 94, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 90, SnCH(CH₃)₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 137.4 (*i*-Ph); 136.1 (2C, *o*-Ph); 129.5 (*p*-Ph); 128.7 (2C, *m*-Ph); 22.2 (2C, SnCH(CH₃)₂); 21.0 (4C, SnCH(CH₃)₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: 59.1.

5.4.42 Di-*iso*-propylphenylstannan

¹H-NMR (C₆D₆) δ: 7.56-7.34 (m, 4H, *o*-Ph); 7.24-7.08 (m, 6H, *m/p*-Ph); 5.84 (s, 1H, ¹J(¹¹⁹Sn-¹H): 1603, ¹J(¹¹⁷Sn-¹H): 1532, SnH); 1.67-1.41 (m, 2H, SnCH(CH₃)₂); 1.26 (dd, 12H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 75, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 72, SnCH(CH₃)₂).

¹³C-NMR (C₆D₆) δ: 138.2 (*i*-Ph); 137.1 (2C, *o*-Ph); 128.7 (*p*-Ph); 128.6 (2C, *m*-Ph); 25.6 (4C, SnCH(CH₃)₂); 10.5 (2C, SnCH(CH₃)₂).

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆) δ: -82.0.

5.4.43 (*E*)-*N*-(3-(Di-*iso*-propyl(phenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.54-7.41 (m, 5H, *o*-Ph, N=CH); 7.38-7.26 (m, 6H, *m/p*-Ph); 3.37 (t, 2H, NCH₂); 1.98-1.76 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.65 (sept, 2H, SnCH(CH₃)₂); 1.31 (dd, 12H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 63, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 61, SnCH(CH₃)₂); 1.08 (s, 9H, CH₃); 1.03-0.94 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 172.0 (N=CH); 140.7 (*i*-Ph); 140.0 (2C, *o*-Ph); 128.0 (*p*-Ph); 127.9 (2C, *m*-Ph); 65.4 (³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 61, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 58, NCH₂); 35.9 (C-quart.); 28.1 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 17, NCH₂CH₂); 27.0 (3C, CH₃); 21.9 (2C, ³J(^{119/117}Sn-¹³C): 15, SnCH(CH₃)₂); 21.9 (2C, ³J(^{119/117}Sn-¹³C): 15, SnCH(CH₃)₂); (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 365, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 350, SnCH(CH₃)₂); 4.7 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 301, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 287, NCH₂CH₂CH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -49.4.

5.4.44 3-(Chlordi-*iso*-propylstannyl)propan-1-amin (35)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.68 (t, 2H, NCH₂); 1.80 (s, 2H, NH₂); 1.74 (p, 2H, NCH₂CH₂); 1.62 (sept, 2H, SnCH(CH₃)₂); 1.31 (d, 12H, ³J(¹¹⁹Sn-¹H): 61, ³J(¹¹⁷Sn-¹H): 58, SnCH(CH₃)₂); 1.20-1.11 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 42.8 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 35, NCH₂); 26.8 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 28, NCH₂CH₂); 24.1 (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 495, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 475, SnCH(CH₃)₂); 21.2

(4C, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 21, $\text{SnCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$; 12.4 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 443, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 424, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -34.1.

5.4.45 (3-Aminopropyl)di-*iso*-propylstannylacetat (38)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.71 (t, 2H, NCH_2); 2.00 (s, 2H, NH_2); 1.96 (s, 3H, $\text{C}=\text{OCH}_3$); 1.77 (p, 2H, NCH_2CH_2); 1.61 (sept, 2H, $\text{SnCH}(\text{CH}_3)_2$); 1.31 (d, 12H, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 86, $\text{SnCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 1.23-1.06 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 176.9 ($\text{O}=\underline{\text{C}}$); 42.7 ($^3J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 32, NCH_2); 27.1 ($^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 28, NCH_2CH_2); 22.8 ($\text{O}=\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 22.5 (2C, $^1J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 500, $\text{SnCH}(\text{CH}_3)_2$); 21.4 (4C, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 20, $\text{SnCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 12.4 ($^1J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 500, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -68.4.

5.4.46 Diethylphenylzinnhydrid

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ : 7.48-7.38 (m, 2H, *o*-Ph); 7.20-7.01 (m, 3H, *m/p*-Ph); 6.05 (s, 1H, $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$: 1813, $^1J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 1734, SnH); 1.34-0.88 (m, 10H, Et).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ : 138.9 (*i*-Ph); 137.4 (2C, *o*-Ph); 128.7 (*p*-Ph); 128.6 (2C, *m*-Ph); 11.8 (2C, SnCH_2CH_3); 1.1 (2C, SnCH_2CH_3).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6) δ : -98.5 (d, $^1J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$: 1813).

5.4.47 (*E*)-*N*-(3-(Diethyl(phenyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin

Ausbeute: 92.5% d. Th.; farbloses klares Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.40-7.33 (m, 3H, *o*-Ph, $\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}$); 7.28-7.16 (m, 3H, *m/p*-Ph); 3.26 (t, 2H, NCH_2); 1.82-1.65 (m, 2H, NCH_2CH_2); 1.32-0.75 (m, 21H, CH_3 , SnCH_2CH_3 , SnCH_2CH_3 , $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 172.0 (N=CH); 141.1 (*i*-Ph); 136.5 (2C, *o*-Ph); 128.0 (*p*-Ph); 128.0 (2C, *m*-Ph); 65.1 (NCH₂); 35.9 (C-quart.); 27.9 (NCH₂CH₂); 27.0 (3C, CH₃); 10.9 (2C, SnCH₂CH₃); 5.9 (NCH₂CH₂CH₂); 1.1 (2C, SnCH₂CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -34.3.

5.4.48 3-(Diethyl(phenyl)stannyl)propan-1-aminhydrochlorid (22)

Ausbeute: 99.8% d. Th.; farbloses klares Öl.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.08 (s, 3H, NH₃); 7.37-7.28 (m, 2H, *o*-Ph); 7.27-7.11 (m, 3H, *m/p*-Ph); 2.80 (t, 2H, NCH₂); 1.93-1.77 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.30-0.80 (m, 12H, SnCH₂CH₃, SnCH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 140.0 (*i*-Ph); 136.5 (2C, *o*-Ph); 128.4 (*p*-Ph); 128.2 (2C, *m*-Ph); 43.3 (NCH₂); 25.0 (NCH₂CH₂); 10.9 (2C, SnCH₂CH₃); 5.0 (NCH₂CH₂CH₂); 1.2 (2C, SnCH₂CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR δ: -35.0.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₁₃H₂₄ClNSn [348.50]: C: 44.5% (44.8%); H: 6.7% (6.9%); N: 3.9% (4.0%).

5.4.49 3-(Diethyl(phenyl)stannyl)propan-1-amin (27)

Ausbeute: 96.8% d. Th.; klares, leicht gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.53-7.40 (m, 2H, *o*-Ph); 7.40-7.24 (m, 3H, *m/p*-Ph); 2.66 (t, 2H, NCH₂); 1.83-1.59 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.34-0.88 (m, 14H, SnCH₂CH₃, SnCH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₂, NH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 141.1 (*i*-Ph); 136.4 (2C, *o*-Ph); 128.0 (*p*-Ph); 127.9 (2C, *m*-Ph); 46.0 (NCH₂); 30.8 (NCH₂CH₂); 10.9 (2C, SnCH₂CH₃); 5.6 (NCH₂CH₂CH₂); 1.1 (2C, SnCH₂CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -34.7.

5.4.50 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin (23)

Ausbeute: 92.1% d. Th.; weißer, kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt: 140-142 °C aus Benzol.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.64 (s, 2H, NCH₂); 1.70 (p, 2H, NCH₂CH₂); 1.60 (s, 2H, NH₂); 1.27-0.93 (m, 12H, SnCH₂CH₃, SnCH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 42.9 (³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 37, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 35, NCH₂); 29.7 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 30, NCH₂CH₂); 13.3 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 490, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 468, NCH₂CH₂CH₂); 12.0 (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 495, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 473, SnCH₂CH₃); 10.7 (2C, ²J(¹¹⁹Sn-¹³C): 33, ²J(¹¹⁷Sn-¹³C): 32), SnCH₂CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -25.5.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₇H₁₈ClNSn [270.39]: C: 31.0% (31.1%); H: 6.6% (6.7%); N: 5.2% (5.2%).

5.4.51 3-(Bromdiethylstannyl)propan-1-amin (31)

Ausbeute: 94.3% d. Th.; weißer, kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt: 99-100 °C aus Benzol.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.70 (s, 2H, NCH₂); 2.00-1.50 (m, 4H, NCH₂CH₂, NH₂); 1.50-1.00 (m, 12H, SnCH₂CH₃, SnCH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 43.0 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 38, NCH₂); 26.9 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 30, NCH₂CH₂); 14.7 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 471, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 451, NCH₂CH₂CH₂); 12.7 (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 475, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 455, SnCH₂CH₃); 10.9 (2C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 33, SnCH₂CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -25.9.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₇H₁₈BrNSn [314.84]: C: 26.1% (26.7%); H: 5.5% (5.8%); N: 4.5% (4.5%).

5.4.52 3-(Diethiodostannyl)propan-1-amin (32)

Ausbeute: 95.1% d. Th.; weißer, kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt: 113-114 °C aus Benzol.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.84 (t, 2H, NCH₂); 2.06 (s, 2H, NH₂); 1.83 (p, 2H, NCH₂CH₂); 1.47 (t, 2H, NCH₂CH₂CH₂); 1.42-1.25 (m, 10H, SnCH₂CH₃, SnCH₂CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 43.2 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 37, NCH₂); 27.2 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 32, NCH₂CH₂); 16.6 (NCH₂CH₂CH₂); 13.7 (2C, SnCH₂CH₃); 11.4 (2C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 33, SnCH₂CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -30.7.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₇H₁₈INSn [361.84]: C: 36.8% (36.8%); H: 7.2% (7.2 %); N: 4.8% (4.8%).

5.4.53 3-(Diethylfluorostannyl)propan-1-amin (25)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.50 g (5.50 mMol, 1.00 Äq.) 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin in 20 ml Aceton/THF 1:1 gelöst und mit 0.32 g (1.00 Äq.) KF versetzt und für 2 h bei RT gerührt. Daraufhin wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. Die Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Zur Reinigung wird das ölige Rohprodukt aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.72 g (51.2% d. Th.); farbloser, kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt: 125-126 °C aus Benzol.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.60 (t, 2H, NCH₂); 1.70 (p, 2H, NCH₂CH₂); 1.55 (s, 2H, NH₂); 1.19 (t, 6H, SnCH₂CH₃); 1.09-0.95 (m, 6H, SnCH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 42.5 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 36, NCH₂); 26.8 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 28, NCH₂CH₂); 10.4 (2C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 31, SnCH₂CH₃); 9.7-9.1 (3C ¹J(^{119/117}Sn-¹³C): 509, SnCH₂CH₃, NCH₂CH₂CH₂).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ : -175.0 ($^1J(^{119}\text{Sn-}^{19}\text{F})$: 2069, $^1J(^{117}\text{Sn-}^{19}\text{F})$: 1979).

$^{19}\text{F-NMR}$ (s-st) δ : 21,2.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -34.8 (d).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (s-st) δ : -74.2 ($^1J(^{119}\text{Sn-}^{19}\text{F})$: 1920).

5.4.54 (3-Aminopropyl)diethylstannylacetat (26)

Ausbeute: 1.48 g (90.9% d. Th.); farbloser, kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt: 107-108 °C aus Benzol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.73 (t, 2H, NCH_2); 1.95 (s, 3H, C=OCH_3); 1.88 (s, 2H, NH_2); 1.78 (p, 2H, NCH_2CH_2); 1.36-0.95 (m, 12H, SnCH_2CH_3 , SnCH_2CH_3 , $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 176.8 (O=C); 42.7 ($^3J(^{119/117}\text{Sn-}^{13}\text{C})$: 34, NCH_2); 26.9 ($^2J(^{119/117}\text{Sn-}^{13}\text{C})$: 29, NCH_2CH_2); 23.0 (O=CCH_3); 10.6 (2C, $^2J(^{119/117}\text{Sn-}^{13}\text{C})$: 40, SnCH_2CH_3); 10.3 ($^2J(^{119/117}\text{Sn-}^{13}\text{C})$: 495, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 9.7 (2C, $^2J(^{119/117}\text{Sn-}^{13}\text{C})$: 506, SnCH_2CH_3).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -53.0.

CHN-Analyse (Soll-Wert): C: 36.8% (36.8%); H: 7.2% (7.2 %); N: 4.8% (4.8%).

5.4.55 (3-Aminopropyl)diethylstannyllaurat (50)

Ausbeute: 92.9% d. Th.; hellgelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.70 (t, 2H, NCH_2); 2.18 (t, 2H, O=CCH_2); 1.77 (p, 2H, NCH_2CH_2); 1.64 (s, 2H, NH_2); 1.55 (p, 2H, $\text{O=CCH}_2\text{CH}_2$); 1.32-1.20 (m, 20H); 1.20-1.03 (m, 6H); 0.85 (t, 3H, CH_3 Laurat).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 179.4 (O=C); 42.6 ($^3J(^{119}\text{Sn-}^{13}\text{C})$: 33, NCH_2); 36.4 (O=CCH_2); 31.9; 29.6 (2C); 29.5; 29.4 (2C); 29.3; 26.9 ($^2J(^{119/117}\text{Sn-}^{13}\text{C})$: 28; NCH_2CH_2); 26.1; 22.6; 14.0; 10.6 (2C, $^2J(^{119/117}\text{Sn-}^{13}\text{C})$: 32, SnCH_2CH_3); 10.3 ($^1J(^{119}\text{Sn-}^{13}\text{C})$: 508,

$^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 486, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2$); 9.6 (2C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 518, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 495, $\text{SnC}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3$).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -53.5.

5.4.56 3,3'-(1,1,2,2-Tetraethylstannane-1,2-diyl)bis(propan-1-amin) (24)

1 mMol (0.270 g, 1.00 Äq.) 3-(Chlordiethylstannyl)propan-1-amin werden in einem 50 ml Schlenkkolben in 10 ml THF gelöst. Dieser Lösung werden 0.086 g (2.20 Äq.) Kalium und 0.013 g (0.10 Äq.) Naphthalin als Katalysator zugesetzt und die erhaltene Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt. Daraufhin wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 10 ml Benzol aufgenommen und durch einen 0.45 μm PTFE-Spritzenvorsatzfilter in einen weiteren Schlenkkolben filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das Produkt bei 60 °C für 2 h im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.132 g (98.1% d. Th.); farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ : 2.54 (p, 4H, NCH_2); 1.61 (p, 4H, NCH_2CH_2); 1.60 (t, 12H, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$: 72; SnCH_2CH_3); 1.13-0.87 (m, 8H, SnCH_2CH_3 , $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2$); 0.56 (s, 4H, NH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ : 46.7 (2C, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 55, NCH_2); 32.9 (2C, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 17, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 6, $\text{NCH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2$); 12.7 (4C, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 19, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 6, $\text{SnCH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$); 6.8 (2C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 240, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 230, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 40, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2$); 2.2 (4C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 247, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 235, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 42, $\text{SnC}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3$).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6) δ : -66.4 ($^1J(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$: 2612).

5.4.57 (E)-N-(3-(Chlorodiethylstannyl)propyl)-1-phenylmethanimin (28)

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 1 mMol (0.270 g, 1.00 Äq.) 3-(Chlorodiethylstannyl)propan-1-amin und 0.106 g (1.00 Äq.) frisch destillierter Benzaldehyd in 100 ml Benzol gelöst. Daraufhin wird das Benzol über eine Destillationsbrücke bei Normaldruck abdestilliert und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.355 g, (99.0% d. Th.); weißer Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.39 (s, 1H, N=CH); 7.58-7.39 (m, 5H, Ph); 3.57 (t, 2H, NCH₂); 1.98 (p, 2H, ³J(^{119/117}Sn-¹H): 106; NCH₂CH₂) 1.49 (t, 2H, ²J(^{119/117}Sn-¹H): 67; NCH₂CH₂CH₂); 1.35-1.05 (m, 10H, SnCH₂CH₃, SnCH₂CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 164.8 (N=CH); 133.5 (*i*-Ph); 131.9 (*p*-Ph); 128.8 (2C, *o*-Ph); 128.7 (2C, *m*-Ph); 64.2 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 22, NCH₂); 27.0 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 26, NCH₂CH₂); 14.9 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 425, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 407, NCH₂CH₂CH₂); 12.8 (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 465, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 443, SnCH₂CH₃); 10.1 (2C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 34, SnCH₂CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: 21.1.

5.4.58 Tris(3-amino-*N*-(2,2-dimethylpropyliden)-prop-1-yl)phenylstannan

Ausbeute: 86.8% d. Th.; farbloses, leicht gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.43 (s, 3H, N=CH); 7.60-7.00 (m, 5H, Ph); 3.31 (t, 6H, NCH₂); 1.86-1.72 (m, 6H, NCH₂CH₂) 1.03 (s, 27H, CH₃); 0.94-0.80 (m, 6H, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 172.0 (3C, N=CH); 140.0 (*i*-Ph); 136.4 (2C, *o*-Ph); 128.2 (*p*-Ph); 128.0 (2C, *m*-Ph); 65.1 (3C, NCH₂); 35.9 (3C, C-quart.); 27.9 (3C, NCH₂CH₂); 27.0 (9C, CH₃); 6.6 (3C, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -39.6.

5.4.59 Tetrakis(3-amino-*N*-(2,2-dimethylpropyliden)-prop-1-yl)zinn

Ausbeute: 96.5% d. Th.; farbloses, klares Öl.

Siedepunkt: 167 °C bei 3.8*10⁻² mbar.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.44 (s, 4H, N=CH); 3.27 (t, 8H, NCH₂); 1.85-1.56 (m, 8H, NCH₂CH₂) 1.02 (s, 36H, CH₃); 0.85-0.58 (m, 8H, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 171.8 (4C, N=CH); 65.3 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 60, NCH₂); 35.9 (4C, C-quart.); 28.0 (4C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 18, NCH₂CH₂); 27.0 (12C, CH₃); 5.8 (4C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 316, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 303, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -6.0.

5.4.60 Di-1-naphthylbis(trimethylsilyl)zinn

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.91-7.73 (m, 6H); 7.64 (d, 2H); 7.53-7.28 (m, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 144.8; 139.1; 137.5; 133.7; 131.8; 128.8; 128.1; 125.7; 125.3; 125.2; 2.1 (²J(¹¹⁹Sn-¹³C): 53, ²J(¹¹⁷Sn-¹³C): 51, CH₃).

²⁹Si-NMR (CDCl₃) δ: -6.0 (¹J(¹¹⁹Sn-²⁹Si): 507, ¹J(¹¹⁷Sn-²⁹Si): 486).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -250.2.

5.4.61 Bis(3-amino-N-(2,2-dimethylpropyliden)-prop-1-yl)di-1-naphthylstannan

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.88 (d, 4H); 7.83 (d, 2H); 7.71 (d, 1H, H₂); 7.52-7.37 (m, 6H); 7.37 (s, 2H, N=CH); 3.38 (t, 4H, NCH₂CH₂); 2.09-1.82 (m, 4H, NCH₂CH₂); 1.68-1.42 (m, 4H, SnCH₂); 1.05 (s, 18H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 172.1 (2C, N=CH); 140.9; 138.7; 136.0; 133.7; 130.0; 129.0; 128.8; 125.9; 125.5; 125.4; 64.7 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 69, NCH₂); 35.8 (4C, C-quart.); 27.9 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 17, NCH₂CH₂); 26.9 (12C, CH₃); 9.2 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 366, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 350, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -60.4.

5.4.62 Diphenyl(propyl)zinnchlorid

Ausbeute: 80.2% d. Th.; farbloses, klares Öl.

Siedepunkt: 120 °C bei 0.1 mbar.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.90-7.40 (m, 10H, Ph); 1.99 (p, 2H, CH₂CH₃); 1.87 (t, 2H, SnCH₂); 1.20 (t, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 138.9 (2C, *i*-Ph); 135.7 (4C, *o*-Ph); 130.0 (2C, *p*-Ph); 128.8 (4C, *m*-Ph); 20.0 (CH₂CH₃); 19.1 (CH₃); 18.1 (SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: 15.2.

5.4.63 Diphenyl(propyl)stannan

Ausbeute: 64.9% d. Th., farbloses Öl.

Siedepunkt: 135 °C bei 2,0 mbar.

¹H-NMR (C₆D₆) δ: 7.51-7.41 (m, 4H, *o*-Ph); 7.21-7.06 (m, 6H, *m/p*-Ph); 6.28 (s, 1H, ¹J(¹¹⁹Sn-¹H): 1804, ¹J(¹¹⁷Sn-¹H): 1723, SnH); 1.65-1.49 (m, 2H, SnCH₂CH₂CH₃); 1.19 (t, 2H, SnCH₂CH₂CH₃); 0.88 (t, 3H, SnCH₂CH₂CH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆) δ: 138.3 (4C, *o*-Ph); 137.5 (2C, *i*-Ph); 129.0 (2C, *p*-Ph); 128.8 (4C, *m*-Ph); 20.9 (SnCH₂CH₂CH₃); 18.8 (SnCH₂CH₂CH₃); 13.1 (SnCH₂CH₂CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆) δ: -139.8.

5.4.64 (*E*)-*N*-(3-(Diphenyl(propyl)stannyl)propyl)-2,2-dimethylpropan-1-imin

Ausbeute: 91.3% d. Th., leicht oranges Öl.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.63-7.54 (m, 4H, *o*-Ph); 7.51 (s, 1H, N=CH); 7.46-7.31 (m, 6H, *m/p*-Ph); 3.46 (t, 2H, NCH₂); 2.08-1.90 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.86-1.64 (m, 2H, SnCH₂CH₂CH₃); 1.45-1.20 (m, 4H, aliphatisch); 1.14 (s, 9H, CH₃); 1.09 (t, 3H, NCH₂CH₂CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 171.9 (N=CH); 140.0 (2C, *i*-Ph); 136.7 (4C, *o*-Ph); 128.3 (2C, *p*-Ph); 128.1 (4C, *m*-Ph); 64.8 (NCH₂); 35.8 (C-quart.); 27.7 (NCH₂CH₂); 26.9 (3C, CH₃); 20.1 (SnCH₂CH₂CH₃); 18.8 (SnCH₂CH₂CH₃); 13.0 (SnCH₂CH₂CH₃); 7.4 (NCH₂CH₂CH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -73.1.

5.4.65 3-(Diphenyl(propyl)stannyl)propan-1-aminhydrochlorid

Ausbeute: 96.1% d. Th., weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 114-116 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.28 (s, 3H, NH₃); 7.53-7.27 (m, 10H, Ph); 2.67 (s, 2H, NCH₂); 2.08-1.90 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1.75-1.60 (m, 2H, aliphatisch); 1.37-1.29 (m, 2H, aliphatisch); 1.27-1.19 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂); 0.98 (t, 3H, SnCH₂CH₂CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 139.0 (2C, *i*-Ph); 136.7 (4C, *o*-Ph); 128.7 (2C, *p*-Ph); 128.4 (4C, *m*-Ph); 43.1 (NCH₂); 24.9 (NCH₂CH₂); 20.2 (SnCH₂CH₂CH₃); 18.9 (SnCH₂CH₂CH₃); 13.0 (SnCH₂CH₂CH₃); 6.5 (NCH₂CH₂CH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -72.9.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₁₈H₂₆CINSn [410.57]: C: 52.8% (52.7%); H: 6.4% (6.4%); N: 3,4% (3.4%).

5.4.66 3-(Diphenyl(propyl)stannyl)propan-1-amin

Ausbeute: 95.8% d. Th., leicht gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.54-7.30 (m, 10H, Ph); 2.69 (t, 2H, NCH₂); 1.81-1.63 (m, 4H, aliphatisch); 1.35-1.11 (m, 6H, aliphatisch, NH₂); 1.00 (t, 3H, SnCH₂CH₂CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 140.3 (2C, *i*-Ph); 136.7 (4C, *o*-Ph); 128.4 (2C, *p*-Ph); 128.2 (4C, *m*-Ph); 46.0 (NCH₂); 30.7 (NCH₂CH₂); 20.2 (SnCH₂CH₂CH₃); 18.9 (SnCH₂CH₂CH₃); 13.2 (SnCH₂CH₂CH₃); 7.3 (NCH₂CH₂CH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -72.9.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₁₈H₂₅CINSn [374.11]: C: 57.3% (57.8%); H: 6.6% (6.7%); N: 3.8% (3.7%).

5.4.67 3,3'-(Dichlorstannadiyl)bis(propan-1-amin)dihydrochlorid (46)

Ausbeute: 93.1% d. Th., weißer Feststoff.

¹H-NMR (D₂O) δ: 2.92 (t, 4H, NCH₂); 1.96 (p, 4H, ³J(^{119/117}Sn-¹H): 105, NCH₂CH₂); 1.54 (t, 2H, ²J(^{119/117}Sn-¹H): 104, SnCH₂).

^{13}C -NMR (D_2O) δ : 41.4 (2C, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 190, $^3J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 182, $\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 31.6 (2C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 977, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 934, $\text{Sn}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 23.1 (2C, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 39, $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$).

^{119}Sn -NMR (D_2O) δ : -288.0.

CHN-Analyse gef. (ber.): $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Sn}$ [378.73]: C: 18.5% (19.0%); H: 4.6% (4.8%); N: 7.5% (7.4%).

5.4.68 3,3'-(Dichlorstannanediy)bis(propan-1-amin) (41)

5.00 g (1.00 Äq.) 3,3'-(Dichlorstannanediy)bis(propan-1-amin)dihydrochlorid werden in einem 250 ml Rundkolben in einer ausreichenden Menge MeOH (~100 ml) gelöst. Unter kräftigem Rühren werden 2.00 Äq. einer 1 Mol/l Lösung von KOH in MeOH langsam zu getropft. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Sodann wird das Rohprodukt im Ölpumpenvakuum sublimiert. Das Sublimat ist üblicherweise rein (laut ^1H -NMR), kann aber aus MeOH umkristallisiert werden.

Ausbeute: 65.8% d. Th., farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 270-272 °C aus Methanol.

^1H -NMR (DMSO-d_6) δ : 3.69 (s, 4H, NH_2); 2.71 (s, 4H, NCH_2); 1.77 (s, 4H, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$): 184, $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 1.08 (t, 2H, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$): 108, SnCH_2).

^1H -NMR (D_2O) δ : 2.89 (t, 4H, NCH_2); 1.90 (p, 4H, $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$): 79, $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 1.31 (t, 2H, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$): 84, SnCH_2).

^{13}C -NMR (DMSO-d_6) δ : 39.3 (2C, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 90, $^3J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 85, $\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 27.6 (2C, $^1J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 1020, $\text{Sn}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 23.9 (2C, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 53, $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$).

^{13}C -NMR (D_2O) δ : 41.6 (2C, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 138, $^3J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$: 131, $\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 22.6 (2C, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 31, $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 20.1 (2C, $^1J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$): 757, $\text{Sn}\underline{\text{C}}\text{H}_2$).

^{119}Sn -NMR (DMSO-d_6) δ : -245.9.

^{119}Sn -NMR (D_2O) δ : -153.8.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₆H₁₆Cl₂N₂Sn [305.82]: C: 23.4% (23.6%); H: 5.2% (5.3%); N: 9.2% (9.2%).

5.4.69 Bis(3-aminopropyl)stannanediyl diacetat (47)

Ausbeute: 96.2% d. Th., weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 142-143 °C aus Benzol.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 3.13 (s, 4H, NH₂); 2.88 (t, 4H, NCH₂); 1.91 (s, 6H, C=OCH₃); 1.87 (p, 4H, ³J(^{119/117}Sn-¹H): 175, NCH₂CH₂); 1.03 (t, 4H, ²J(^{119/117}Sn-¹H): 96, SnCH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 178.4 (2C, O=C); 39.9 (2C, ³J(^{119/117}Sn-¹³C): 69, NCH₂); 23.9 (2C, ²J(^{119/117}Sn-¹³C): 53, NCH₂CH₂); 23.4 (2C, O=CCH₃); 20.3 (2C, ¹J(^{119/117}Sn-¹³C): 999, SnCH₂).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -329.4.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₁₀H₂₂N₂O₄Sn [353.01]: C: 33.9% (34.0%); H: 6.4% (6.3%); N: 7.9% (7.9%).

5.4.70 Bis(3-aminopropyl)stannanediyl dilaurat

Ausbeute: 98.3% d. Th., gelber Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.88 (m, 4H); 2.19 (m, 4H); 1.88 (m, 3H); 1.56 (m, 4H); 1.24 (m, 30H); 1.04 (m, 3H); 0.87 (t, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 181.5; 39.9; 36.2; 31.9; 29.6; 29.5; 29.4; 29.4; 29.0 20.0; 23.9; 22.7; 14.1.

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -330.1.

5.4.71 3-(Dichlor(propyl)stannyl)propan-1-aminhydrochlorid

Ausbeute: 94.8% d. Th., leicht gelbes Feststoff.

¹H-NMR (D₂O) δ: 2.91 (t, 4H, NCH₂); 1.94 (p, 4H, ³J(^{119/117}Sn-¹H): 84, NCH₂CH₂); 1.58 (s, 4H, SnCH₂CH₂CH₃, SnCH₂CH₂CH₃); 1.47 (t, 2H, ²J(^{119/117}Sn-¹H): 95, NCH₂CH₂CH₂); 0.87 (s, 3H, SnCH₂CH₂CH₃).

¹³C-NMR (D₂O) δ: 41.5 (NCH₂); 36.4 (NCH₂CH₂CH₂); 29.4 (SnCH₂CH₂CH₃); 22.9 (NCH₂CH₂); 18.4 (SnCH₂CH₂CH₃); 16.5 (SnCH₂CH₂CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (D₂O) δ: -281.6.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₆H₁₆Cl₃NSn [327.26]: C: 21.7% (22.0%); H: 4.7% (4.9%); N: 4.4% (4.3%).

5.4.72 3-(Dichlor(propyl)stannyl)propan-1-amin

5.00 g (1.00 Äq.) 3-(Dichlor(propyl)stannyl)propan-1-aminhydrochlorid werden in einem 250 ml Rundkolben in einer ausreichenden Menge MeOH (~100 ml) gelöst. Unter kräftigem Rühren werden 2.00 Äq. einer 1 Mol/l Lösung von KOH in MeOH langsam zu getropft. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in THF aufgenommen, von den Salzen abfiltriert und einrotiert. Das Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 97.8% d. Th., weißer Feststoff.

¹H-NMR (D₂O) δ: 2.91 (t, 4H, NCH₂); 1.94 (p, 4H, ³J(^{119/117}Sn-¹H): 78, NCH₂CH₂); 1.70-1.49 (m, 4H, SnCH₂CH₂CH₃, SnCH₂CH₂CH₃); 1.42 (t, 2H, ²J(^{119/117}Sn-¹H): 87, NCH₂CH₂CH₂); 0.88 (s, 3H, SnCH₂CH₂CH₃).

¹³C-NMR (D₂O) δ: 41.7 (³J(^{119/117}Sn-¹³C): 155, NCH₂); 32.7 (NCH₂CH₂CH₂); 25.7 (SnCH₂CH₂CH₃); 22.7 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 30, NCH₂CH₂); 18.2 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 42, SnCH₂CH₂CH₃); 17.0 (SnCH₂CH₂CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (D₂O) δ: -231.9.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₆H₁₅Cl₂NSn [280.90]: C: 24.6% (24.8%); H: 5.1% (5.2%); N: 4.8% (4.8%).

5.4.73 (3-Aminopropyl)(propyl)stannanediyl diacetat (51)

Ausbeute: 96.6% d. Th., Farbloser Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.83 (t, 2H, NCH₂); 2.20 (s, 2H, NH₂); 2.02 (s, 6H, C=OCH₃); 1.85 (p, 2H, NCH₂CH₂); 1.53 (p, 2H, SnCH₂CH₂CH₃); 1.40-1.30 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂); 1.07 (t, 2H, SnCH₂CH₂CH₃); 0.93 (t, 3H, SnCH₂CH₂CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 182.3 (2C, O=C); 40.3 (³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 67, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 65, NCH₂); 32.6 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 1002, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 958, SnCH₂CH₂CH₃); 24.9 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 53, NCH₂CH₂); 23.1 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C): 987, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C): 943, NCH₂CH₂CH₂); 21.2 (2C, O=CCH₃); 19.2 (²J(^{119/117}Sn-¹³C): 42, SnCH₂CH₂CH₃); 17.9 (³J(¹¹⁹Sn-¹³C): 165, ³J(¹¹⁷Sn-¹³C): 158, SnCH₂CH₂CH₃).

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -339.6.

CHN-Analyse gef. (ber.): C₁₀H₂₁NO₄Sn [337.99]: C: 35.6% (35.5%); H: 6.2% (6.3%); N: 4.1% (4.1%).

Literaturverzeichnis

- [1] P. Enghag, *Encyclopedia of the Elements: Technical Data, History, Processing, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [2] H.-J. Quadbeck-Seeger, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, *World of the Elements: Elements of the World*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [3] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
- [4] F. W. Gibbs, *Ann. Sci.* **1950**, 6, 390–403.
- [5] H.-W. Schütt, *Auf der Suche nach dem Stein der Weisen: die Geschichte der Alchemie*, C.H. Beck, München, **2000**.
- [6] A. A. Fries, C. J. West, *Chemical Warfare*, Kessinger Publishing's Rare Reprints, Whitefish, MT, **2010**.
- [7] M. Hoch, *Appl. Geochem.* **2001**, 16, 719–743.
- [8] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 6451–6461.
- [9] A. F. Holleman, E., Wiberg, Nils Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin; New York, **2007**.
- [10] W. D. Hively, O. H. Devereux, Claggett, Geological Survey (U.S.), *Integrating Federal and State Data Records to Report Progress in Establishing Agricultural Conservation Practices in Chesapeake Bay Farms*, **2013**.
- [11] H. Black, *Environ. Health Perspect.* **2005**, 113, A682–A685.
- [12] B. Dill, F. Faupel, F. R. Heiker, A. Kirschnig, Eds. , *Römpf Online Lex. Chem.* **2014**.

- [13] Batt, J.M., *Int. Tin Conf.*
<http://www.ortepa.org/WorldofOrganotinChemicals.pdf>, **2000**.
- [14] E. Frankland, *Q. J. Chem. Soc. Lond.* **1850**, 2, 263–296.
- [15] E. von Frankland, *Ann. Chem. Pharm.* **1849**, 71, 213–216.
- [16] E. von Frankland, *Ann. Chem. Pharm.* **1849**, 71, 171–213.
- [17] V. Grignard, *Comptes Rendus Hebd. Seances Acad. Sci.* **1900**, 130, 1322–1324.
- [18] W. J. Pope, S. J. Peachey, *Proc. R. Soc. Lond.* **1903**, 72, 7–11.
- [19] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.* **2007**, 6, 56–60.
- [20] R. F. Bennett, *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*, Cambridge University Press, Cambridge; New York, **2009**.
- [21] I. Omae, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 81–105.
- [22] H. J. Hueck, J. G. A. Luijten, *J. Soc. Dye. Colour.* **2008**, 74, 476–480.
- [23] B. Jousseume, V. Gouron, M. Pereyre, J.-M. Francès, *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, 5, 135–138.
- [24] F. Hostettler, E. F. Cox, *Ind. Eng. Chem.* **1960**, 52, 609–610.
- [25] C. J. Evans, *Organotin Compounds in Modern Technology*, Elsevier ; Distributors For The U.S. And Canada, Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam ; New York : New York, N.Y, **1985**.
- [26] B. Rosenberg, L. Vancamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature* **1969**, 222, 385–386.
- [27] M. Gielen, E. R. T. Tiekink, Eds. , *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine*, Wiley, Hoboken, N.J, **2005**.

- [28] S. Gangolli, Royal Society of Chemistry (Great Britain), *The Dictionary of Substances and Their Effects*, Royal Society Of Chemistry, [England], **2005**.
- [29] R. J. Lewis, Ed. , *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2004**.
- [30] A. Soares, B. Guieysse, B. Jefferson, E. Cartmell, J. N. Lester, *Environ. Int.* **2008**, 34, 1033–1049.
- [31] S. G. Gilbert, *A Small Dose of Toxicology the Health Effects of Common Chemicals*, Healthy World Press, [S.I.], **2012**.
- [32] T. Colborn, F. S. vom Saal, A. M. Soto, *Environ. Health Perspect.* **1993**, 101, 378–384.
- [33] D. Klingmüller, B. Watermann, *TBT – Zinnorganische Verbindungen – Eine Wissenschaftliche Bestandsaufnahme*, Berlin, **2003**.
- [34] H. F. Bender, *Hazardous Chemicals: Control and Regulation in the European Market*, Wiley-VCH; Weinheim : Chichester, **2007**.
- [35] *Europäische Kommission 2009/425/EG*, **2009**.
- [36] J. Pichler, Precursor Für “Wasserlösliche” Organozinnverbindungen, Technische Universität Graz, **2009**.
- [37] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure*, Hanser, München [u.a.], **2006**.
- [38] W. J. Blank, E. T. Hessell, *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*, Wiley, Hoboken, NJ, **2008**.
- [39] *Richtlinie 2002/62/EG*, idgF.
- [40] A. C. Smith, E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4103–4105.
- [41] A. C. Smith, E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4105–4106.
- [42] D. T. Hurd, E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1057–1059.

- [43] E. G. Rochow, W. F. Gilliam, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1772–1774.
- [44] M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, 529–535.
- [45] W. J. Pope, S. J. Peachey, *Proc. Chem. Soc.* **1903**, 19, 290–291.
- [46] W. P. Neumann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 653, 157–163.
- [47] D. W. Hawker, P. R. Wells, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 266, 37–44.
- [48] A. Duchene, D. Mouko-Mqegna, J. P. Quintard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 5, 787–793.
- [49] J. A. M. Simões, J. F. Liebman, S. W. Sladen, in *Chem. Org. Germanium Tin Lead Compd.* (Ed.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1995**, pp. 245–266.
- [50] E. Krause, K. Weinberg, *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **1930**, 63, 381–385.
- [51] P. Brown, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 435, 265–273.
- [52] H. C. Clark, R. J. Puddephatt, in *Organomet. Compd. Group IV Elem.* (Ed.: A.G. Macdiramid), Arnold, London, **1966**.
- [53] van der Kelen, G. P., van den Berghe, E. V., L. Verdonck, in *Organotin Compd.* (Ed.: A.K. Sawyer), Marcel Dekker, New York, **1971**.
- [54] A. S. Gordetsov, A. P. Kozina, Y. I. Dergunov, *Organomet. Chem. USSR* **1991**, 4, 351–360.
- [55] K. A. Kozeschkow, *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **1929**, 62, 996–999.
- [56] M. J. Adam, B. D. Pate, T. J. Ruth, J. M. Berry, L. D. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 733.
- [57] de Clercq, L., R. Willem, M. Gielen, G. Atassi, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, 93, 1089–1097.

- [58] C. Eaborn, A. A. Najam, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. [Perkin 1]* **1972**, 2481.
- [59] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, F. Sheen Kuan, K. Jurkschat, M. Schürmann, E. R. T. Tiekink, *New J. Chem.* **2004**, 28, 1268–1276.
- [60] P. Apodaca, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Main Group Met. Chem.* **2001**, 24, 597–602.
- [61] Y. Azuma, M. Newcomb, *Organometallics* **1984**, 3, 9–14.
- [62] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 377–383.
- [63] M. H. Abraham, M. R. Sedaghat-Herati, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1978**, 729–733.
- [64] W. P. Neumann, H. Niermann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 653, 164–172.
- [65] E. R. Birnbaum, P. H. Javora, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 379–382.
- [66] E. Amberger, M.-R. Kula, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2560–2561.
- [67] H. Ahlbrecht, P. Weber, *Synthesis* **1992**, 1992, 1018–1025.
- [68] K. Hayashi, J. Iyoda, I. Shiihara, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 81–94.
- [69] A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2692–2696.
- [70] C. Zeppek, J. Pichler, A. Torvisco, M. Flock, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 740, 41–49.
- [71] W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1481–1487.
- [72] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 197, C19–C21.
- [73] M. F. Connil, B. Jousseau, N. Noiret, M. Pereyre, *Organometallics* **1994**, 13, 24–25.

- [74] W. Reimann, H. G. Kuivila, D. Farah, T. Apoussidis, *Organometallics* **1987**, *6*, 557–565.
- [75] T. Schollmeier, U. Englich, R. Fischer, I. Prass, K. Ruhlandt, M. Schürmann, F. Uhlig, *Z. NATURFORSCHUNG Sect. BA J. Chem. Sci.* **2004**, *59*, 1462–1470.
- [76] C. Tamborski, F. E. Ford, E. J. Soloski, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 237–239.
- [77] G. A. Artamkina, M. P. Egorov, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1981**, *17*, 29–36.
- [78] K. Kobayashi, M. Kawanisi, T. Hitomi, S. Kozima, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, 299–311.
- [79] K. Kobayashi (née Kunô), M. Kawanisi, S. Kozima, T. Hitomi, H. Iwamura, T. Sugawara, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, 315–328.
- [80] A. Glowacki, F. Huber, H. Preut, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 9–15.
- [81] A. Samuel-Lewis, P. J. Smith, J. H. Aupers, D. Hampson, D. C. Povey, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, 131–144.
- [82] D. L. Alleston, A. G. Davies, *J. Chem. Soc. Resumed* **1962**, 2050–2054.
- [83] R. K. Ingham, S. D. Rosenberg, H. Gilman, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 459–539.
- [84] A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [85] S. Subramani, S.-W. Choi, J.-Y. Lee, J. H. Kim, *Polymer* **2007**, *48*, 4691–4703.
- [86] S. Subramani, J. Lee, J. Kim, I. Cheong, *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 1561–1573.
- [87] J. Vega-Baudrit, M. Sibaja-Ballesterro, P. Vázquez, R. Torregrosa-Maciá, J. Miguel Martín-Martínez, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2007**, *27*, 469–479.

- [88] D. Akram, S. Ahmad, E. Sharmin, S. Ahmad, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 412–419.
- [89] A. O'Connor, T. Kingston, *J. ASTM Int.* **2004**, *1*, 11620.
- [90] S. Subramani, J. M. Lee, J.-Y. Lee, J. H. Kim, *Polym. Adv. Technol.* **2007**, *18*, 601–609.
- [91] J. Xu, W. Shi, W. Pang, *Polymer* **2006**, *47*, 457–465.
- [92] Y. Nomura, A. Sato, S. Sato, H. Mori, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2689–2704.
- [93] H. Sardon, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, *Polymer* **2010**, *51*, 5051–5057.
- [94] H. Gilman, T. C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3228–3230.
- [95] R. G. Kostyanovskii, A. K. Prokof'ev, *Dokl Akad Nauk SSSR* **1965**, *164*, 1054–1057.
- [96] M. Lequan, F. Meganem, Y. Besace, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, C13–C16.
- [97] G. Rosseels, J. Matteazzi, G. Wouters, P. Bruckner, M. Prost, *Synthesis* **1970**, *1970*, 302–303.
- [98] G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes, J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.* **2007**, *7*, 356–365.
- [99] G. J. M. D. Van Kerk, J. G. Noltes, *J. Appl. Chem.* **2007**, *9*, 176–179.
- [100] J. Pichler, *Unpubl. Results* **2009**.
- [101] P. Dien Pham, J. Vitz, C. Chamignon, A. Martel, S. Legoupy, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 3249–3257.
- [102] L. V. Kaabak, A. P. Tomilov, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1963**, *33*, 2808–2810.

- [103] H. Weichmann, A. Tzschach, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 458, 291–300.
- [104] H. Weichmann, A. Tzschach, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 458, 291–300.
- [105] C. A. Grob, P. W. Schiess, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 1–14.
- [106] W. Henderson, *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination, and Organometallic Compounds*, J. Wiley, Hoboken, NJ, **2005**.
- [107] B. Wrackmeyer, in *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, Elsevier, **1999**, pp. 203–264.
- [108] J. C. Martins, M. Biesemans, R. Willem, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2000**, 36, 271–322.
- [109] V. I. Goldanskii, R. H. Herber, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1969**.
- [110] R. Barbieri, F. Huber, L. Pellerito, G. Ruisi, A. Silvestri, in *Chem. Tin* (Ed.: P.J. Smith), Springer Netherlands, Dordrecht, **1998**.
- [111] R. C. Poller, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Academic Press, New York, **1970**.
- [112] C. Zeppek, R. C. Fischer, A. Torvisco, F. Uhlig, *Can. J. Chem.* **2014**, 92, 556–564.
- [113] R. Hulme, *J. Chem. Soc. Resumed* **1963**, 1524–1527.
- [114] C. Pettinari, M. Pellei, A. Cingolani, D. Martini, A. Drozdov, S. Troyanov, W. Panzeri, A. Mele, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5777–5787.
- [115] J. L. Lefferts, K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 240, 349–361.

- [116] D. Dakternieks, H. Zhu, D. Masi, C. Mealli, *Inorganica Chim. Acta* **1993**, 211, 155–160.
- [117] G. N. Schrauzer, R. K. Chadha, C. Zhang, H. K. Reddy, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2367–2371.
- [118] E. O. Schlemper, W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 995–998.
- [119] W.-P. Leung, W.-H. Kwok, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2003**, 22, 1751–1755.
- [120] B. Jousseau, P. Villeneuve, *J Chem Soc Chem Commun* **1987**, 513–514.
- [121] K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, C13–C16.
- [122] K. Jurkschat, J. Schilling, C. Muegge, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. Van Meerssche, M. Gielen, R. Willem, *Organometallics* **1988**, 7, 38–46.
- [123] C. Mügge, H. Pepermans, M. Gielen, R. Willem, A. Tzschach, K. Jurkschat, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 567, 122–130.
- [124] K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. Van Meerssche, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 290, 285–289.
- [125] K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 45–49.
- [126] K. Jurkschat, A. Tzschach, C. Mügge, J. Piret-Meunier, M. Van Meerssche, G. Van Binst, C. Wynants, M. Gielen, R. Willem, *Organometallics* **1988**, 7, 593–603.
- [127] M. S. Jensen, C. Yang, Y. Hsiao, N. Rivera, K. M. Wells, J. Y. L. Chung, N. Yasuda, D. L. Hughes, P. J. Reider, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1081–1084.
- [128] T. Forngren, L. Samuelsson, B. Långström, *J. Label. Compd. Radiopharm.* **2004**, 47, 71–78.

- [129] L. Li, C.-Y. Wang, R. Huang, M. R. Biscoe, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 607–612.
- [130] K. Jurkschat, C. Klaus, M. Dargatz, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, B. Mahieu, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 122–134.
- [131] D. Schollmeyer, H. Hartung, K. Jurkschat, *Main Group Met. Chem.* **1991**, *14*, 27–32.
- [132] K. Jurkschat, A. Tzschach, H. Weichmann, P. Rajczy, M. A. Mostafa, L. Korecz, K. Burger, *Inorganica Chim. Acta* **1991**, *179*, 83–88.
- [133] C. Klaus, Marthin Luther Universität, **1988**.
- [134] N. Pieper, C. Klaus-Mrestani, M. Schürmann, K. Jurkschat, M. Biesemans, I. Verbruggen, J. C. Martins, R. Willem, *Organometallics* **1997**, *16*, 1043–1052.
- [135] D. Schollmeyer, H. Hartung, C. Mreftani-Klaus, K. Jurkschat, *Acta Crystallogr. C* **1991**, *47*, 2365–2367.
- [136] D. Dakternieks, G. Dyson, K. Jurkschat, R. Tozer, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 29–38.
- [137] A. Zickgraf, M. Beuter, U. Kolb, M. Dräger, R. Tozer, D. Dakternieks, K. Jurkschat, *Inorganica Chim. Acta* **1998**, *275-276*, 203–214.
- [138] K. Jurkschat, N. Pieper, S. Seemeyer, M. Schürmann, M. Biesemans, I. Verbruggen, R. Willem, *Organometallics* **2001**, *20*, 868–880.
- [139] M. Biesemans, J. C. Martins, K. Jurkschat, N. Pieper, S. Seemeyer, R. Willem, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 776–780.
- [140] X. Han, G. A. Hartmann, A. Brazzale, R. D. Gaston, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5837–5839.
- [141] E. Vedejs, S. M. Duncan, A. R. Haight, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3046–3050.

- [142] B. Jousseume, M. Lahcini, M.-C. Rascle, F. Ribot, C. Sanchez, *Organometallics* **1995**, *14*, 685–689.
- [143] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 221–226.
- [144] V. A. Roznyatovskii, V. V. Roznyatovskii, Y. A. Ustynyuk, *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 2196–2199.
- [145] W. McFarlane, J. C. Maire, M. Delmas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1862–1865.
- [146] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **2004**.
- [147] U. Kolb, M. Draeger, M. Dargatz, K. Jurkschat, *Organometallics* **1995**, *14*, 2827–2834.
- [148] R. Fischer, T. Schollmeier, M. Schürmann, F. Uhlig, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 523–529.
- [149] R. C. Poller, S. P. Retout, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, C7–C8.
- [150] V. Pinoie, K. Poelmans, H. E. Miltner, I. Verbruggen, M. Biesemans, G. V. Assche, B. Van Mele, J. C. Martins, R. Willem, *Organometallics* **2007**, *26*, 6718–6725.
- [151] C. Camacho-Camacho, M. Biesemans, M. Van Poeck, F. A. G. Mercier, R. Willem, K. Darriet-Jambert, B. Jousseume, T. Toupance, U. Schneider, U. Gerigk, *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 2455–2461.
- [152] M. Biesemans, F. A. G. Mercier, M. Van Poeck, J. C. Martins, G. Dumartin, R. Willem, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2908–2913.
- [153] G. M. Sheldrick, *Siemens Area Detector Correction; SADABS, Version 2.10*, Universität Göttingen, Göttingen, **2003**.
- [154] G. M. Sheldrick, *SHELXS97 Und SHELXL97*, Universität Göttingen, Göttingen, **2002**.

- [155] G. M. Sheldrick, *SHELXTL, Version 6.1*, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, **2002**.
- [156] C. S. Brosz, J. C. Calabrese, C. A. Kettner, C. A. Teleha, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8*, 1435–1440.
- [157] W. P. Neumann, B. Schneider, R. Sommer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *692*, 1–11.
- [158] R. H. Prince, *J. Chem. Soc. Resumed* **1959**, 1783–1790.
- [159] B. Schneider, W. P. Neumann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *707*, 7–14.
- [160] S. A. Kandil, A. L. Allred, *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 2987–2992.
- [161] H. Weichmann, C. Mügge, A. Grand, J. B. Robert, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238.
- [162] S. J. Blunden, M. F. Mahon, K. C. Molloy, P. C. Waterfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2135–2143.
- [163] J. W. Wilt, F. G. Belmonte, P. A. Zieske, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5665–5675.
- [164] H. Bürger, U. Goetze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 212–213.
- [165] P. Brown, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2643–2651.
- [166] H. G. Kuivila, O. F. Beumel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1246–1250.