

2010

Dominik Genser

**Neue Methoden zur Knüpfung von
Sn-Sn Bindungen**

Diplomarbeit

**Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs**

**der Studienrichtung Technische Chemie
erreicht an der**

Technischen Universität Graz

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

Man muss noch Chaos in sich haben,
um einen tanzenden Stern gebären zu können.
(Friedrich Nietzsche)

Danksagung

Frank Uhlig für das Überlassen eines interessanten und spannenden Themas und dafür, dass er auch immer für stressfreies Arbeiten gesorgt hat.

Meinem langjährigen Laborkollegen und Freund Josef Binder, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist und auch meine Launen ausgehalten hat.

Roland Fischer und Barbara Seibt für die vielen Diskussionen und Hilfestellungen. Weiters möchte ich noch Robert Saf für die Ermittlung der MS-Daten, sowie Markus Trummer (ETH Zürich) für die Durchführung der GPC-Analysen danken

Der gesamten Arbeitsgruppe für die tolle Zusammenarbeit und hier speziell Amra Suljanovic, sowie der ehemaligen Mitarbeiterin Elisabeth Zarl dafür, dass sie mir die präperative metallorganische Chemie nähergebracht haben und damit den Anstoß zu dieser Arbeit gegeben haben.

Meinen Eltern und meinem Bruder, die mich unterstützt haben. Weiters meinen Freunden, für ihre kollegiale Unterstützung, speziell Paul Tirk, Matthias Wolfgang und Bernd Hasken für Motivation, auch außerhalb des Laboralltags.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	6
1.1	Aufgabenstellung.....	7
2	Diskussion der Ergebnisse.....	8
2.1	Darstellung der silylsubstituierten Ausgangssubstanzen.....	8
2.1.1	Allgemeine Darstellung von Verbindungen mit einer Si-Sn Bindung.....	9
2.1.2	Darstellung von Diphenyl-bis(trimethylsilyl)stannane (1).....	10
2.1.3	Darstellung von Triphenyl(trimethylsilyl)stannan (3).....	11
2.1.4	Darstellung von Tributyl(trimethylsilyl)stannan (4).....	11
2.1.5	Darstellung von Dibutylbis(trimethylsilyl)stannan (5).....	12
2.2	Umsetzung von Silylstannanen mit Chlorstannanen	13
2.3	Darstellung von Mono- bzw. Dimethoxystannanen.....	14
2.4	Sn-Sn Bindungsknüpfung mittels Alkoxystannanen.....	15
2.4.1	Darstellung von Distannanen durch Abspaltung von Methoxytrimethylsilan	16
2.5	Darstellung von Tristannane durch Abspaltung von Methoxytrimethylsilan.....	18
2.5.1	Verwendung von Dimethoxydialkylstannanen und Trimethylsilyltrialkyl- und arylstannanen.....	18
2.5.2	Verwendung von Bis(trimethylsilyl)diphenylstannan und Trialkylmethoxystannan.....	20
2.6	Darstellung von Tetrastannanen durch Abspaltung von Methoxytrimethylsilan.....	21
2.7	^{119}Sn -NMR-Auswertung der Oligostannane.....	23
2.8	Reaktion von Dimethoxydiethylstannan mit Bis(trimethylsilyl)diphenylstannan.....	29
3	Ausblick.....	32
4	Experimenteller Teil.....	33
4.1	Allgemeine Arbeitstechnik.....	33
4.2	Darstellung der Ausgangssubstanzen.....	34
4.3	Di-, Tri-, Tetra- und Oligostannane.....	52
4.3.1	1,1,1-Trimethyl-2,2,2-triphenyldistannan (19).....	52
4.3.2	1,1,1-Tributyl-2,2,2-triphenyldistannan (20).....	53
4.3.3	1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2,2-diphenyltristannan (7).....	54
4.3.4	1,1,1,3,3,3-Hexabutyl-2,2-diphenyltristannan (6).....	55
4.3.5	1,1,1,4,4,4-Hexabutyl-2,2,3,3-tetraphenyltetrastannan (9).....	56
4.3.6	Reaktion von Diethyldimethoxystannan mit Diphenyl-bis(trimethylsilyl)stannan	60
5	Literaturverzeichnis.....	63

1 Einleitung

Zinn ist eines der ältesten bekannten Metalle, da es bereits ca. 3500 v. Chr. entdeckt wurde. Es bildet mit Kupfer eine Legierung, die als Bronze bekannt ist.

Die Häufigkeit von metallischem Zinn in der Erdkruste ist etwa 2 ppm. Die häufigste vorkommende Form ist SnO_2 , welches meistens in Schwemmmzonen zu finden ist. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Abbildung 1 dargestellt.

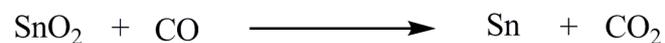


Abbildung 1: Darstellung von Zinn

Etwa 75 % der weltweiten Zinnproduktion kommt aus China sowie Südost-Asien. Das Kassiterit-Erz wird im Tagbau oder durch Ausschwemmen gefördert. Durch Rösten wird das Erz von Arsenik und Schwefel befreit und die metallischen Sulfide in Oxide überführt. Dann wird das Erz mit Koks in einem Schmelzreduktionsofen in metallisches Zinn umgewandelt.

Etwa die Hälfte des produzierten Zinns wird in der Löttechnik eingesetzt. Nur etwa 14 % der Zinnproduktion werden in der chemischen Industrie verwendet. Die erste Organozinnverbindung Diethylzinndichlorid wurde von Frankland 1849 durch Erhitzen von Ethylchlorid mit metallischem Zinn hergestellt. Dies gilt als Beginn der organometallischen Synthesechemie.

Die ersten Sn-Sn Bindungen wurden bereit 1870 von Landburg hergestellt und beschrieben. Dabei wurde Triethylzinniodid mit Natrium umgesetzt und mit trockenem Ether extrahiert⁸⁾.

Die ersten Anwendungen jedoch wurden 1943 durch Einsetzen als thermischer Stabilisator in PVC gemacht. Weiters wurden Organozinnverbindungen als biologisch aktive Verbindungen eingesetzt, welche in den letzten Jahren von der Industrie als toxisch eingestuft wurden.

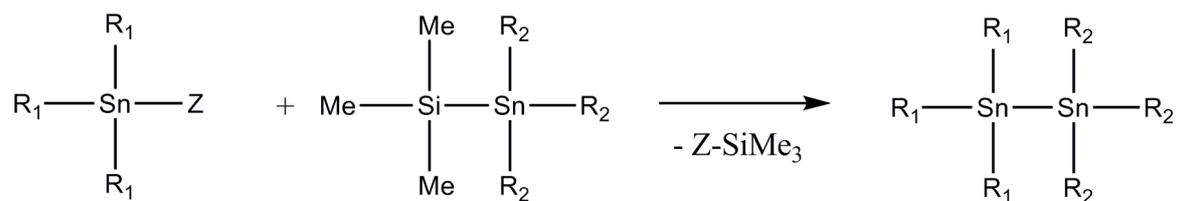
1.1 Aufgabenstellung

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand aus der Entwicklung einer neuen Methode zur salzfreien Knüpfung von Sn-Sn Bindungen. Hierzu war es in einem ersten Schritt notwendig, die Synthese entsprechender Ausgangsstoffe zu evaluieren bzw. zu entwickeln.

2 Diskussion der Ergebnisse

Aus Vorversuchen ergab sich die Erkenntnis, dass silylsubstituierte Stannane eine hohe Tendenz zu Si-Sn Bindungsspaltung unter Umlagerung und Formierung von neuen Sn-Sn Bindungen besitzen.

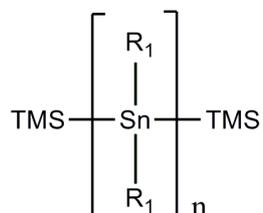
Es sollte daher versucht werden, diese vergleichsweise „einfach“ zu realisierende Si-Sn Bindungsspaltung auszunutzen. Hierzu wurden silylierte Stannane mit Stannanen umgesetzt die „gute“ Abgangsgruppen, wie beispielsweise Halogene enthalten.



Z = Cl, OMe

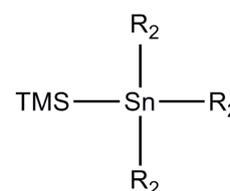
Abbildung 2: Umsetzung von Trimethylsilyl-Substituierten Stannanen mit substituierten Stannanen

2.1 Darstellung der silylsubstituierten Ausgangssubstanzen



Bis(trimethylsilyl)stannan

$$n = 1, 2$$



Trimethylsilylstannan

Abbildung 3: Beispiele für Bis(trimethylsilyl)stannan und Trimethylsilylstannane

Die dabei verwendeten Reste sind in Tabelle 1 zu sehen.

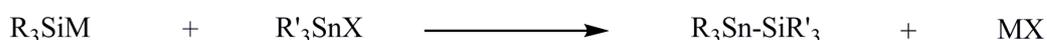
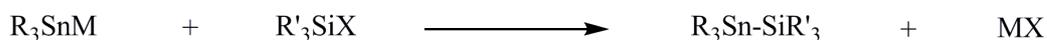
	R ₃ SnOMe	R ₂ Sn(OMe) ₂	R ₃ Sn(SiMe ₃)	R ₂ Sn(SiMe ₃) ₂
Me	X	X		
Et		X		
n-Bu	[4]	[4]	[10]	
Ph	[4]		[9]	[2]

Tabelle 1: Synthisierte Ausgangsverbindungen

Die Verbindung Ph₃SnSiMe₃ wurde, leicht modifiziert, laut Literatur hergestellt..

2.1.1 Allgemeine Darstellung von Verbindungen mit einer Si-Sn Bindung

Die Ausbildung von Si-Sn Bindungen über eine Metathesereaktion wie sie das erste Mal von Kraus et al. 1933 ¹⁾ beschrieben wurde, ist heute immer noch eine der gängigsten Methoden, um eine solche Bindung zu knüpfen. Hierbei wird R₃SnM mit R₃SiX bzw. R₃SiM mit R₃SnX (mit M= Li, Na, K, MgX und X=Cl, Br) miteinander umgesetzt. In Abbildung 4 ist ein allgemeiner Reaktionsverlauf dargestellt.



M = Li, Na, K, MgX

X = Cl, Br, I

Abbildung 4: Darstellung von Dimeren Silyl-Stannyleinheiten

Von mir wurde hauptsächlich der obere Reaktionsweg ausgeführt, da die Edukte Trimethylchlorsilan und R_3SnM (mit $\text{R}_3 = \text{Bu}, \text{Ph}$ und $\text{M} = \text{Mg}$) leicht verfügbar waren.

2.1.2 Darstellung von Diphenyl-bis(trimethylsilyl)stannane (1)

Die Reaktion zum gewünschten Produkt wurde erstmals von Fischer et al. 2004 ²⁾ publiziert, dabei wird Me_3SiCl mit Mg und Ph_2SnCl_2 gleichzeitig umgesetzt. Dabei wird zuerst der perphenylierte 6-Ring gebildet, welcher dann nach ca. 1,5 Stunden vollständig in ein 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)distannane (2), und im nächsten Schritt in situ weiter in das "Monomer" (1) zerfällt.

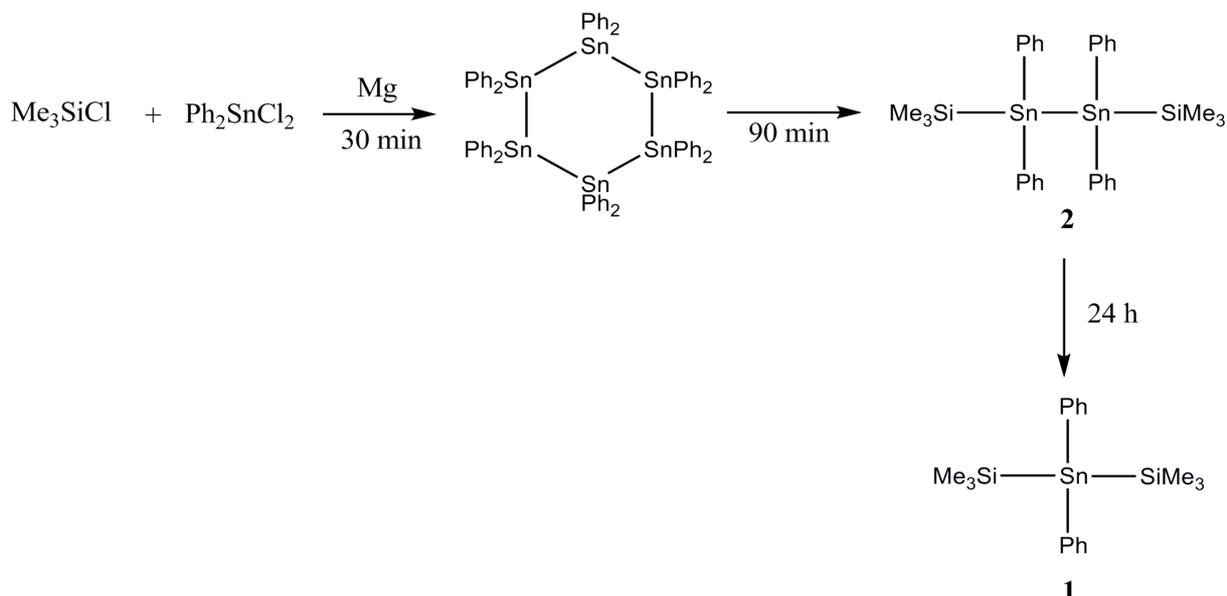


Abbildung 5: Darstellung von Diphenylbis(trimethylsilyl)stannan

Wie zuvor schon beschrieben, kann auf diese Weise auch das ‐Dimere‐ gebildet werden, indem die Reaktion nach ca. 1,5 Stunden abgestoppt wird.

2.1.3 Darstellung von Triphenyl(trimethylsilyl)stannan (3)

Die Herstellung von (3) wurde durch eine Wurtzlkupplung mit Mg durchgeföhrt. Dabei wurde Triphenylzinnchlorid und Trimethylchlorsilan vermischt. Nach 24 Stunden wurde die Reaktion gestoppt und das Produkt ist laut ^{119}Sn -NMR sauber.

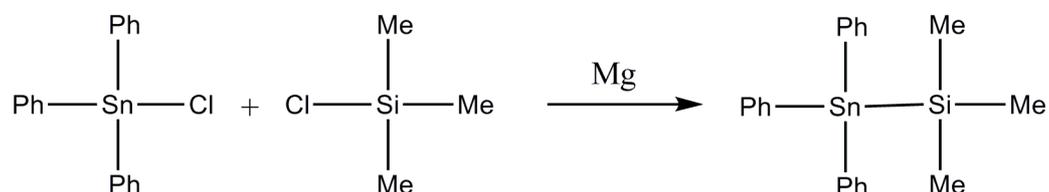


Abbildung 6: Darstellung von Triphenyl(trimethylsilyl)stannan

2.1.4 Darstellung von Tributyl(trimethylsilyl)stannan (4)

Wenn man versucht Tributyltrimethylsilylstannan auf die gleiche Weise wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben herzustellen, wird man merken, dass sich nur Hexabutylidstannan bildet, aber nicht das gewünschte Produkt.

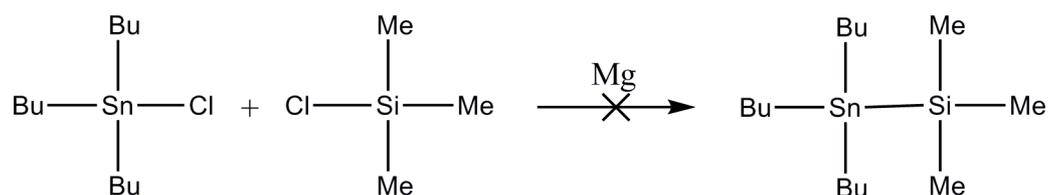


Abbildung 7: Darstellungsversuch von Tributyl(trimethylsilyl)stannan

Daher musste eine alternative Route über ein Zinnhydrid gewählt werden. Dabei wurde als Ausgangsprodukt Tributylzinnhydrid eingesetzt, welches im ersten Schritt mit LDA und dann weiter mit Trimethylchlorsilan umgesetzt wurde.

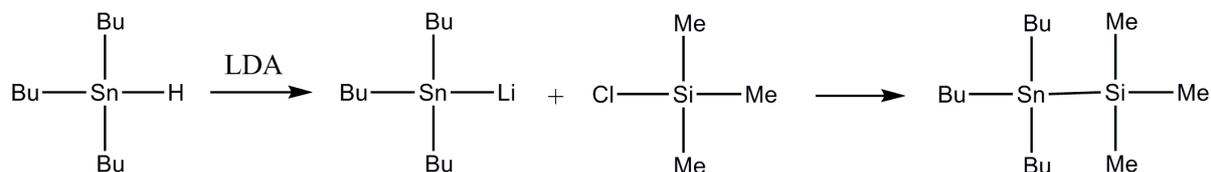
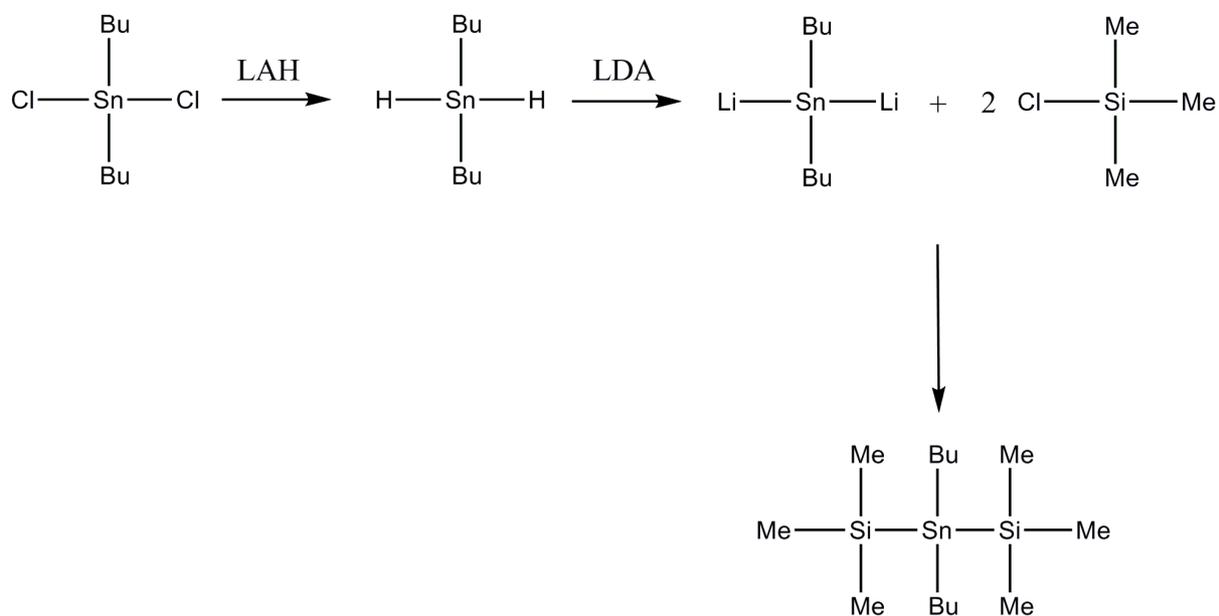


Abbildung 8: Darstellung von Tributyl(trimethylsilyl)stannan

2.1.5 Darstellung von Dibutylbis(trimethylsilyl)stannan (5)

Die Darstellung von (5) wurde nach dem gleichen Schema wie in Kapitel 2.1.4 durchgeführt. Da das Edukt für diese Reaktion (Dibutylzinnhydrid) aber sehr reaktiv und nicht lange lagerbar ist, musste dieses frisch hergestellt werden. Als Ausgangssubstanz wurde Dibutylchlorstannan verwendet. Dieses wurde im ersten Schritt mit LAH zum „Dihydrid“ umgesetzt. Des Weiteren wurde dann mittels LDA die Verbindung dilithiiert, um mit Trimethylchlorsilan das gewünschte Produkt zu erhalten.



5

Abbildung 9: Darstellung von Dibutylbis(trimethylsilyl)stannan

2.2 Umsetzung von Silylstannanen mit Chlorstannanen

Zunächst wurde das Reaktionsverhalten von Silylstannanen mit Chlorstannanen betrachtet. Aus thermodynamischer Sicht sollte die Entstehung von Trimethylchlorsilan bevorzugt sein und zu einer Reaktion gemäß Abbildung 10 führen.

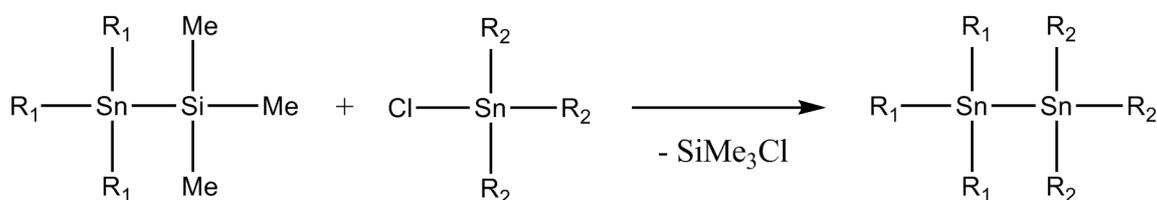


Abbildung 10: Reaktion von Silylstannan mit Chlorstannan

Es wurde beobachtet, dass es zu einer Bildung des gewünschten Produkts (ca. 70 %) kommt, jedoch zusätzlich noch einige unidentifizierbare Nebenprodukte gebildet werden.

Auch die Änderung der Reaktionsparameter (Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel, Druck) brachte keine Änderung an diesem Verhalten. Die gewünschten Distannane konnten nie rein erhalten werden.

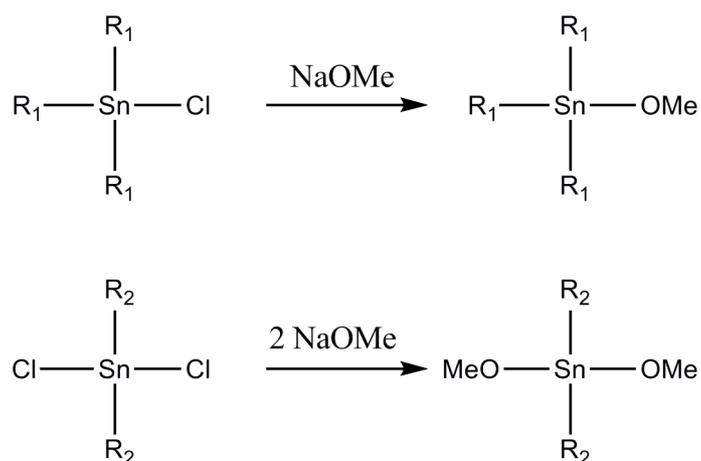
Aus diesem Grund wurde in einem nächsten Schritt die Abgangsgruppe Halogenid gegen eine Alkoxygruppe ausgetauscht.

2.3 Darstellung von Mono- bzw. Dimethoxystannanen

Wie schon aus der Literatur bekannt, bilden Zinnverbindungen mit Alkoxysubstituenten eine Leiterstruktur aus.³⁾ Im Jahre 1962 wurde von Alleston und Davies⁴⁾ eine Versuchsdurchführung für die Darstellung solcher Substanzen publiziert.

Dabei wird eine Natrium-Methanolatlösung in Methanol hergestellt. Zu dieser Lösung wird

das gewünschte Chlorstannan in Methanol zugetropft. Das dabei gebildete, sehr fein verteilte NaCl wird mittels Zentrifuge abgetrennt. Da Chlorstannane und auch die gebildeten Produkte in Methanol sehr gut löslich sind, konnte nur mit sehr hohen Konzentrationen (ca. 3 mmol/mL) gearbeitet werden.



$\text{R}_1 = \text{Me, Bu, Ph}$

$\text{R}_2 = \text{Me, Et, Bu}$

Abbildung 11: Darstellung von Mono- bzw. Dimethoxystannanen

2.4 Sn-Sn Bindungsknüpfung mittels Alkoxystannanen

Die grundsätzliche Möglichkeit ROSiMe_3 als Abgangsgruppe in der Zinnchemie zu verwenden, wurde von Fischer und Uhlig vor einiger Zeit demonstriert^[11].

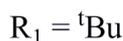
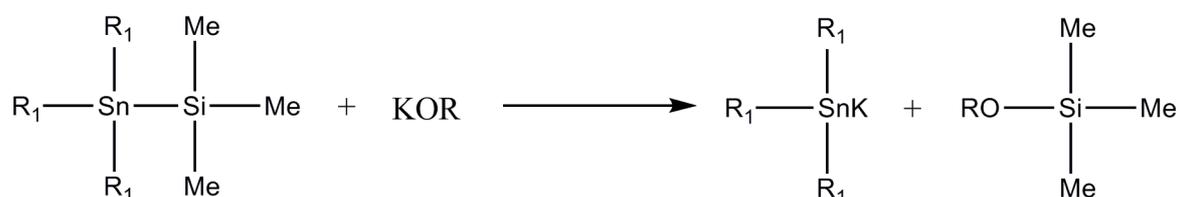


Abbildung 12: Reaktion von Silylstannan mit Kaliumalkoxyolat

Nachteilig ist dabei, dass durch die Generierung eines Kaliumsalzes ein zweiter Reaktionsschritt wiederum nicht salzfrei ablaufen kann. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob sich Methoxystannane direkt mit Silylstannane unter Abspaltung von MeOSiMe_3 umsetzen lassen.

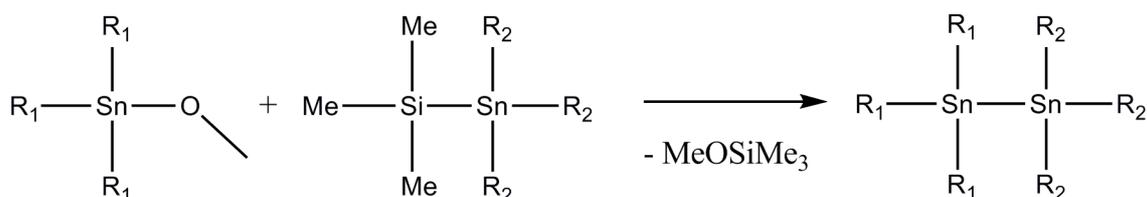
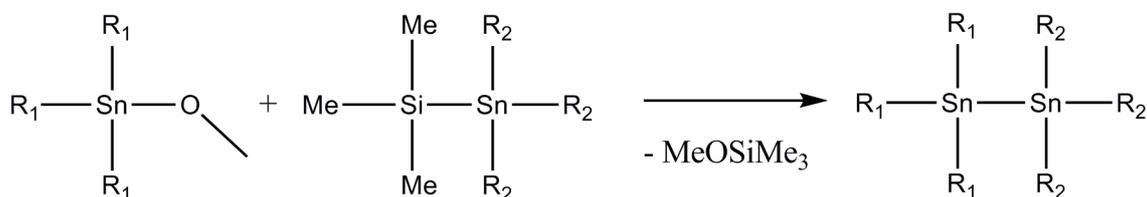


Abbildung 13: Reaktion von Silylstannan mit Methoxystannan

2.4.1 Darstellung von Distannanen durch Abspaltung von Methoxytrimethylsilan

Zuerst wurde versucht, einfache Distannane auf den in Abbildung 13 aufgezeigten Weg darzustellen. Für die Umsetzung von Triphenylmethoxystannan mit Trimethyl(trimethylsilyl)stannan musste die Reaktion auf Rückfluss erhitzt werden.

Grundsätzlich sind alle in Abbildung 14 angegebenen Kombinationen zur Knüpfung einer Sn-Sn Bindung möglich.



$\text{R}_1 = \text{Me, Bu, Ph}$

$\text{R}_2 = \text{Ph}$

Abbildung 14: Kombinationsmöglichkeiten zur Bildung von Distannanen mittels Trimethylmethoxysilanabspaltung

Die treibende Kraft bei dieser Reaktion ist die Bildung einer Silizium-Sauerstoff-Bindung. Andererseits führt die leichte Flüchtigkeit des Methoxytrimethylsilans, durch den vergleichsweise niedrigen Siedepunkt, dazu, dass dieses leicht, unter verringertem Druck abkondensiert werden kann. Ein sehr großer Vorteil dieser Methode ist sicherlich, dass keinerlei Salze entstehen, die dann über aufwendige und teure Reinigungsschritte entfernt werden müssten. Weiters sind die eingesetzten Methoxystannane sehr leicht herzustellen und destillativ aufreinigbar, was zu saubereren Ausgangsprodukten für die weiteren Schritte führt. Da die Reaktion sehr selektiv und quantitativ verläuft, ist in den meisten Fällen keine Aufreinigung der Produkte nötig.

In der ersten Phase der Arbeit wurden Distannane aus den jeweiligen funktionalisierten Monostannanen hergestellt.

Silylstannan	Methoxystannan	Produkt
$\text{Ph}_3\text{Sn-SiMe}_3$	Me_3SnOMe	$\text{Me}_3\text{Sn-SnPh}_3$
	Bu_3SnOMe	$\text{Bu}_3\text{Sn-SnPh}_3$
	Ph_3SnOMe	$\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$

2.5 Darstellung von Tristannanen durch Abspaltung von Methoxytrimethylsilan

Wie zuvor in Kapitel 2.4 beschrieben, ist es auf dem selben Weg möglich auch Tristannane zu bilden, wenn statt zwei monofunktioneller Moleküle ein bi- und ein monofunktionelles eingesetzt wird. Dadurch erhält man die Möglichkeit ein Molekül mit einem A-B-A Muster herzustellen. Wenn jedoch eines der Monomere zwei Funktionalitäten aufweisen soll, können dies entweder zwei Trimethylsilyl-Gruppen oder zwei Methoxy-Gruppen sein. Aus der Literatur ist bekannt, dass Zinn-Verbindungen mit zwei Alkoxygruppen Leiterstrukturen ausbilden können ³⁾, was zu einer eventuellen Hemmung der Reaktion führen kann. Deswegen wurden beide grundsätzlichen Möglichkeiten getestet.

2.5.1 Verwendung von Dimethoxydialkylstannanen und Trimethylsilyltrialkyl- und arylstannanen

Für die Umsetzung von Dimethoxydialkylstannanen mit Trimethylsilylalkyl- und arylstannanen wurden verschiedene Substituenten ausprobiert.

Bei der Umsetzung von Diethyldimethoxystannan mit Tributyltrimethylsilylstannan wurde keinerlei Reaktion festgestellt. Auch als das Reaktionsgemisch auf 50 °C temperiert wurde, wurden nur beide Edukte gefunden.

Bei der Reaktion von Diethyldimethoxystannan mit Triphenyltrimethylstannan bzw. Dimethyldimethoxystannan mit Triphenyltrimethylsilylstannan tritt dagegen eine Reaktion ein. Allerdings wurde eine undefinierbare Verbindungsvielfalt gemessen, die nicht genau identifiziert werden konnte.

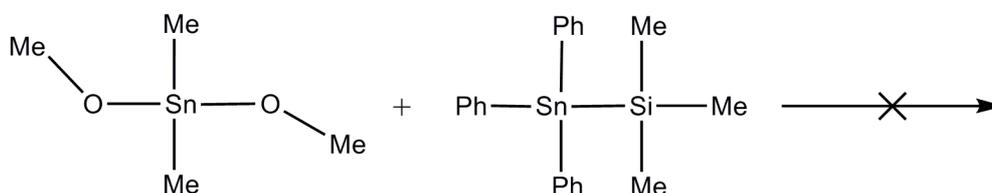
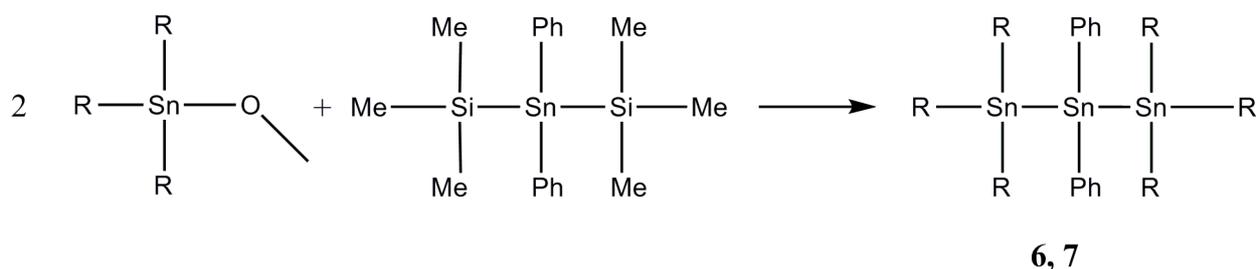


Abbildung 15: Dimethyldimethoxystannan und Triphenyltrimethylsilylstannan

Da keine selektive Reaktion zu erkennen war, wurde im folgenden ein Bissilylstannan mit einem Monomethoxystannan zur Umsetzung gebracht.

2.5.2 Verwendung von Bis(trimethylsilyl)diphenylstannan und Trialkylmethoxystannan

Dabei wurde die in Kapitel 2.1.2 und 2.3 beschriebene Substanz (1) verwendet. Als zweites Edukt wurde ein Methoxytrialkylstannan eingesetzt. Die drei Reste waren in einem Fall Methyl- und im anderen Butyl-Substituenten. Da die Bildung von MeOSiMe_3 aus thermodynamischer Sicht bevorzugt wird, ist eine exotherme Reaktion zu erwarten. In der Tat ist dies auch in der Praxis zu finden, da bei einem Umsatz bei erhöhter Temperatur ($50\text{ }^\circ\text{C}$) bereits eine große Produktvielfalt zu finden ist, was auf eine Umlagerung der Phenylsubstituenten schließen lässt. Daher wurde die Reaktion bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, um die Selektivität zu steigern. Weiters ist darauf zu achten, dass das gebildete MeOSiMe_3 so wenig wie möglich in das Reaktionsgeschehen eingreift. Daher wurde während der Reaktion kontinuierlich der gebildete Silylether abgetrennt.



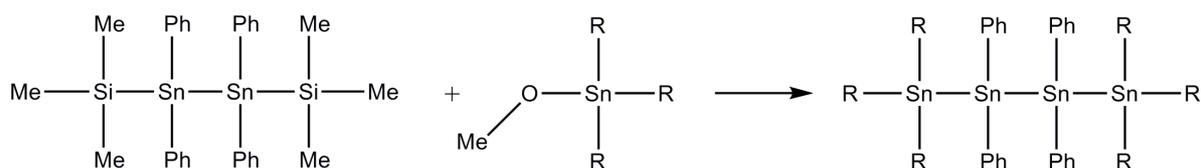
R = Me, Bu

Abbildung 16: Darstellung von Tristannanen

Aufgrund der Unlöslichkeit des oktaphenylierten Tristannanes wurde auf dessen Darstellung verzichtet.

2.6 Darstellung von Tetrastannanen durch Abspaltung von Methoxytrimethylsilan

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, ist es möglich Tristannane herzustellen. Wenn man nun ein silylfunktionalisiertes Distannan einsetzt, kann man auf dem selben Weg auch Tetrastannane darstellen. Weiters konnte dadurch bestätigt werden, dass es nicht zwingend notwendig ist, dass beide Trimethylsilylgruppen an einem Zinn-Atom gebunden sind.



R = Me, Bu

Abbildung 17: Darstellung von Tertastannanen

2.7 ^{119}Sn -NMR-Identifizierung der Oligostannane

Die Identifizierung der Di-, Tri- und Tetrastannane wurde mittels NMR durchgeführt. Eine Reinigung der Produkte war aufgrund ihrer hohen Reinheit nicht notwendig. Insbesondere Zinn-NMR Untersuchungen erwiesen sich als das Mittel der Wahl.

Natürliches Zinn besteht aus zehn verschiedenen Isotopen, jedoch sind nur drei Kerne NMR-aktiv, nämlich ^{115}Sn , ^{117}Sn und ^{119}Sn . Die natürliche Häufigkeit der aktiven Kerne ist in Tabelle 2 zu sehen.

Isotop	Häufigkeit
^{115}Sn	0,34%
^{117}Sn	7,57%
^{119}Sn	8,85%

Tabelle 2: Isotopenhäufigkeiten

Wenn man nun zwei benachbarte Sn-Atome vermisst, kommt es zu einer ^1J -Kopplung. Wenn beide Atome magnetisch ident sind (gleiche Substituenten), kommt es nur zu einer Kopplung zwischen dem ^{119}Sn -Kern des ersten Atoms mit dem ^{117}Sn -Kern des zweiten.

Wenn jedoch die Umgebung nicht identisch ist, kommt es sehrwohl auch zu einer ^1J -Kopplung der beiden ^{119}Sn -Kerne, jedoch mit einem mehr oder wenig ausgeprägten Dacheffekt. Zusätzlich kommt es zu einer ^1J -Kopplung der ^{119}Sn - und ^{117}Sn -Kerne. Das heißt insgesamt werden für ein Distannan zwei verschiedene ^1J -Kopplungen zwischen den beiden Sn-Kernen erwartet, was auch die Messungen bestätigen. Hierbei treten in Abhängigkeit von der Verschiebungsdifferenz mehr oder weniger ausgeprägte Dacheffekte auf. Eine Quantifizierung dieser Dacheffekte ist aufgrund der zu geringen Datenbasis noch nicht möglich.

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Tristannanen ist das Prinzip das selbe, jedoch kommen

noch 2J -Kopplungen zwischen den beiden Sn-Kernen mit den gleichen Substituenten dazu.

Tetrastannane sind noch etwas komplexer, da es nun auch 3J -Kopplungen gibt und zusätzlich 2J -Kopplungen mit einem mehr oder weniger ausgeprägten Dacheffekt.

An dem Beispiel von 1,1,1,4,4,4-Hexabutyl-2,2,3,3-tetraphenyltetrastannan werden die vorher genannten Effekte erklärt. In Abbildung 18 ist das gesamte Spektrum zu sehen. Das Signal bei -223 ppm entspricht dem Ph-Substituierten Sn-Atom und das bei -60 ppm dem des Butyl Substituierten.

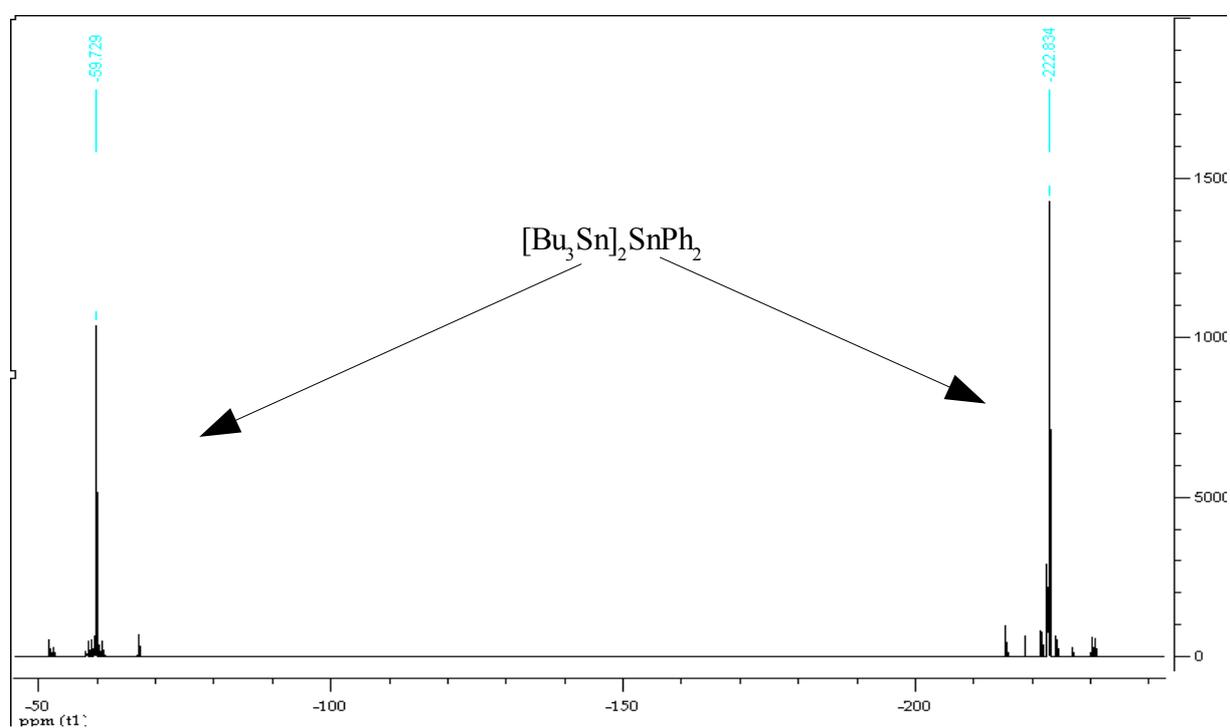
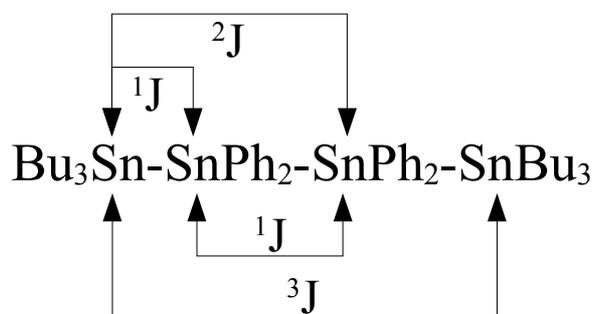


Abbildung 18: ^{119}Sn -NMR von (9)



In Abbildung 19 ist der Bereich im NMR-Spektrum herausgezoomt, indem sich das Sn-Atom mit den Butylresten befindet. Das Hauptsignal ist mit 9 gekennzeichnet. In Tabelle 3 sind die einzelnen Kopplungen mit den dazugehörigen Kopplungskonstanten angegeben.

Nr.	Kopplungskonstante [Hz]	Beschreibung
1 und 8	1715	$^1J (^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$
2 und 8	1638	$^1J (^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$
3 und 7	291	$^2J (^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$
4 und 7	281	$^2J (^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$
5 und 6	165	$^3J (^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$

Tabelle 3: Kopplungskonstanten zu Abbildung 19

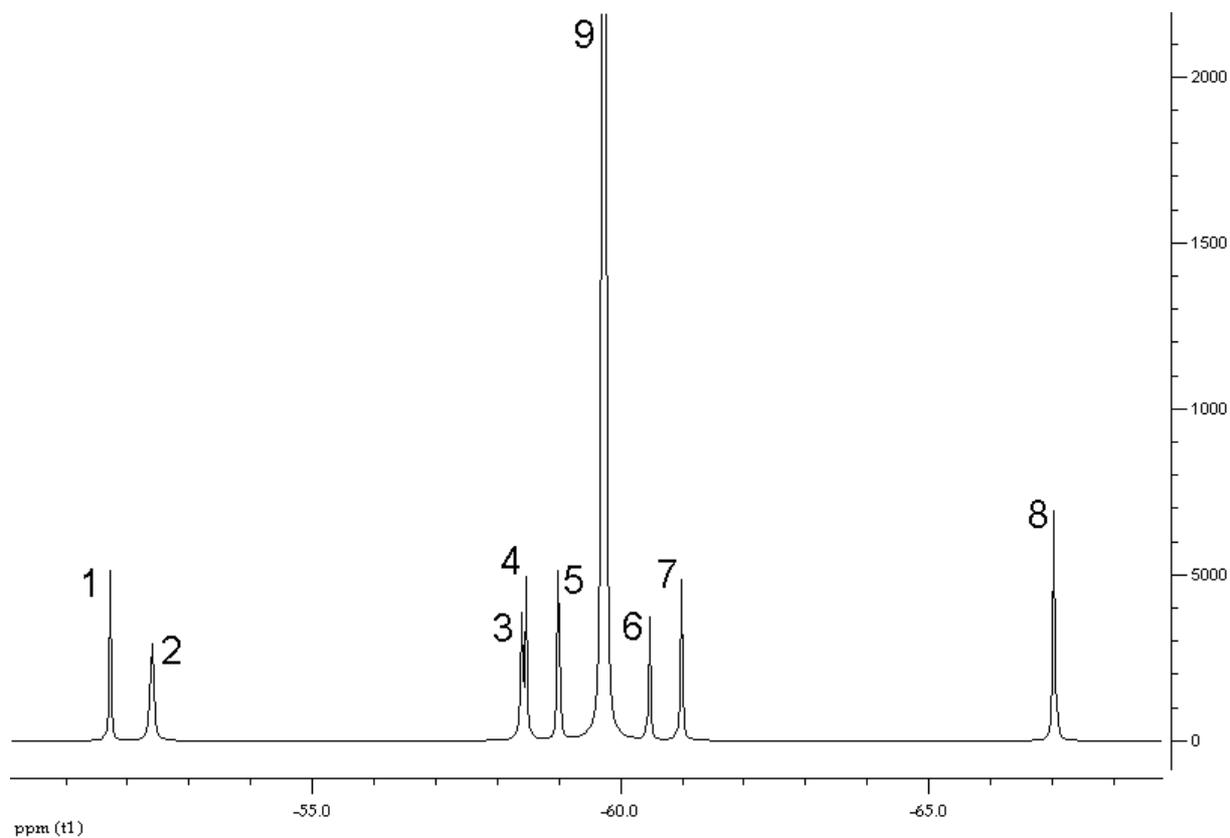


Abbildung 19: ^{119}Sn -NMR Spektrum von (9) -Tributyl-Bereich

In Abbildung 20 ist der Bereich herausgezoomt, welcher dem Bereich des Phenylsubstituierten Sn-Atoms entspricht. In Tabelle 4 sind die Kopplungskonstanten und die jeweiligen Kopplungsarten angegeben.

Nr.	Kopplungskonstante [Hz]	Beschreibung
a und h	1715	$^1J (^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$
a und i	1638	$^1J (^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$
c und f	293	$^2J (^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$
d und e	281	$^2J (^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$
b und g	901	$^1J (^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$

Tabelle 4: Kopplungskonstanten zu Abbildung 20

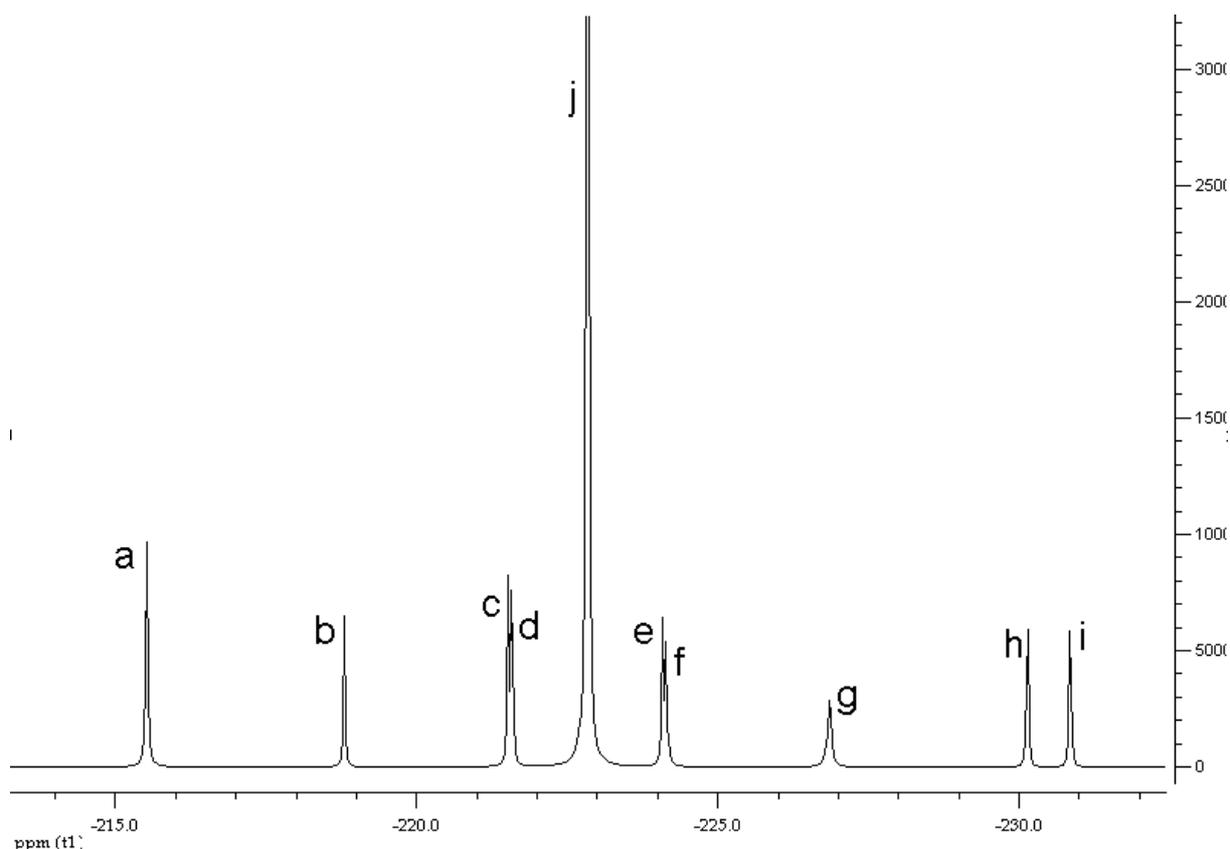


Abbildung 20: ^{119}Sn -NMR Spektrum von (9) - Phenylbereich

2.8 Reaktion von Dimethoxydiethylstannan mit Bis(trimethylsilyl)diphenylstannan

Obwohl Umsetzungen von Monosilylstannanen mit Dialkoxyverbindungen nicht erfolgreich waren, wurden Umsetzungen gemäß Schema 21 durchgeführt und es kam zu der gewünschten Sn-Sn-Bindungsknüpfung.

Bei der Reaktion von zwei derartigen „bifunktionellen“ Molekülen miteinander, sind grundsätzlich mehrere Produkte möglich. Eine Reaktion zu Ringsystemen oder zu Oligo- bzw. Polymeren Verbindungen wäre durchaus denkbar.

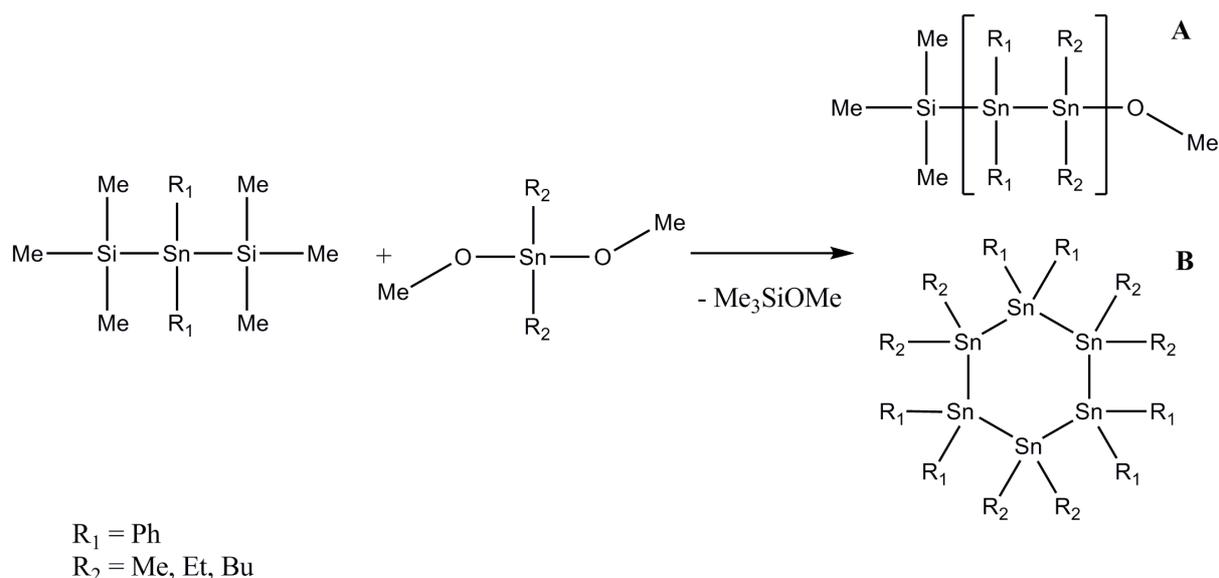


Abbildung 21: Darstellung von Oligo und Polymeren Stannanen

Normalerweise sind Polystannane lichtsensitiv und müssen daher unter Lichtausschluss hergestellt werden. Es wurde versucht durch die oben beschriebene Methode Polystannane herzustellen, jedoch konnte festgestellt werden, dass die Reaktion unter Bildung von A nur mit Licht funktioniert. Ohne Licht kommt es auf bisher noch ungeklärtem Reaktionsweg zur

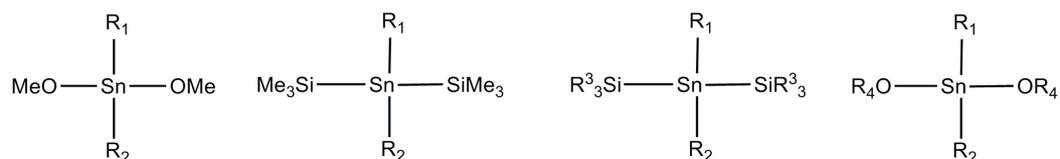
Bildung von unlöslichen Diphenylpolymeren. Wenn die Reaktion hingegen bei tiefen Temperaturen (-75 °C) im Tageslicht durchgeführt wird, kommt es zu einer Ausbildung von alternierenden Polystannanen (A), und zu einer Bildung eines alternierenden Ringsystems (B). Die Polystannane des Types A besitzen ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen von -150 ppm für den Et_2Sn -Teil und -200 ppm für die Ph_2Sn -Gruppe.

Das Ringsystem B zeigt ^{119}Sn -NMR Verschiebungen von -179 ppm und -191 ppm mit $^1J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen von 163 Hz und einer $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Kopplungen von 156 Hz. Die Reaktionszeit für die nahezu vollständige Umsetzung der Ausgangsstoffe beträgt etwa sieben Stunden. Bei längerer Reaktionszeit führt die Lichtempfindlichkeit der Polymere wiederum zu einem Abbau von A zu unlöslichen Polydiphenylstannanen und liefert unidentifizierbare Produkte.

Erste GPC Untersuchungen ergaben, dass Polymere des Types A aus 10 bis 15 Zinneinheiten bestehen. Hier sind auf jedem Fall noch weitere Untersuchungen vor allem zur Optimierung der Kettenlänge notwendig, zumal bei 10 bis 15 Zinneinheiten die Frage, ob es sich um Polystannane oder doch um nur um Oligostannane handelt, verbleibt.

3 Ausblick

In Zukunft sollen weitere Edukte (siehe Abbildung 22) synthetisiert werden, und auch ihr Verhalten in Bezug auf ihr Reaktionsverhalten untersucht werden.



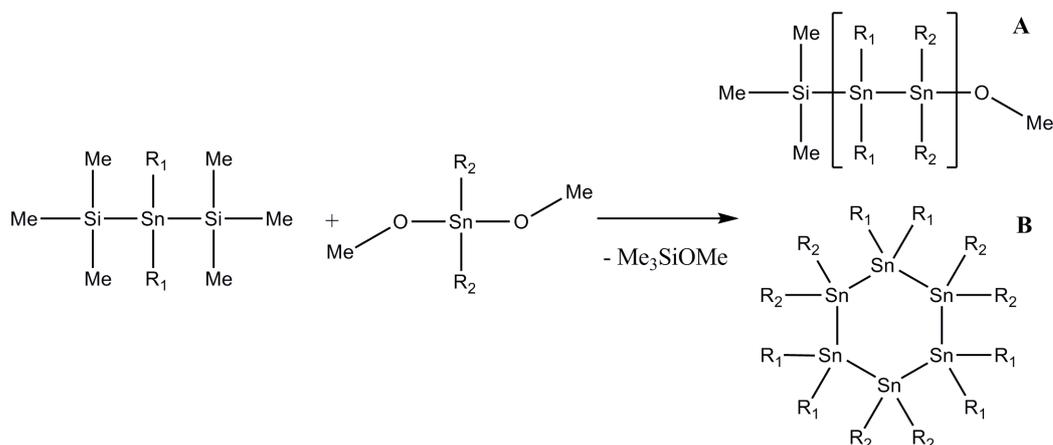
$R_1, R_2 = \text{Alkyl, Phenyl}$

$R_3 = \text{Et, i-Pr}$

$R_4 = \text{Et, i-Pr, i-Bu, t-Bu}$

Abbildung 22: Ausblick

Die Synthese neuer gemischter Polymere (A) und cyclischer Oligomere (B) soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Schwerpunkt der analytischen Beobachtungen soll zukünftig die genaue Aufklärung der Sn-Sn-Sequenz der Polymere und Ringe sein.



$R_1 = \text{Ph}$

$R_2 = \text{Me, Et, Bu}$

Abbildung 23: Lineare und cyclische Oligostannane

Außerdem ist zu prüfen, wie die Reaktionsbedingungen zu wählen sind, damit höhere, polymere Strukturen herstellbar sind.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurde unter Schutzgas (N_2) durchgeführt. Die Trocknung und Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach bekannten Methoden. Pentan, THF und Toluol wurden mit Hilfe eines Lösungsmitteltrocknungssystems der Firma „Innovative Technology“ getrocknet.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem Gerät „Varian Mercury 300“ der Firma „Varian“. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Unten sind die Messfrequenzen und Standards aufgezeigt.

Kernart	Messfrequenz [MHz]	Standard
1H	300,22	Me ₄ Si
^{13}C	75,74	Me ₄ Si
^{29}Si	59,65	Me ₄ Si
^{119}Sn	111,92	Me ₄ Sn

Tabelle 5: Aufstellung der Messfrequenz und Standards der NMR-Messungen

Die HR-MS Daten wurden mit dem Gerät „GCT-Premier“ der Firma Waters ermittelt. Als Ionisationsmethode wurde die Elektronenstoßionisation mit 70 eV verwendet. Die Probe wurde mittels Direkt Insertion dem System zugeführt. Als Analysator wurde ein Time-of-flight Detektor verwendet.

Die Gelpermeationschromatographie wurde auf dem Gerät Viscotek VE7510 mit Entgaser, VE1121 Lösungsmittelpumpe, VE520 Autosampler und Model 301 „triple detector array“

durchgeführt. Dabei wurde eine PL gel 5 μm Mixed-D Säule von Polymer Laboratories Ltd. (Shropshire, UK) verwendet. THF wurde als Lösungsmittel verwendet. Die Kalibration wurde mit atactic-poly(styrene) Standards von Fluka durchgeführt. Die Proben wurden in THF gelöst und mit Toluol als Marker versetzt. Die Flussrate betrug 1 mL/min.

Wenn nicht anders erwähnt, wurden alle Ansätze nach demselben Verfahren aufgearbeitet. Dieses Schema wird im Folgenden erklärt.

Folgende Chemikalien wurden zugekauft: Zinntetrachlorid, Tetraphenylzinn, Triphenylzinncchlorid, Trimethylzinncchlorid, Dimethylzinndichlorid, Dibutylzinndichlorid, Tributylzinncchlorid und Tributylzinnchydrid

4.2 Darstellung der Ausgangssubstanzen

Alle Edukte, bis auf Diphenylzinndichlorid, welches nach Vorschrift⁵ hergestellt wurde, wurden käuflich erworben.

4.2.1 Tetraethylzinn (10)

Die Darstellung wurde in abgewandelter Form laut Literaturstelle 6) durchgeführt.

Für die Darstellung von Tetraethylzinn wurde ein 3L 3-Halskolben mit einem Tropftrichter, Rückflusskühler und einem Schutzgashahn versehen. Unten in den Kolben wurden 20g Mg-Drehspäne und ca. 800 mL THF als Lösungsmittel gegeben. Im Tropftrichter wurden 63,6 mL Bromethan mit ca. 200 mL THF vermengt. Anschließend wurden ca. 5 mL der Lösung aus dem Tropftrichter in den Kolben, ohne Rührung, getan und durch Erwärmen des Kolbens

die Reaktion gestartet. Nachdem eine leichte Verfärbung zu sehen war, wurde die Zutropfgeschwindigkeit so eingestellt, dass die Reaktion gerade auf Rückfluss gehalten wurde. Nachdem das gesamte Ausgangsmaterial zugetropft war, wurde noch ca. zwei Stunden auf Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde diese mittels einer Kanüle in einen Kolben, in dem sich eine Suspension aus 250 mL THF und 20 mL Tetrachlorzinn befand, überführt. Die ganze Reaktion wurde mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Nach 45 Minuten wurde der Kolbeninhalt für ca. 20 Stunden auf Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel mithilfe einer Destillationsbrücke unter leicht vermindertem Druck abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand, wurde mittels Standardaufarbeitungsmethode behandelt. ⁶⁾

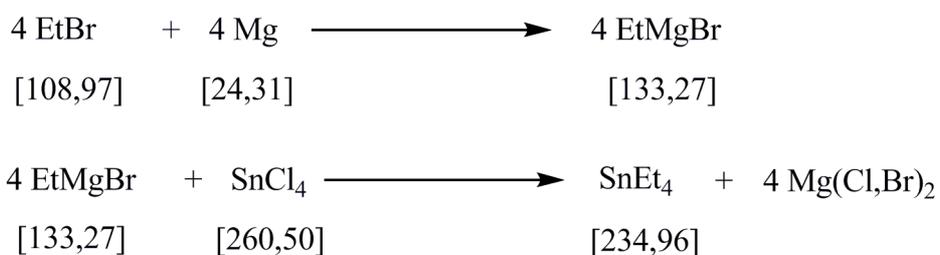


Abbildung 24: Darstellung von Tetraethylzinn

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Bromethan	EtBr	108,97	852	5,00	92,84
Magnesium	Mg	24,31	905	5,33	22,00
Zinntetrachlorid	SnCl ₄	260,50	170	1,00	44,40
Tetraethylzinn	Et ₄ Sn	234,96	170	1,00	39,94

Tabelle 6: Einsatzmengen für die Darstellung von Tetraethylzinn

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; D₂O): δ = 1,43 ppm

¹H-NMR (300,22 MHz; D₂O): δ = 0,84 ppm [q, CH₃-CH₂-], 1,20 ppm [t, CH₃-CH₂-]

4.2.2 Diethylzinndichlorid (11)

Die Darstellung wurde in abgewandelter Form laut Literaturstelle 7) durchgeführt.

Die Darstellung von Diethylzinndichlorid ist eine Disproportionierungsreaktion nach Kocheshkov ⁷⁾. In einen Rundkolben wurden 15,00 g Tetraethylzinn und 16,63 g Zinntetrachlorid vorgelegt, und mit einem Blasenähler versehen. Das Reaktionsgemisch wurde für 2,5 Stunden auf 250 °C erhitzt. Danach wurde das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt.



Abbildung 25: Darstellung von Diethylzinndichlorid

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Tetraethylzinn	Et ₄ Sn	234,96	64	1,00	15,00
Zinntetrachlorid	SnCl ₄	260,50	64	1,00	16,63
Diethylzinndichlorid	Et ₂ SnCl ₂	247,74	128	2,00	31,63

Tabelle 7: Einsatzmenge für die Darstellung von Diethylzinndichlorid

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; D₂O): δ = 125 ppm

¹H-NMR (300,22 MHz; D₂O): δ = 1,43 ppm [t, CH₃-CH₂-], 1,77 ppm [q, CH₃-CH₂-]

4.2.3 Diphenylzinndichlorid (12)

Die Darstellung wurde in abgewandelter Form laut Literaturstelle 5) durchgeführt.

Die Darstellung von (12) wurde nach dem gleichen Reaktionsschema wie (11) hergestellt. Dabei wurde Triphenylzinnchlorid, welches käuflich erworben wurde, eingesetzt. In einen 2-Halskolben mit Überglucker und Stopfen wurde ein sehr großer Rührfisch gegeben. Im nächsten Schritt wurde Triphenylzinnchlorid vorgelegt und der Stopfen gegen ein Septum ausgetauscht. Über das Septum wurde Zinntetrachlorid zugegeben. Danach wurde der Kolben mithilfe eines Ölbad mit Kontaktthermometer auf 170 °C erhitzt. Bei einer Temperatur von ca. 80 °C verflüssigt sich die Masse und die Reaktion beginnt durch eine deutlich sichtbare Farbänderung von beige nach schwarz.⁵⁾

Nach zwei Stunden wurde das Bad entfernt und der Kolben konnte abkühlen. Sobald die Masse auf Raumtemperatur erkaltet war, wurde eine Standardaufarbeitung durchgeführt.

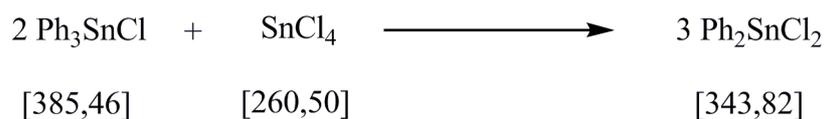


Abbildung 26: Darstellung von Diphenylzinndichlorid

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Triphenylzinnchlorid	Ph ₃ SnCl	385,46	170,00	2,00	65,60
Zinntetrachlorid	SnCl ₄	260,50	84,50	1,00	22,00
Diphenylzinndichlorid	Ph ₂ SnCl ₂	343,82	254,50	3,00	87,50

Tabelle 8: Einsatzmengen für die Darstellung von Diphenylzinndichlorid

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; D₂O): δ = -28,7 ppm

¹H-NMR (300,22 MHz; D₂O): δ = 7,50-7,58 ppm [m, Ph], 7,68-7,74 ppm [m, Ph]

4.2.4 Trimethyl(methoxy)stannan (13)

Da diese Zinnverbindungen sehr giftig sind, wurde das gesamte Edukt auf einmal umgesetzt, damit nicht zu lange damit hantiert werden musste. Das daraus entstandene Produkt (13) ist wahrscheinlich weniger toxisch und deswegen leichter zu handhaben.

In ein Schlenkrohr, welches mittels Eisbad auf 0 °C temperiert worden war, wurden 16 mL absolutes Methanol und 1,2 g Na gegeben und gerührt. Nach dem Auflösen wurde das dadurch gebildete Natriummethanolat wieder auf 0 °C gekühlt und eine Lösung aus 10,4 g Trimethylzinnchlorid in 40 mL absolutem Methanol zugegeben. Nachdem alles zugetropft worden war, wurde über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde dann das bei der Reaktion gebildete Natriumchlorid mittels einer Zentrifuge abgetrennt. Dabei wurde zwei Stunden bei 2000 RPM zentrifugiert ⁴⁾. Die Lösung wurde abdekantiert und das Lösungsmittel bis zur Trockene unter vermindertem Druck abdestilliert.

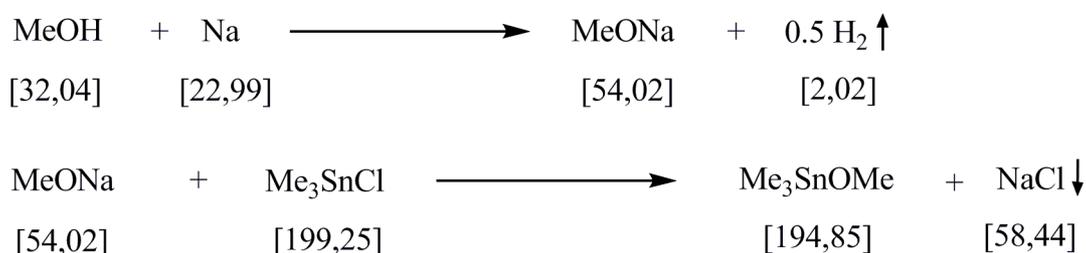


Abbildung 27: Darstellung von Trimethyl(methoxy)stannan

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Methanol	CH ₃ OH	32,04	395,00	7,56	12,64
Natrium	Na	22,99	52,20	1,00	1,20
Trimethylzinnchlorid	Me ₃ SnCl	199,25	52,20	1,00	10,40
Trimethyl(methoxy)-stannan	Me ₃ SnOMe	194,85	52,20	1,00	10,17
Natriumchlorid	NaCl	58,44	52,20	1,00	3,05

Tabelle 9: Einsatzmengen für die Darstellung von Trimethyl(methoxy)stannan

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; D₂O): δ = 120,0-124,0 ppm

¹H-NMR (300,22 MHz; D₂O): δ = 0,22 ppm [s, CH₃] (²J (¹¹⁷⁻¹¹⁹Sn-¹H) 59,3/56,7 Hz,

¹J(¹³C-¹H) 130 Hz), 3,23 ppm [s, OCH₃]

4.2.5 Tributyl(methoxy)stannane (14)

Bevor die Reaktion gestartet wurde, musste der Gehalt an Hexabutyldistannan kontrolliert werden, da sich bei längerem Lagern dieses Nebenprodukt bildet. Es ist zwar für die Reaktionsführung nicht störend, da das gewünschte Produkt (14) sowieso destillativ gereinigt wird. Jedoch ist ungefähr abzuschätzen wie viel Natrium-Methanolat eingesetzt werden muss. In ein Schlenkrohr, welches mittels Eisbad auf 0 °C temperiert worden war, wurden 18 mL absolutes Methanol und 1,4 g Na gegeben und gerührt. Nach dem Auflösen wurde das dadurch gebildete Natriummethanolat wieder auf 0 °C gekühlt und eine Lösung aus 20 g Trimethylzinnchlorid in 50 mL absolutem Methanol zugegeben. Nachdem alles zugetropft worden war, wurde über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde dann das bei der Reaktion gebildete Natriumchlorid mithilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Dabei wurde zwei Stunden bei 2000 RPM zentrifugiert ⁴⁾. Die Lösung wurde abdekantiert und das Lösungsmittel bis zur Trockene unter vermindertem Druck abdestilliert.

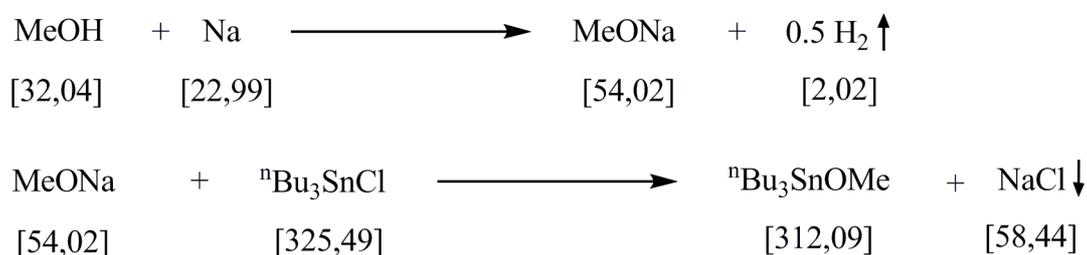


Abbildung 28: Darstellung von Tributyl(methoxy)stannan

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Methanol	CH ₃ OH	32,04	443,82	7,19	14,22
Natrium	Na	22,99	61,77	1,01	1,42
Tributylzinnchlorid	Bu ₃ SnCl	325,49	61,45	1,00	20,00
Tributyl(methoxy)-stannan	Bu ₃ SnOMe	312,09	61,45	1,00	19,18
Natriumchlorid	NaCl	58,44	61,45	1,00	3,59

Tabelle 10: Einsatzmengen für die Darstellung von Tributyl(methoxy)stannan

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; D₂O): $\delta = 110,0\text{--}113,0$ ppm

¹H-NMR (300,22 MHz; D₂O): $\delta = 0,793$ ppm [t, Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃], $1,025$ ppm [t, Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃], $1,214$ ppm [t, Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃], $1,464$ ppm [t, Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃], $3,488$ ppm [s, OCH₃]

4.2.6 Triphenyl(methoxy)stannane (15)

In ein Schlenkrohr, welches mittels Eisbad auf 0 °C temperiert worden war, wurden 10 mL absolutes Methanol und 0,6 g Na gegeben und gerührt. Nach Ende des Auflösungsprozesses wurde das dadurch gebildete Natriummethanolat wieder auf 0 °C gekühlt und eine Lösung aus 9,85 g Trimethylzinnchlorid in 50 mL absolutem Methanol zugegeben. Nachdem alles zugetropft worden war, wurde über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde dann das bei der Reaktion gebildete Natriumchlorid mittels einer Zentrifuge abgetrennt. Dabei wurde zwei Stunden bei 2000 RPM zentrifugiert⁴⁾. Die Lösung wurde abdekantiert und das Lösungsmittel bis zur Trockene unter vermindertem Druck abdestilliert.

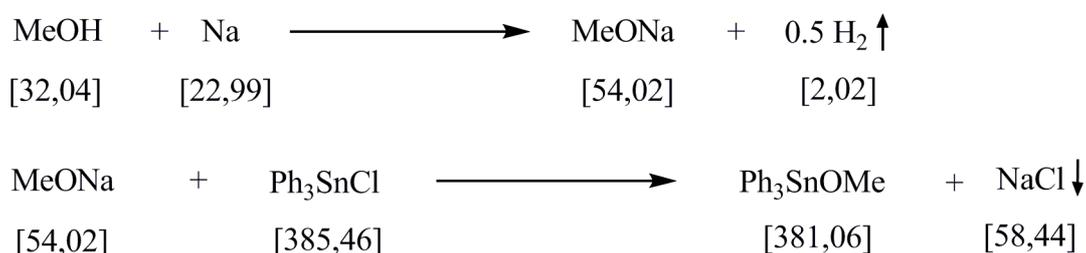


Abbildung 29: Darstellung von Triphenyl(methoxy)stannan

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Methanol	CH ₃ OH	32,04	246,57	9,65	7,90
Natrium	Na	22,99	26,10	1,02	0,60
Triphenylzinnchlorid	Ph ₃ SnCl	385,46	25,55	1,00	9,85
Triphenyl(methoxy)-stannan	Ph ₃ SnOMe	381,06	25,55	1,00	9,74
Natriumchlorid	NaCl	58,44	25,55	1,00	1,49

Tabelle 11: Einsatzmengen für die Darstellung von Triphenyl(methoxystannan)

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; D₂O): δ = -81,4 ppm

¹H-NMR (300,22 MHz; D₂O): δ = 2,000 ppm [s, OCH₃] ¹J(¹³C-¹H) 127 Hz), 6,80-7,02 ppm [m, Ph]

4.2.7 Dimethyl(dimethoxy)stannane (16)

Die Darstellung von (16) funktioniert nach dem gleichen Reaktionsschema wie die Herstellung von (13),(14) und (15) mit dem einen Unterschied, dass bei (16) zwei Äquivalente Natriummethanolat eingesetzt werden.

In ein Schlenkrohr, welches mittels Eisbad auf 0 °C temperiert worden war, wurden 25 mL absolutes Methanol und 2,1 g Na gegeben und gerührt. Nach dem Auflösen wurde das dadurch gebildete Natriummethanolat wieder auf 0 °C gekühlt und eine Lösung aus 10 g Trimethylzinnchlorid in 11 mL absolutem Methanol zugegeben. Nachdem alles zugetropft

worden war, wurde über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde dann das bei der Reaktion gebildete Natriumchlorid mittels einer Zentrifuge abgetrennt. Dabei wurde zwei Stunden bei 2000 RPM zentrifugiert ⁴⁾. Die Lösung wurde abdekantiert und das Lösungsmittel bis zur Trockene unter vermindertem Druck abdestilliert.

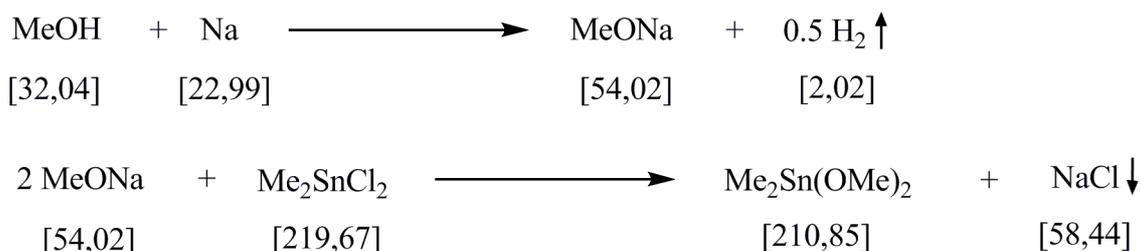


Abbildung 30: Darstellung von Dimethyl(dimethoxy)stannan

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Methanol	CH ₃ OH	32,04	616,42	13,54	19,75
Natrium	Na	22,99	91,34	2,01	2,10
Dimethylzinndichlorid	Me ₂ SnCl ₂	219,67	45,52	1,00	10,00
Dimethyl(dimethoxy)-stannan	Me ₂ Sn(OMe) ₂	210,85	45,52	1,00	9,60
Natriumchlorid	NaCl	58,44	45,52	1,00	2,66

Tabelle 12: Einsatzmengen für die Darstellung von Dimethyl(methoxy)stannan

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; D₂O): δ = -119,0 ppm

¹H-NMR (300,22 MHz; D₂O): δ = 0,571 ppm [s, CH₃] (²J (¹¹⁷⁻¹¹⁹Sn-¹H) 71,9/75,0 Hz, 3,49 ppm [s, OCH₃])

4.2.8 Diethyldimethoxystannane (17)

Die Herstellung von (17) geht von (11) aus, welches bereits in Kapitel 4.2.2 beschrieben wurde.

In ein Schlenkrohr, welches mittels Eisbad auf 0 °C temperiert worden war, wurden 29 mL

absolutes Methanol und 3 g Na gegeben und gerührt. Nach dem Auflösen wurde das dadurch gebildete Natriummethanolat wieder auf 0 °C gekühlt und eine Lösung aus 16,2 g Trimethylzinnchlorid in 22 mL absolutem Methanol zugegeben. Nachdem alles zugetropft worden war, wurde über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde dann das bei der Reaktion gebildete Natriumchlorid mittels einer Zentrifuge abgetrennt. Dabei wurde zwei Stunden bei 2000 RPM zentrifugiert ⁴⁾. Die Lösung wurde abdekantiert und das Lösungsmittel bis zur Trockene unter vermindertem Druck abdestilliert.

Die daraus resultierende leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit wurde dann im Ölpumpenvakuum destilliert. Dabei wurde die Hauptfraktion bei einer Kopftemperatur von 94 °C und einer Badtemperatur von 130 °C gesammelt.

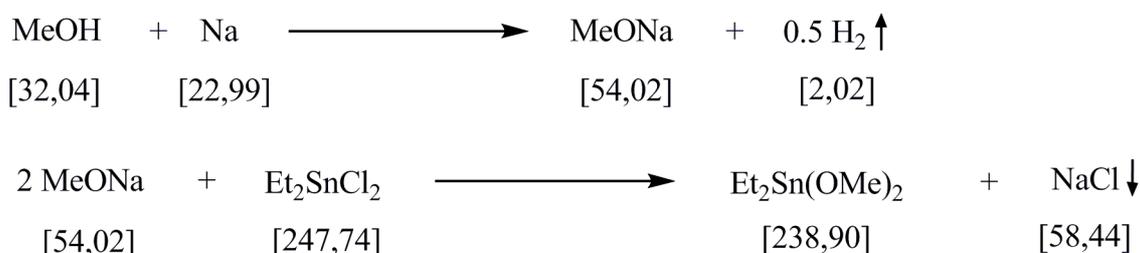


Abbildung 31: Darstellung von Diethyl(dimethoxy)stannan

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Methanol	CH ₃ OH	32,04	715,04	10,93	22,91
Natrium	Na	22,99	130,49	2,00	3,00
Diethylzinndichlorid	Et ₂ SnCl ₂	247,74	65,39	1,00	16,20
Diethyl(dimethoxy)-stannan	Et ₂ Sn(OMe) ₂	238,90	65,39	1,00	15,62
Natriumchlorid	NaCl	58,44	65,39	1,00	3,82

Tabelle 13: Einsatzmengen für die Darstellung von Diethyl(dimethoxy)stannan

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; D₂O): δ = -169,5- -170,5 ppm

¹³C-NMR (75,74 MHz; D₂O): δ = 9,13 ppm [s, CH₃-CH₂-], (²J (¹¹⁷⁻¹¹⁹Sn-¹³C) 38,0/38,0 Hz, 11,92 ppm [s, CH₃-CH₂-], (¹J (¹¹⁷⁻¹¹⁹Sn-¹³C) 646,5/676,4 Hz, 49,65 ppm [s, -OCH₃]

¹H-NMR (300,22 MHz; D₂O): δ= 1,100-1,150 ppm [s, CH₃-CH₂-], 3,388 ppm [s, OCH₃]

4.2.9 Dibutyldimethoxystannane (18)

In ein Schlenkrohr, welches mittels Eisbad auf 0 °C temperiert worden war, wurden 14,5 mL absolutes Methanol und 1,5 g Na gegeben und gerührt. Nach dem Auflösen wurde das dadurch gebildete Natriummethanolat wieder auf 0 °C gekühlt und eine Lösung aus 10 g Tributylzinnchlorid in 11 mL absolutem Methanol zugegeben. Nachdem alles zugetropft worden war, wurde über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde dann das bei der Reaktion gebildete Natriumchlorid mittels einer Zentrifuge abgetrennt. Dabei wurde zwei Stunden bei 2000 RPM zentrifugiert ⁴⁾. Die Lösung wurde abdekantiert und das Lösungsmittel bis zur Trockene unter vermindertem Druck abdestilliert.

Die daraus resultierende leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit wurde dann im Ölpumpenvakuum destilliert. Dabei wurde die Hauptfraktion bei einer Kopftemperatur von ca. 120 °C und einer Badtemperatur von 170 °C gesammelt.

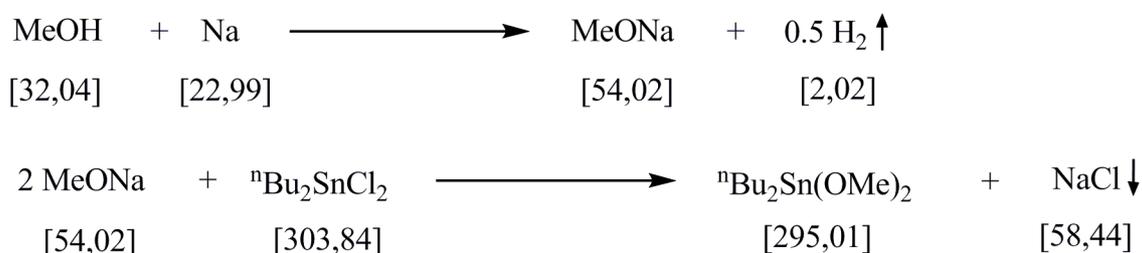


Abbildung 32: Darstellung von Dibutyl(dimethoxy)stannan

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Methanol	CH ₃ OH	32,04	357,68	10,87	11,46
Natrium	Na	22,99	66,12	2,01	1,52
Dibutylzinnchlorid	Bu ₂ SnCl ₂	303,84	32,91	1,00	10,00
Dibutyl(dimethoxy)-stannan	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	295,01	32,91	1,00	9,71
Natriumchlorid	NaCl	58,44	32,91	1,00	1,92

Tabelle 14: Einsatzmengen für die Darstellung von Dibutyl(dimethoxy)stannan

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; CDCl₃): δ = -159,1 ppm

¹H-NMR (300,22 MHz; CDCl₃): δ = 0,582 ppm [t, Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃], 0,900-1,100 ppm [m, Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃], 1,320 ppm [t, Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃], 3,224 ppm [s, OCH₃]

4.2.10 Tributyl(trimethylsilyl)stannane (4)

Die Darstellung von (4) wurde über Tributylzinnhydrid durchgeführt. Im ersten Schritt wurde kontrolliert, ob das eingesetzte Edukt sauber ist. Da es nach längerer Lagerung zu Hexabutylstannan umlagert, muss überprüft werden wie hoch der Gehalt an Verunreinigung ist.

In einen Dreihalskolben wurden 150 mL THF und 5 mL Tributylzinnhydrid gegeben. Der Kolben wurde dann mittels eines Methanol/lq. N₂ Kühlbades auf ca. -70 °C gebracht. Nun wurden 20 mL einer 1 M LDA/THF-Lösung zugetropft. Da die Reaktion exotherm ist, war eine Erwärmung des Systems auf -45 °C festzustellen. Nach drei Stunden wurden 2,4 mL Trimethylchlorsilan zugegeben und das Ganze langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen lassen.

Nachdem das Lösungsmittel unter verringertem Druck abdestilliert worden war, wurde der Rückstand destilliert. Bei einer Kopftemperatur von 89 °C und einer Badtemperatur von 128 °C wurde das Produkt im Ölpumpenvakuum abdestilliert.

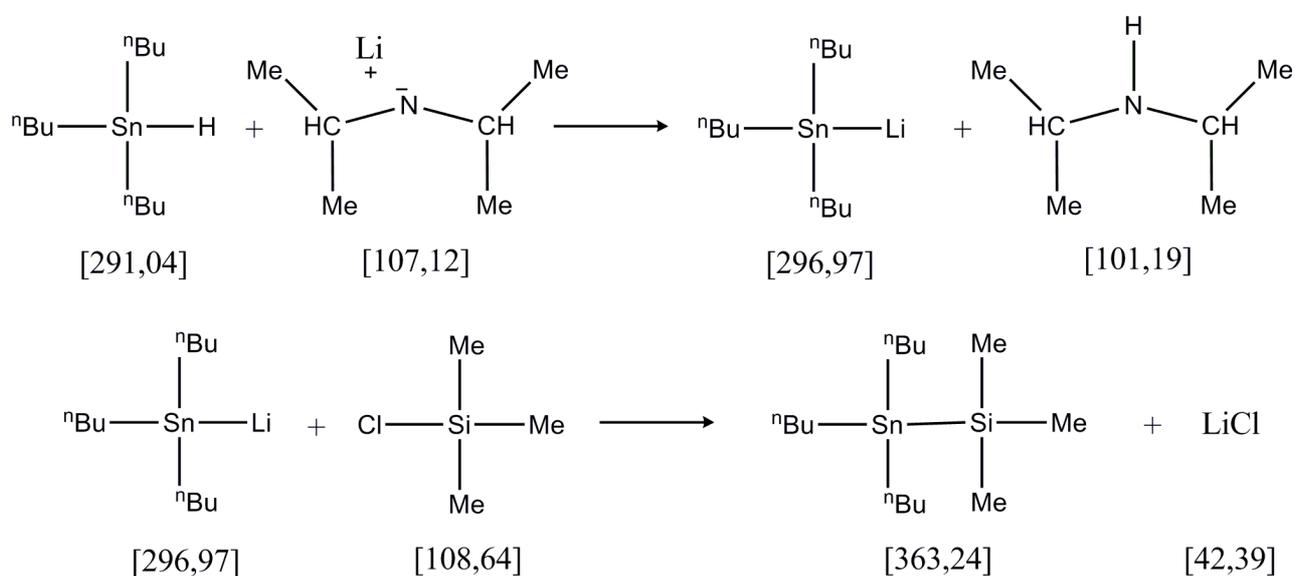


Abbildung 33: Darstellung von Tributyl(trimethylsilyl)stannan

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Tributylzinnhydrid	Bu ₃ SnH	291,04	18,90	1,00	5,50
Lithiumdiisopropylamid	i-Prop ₂ NLi	107,12	18,90	1,00	2,02
Tributylzinnlithium	Bu ₃ SnLi	296,97	18,90	1,00	5,61
Diisopropylamid	i-Prop ₂ NH	101,19	18,90	1,00	1,91
Trimethylchlorsilan	Me ₃ SiCl	108,64	18,90	1,00	2,04
Tributyl(trimethylsilyl)-stannan	Bu ₃ SnSiMe ₃	363,24	18,90	1,00	6,86
Lithiumchlorid	LiCl	42,39	18,90	1,00	0,80

Tabelle 15: Einsatzmengen für die Darstellung von Tributyl(trimethylsilyl)stannan

¹¹⁹Sn-NMR (111,945 MHz; CDCl₃): δ = -121,9 ppm ¹J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) 581,9 Hz; ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C) 252,2 Hz

²⁹Si-NMR (59,56 MHz; CDCl₃): δ = -10,25 ppm ¹J(²⁹Si-^{117/119}Sn) 554,9/581,0 Hz; ¹J(²⁹Si-¹³C) 43,3 Hz

¹³C-NMR (75,74 MHz; CDCl₃): δ = 1,66 ppm [s, Si-CH₃] ¹J(¹³C-²⁹Si) 49,0 Hz; 8,04 ppm [s,

Sn-CH₂-] ¹J(¹³C-^{117/119}Sn) 240,8/251,5 Hz; 13,91 ppm [s, Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃]; 27,80 ppm [s, Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃] ³J(¹³C-^{117/119}Sn) 48,6/48,6 Hz; 30,53 ppm [s, Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃]

¹H-NMR (300,22 MHz; CDCl₃): δ= 0,850-0,950 ppm [m, Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃], 1,322 ppm [t, Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃], 1,469 ppm [m, Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃]

4.2.11 Triphenyl(trimethylsilyl)stannane (3)

Die Darstellung von (3) ist wesentlich einfacher als die Darstellung von (4). Die Problematik der Distannanbildung ist bei der Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Magnesium nicht gegeben. Deswegen kann eine Wurtzkupplung durchgeführt werden.

In einen 1000 mL Dreihalskolben wurden 500 mL THF, 20 g Triphenylzinnchlorid und 2 g Magnesium gegeben. Danach wurde der Kolben samt Inhalt mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Nun wurde mithilfe einer Spritze das Trimethylchlorsilan zugetropft und das Ganze nach einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren sieben Stunden wurde die Reaktionslösung auf Rückfluss erhitzt. Am nächsten Tag wurde eine Standardaufarbeitung durchgeführt. Das Produkt liegt als leicht gelbliches, nadeliges Pulver vor.

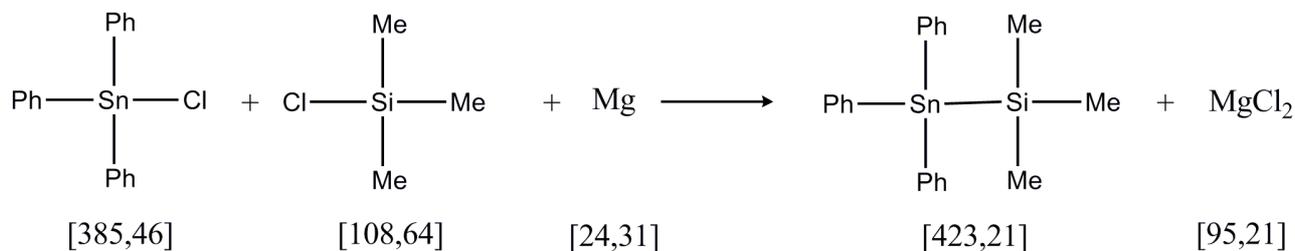


Abbildung 34: Darstellung von Triphenyl(trimethylsilyl)stannan

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Magnesium	Mg	24,31	82,27	1,59	2,00
Triphenylzinnchlorid	Ph ₃ SnCl	385,46	51,89	1,00	20,00
Trimethylchlorsilan	Me ₃ SiCl	108,64			
Triphenyl(trimethylsilyl)-stannan	Ph ₃ SnSiMe ₃	423,21	51,89	1,00	21,96
Magnesiumchlorid	MgCl ₂	95,21	51,89	1,00	4,94

Tabelle 16: Einsatzmengen für die Darstellung von Triphenyl(trimethylsilyl)stannane

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; CDCl₃): δ = -172,3 ppm ¹J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) 662,5 Hz; ²J(¹¹⁹Sn-¹H) 34,8 Hz

²⁹Si-NMR (59,56 MHz; CDCl₃): δ = -8,474 ppm ¹J(²⁹Si-^{117/119}Sn) 633,6/663,2 Hz

¹H-NMR (300,22 MHz; CDCl₃): δ = 0,549 ppm [s, Si-CH₃] ²J(¹H-¹¹⁹Sn) 33,4 Hz ¹J(¹H-¹³C) 121,0 Hz; 7,400 ppm [t, meta,para-Ph]; 7,582 ppm [m, ortho-Ph]

4.2.12 Diphenyl-bis(trimethylsilyl)stannane (1)

Die Darstellung von (11) verläuft ähnlich wie die von (3). Wie bereits von Fischer et al.²⁾ 2005 beschreiben wurde, bildet sich zuerst der 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodecaphenylhexastannanin, im nächsten Schritt dann (2) und erst nach 24 Stunden Reaktionszeit ist das gewünschte Produkt (1) dargestellt.

In einen 500 mL 3-Halskolben mit einem Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem Hahn wurden 300 mL THF und 10 g (12) gegeben. Nachdem die Reaktionsapparatur mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt worden war, wurden 3 g Magnesium und 7,3 mL Trimethylchlorsilan zugegeben. Nach ca. fünf Minuten wurde eine deutliche Verfärbung der Reaktionslösung festgestellt und das Eisbad nach einer Stunde entfernt. Danach wurde für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfritten des Magnesiums wurde das Lösungsmittel unter verringertem Druck abdestilliert und eine Standardaufarbeitung

durchgeführt.

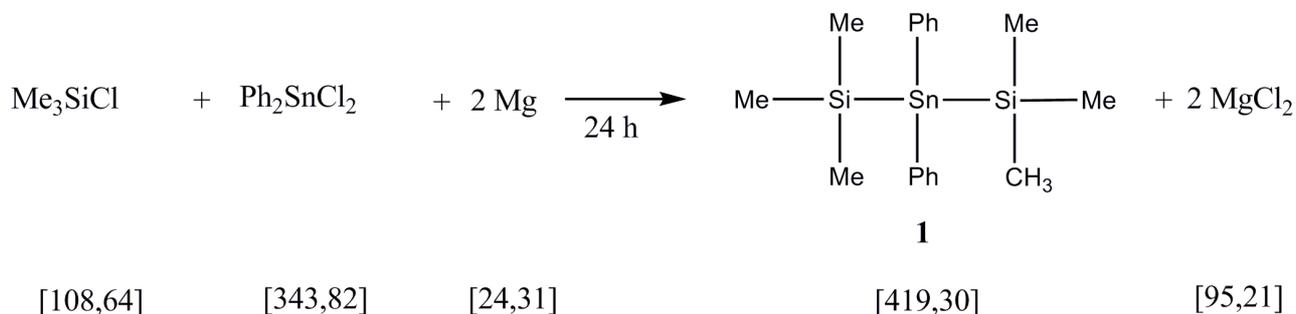


Abbildung 35: Darstellung von Diphenyl-bis(trimethylsilyl)stannan

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Magnesium	Mg	24,31	123,41	4,24	3,00
Diphenylzinndichlorid	Ph ₂ SnCl ₂	343,82	29,08	1,00	10,00
Trimethylchlorsilan	Me ₃ SiCl	108,64	57,12	1,96	6,21
Diphenyl-bis(trimethylsilyl)-stannan	Ph ₂ Sn(SiMe ₃) ₂	419,30	29,08	1,00	12,20
Magnesiumchlorid	MgCl ₂	95,21	57,12	1,96	5,44

Tabelle 17: Einsatzmengen für die Darstellung von Diphenyl-bis(trimethylsilyl)stannan

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; CDCl₃): δ = -254 ppm ¹J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) 512 Hz

²⁹Si-NMR (59,56 MHz; CDCl₃): δ = -6,742 ppm ¹J(²⁹Si-^{117/119}Sn) 490/512 Hz; ¹J(²⁹Si-¹³C) 44 Hz

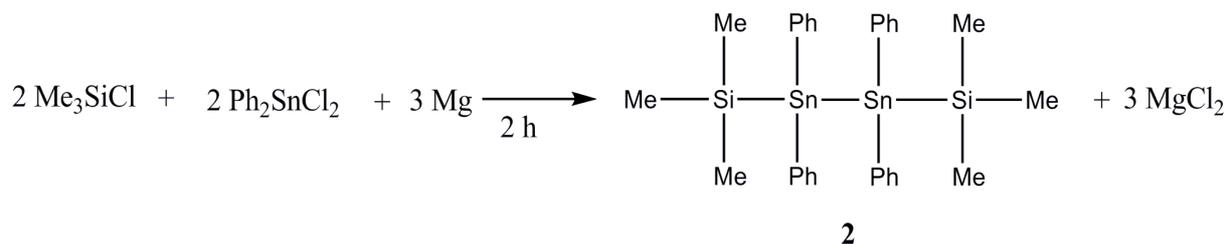
¹³C-NMR (75,74 MHz; CDCl₃): δ = 2,46 ppm [s, Si-CH₃] ¹J(¹³C-²⁹Si) 51,0 Hz; 138,56 ppm [s, (1,2,6)-Ph]; 128,80 ppm [s, (3,4,5)-Ph]

¹H-NMR (300,22 MHz; CDCl₃): δ = 0,735 ppm [s, Si-CH₃] ²J(¹H-¹¹⁹Sn) 43,7 Hz ¹J(¹H-¹³C) 120,6 Hz; 7,582 ppm [m, metha,para-Ph]; 7,845 ppm [d, ortho-Ph]

Die Standardaufarbeitung beginnt mit dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter verringertem Druck. Im nächsten Schritt wird die verbleibende Substanzmenge in der nötigen Menge Pentan gelöst und für ca. zwei Stunden gerührt. Danach wird unter Schutzgas abfiltriert und der Niederschlag verworfen. Die Lösung wird bis zur Trockene eingeeengt und danach je nach Bedarf aus Pentan umkristallisiert.

4.2.13 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)distannan (2)

Verbindung (2) ist das zweite gebildete Produkt der Reaktionskaskade, welches bereits in Kapitel 4.2.12 als Zwischenprodukt beschrieben wurde. Hier wird die Reaktion jedoch nach ca. zwei Stunden durch Abfrühen des restlichen Magnesiums abgestoppt. Danach wurde dann das Lösungsmittel unter verringertem Druck abdestilliert und eine Standardaufarbeitung durchgeführt.



[108,64]

[343,82]

[24,31]

[692,18]

[95,21]

Abbildung 36: Darstellung von 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)distannan

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Magnesium	Mg	24,31	123,41	4,24	3,00
Diphenylzinndichlorid	Ph ₂ SnCl ₂	343,82	29,08	1,00	10,00
Trimethylchlorsilan	Me ₃ SiCl	108,64	57,12	1,96	6,21
1,1,2,2-tetraphenyl- 1,2-bis(trimethylsilyl)- distannan	SiMe ₃ -Ph ₂ Sn-SnPh ₂ -SiMe ₃	692,18	29,08	1,00	12,20
Magnesiumchlorid	MgCl ₂	95,21	57,12	1,96	5,44

Tabelle 18: Einsatzmengen für die Darstellung von 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)distannan

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; CDCl₃): δ = -231 ppm ¹J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn) 1483 Hz; ¹J(¹¹⁹Sn-²⁹Si) 510 Hz;

²⁹Si-NMR (59,56 MHz; CDCl₃): δ = -6,090 ppm ¹J(²⁹Si-^{117/119}Sn) 487/510 Hz; ²J(²⁹Si-^{117/119}Sn) 55,6/58 Hz; ¹J(²⁹Si-¹³C) 45 Hz

¹H-NMR (300,22 MHz; CDCl₃): d = 0,315 ppm [s, Si-CH₃] 2J(¹H-^{117/119}Sn) 31,0/32,5 Hz; 7,25-7,30 ppm [m, meta,para-Ph]; 7,48-7,52 ppm [m, ortho-Ph]

4.3 Di-, Tri-, Tetra- und Oligostannane

4.3.1 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-triphenyldistannan (19)

Bei der Darstellung von (19) wird der in dieser Arbeit vorgestellte, neuartige Reaktionsmechanismus angewandt. Verbindung (19) wird aus Verbindung (3) und Verbindung (13) dargestellt. Durch die Abspaltung von Trimethylmethoxysilan wird eine Sn-Sn Bindung gebildet. Der durch die Kopplung abgespaltene Silylether wurde mittels Vakuum während der

Reaktion kontinuierlich entfernt. Weiters wird die Reaktion auf 100 °C temperiert und ohne Lösungsmittel durchgeführt.

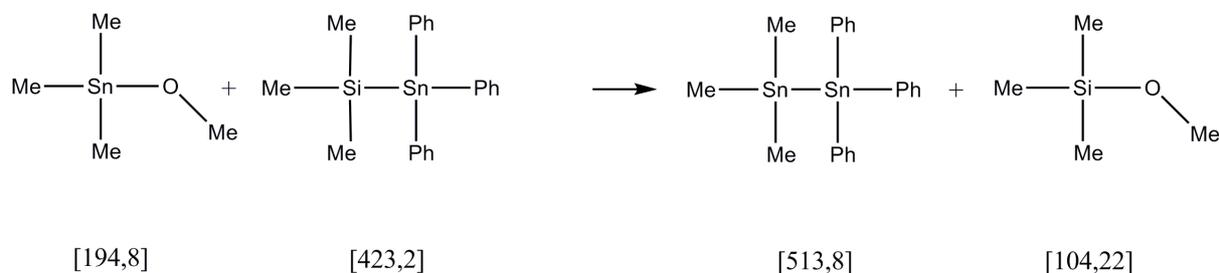


Abbildung 37: Darstellung von 1,1,1-trimethyl-2,2,2-triphenyldistannan (19)

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Trimethyl(methoxy)stannan	Me ₃ SnOMe	194,8	5,00	1,00	0,974
Triphenyl-trimethylsilylstannan	Ph ₃ SnSiMe ₃	423,20	5,00	1,00	2,115
1,1,1-Trimethyl-2,2,2-triphenyldistannan	Me ₃ Sn-SnPh ₃	513,80	5,00	1,00	2,569
Trimethylmethoxysilan	Me ₃ SiOMe	104,22	5,00	1,00	0,521

Tabelle 19: Einsatzmengen für die Darstellung von 1,1,1-trimethyl-2,2,2-triphenyldistannan (19)

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; CDCl₃) δ = -153 ppm; -92 ppm ¹J(¹¹⁹Sn-^{119/117}Sn) 4255/4068 Hz

HR-EI-TOF-MS (70 eV): 513,9943 [M]⁺, 498,9634 [M-CH₃]⁺

4.3.2 1,1,1-Tributyl-2,2,2-triphenyldistannan (20)

Verbindung (20) wird aus Verbindung (3) und Verbindung (14) dargestellt. Durch die Abspaltung von Trimethylmethoxysilan wird eine Sn-Sn Bindung gebildet. Der durch die Kopplung abgespaltene Silylether wurde mittels Vakuum während der Reaktion kontinuierlich entfernt. Die Reaktion verläuft bei 100 °C ohne Lösungsmittel.

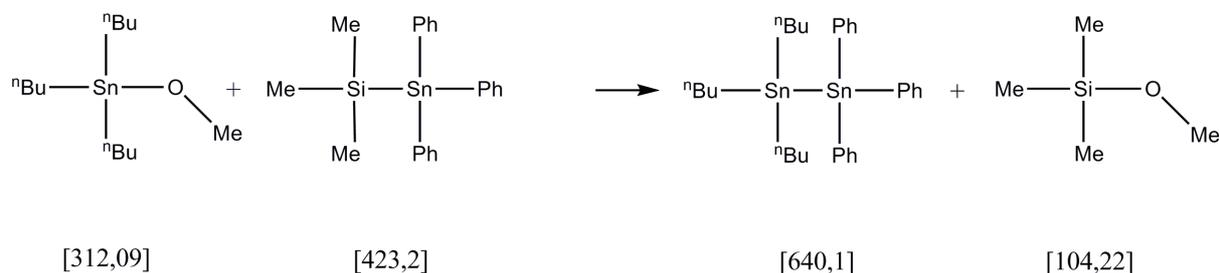


Abbildung 38: Darstellung von 1,1,1-tributyl-2,2,2-triphenyldistannan(20)

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Tributyl(methoxy)stannan	Bu ₃ SnOMe	312,1	3,00	1,00	0,936
Diphenyl-bis(trimethylsilyl)stannan	Ph ₃ SnSiMe ₃	423,20	3,00	1,00	1,269
1,1,1-tributyl-2,2,2-triphenyldistannan	Bu ₃ Sn-SnPh ₃	640,10	3,00	1,00	1,920
Trimethylmethoxysilan	Me ₃ SiOMe	104,22	3,00	1,00	0,313

Tabelle 20: Einsatzmengen für die Darstellung von 1,1,1-tributyl-2,2,2-triphenyldistannan (20)

¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; CDCl₃) δ = -146 ppm; -68 ppm ¹J(¹¹⁹Sn-^{119/117}Sn) 3175/3034 Hz

4.3.3 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2,2-diphenyltristannan (7)

Bei der Darstellung von (7) wird der in dieser Arbeit vorgestellte, neuartige Reaktionsmechanismus angewandt. Verbindung (7) wird aus Verbindung (1) und Verbindung (16) dargestellt. Durch die Abspaltung von Trimethylmethoxysilan wird eine Sn-Sn Bindung gebildet. Der durch die Kopplung abgespaltene Silylether wurde mittels Vakuum während der Reaktion kontinuierlich entfernt.

In ein Schlenkrohr, welches mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt worden war, wurden 0,487 g (16) und 0,524 g (1) gegeben. Nach ca. 45 Minuten wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und dann nach weiteren 30 Minuten mittels ¹¹⁹Sn-NMR vermessen.

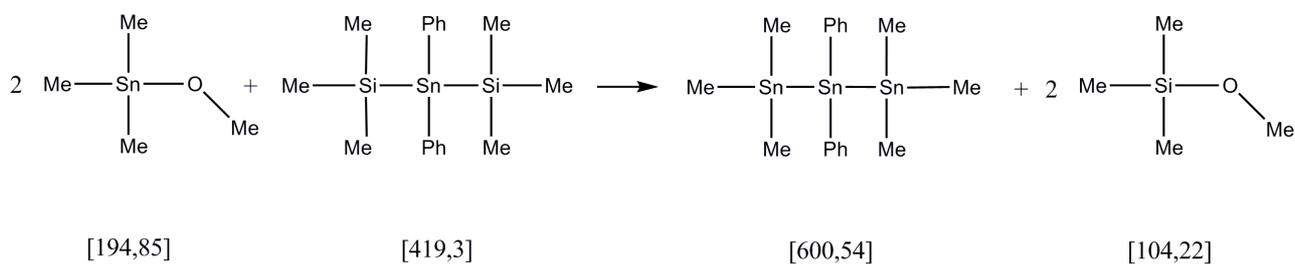
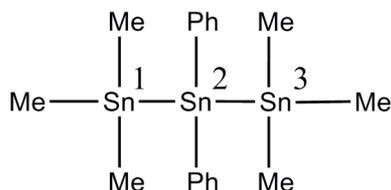


Abbildung 39: Darstellung von 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2,2-diphenyltristannan

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Trimethyl(methoxy)stannan	Me ₃ SnOMe	194,85	2,50	2,00	0,487
Diphenyl-bis(trimethylsilyl)stannan	Ph ₂ Sn(SiMe ₃) ₂	419,30	1,25	1,00	0,524
1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2,2-diphenyltristannan	Me ₃ Sn-SnPh ₂ -SnMe ₃	600,54	1,25	1,00	0,751
Trimethylmethoxysilan	Me ₃ SiOMe	104,22	2,50	2,00	0,261

Tabelle 21: Einsatzmengen für die Darstellung von 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2,2-diphenyltristannan



¹¹⁹Sn -NMR (111,945 MHz; CDCl₃) Sn^{1/3} δ = -233 ppm; Sn² δ = -88 ppm ¹J(¹¹⁹Sn-^{119/117}Sn) 2715/2594 Hz; ²J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn) 668 Hz

4.3.4 1,1,1,3,3,3-Hexabutyl-2,2-diphenyltristannan (6)

Die Darstellung von (6) verläuft gleich wie die von (7).

In ein Schlenkrohr, welches mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt worden war, wurden 0,624 g von Verbindung (14) und 0,419 g von (1) gegeben. Nach 45 Minuten wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und nach weiteren 30 Minuten mittels ¹¹⁹Sn-

NMR vermessen.

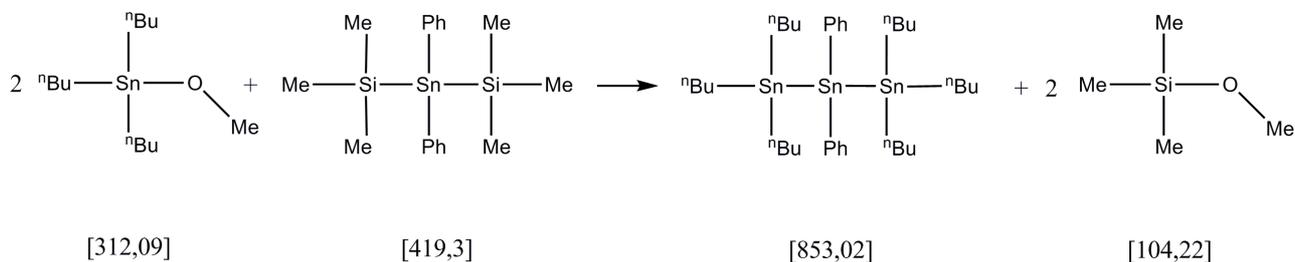
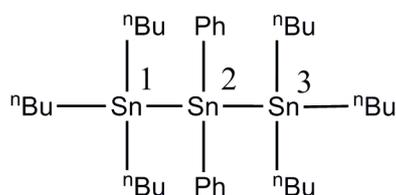


Abbildung 40: Darstellung von 1,1,1,3,3,3-hexabutyl-2,2-diphenyltristannan

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Tributylmethoxystannan	Bu ₃ SnOMe	312,09	2,00	2,00	0,624
Diphenyl-bis(trimethylsilyl)stannan	Ph ₂ Sn(SiMe ₃) ₂	419,30	1,00	1,00	0,419
1,1,1,3,3,3-hexabutyl-2,2-diphenyltristannan	Bu ₃ Sn-SnPh ₂ -SnBu ₃	853,02	1,00	1,00	0,853
Trimethylmethoxysilan	Me ₃ SiOMe	104,22	2,00	2,00	0,208

Tabelle 22: Einsatzmengen für die Darstellung von 1,1,1,3,3,3-hexabutyl-2,2-diphenyltristannan



¹¹⁹Sn-NMR (111,945 MHz; CDCl₃) Sn^{1/3} δ = -235 ppm; Sn² δ = -68 ppm ¹J(¹¹⁹Sn-^{119/117}Sn) 1847/1760 Hz; ²J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn) 418 Hz

HR-ESI-TOF-MS (70 eV): 852,2007 [M]⁺, 795,1361 [M-C₄H₉]⁺, 739,0680 [M-C₈H₁₈]⁺, 638,0062 [M-C₁₂H₂₇]⁺

4.3.5 1,1,1,4,4,4-Hexabutyl-2,2,3,3-tetraphenyltetrastannan (9)

Die Darstellung von (9) verläuft gleich wie die von (7).

In ein Schlenkrohr, welches mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt worden war, wurden 0,559 g von Verbindung (14) und 0,620 g von (2) gegeben. Nach 45 Minuten wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und nach weiteren 30 Minuten mittels ^{119}Sn -NMR vermessen.

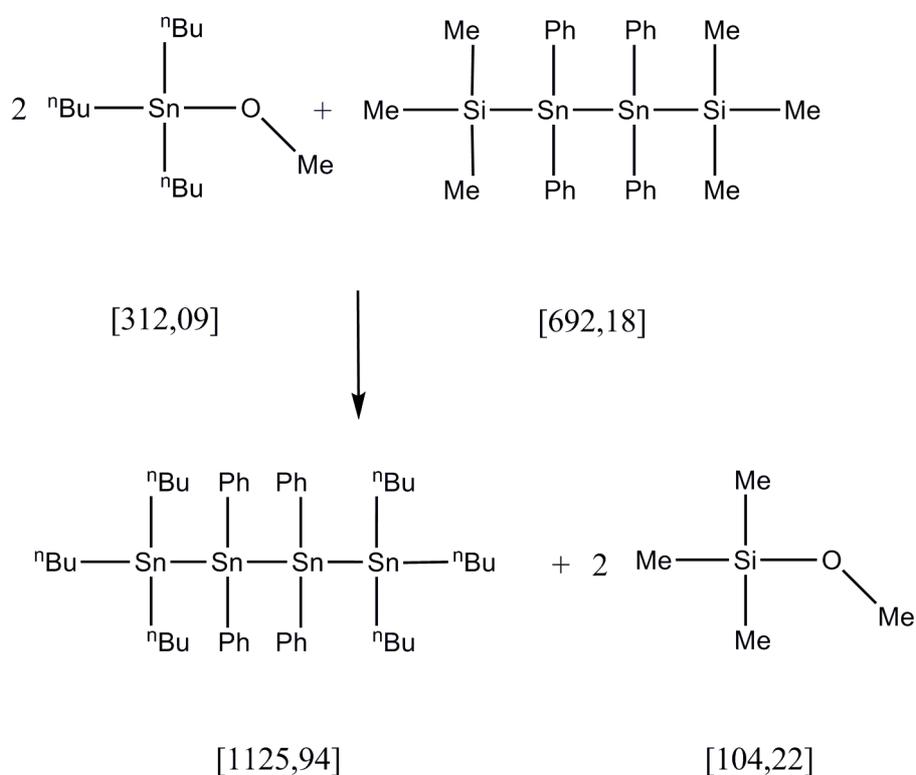
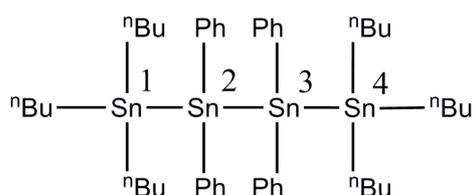


Abbildung 41: Darstellung von Die Darstellung 1,1,1,4,4,4-hexabutyl-2,2,3,3-tetraphenyltetrastannan

Substanz	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Mole [mmol]	Äq	Masse [g]
Tributylmethoxystannan	Bu ₃ SnOMe	312,09	1,79	2,00	0,559
1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)distannan	Ph ₄ Sn ₂ (SiMe ₃) ₂	692,18	0,89	1,00	0,620
1,1,1,4,4,4-hexabutyl-2,2,3,3-tetraphenyltetrastannan	Bu ₃ Sn-SnPh ₂ -SnPh ₂ -SnBu ₃	1125,94	0,89	1,00	1,002
Trimethylmethoxysilan	Me ₃ SiOMe	104,22	1,79	2,00	0,186

Tabelle 23: Einsatzmengen für die Darstellung von 1,1,1,4,4,4-hexabutyl-2,2,3,3-tetraphenyltetrastannan



¹¹⁹Sn-NMR (111,945 MHz; CDCl₃) Sn^{1/4} δ = -223 ppm; Sn^{2/3} δ = -60 ppm ¹J(¹¹⁹Sn-^{119/117}Sn) 1715/1638 Hz; ¹J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn) 901 Hz; ²J(¹¹⁹Sn-^{119/117}Sn) 291/281 Hz; ³J(¹¹⁹Sn-¹¹⁷Sn) 165 Hz

4.3.6 Reaktion von Diethyldimethoxystannan mit Diphenylbis(trimethylsilyl)stannan

Ein Schlenkrohr wurde mittels eines Kühlbades (Kühlmethanol und lq. N₂) auf -75 °C gekühlt. Im nächsten Schritt wurden 5 mL THF vorgelegt und die beiden Edukte, (1) und (17), zugegeben. Nun wurde vorsichtig Vakuum gezogen und somit die Lösung entgast bzw. das bereits entstandene Trimethylmethoxysilan angetrennt. Sobald die heftige Gasentwicklung abgeschlossen ist, wurde das Vakuum dauernd beaufschlagt. Nachdem die Reaktionslösung im Dewar auf etwa 0 °C gekommen und das gesamte THF abgezogen war, wurde der Rückstand in Benzol-d₆ aufgenommen und mittels ¹¹⁹Sn-NMR vermessen.

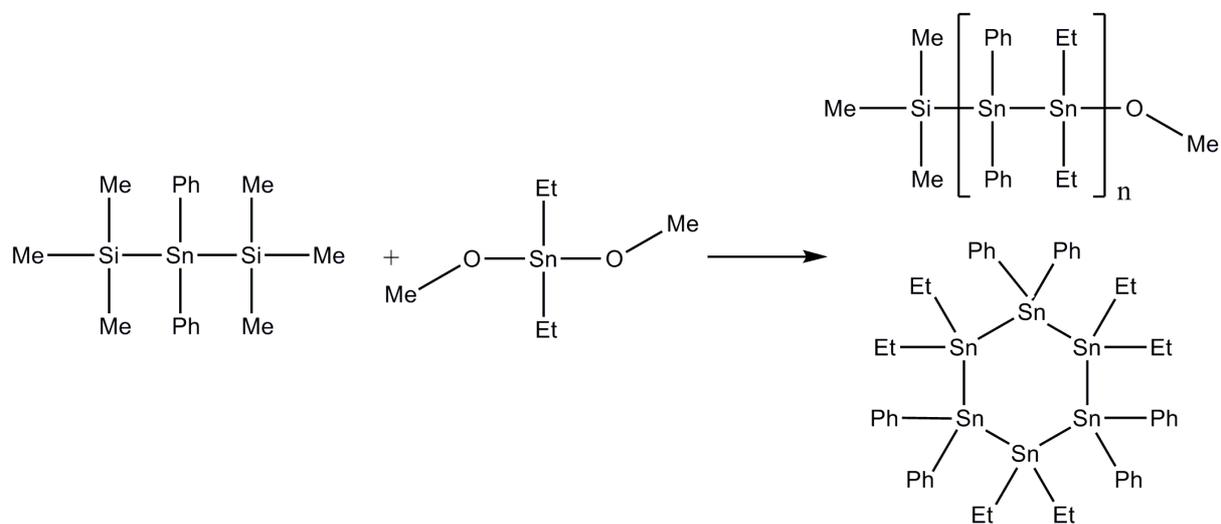


Abbildung 42: Reaktion von (1) mit (17)

GPC: $M_n = 2.912$, $M_w = 4.310$, $PDI = 1,480$

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung von Zinn.....	5
Abbildung 2: Umsetzung von Trimethylsilyl-Substituierten Stannanen mit substituierten Stannanen.....	7
Abbildung 3: Beispiele für Bis(trimethylsilyl)stannan und Trimethylsilylstannane.....	8
Abbildung 4: Darstellung von Dimeren Silyl-Stannyleinheiten.....	9
Abbildung 5: Darstellung von Diphenylbis(trimethylsilyl)stannan.....	9
Abbildung 6: Darstellung von Triphenyl(trimethylsilyl)stannan.....	10
Abbildung 7: Darstellungsversuch von Tributyl(trimethylsilyl)stannan.....	10
Abbildung 8: Darstellung von Tributyl(trimethylsilyl)stannan.....	11
Abbildung 9: Darstellung von Dibutylbis(trimethylsilyl)stannan.....	11
Abbildung 10: Reaktion von Silylstannan mit Chlorstannan.....	12
Abbildung 11: Darstellung von Mono- bzw. Dimethoxystannanen	13
Abbildung 12: Reaktion von Silylstannan mit Kaliumalkoxyolat.....	14
Abbildung 13: Reaktion von Silylstannan mit Methoxystannan.....	14
Abbildung 14: Kombinationsmöglichkeiten zur Bildung von Distannanen mittels Trimethylmethoxysilanabspaltung.....	15
Abbildung 15: Dimethyldimethoxystannan und Triphenyltrimethylsilylstannan.....	17
Abbildung 16: Darstellung von Tristannanen.....	18
Abbildung 17: Darstellung von Tertastannanen.....	18
Abbildung 18: ^{119}Sn -NMR von (9).....	20
Abbildung 19: ^{119}Sn -NMR Spektrum von (9) - Tributyl-Bereich.....	21
Abbildung 20: ^{119}Sn -NMR Spektrum von (9) - Phenylbereich.....	22
Abbildung 21: Darstellung von Oligo und Polymeren Stannanen.....	23
Abbildung 22: Ausblick.....	25
Abbildung 23: Lineare und cyclische Oligostannane.....	25
Abbildung 24: Darstellung von Tetraethylzinn.....	28
Abbildung 25: Darstellung von Diethylzinndichlorid.....	29
Abbildung 26: Darstellung von Diphenylzinndichlorid.....	30
Abbildung 27: Darstellung von Trimethyl(methoxy)stannan.....	31
Abbildung 28: Darstellung von Tributyl(methoxy)stannan.....	32
Abbildung 29: Darstellung von Triphenyl(methoxy)stannan.....	34
Abbildung 30: Darstellung von Dimethyl(dimethoxy)stannan.....	35
Abbildung 31: Darstellung von Diethyl(dimethoxy)stannan.....	36
Abbildung 32: Darstellung von Dibutyl(dimethoxy)stannan.....	37
Abbildung 33: Darstellung von Tributyl(trimethylsilyl)stannan.....	39
Abbildung 34: Darstellung von Triphenyl(trimethylsilyl)stannan.....	40
Abbildung 35: Darstellung von Diphenyl-bis(trimethylsilyl)stannan.....	42
Abbildung 36: Darstellung von 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)distannan	43

Abbildung 37: Darstellung von 1,1,1-trimethyl-2,2,2-triphenyldistannan (19).....	45
Abbildung 38: Darstellung von 1,1,1-tributyl-2,2,2-triphenyldistannan(20).....	46
Abbildung 39: Darstellung von 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2,2-diphenyltristannan.....	47
Abbildung 40: Darstellung von 1,1,1,3,3,3-hexabutyl-2,2-diphenyltristannan.....	48
Abbildung 41: Darstellung von Die Darstellung 1,1,1,4,4,4-hexabutyl-2,2,3,3-tetraphenyltetrastannan.....	49
Abbildung 42: Reaktion von (1) mit (17).....	51

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Synthisierte Ausgangsverbindungen.....	8
Tabelle 2: Isotopenhäufigkeiten.....	19
Tabelle 3: Kopplungskonstanten zu Abbildung 19.....	21
Tabelle 4: Kopplungskonstanten zu Abbildung 20.....	22
Tabelle 5: Aufstellung der Messfrequenz und Standards der NMR-Messungen.....	26
Tabelle 6: Einsatzmengen für die Darstellung von Tetraethylzinn.....	28
Tabelle 7: Einsatzmenge für die Darstellung von Diethylzinndichlorid.....	29
Tabelle 8: Einsatzmengen für die Darstellung von Diphenylzinndichlorid.....	30
Tabelle 9: Einsatzmengen für die Darstellung von Trimethyl(methoxy)stannan.....	31
Tabelle 10: Einsatzmengen für die Darstellung von Tributyl(methoxy)stannan.....	33
Tabelle 11: Einsatzmengen für die Darstellung von Triphenyl(methoxystannan).....	34
Tabelle 12: Einsatzmengen für die Darstellung von Dimethyl(methoxy)stannan.....	35
Tabelle 13: Einsatzmengen für die Darstellung von Diethyl(dimethoxy)stannan.....	36
Tabelle 14: Einsatzmengen für die Darstellung von Dibutyl(dimethoxy)stannan.....	38
Tabelle 15: Einsatzmengen für die Darstellung von Tributyl(trimethylsilyl)stannan.....	39
Tabelle 16: Einsatzmengen für die Darstellung von Triphenyl(trimethylsilyl)stannane.....	41
Tabelle 17: Einsatzmengen für die Darstellung von Diphenyl-bis(trimethylsilyl)stannan.....	42
Tabelle 18: Einsatzmengen für die Darstellung von 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)distannan.....	44
Tabelle 19: Einsatzmenegen für die Darstellung von 1,1,1-trimethyl-2,2,2-triphenyldistannan (19).....	45
Tabelle 20: Einsatzmengen für die Darstellung von 1,1,1-tributyl-2,2,2-triphenyldistannan (20).....	46
Tabelle 21: Einsatzmengen für die Darstellung von 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2,2-diphenyltristannan.....	47
Tabelle 22: Einsatzmengen für die Darstellung von 1,1,1,3,3,3-hexabutyl-2,2-diphenyltristannan.....	48
Tabelle 23: Einsatzmengen für die Darstellung von 1,1,1,4,4,4-hexabutyl-2,2,3,3-tetraphenyltetrastannan.....	50

5 Literaturverzeichnis

- [1] C.A. Kraus, H. Eatough, *J. Am. Chem. Soc.*; **1933**, 55, 5008.
- [2] R. Fischer, T. Schollmeier, M. Schürmann, F. Uhlig, *App. Organom. Chem.*; **2005**, 19, 523-529
- [3] J.D. Kennedy, W. McFarlane, P. J. Smith, R. F. M. White, L. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*; **1973**, 1785-1788
- [4] D.L. Alleston, A.G. Davies, *J. Chem. Soc.*; **1962**, 2050-2054
- [5] A. Zabardasti, M. Asadi and A. Kakanejadifard, *J. Heterocyclic Chem.*, **2006**, 43, 1157-1160
- [6] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. II*, **1975**, 768-769
- [7] A. G. Davies, M. Gielen, K. H. Pannell, E.R.T. Tiekink, *Tin Chemistry*, **2008**, 10
- [8] A. Ladenburg, *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, **1870**, 353-358
- [9] F. Uhlig, C. Kayser, R. Klassen, U. Hermann, L. Brecker, M. Schuermann, K. Ruhland-Senge, U. Englich, *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences* , **1999**, 54, 278-287
- [10] K.C. Pullaiah, R.K. Surapaneni, C. Bheemasankara Rao, K.F. Albizati, B.W. Sullivan, D.J. Faulkner, H. Cun-heng, J. Clardy, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 3666-3667
- [11] R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, F. Uhlig, *Inorganic Chem.*, submitted for publication