

Johann PICHLER

Precursor für wasserlösliche Organozinnverbindungen

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplomingenieurs

der Studienrichtung Technische Chemie
erreicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Frank Uhlig
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Graz

2009

"Gutta cavat lapidem, non vi, sed saepe cadendo."

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Uhlig. Er gab mir die Möglichkeit dieses interessante und vielfältige Thema zu bearbeiten und hierbei meine eigenen Ideen und Vorstellungen zu verwirklichen. Gleichzeitig hatte er immer ein offenes Ohr für Probleme aller Art. Seine fachliche Kompetenz einerseits und seine menschliche Art andererseits haben mir dabei geholfen selbst bei Rückschlägen stets Freude an der Arbeit zu haben und mich schlussendlich als vollwertiges Mitglied der AG-Uhlig zu fühlen.

Weiters möchte ich mich bei Dr. Roland Fischer und Dr. Jörg Albering für die Versuche bedanken am X-Ray-Einkristalldiffraktometer brauchbare Kristallstrukturen meiner Verbindungen zu erhalten.

Ein weiterer Dank gebührt Dr. Robert Saf für die Messung von HR-MS an den Zinn enthaltenden Verbindungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Tanja Wrodnigg da sie stets Zeit für Hilfestellungen bei kleineren Problemen in der Zuckerchemie hatte.

Ein herzliches Dankeschön ergeht auch an meine Kollegen aus dem Labor 016. Eure freundliche und kollegiale Art, sowie fachlich stets erfrischender Diskurs haben genauso wie kleine gegenseitige Hilfestellungen bei alltäglichen Laborproblemen und zeitweiliger Nachsicht mit meiner Person dazu geführt, dass die letzten Monate in jeder Hinsicht eine Bereicherung für mich waren.

Für Ihren hohen Syntheseeifer möchte ich mich auch bei all meinen Projekt- und Sommerstudenten bedanken. Ohne Eure zusätzlichen Hände wäre es nicht möglich gewesen die doch beträchtlichen Substanzmengen darzustellen.

Der AG-Uhlig sowie dem Rest des Inst. f. Anorg. Chemie danke ich für Hilfestellungen aller Art.

Meiner Mutter für all ihre Mühe und Geduld. Ohne Deine moralische und materielle Unterstützung über all die Jahre hinweg wäre mein Studium genauso wie viele andere Dinge in meinem Leben nicht in dieser Art möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

1. Inhaltsverzeichnis	4
2. Einleitung und Aufgabenstellung	7
3. Literaturstand	9
4. Durchführung und Ergebnisse	11
4.1. Metallierung des Chlorpropylimins	11
4.2. Stannylierung des Chlorpropylimins	12
4.3. Stannylierung des Chlorpropylimins über Zinnhydride	14
4.4. Stannylierung des Chlorpropylimins über Trimethylsilyl substituierte Stannane	17
4.5. Darstellung der freien Amine	17
4.6. Darstellung der Galacturonamide	20
4.7. Kristallstruktur des Adamantylamids der Triphenylaminozinnverbindung	23
5. Zusammenfassung und Ausblick	26
6. Experimenteller Teil	28
6.1. Allgemeines	28
6.1.1. Allgemeine Arbeitsmethoden	28
6.1.2. Analytik	28
6.2. Herstellung der Edukte	29
6.2.1. <i>N</i> -Benzyliden-3-chlorpropan-1-amin	29
6.2.2. 3-Chlor- <i>N</i> -(2,2-dimethylpropyliden)-propan-1-amin	29
6.2.3. ⁿ Propyldiphenylzinnchlorid	30
6.2.4. ⁿ Propyldiphenylzinnhydrid	31
6.2.5. ⁿ Propyldiphenyl-(trimethylsilyl)-stannan	32
6.2.6. ^t Butyl(diphenyl)zinnchlorid	32
6.2.7. ^t Butyl(diphenyl)zinnhydrid	33
6.2.8. Diphenylbis-(trimethylsilyl)-stannan	34
6.2.9. 1,2:3,4-Di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galactopyranose	35
6.2.10. 1,2:3,4-Di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galacturonsäure	36
6.2.11. 1,2:3,4-Di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galacturonsäurechlorid	37
6.3. Herstellung der Zielverbindungen	38
6.3.1. <i>N</i> -Benzyliden-3-(triphenylstannyl)-propan-1-amin	38
6.3.2. <i>N</i> -(2,2-Dimethylpropyliden)-3-(triphenylstannyl)-propan-1-amin	39
6.3.3. 3-(Triphenylstannyl)-propan-1-aminhydrochlorid	39
6.3.4. 3-(Triphenylstannyl)-propan-1-amin	40
6.3.5. <i>N</i> -(2,2-Dimethylpropyliden)-3-(tributylstannyl)-propan-1-amin	41
6.3.6. 3-(Tributylstannyl)-propan-1-amin	42
6.3.7. <i>N</i> -(2,2-Dimethylpropyliden)-3-(diphenyl(propyl)stannyl)-propan-1-amin	43
6.3.8. <i>N</i> -(2,2-Dimethylpropyliden)-3-(diphenyl(propyl)stannyl)-propan-1-amin	44
6.3.9. 3-(Diphenyl(propyl)stannyl)-propan-1-amin	44
6.3.10. 3-[^t Butyl(diphenyl)stannyl]- <i>N</i> -(2,2-dimethylpropyliden)-propan-1-amin	45
6.3.11. 3-[^t Butyl(diphenyl)stannyl]-propan-1-amin	46
6.3.12. Diphenylbis-(3-aminoprop-1-yl)-stannan	48
6.3.13. <i>N</i> -[3-(Chlor(diphenyl)stannyl)-prop-1-yl]-adamantylamid	49
6.3.14. <i>N</i> -[3-(Tributylstannyl)-prop-1-yl]-1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galacturonamid	50

6.3.15. <i>N</i> -[3-(Diphenyl(propyl)stannyl)prop-1-yl]-1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galacturonamid	51
6.3.16. <i>N</i> -[3-(^t Butyl(diphenyl)stannyl)prop-1-yl]-1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galacturonamid	52
6.3.17. <i>N</i> -[3-(Triphenylstannyl)prop-1-yl]-1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galacturonamid	53
6.3.18. <i>N</i> -[3-(Dichlor(propyl)stannyl)prop-1-yl]-1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galacturonamid	54
6.3.19. <i>N</i> -[3-(^t Butyl(dichlor)stannyl)prop-1-yl]-1,2:3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-galacturonamid	55
7. Literaturverzeichnis	56
8. Anhang	58
8.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 16	58
8.2. Bindungslängen [Å] von 16	59
8.3. Bindungswinkel [°] von 16	60

Abkürzungsverzeichnis

ⁿ Bu	Butyl
^t Bu	<i>tert.</i> -Butyl
^t BuOK	Kalium <i>tert.</i> -Butanolat
CH	Cyclohexan
δ	Verschiebung in NMR-Experimenten rel. zur Referenzsubstanz
d. Th.	der Theorie
EE	Ethylacetat
Et ₂ O	Diethylether
GC-MS	Gaschromatographie mit massenspektrometrischem Detektor
Hz	Hertz
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LFM	Laufmittel
Lsgm.	Lösungsmittel
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
ⁿ Pr	Propyl
ppm	parts per million
Pyr	Pyridin
Rf	Retentionsfaktor
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl

Einleitung und Aufgabenstellung

Ausgehend von ihrer industriellen Anwendung, sind die Organoelement-Verbindungen der 14. Gruppe mit Abstand die bedeutendsten. Hierbei vor allem Derivate des Siliziums und des Zinns. Die vielfältigen Eigenschaften dieser Substanzen bewirkten eine intensive Untersuchung ihrer Chemie beginnend in den 1950ern.

Die Substanzklasse als solche hat jedoch eine gut 100 Jahre längere Geschichte. Organosiliziumverbindungen wurden erstmals vom Friedel und Crafts im Jahr 1893 synthetisiert¹. Von der wirtschaftlichen Seite her sind als ihre bedeutendsten Derivate die Silikonverbindungen zu nennen. Die aus ihnen aufgebauten Polymere zeigen überraschende Stoffeigenschaften, die von anderen Kunststoffen nur schwer erreicht werden. So finden sie als Dichtmassen und Isolierstoffe² Verwendung. Aufgrund ihrer Bioinertheit können sie im medizinischen Bereich³ vielfältig eingesetzt werden. Ebenso stellen siliziumorganische Verbindungen wegen ihrer speziellen chemischen Reaktivität, verglichen mit den entsprechenden Kohlenstoffderivaten, eine überaus wertvolle Ergänzung im Methodenregister der organischen Synthesechemie dar⁴.

Die Synthese der ersten Organozinnverbindung reicht sogar noch weiter zurück. So wurden die ersten Derivate von Frankland bereits 1859 dargestellt⁵. Hiermit stellen sie eine der ersten Klassen der Organoelementverbindungen überhaupt dar. Ähnlich den Siliziumverbindungen wurde ihr tatsächliches Potential erst 100 Jahre später erkannt. Bereits kurz nachdem van der Kerk 1959 ihre biozide Wirkung entdeckte⁶, fanden diese Verbindungen sowohl in Holz- und Pflanzenschutzmitteln^{7,8} als auch in algenabweisenden Schutzanstrichen („Antifouling“-Farbe) für Wasserfahrzeuge⁹ breite Verwendung. In der Kunststoffindustrie finden Zinnorganyle Verwendung als Katalysatoren¹⁰ und Stabilisatoren¹¹. Nachdem Ende der 60er Jahre die antineoplastische Wirkung der cis-Platinverbindungen durch Rosenberg¹² entdeckt wurde, 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 waren. Zu Anfang wurden deshalb vor allem Organozindihalogenide aus den entsprechenden Tetraorganozinnverbindungen dargestellt¹³. 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 der Versuch unternommen die Löslichkeit durch polare Grup-

pen zu erhöhen¹⁴. Als ein weiterer Ansatz diente die Anknüpfung von Zinnverbindungen an biologisch relevante Moleküle um deren natürliche Transportmechanismen im Körper als Vektoren zu nützen¹⁵.

Ebenfalls sehr lange bekannt sind die Kohlenhydrate. Wiewohl sie seit Menschengedenken auf vielfältige Art genutzt werden, begann ihre chemisch-synthetische Verwendung erst recht spät. Einen Meilenstein setzte hierbei Emil Fischer durch die erstmalige Totalsynthese von Glucose¹⁶ und seiner heute als „Fischer’scher Beweis“ bekannten Konfigurationsbestimmung der Hexosen, wofür er auch 1902 den Nobelpreis für Chemie¹⁷ erhielt. Ausgehend von seinen Arbeiten wurde im Laufe des letzten Jahrhunderts die enorme biologische Bedeutung der Kohlenhydrate erkannt, welche weit über jene reiner Energielieferanten und Stützsubstanzen für die belebte Umwelt hinausreicht. So bestehen sowohl, das aus der modernen Medizin nicht mehr wegdenkbare, Heparin¹⁸ als auch das bekannte Grippemittel Oseltamivir¹⁹ aus Kohlenhydraten.

Eine herausragende Eigenschaft der Zucker stellt ihre große Anzahl an polaren Hydroxyfunktionen relativ zu ihrer Molekülgröße dar. Dies bedingt eine im Allgemeinen sehr gute Wasserlöslichkeit, zumindest der Mono- und Oligosaccharide. Diese reicht soweit, dass auch eigentlich hydrophobe Substanzen in Wasser löslich werden, sobald sie an Zucker gebunden sind. Ein Beispiel hierfür sind die in den Früchten von „Sapindus mukorossi“ (gemein hin als Waschnüsse bekannt) vorkommenden Saponine²⁰, welche ihre Tensidwirkung einem an ein Oligosaccharid angeknüpftes Steroid verdanken. Auch der menschliche Körper macht sich diese Eigenschaft zur Entgiftung zu Nutze. Hierbei werden in der Leber unpolare Kataboliten glucuroniert²¹ um sie harngängig und damit ausscheidbar zu machen.

Ausgehend von diesen Tatsachen soll in dieser Arbeit versucht werden biologisch und/oder katalytisch aktive Organozinnverbindungen an Kohlenhydratderivate zu knüpfen, um eine ausreichende Löslichkeit des Gesamtsystems in wässrigen Medien zu erreichen. Da in der Literatur nur die relativ labilen Sn-O gebunden Verbindungen²² beschrieben sind, ist es notwendig hier einen neuen synthetischen Zugang zu finden. Aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften bieten sich Aminoverbindungen an, um Bindungen mit Kohlenhydraten einzugehen. Aus diesem Grund ist es nahe liegend entsprechende Organozinn-derivate zu verwenden, welche an mindestens einer Seitenkette eine NH₂-Funktion tragen.

Literaturstand

Organozinnverbindungen werden meist durch Metathesereaktionen dargestellt. Für diese bestehen grundsätzlich zwei komplementäre Möglichkeiten. Einerseits können alkali- oder erdalkalimetallorganische Verbindungen mit Organostannylhalogeniden umgesetzt werden²³. Andererseits ist es ebenso möglich ein Alkali- oder Erdalkalimetallstannid zu generieren und dieses mit einem halogenierten Kohlenwasserstoff zur Reaktion zu bringen²⁴.

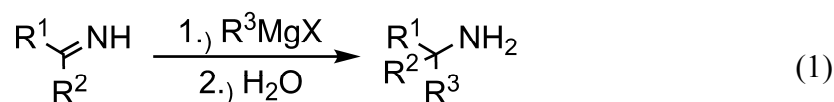
Beide Methoden sind jedoch mit einigen Nachteilen behaftet. Aufgrund der, vor allem bei der ersten Variante, drastischen Reaktionsbedingungen wird nur eine sehr kleine Anzahl von funktionellen Gruppen geduldet. Insbesondere die synthetisch wertvollen Carbonylderivate und deren Heteroanaloge sowie alle, auch nur schwach protischen, Verbindungen werden nicht oder nur sehr eingeschränkt toleriert. Dies und die Tatsache, dass die Zinn-Kohlenstoffbindung²⁵ um rund 1/3 schwächer ist als die C-C Einfachbindung, macht die Synthese von komplexeren Verbindungen, verglichen mit den reinen C-Analoga schwierig.

In Hinblick auf die Wasserlöslichkeit von Organozinnverbindungen sind Synthesen für Organostannane mit Polyethylenglykolketten²⁶ oder Kronenethern²⁷ als Seitenketten Literatur bekannt. Allerdings können diese auf Grund ihrer, für Ether typischen, chemischen Inertheit nur sehr eingeschränkt weiter derivatisiert werden. Für die gesuchten Amino-zinnverbindungen zeigt sich ein ähnliches Bild. Von Tzschach²⁸ sind Synthesen für 2-Aminoethyltriorganostannane sowie Beispiele zu deren Funktionalisierung am Aminstickstoff bekannt. Jedoch unterliegt der Sn-Et-NH₂ Rest bei allen diesen Verbindungen einer Grob-Fragmentierung²⁹, welche in Abhängigkeit von den Substituenten am Zinn- und Stickstoffatom bereits bei 0°C einsetzt und zur vollständigen Abspaltung des Aminoethylrestes führt. Ebenso wurden in späteren Arbeiten dieser Gruppe³⁰ zahlreiche *N,N*-Dimethylaminpropyl-derivate dargestellt. Da es jedoch nicht möglich ist die Methylgruppen wieder abzuspalten sind Komponenten mit freien NH-Funktionen über diesen Syntheseweg nicht zugänglich.

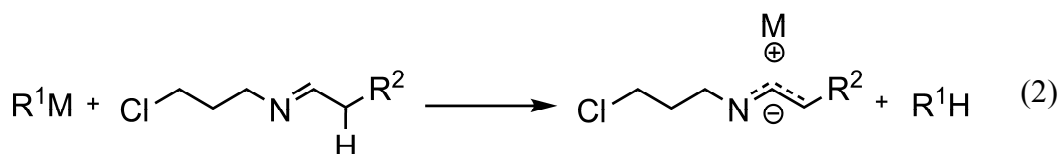
Da einerseits NH-Bindungen unter den zu erwartenden Reaktionsbedingungen nicht stabil sind und andererseits das käuflich erhältliche 3-Chlorpropylamin Hydrochlorid nicht direkt eingesetzt werden kann, muss eine geeignete Schutzgruppe gefunden werden. Imine³¹ sollten einerseits die Anforderung erfüllen können inert zu sein und

andererseits nach dem Kopplungsschritt unter so milden Bedingungen wieder entferbar sein, dass die Organozinnbindung dabei nicht gespalten wird.

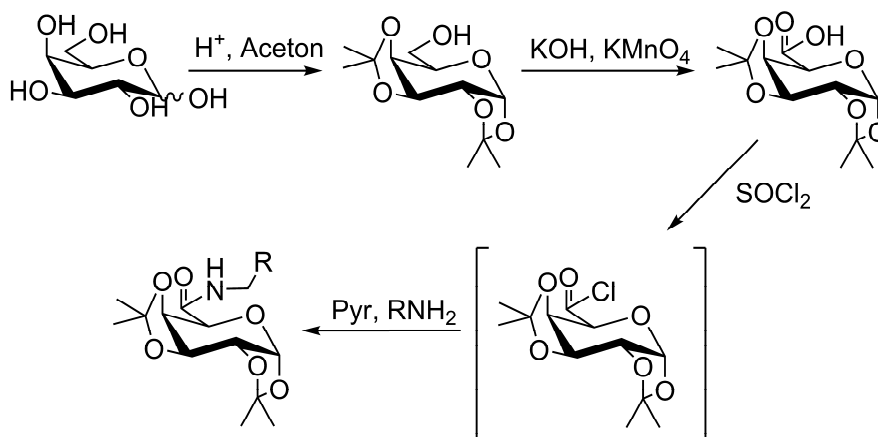
Die Inertheit von Iminen gegenüber Grignardreagenzien und damit einher gehende Schutzgruppeneigenschaft verwundert jedoch ein wenig. So ist die Umsetzung von Iminen mit Grignardreagenzien und nachfolgender Hydrolyse eine lange bekannte Darstellungsform für Carbinamine³², welche am tertiären Kohlenstoff unterschiedliche Reste tragen (Gl. 1).



Zusätzlich ist zu beachten, dass die verwendeten Imine über keine α -Wasserstoffatome verfügen. Sie sind als Heteroanaloge Carbonyl-CH-acide Verbindungen und können bereits durch mittelstarke Basen wie LDA quantitativ in ihre Anionen überführt werden, eine Vorgehensweise welche auch für gerichtete Aldolreaktionen genutzt wird³³. In dem hier betrachteten Fall würde eine interne Deprotonierung bei der Metallierung die beabsichtigte Reaktion unmöglich machen (Gl. 2).



Für die Synthese von geschützten Galacturonamiden (Schema A) mit verschieden, teils sperrigen Substituenten ist eine Synthese von Vogel³⁴ bekannt. Ausgehend von D-(+)-Galactose wird nach Einführung der Schutzgruppe und Oxidation zur Säure, die Amidbindung über ein in situ dargestelltes Säurechlorid geknüpft. Die so dargestellten Amide können nach Kieselgelchromatographie in moderaten bis guten Ausbeuten rein erhalten werden.

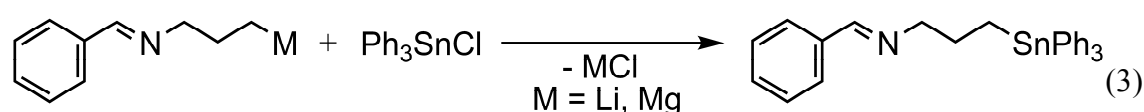


Schema A: Synthese von all -O-geschützten Galacturonamiden

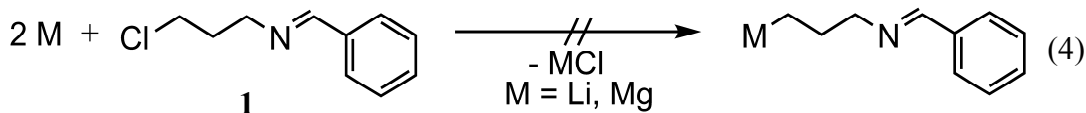
Durchführung und Ergebnisse

Metallierung des Chlorpropylimins

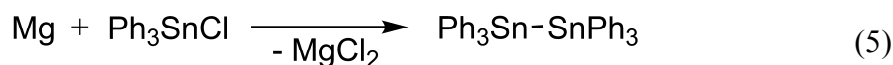
Als erste Möglichkeit der Bindungsknüpfung zwischen dem Aminopropylrest und einer Zinnkomponente wurde die Variante Organometallverbindung und Zinnhalogenid untersucht. Als Testsystem wurde für die Zinnkomponente Triphenylzinnchlorid und für die Darstellung des 3-Chlorpropylimins Benzaldehyd als Carbonylkomponente gewählt (Gl. 3).



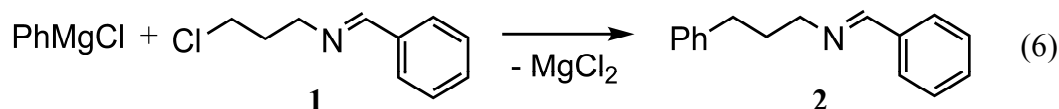
Das entsprechende Benzylidenderivat **1** sollte mit Magnesium und Lithium metalliert werden. Es zeigte sich hierbei jedoch auch nach Metallaktivierung durch gängige Methoden (starten der Grignardreaktion mit Dibromethan bzw. mit elementarem Iod; Zusatz von Naphthalin bei der Lithierung) kein Umsatz (Gl. 4).



Auch nach 36h Rückfluss kochen in THF lagen die Metalle mehr oder weniger unverändert vor. Zusatz von Triphenylzinnchlorid zu diesem Reaktionsgemisch führte in gewohnter Weise Hexaphenyldistannan als einziges Produkt (Gl 5).



Um zu prüfen, ob nicht doch eine Instabilität des Imins unter diesen Bedingungen vorliegt, wurde **1** mit einem Grignardreagens zur Reaktion gebracht (Gl. 6).

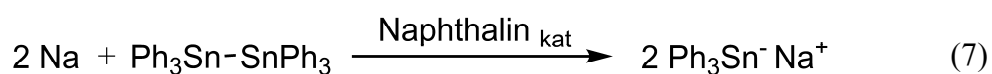


Die Identität von **2** wurde mittels GC-MS überprüft. Es wurde nur **2** als Reaktionsprodukt gefunden, nucleophiler Angriff am Carbonyl-Kohlenstoff fand nicht statt.

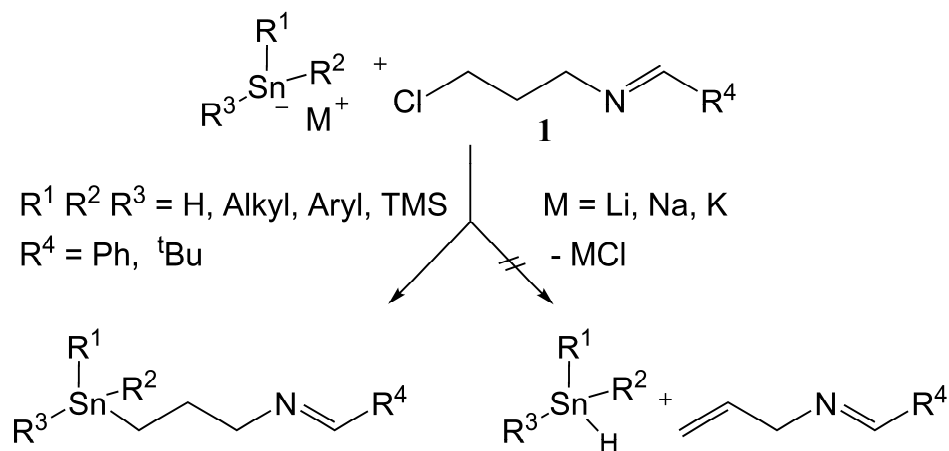
Stannylierung des Chlorpropylimins

Da die Metallierung der Iminopropylverbindung (Gl. 4) unter diesen Bedingungen offensichtlich nicht möglich ist, jedoch der Angriff einer metallierten Verbindung am halogenierten Kohlenstoff zu den zu erwartenden Produkten führt (Gl. 6), muss die Polarität der Reaktionspartner vertauscht werden.

Hierzu wurde ein entsprechendes Alkali- oder Erdalkalistanid generiert. Im Falle des Triphenylstannids ist dies sehr leicht durch die Spaltung von Hexaphenyldistannan³⁵ mit 2 Äquivalenten Natrium in THF möglich (Gl. 7).

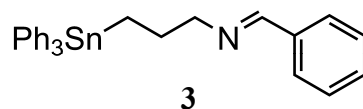


Im Normalfall ist hierzu der Zusatz von Naphthalin als Katalysator hilfreich. In diesem Fall erwies sich dies als nicht notwendig, wodurch die Aufarbeitung erleichtert wurde, da es praktisch unmöglich ist, das Naphthalin aus dem Produktgemisch wieder zu entfernen. Die so erhaltene Stannidlösung wurde mit **1** umgesetzt (Schema B).

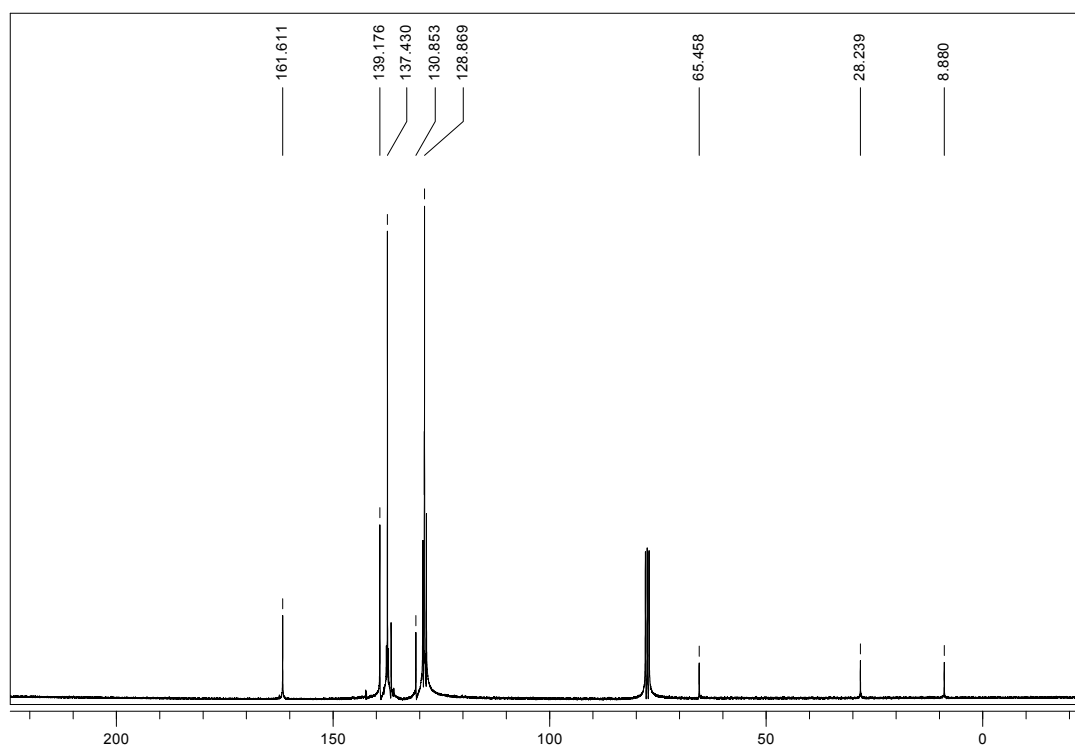


Schema B: Umsetzung von Alkalistaniden mit Chloriminen

Zur Kopplung selbst wurde **1** in wenig THF gelöst und auf -30°C gekühlt um mögliche E_2 -Reaktionen (Schema B) am halogenierten Kohlenstoff zu vermeiden. Sodann wurde die Stannidlösung über eine Kanüle zugetropft. Nach Lösungsmittelwechsel und abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile über Celite konnte **3** als oranges, zähes Öl, welches beim Stehen bei Raumtemperatur über Nacht zu einem amorphen Feststoff wurde, erhalten werden.

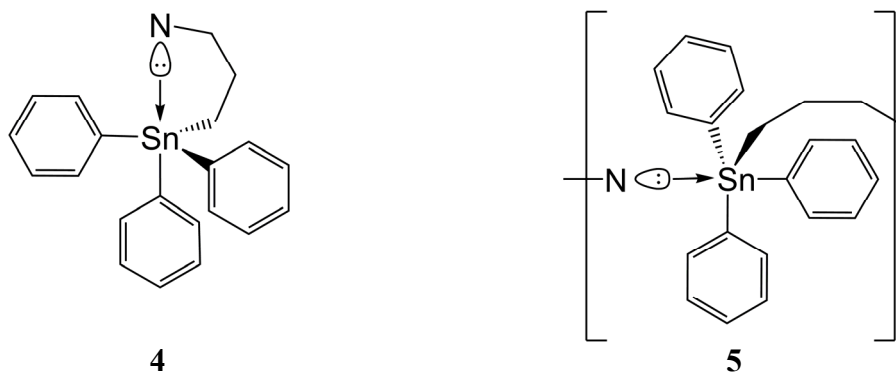


Waschen mit Pentan führte zu einem leicht beigen Pulver mit einer Ausbeute > 90%. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** in CDCl_3 zeigte, dass es sich dabei nur um das gewünschte Produkt handelte (Sp. I)



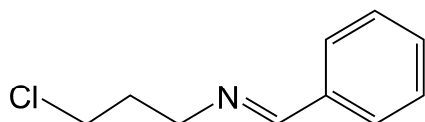
Spektrum I: ^{13}C Spektrum von **3** in CDCl_3

Im ^{119}Sn -NMR Spektrum dieser Verbindung zeigt sich in CDCl_3 eine Verschiebung von -101 ppm. Vergleicht man die NMR-Verschiebung mit jener äquivalenter Zinnverbindungen ohne Donoratome z.B.: n Propyltriphenylzinn mit -102 ppm, so zeigt sich kein signifikanter Unterschied. Eine intra- oder intermolekulare Koordination (**4** & **5**) des freien Elektronenpaares am Stickstoff an das zentrale Zinnatom kann daher aus der Verschiebung im Zinnspektrum nicht begründet werden.

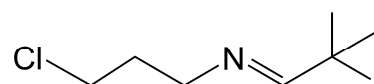


Diese Beobachtung trifft auf alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Derivate dieser Verbindungsklasse zu, unabhängig davon ob es sich um Imine oder die entsprechenden Amine handelt.

Da sich im Laufe dieser Arbeit die hohen Siedepunkte sowohl von Imin **1** als auch des bei der Abspaltung der Schutzgruppe freiwerdenden Benzaldehyden als nachteilig erwiesen, wurde nach einer leichter flüchtigen Alternative für die Carbonylkomponente gesucht.



1

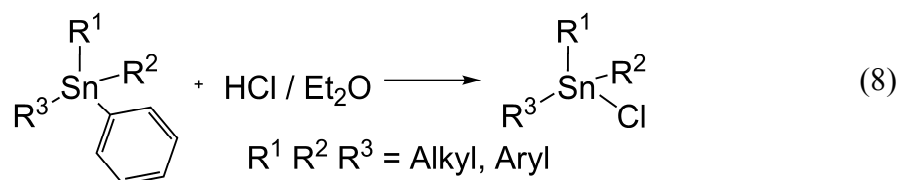


6

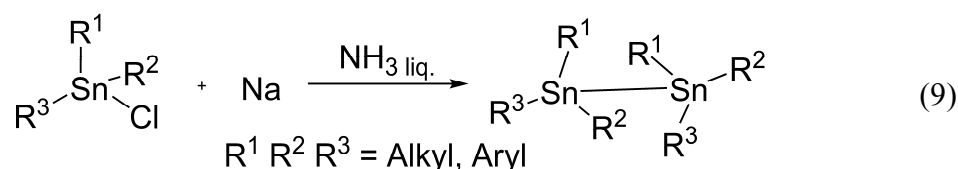
Abgesehen von Formaldehyd ist Pivalaldehyd mit einem Siedepunkt von 74°C bei Raumdruck, der niedrigst siedende Vertreter ohne α -Protonen. Deshalb wurde für alle weiteren Synthesen Verbindung **6** als Imin verwendet

Stannylierung des Chlorpropylimins über Zinnhydride

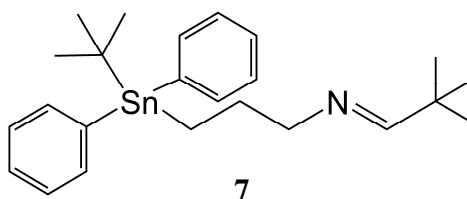
Aufgrund des Erfolges bei der Darstellung des Triphenylderivats aus dem entsprechenden Distannan wurde versucht diese Synthese auf weitere Verbindungen zu übertragen. Da nur Hexaphenyl- und Hexabutyldistannan käuflich erhältlich sind, müssen weitere Distannane selbst dargestellt werden. Hierzu werden die entsprechenden Triorganozinnchloride benötigt, welche leicht durch Chlorierung mit etherischer HCl aus einer phenylierten Tetraorganozinnkomponente³⁶ erhalten werden (Gl. 8).



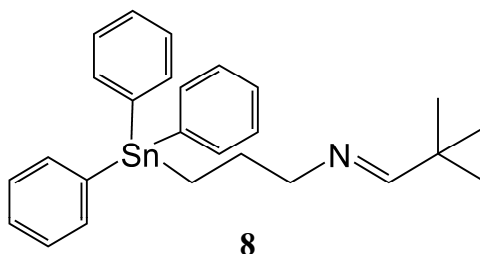
Die Distannane können daraufhin auf bekannte Weise mit Natrium in flüssigem Ammoniak dargestellt werden³⁷ (Gl. 9).



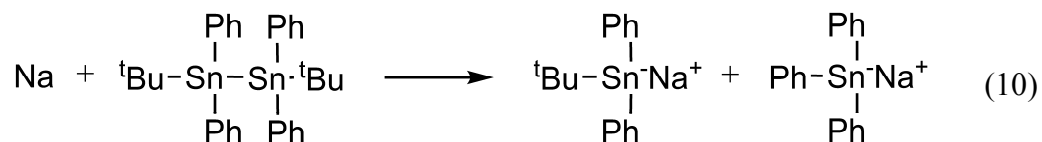
Ein erster Versuch wurde mit bereits vorhandenem Di-^tbutyltetraphenyldistannan durchgeführt. ¹¹⁹Sn NMR Messungen in CDCl₃ zeigten die Umsetzung zu dem entsprechenden Produkt **7**.



Das gewünschte Produkt erscheint mit einer Verschiebung von -76 ppm. Allerdings ist noch ein zweiter, Hochfeld verschobener, Peak bei -100 ppm vorhanden. Dieser entspricht der Triphenylverbindung **8**, welche durch Wanderung der Phenylreste bei der Spaltung des Distannans entsteht.



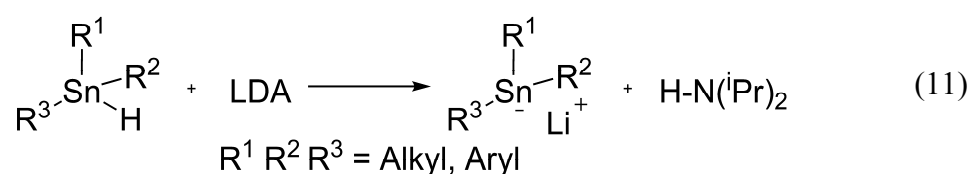
Diese ist auf die lange Reaktionsdauer (Rückflusskochen für mind. 12 Stunden) bei der Spaltung des Distannans zurück zu führen³⁸. Derartige Redistributionen von Substituenten treten bei der Spaltung jedweder Distannane auf. Eine Auswirkung auf die Reaktionsprodukte kann jedoch nur dann beobachtet werden, wenn die beiden Zinnatome nicht lauter identische Substituenten tragen (Gl. 10).



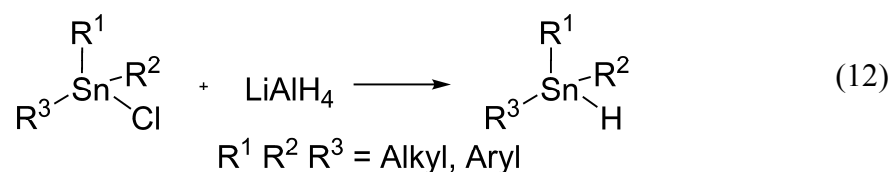
Der Versuch die entsprechende Verbindung **7** direkt aus dem Chlorid mit 2 Äquivalenten Natrium in THF darzustellen führte zu demselben Ergebnis, da auch hierbei die entsprechenden Distannane als Intermediate durchlaufen werden.

Die gebildeten Produkte unterschieden sich jedoch sowohl in ihrem chemischen Verhalten als auch in ihren physikalischen Eigenschaften nicht sehr voneinander. Deshalb war es nicht möglich die Verbindungen zu trennen. Der Versuch, sie für die nachfolgenden Umsetzungen ohne Aufreinigung einzusetzen und die jeweiligen Folgeprodukte zu trennen, blieb trotz des Einsatzes von Säulenchromatographie ebenso erfolglos.

Aufgrund der Tatsache, dass die Reaktionsdauer das Ausmaß der Umlagerungsreaktion maßgeblich beeinflusst, sollte die Möglichkeit bestehen, diese unerwünschte Nebenreaktion zu umgehen. Eine geeignete Reaktionsmöglichkeit stellt die Deprotonierung der entsprechenden Zinnhydride durch starke Basen dar³⁹, welche als klassische Säure-Basen-Reaktion eine um mehrere Größenordnungen geringere Reaktionszeit benötigt (Gl.11).



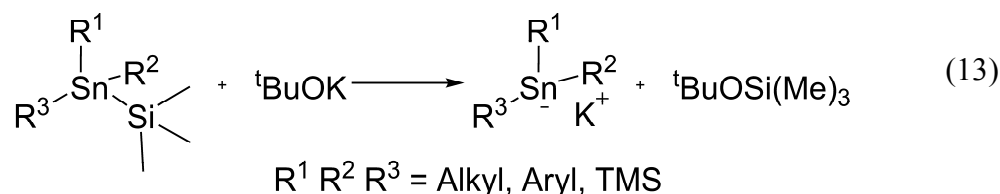
Die Hydride sind aus den korrespondierenden Chloriden mit LAH in Ether⁴⁰ leicht zugänglich (Gl. 12).



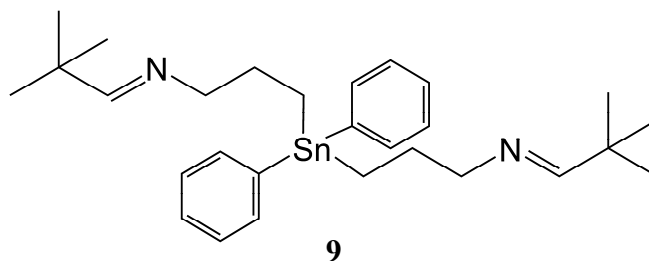
Zur Deprotonierung wurde festes LDA in THF gelöst, mit dem Hydrid versetzt und für 10 min bei RT gerührt. Diese Lösung wurde auf die übliche Weise mit **6** zur Reaktion gebracht und auch die Aufarbeitung auf die gleiche Art durchgeführt. Die entsprechenden Produkte können mit Ausbeuten >90% isoliert werden. ¹¹⁹Sn-NMR Spektroskopie von auf der Hydridroute dargestelltem **7** zeigt dieses als nunmehr einziges Reaktionsprodukt.

Stannylierung des Chlorpropylimins über Trimethylsilyl substituierte Stannane

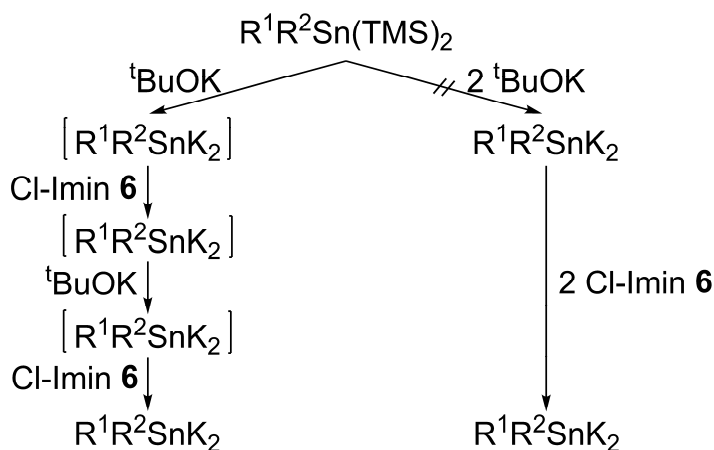
Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Stanniden stellt die Abspaltung einer Trimethylsilylgruppe mit ^tBuOK aus der entsprechenden Zinnverbindung⁴¹ dar (Gl. 13).



Die Trimethylsilylstannane sind ihrerseits wiederum aus den entsprechenden Zinnchloriden über Wurtzkupplung mit Trimethylsilylchlorid und einem Überschuss Magnesium in THF leicht zugänglich. Zur Kopplung wird das entsprechende Trimethylsilylstannan in THF gelöst und mit ^tBuOK versetzt. Die Stannidlösung wird daraufhin wie üblich mit dem Imin **6** zur Reaktion gebracht und auch die Aufarbeitung in gewohnter Weise durchgeführt. Mit dieser Synthesemethode ist es auch möglich α,ω -Diiminozinnverbindungen vom Typ **9** darzustellen.



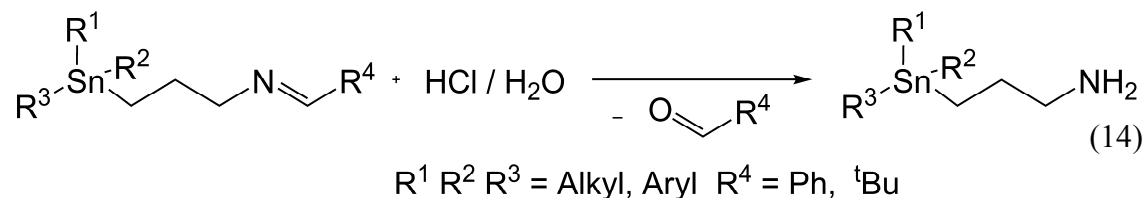
Hierbei wurde in einer „Eintopfreaktion“ die entsprechende Di-(trimethylsilyl)-zinnverbindung mit 2 Äq. ^tBuOK versetzt und zu einer Lösung von 2 Äq. Imin **6** zuge- tropft. Es ist bei dieser Umsetzung von einem 2 Stufenmechanismus (Schema C) auszu- gehen, da Zinn keine Dianionen ausbildet und damit der ebenso denkbare 1 stufige Re- aktionspfad nicht stattfinden kann.



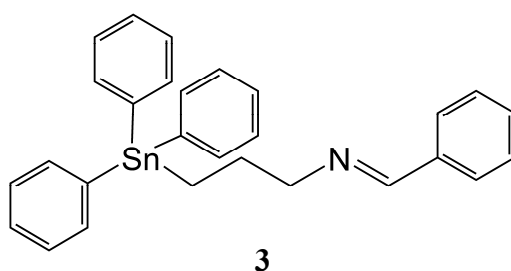
Schema C: Mechanismus der Diiminsynthese

Darstellung der freien Amine

Nach Alkylierung des Zinnatoms muss der als Schutzgruppe fungierende Aldehyd wieder abgespalten werden (Gl. 14).

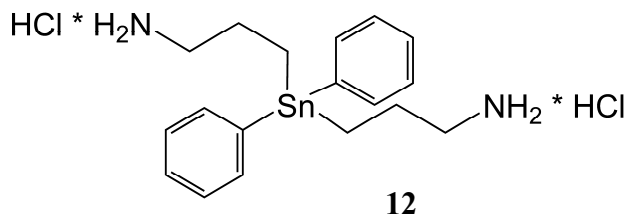
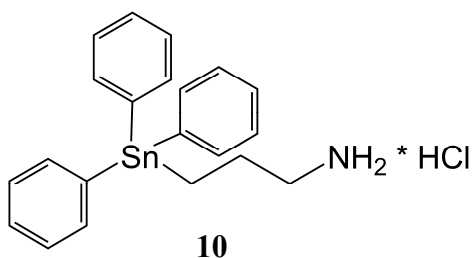


In einem ersten Versuch wurde **3** hierzu mit 5%iger, wässriger HCl angesäuert und gegen Et₂O ausgeschüttelt.

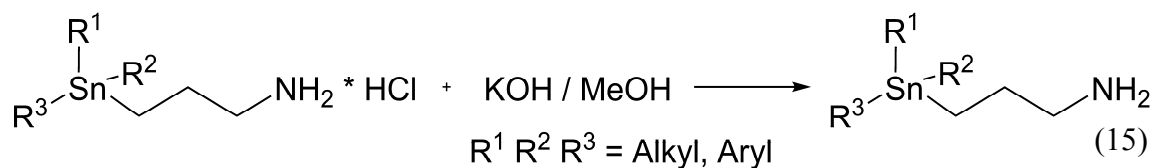


Es zeigte sich, dass hierbei eine sehr voluminöse, gelartige Emulsion entsteht, welche mit den üblichen, aus der organischen Chemie bekannten, Methoden (mehr Lösungsmittel, Sättigung mit Kochsalz, Zusatz von Pentylalkohol) nicht zu trennen war. Beim Versuch die Mischung am Rotationsverdampfer einzuengen entstand ein weißer, in den gängigen Lösungsmitteln unlöslicher Feststoff. Das gewünschte Produkt konnte in diesem weder mit NMR noch mit MS nachgewiesen werden. Ebenso gelang es nicht diesen Feststoff eingehend zu charakterisieren. CHN – Analysen und MS zeigten das Vorhandensein von Kohlenstoff, Wasserstoff und Zinn. Darüber hinausgehend konnte keine weitere Aussage getätigt werden

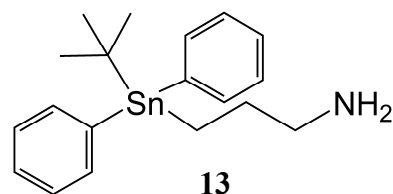
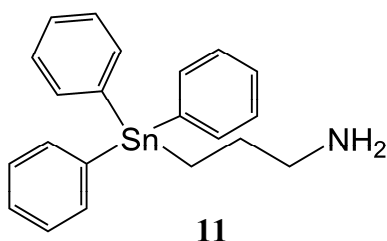
Daher wurde für den nächsten Versuch 0,1 N HCl in äquimolarer Menge verwendet. Es entstand hierbei wiederum dieselbe, untrennbare Emulsion. Nach dem Einengen verblieb abermals ein weißer Rückstand, welcher jedoch in halogenierten Lösungsmitteln einigermaßen und in Methanol gut löslich war. Nach mehrmaligem waschen des Rückstandes mit Et₂O konnte der anhaftende Benzaldehyd entfernt werden. Allerdings trat durch diese Prozedur auch ein Produktverlust von ~ 30 % auf. NMR und Elementaranalyse zeigten, dass es sich in diesem Fall um das zu erwartende Hydrochlorid **10** handelt.



Da aus oben genannten Gründen auf eine vollständige, wässrige Aufarbeitung verzichtet wurde, musste das Amin in einem weiteren, separaten Schritt aus seinem Hydrochlorid freigesetzt werden (Gl. 15).



Hierzu wurde das Hydrochlorid **10** mit 1,5 Äquivalenten einer 1 molaren, methanolischen KOH versetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, suspendieren des Rückstandes in CH_2Cl_2 und abfiltrieren der Salze, konnte das freie Amin **11** in Ausbeuten >90% erhalten werden. Interessant hierbei ist, dass es bei allen in dieser Arbeit dargestellten Derivaten nur im Falle der Triphenyl- und der Diphenyldiaminoverbindung **10** & **12** möglich ist, das entsprechende Hydrochlorid zu isolieren. Auch im Falle des ¹Butyldiphenyl substituierten und damit sterisch noch anspruchsvollen Derivats **13** spaltet sich aus dem intermediär gebildeten Hydrochlorid beim Einengen im Vakuum spontan HCl ab.



Man erhält in diesen Fällen also direkt das entsprechende freie Amin, ebenfalls in Ausbeuten >90%. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden.

Verbindung **12** unterscheidet sich auch in Bezug auf ihre Wasserlöslichkeit von den anderen dargestellten Substanzen. So handelt es sich hierbei um eine gut wasserlösliche Verbindung, welche im Gegensatz zu den anderen Derivaten keine Emulsion ausbildet. Aus diesem Grund kann in diesem Fall auch eine vollständige, wässrige Aufarbeitung durchgeführt werden. Hierzu wurde die wässrige Lösung des Hydrochlorids zuerst mit CH_2Cl_2 extrahiert um den abgespaltenen Aldehyden zu entfernen. Nach alka-

lich machen der wässrigen Phase wurde das Amin mit CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Diese Variante ist trotz der etwas geringeren Ausbeute, verglichen mit der vorher genannten, vorzuziehen wenn direkt mit dem frisch dargestellten Amin weitergearbeitet werden soll. Zu Lagerungszwecken empfiehlt es sich jedoch, das Hydrochlorid darzustellen, da dieses aufgrund seiner Morphologie leichter handhabbar ist.

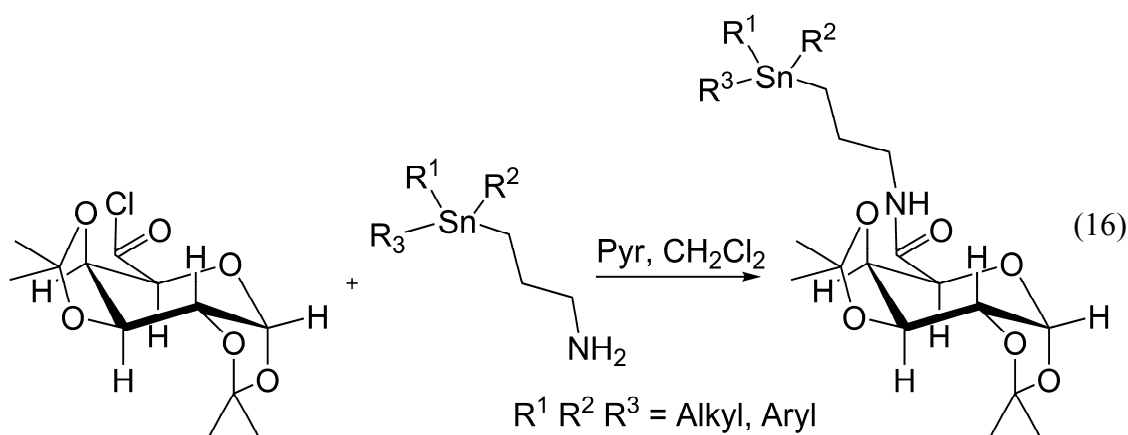
Bei der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Aminozinnverbindungen (Tab. A) handelt es sich je nach Art der Substituenten am Zinnatom um farblose bis orange Flüssigkeiten bzw. Feststoffe. Diese sind an normaler Laboratmosphäre beständig und können bedenkenlos gelagert werden.

Tabelle A: Dargestellte Aminopropylzinnverbindungen

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	¹¹⁹ Sn Shift
ⁿ Pr-Amin	Ph	Ph	Ph	-104 ppm
ⁿ Pr-Amin	^t Bu	Ph	Ph	-79,3 ppm
ⁿ Pr-Amin	ⁿ Pr	Ph	Ph	-74,3 ppm
ⁿ Pr-Amin	ⁿ Pr-Amin	Ph	Ph	-75,0 ppm
ⁿ Pr-Amin	ⁿ Bu	ⁿ Bu	ⁿ Bu	-11,1 ppm

Darstellung der Galacturonamide

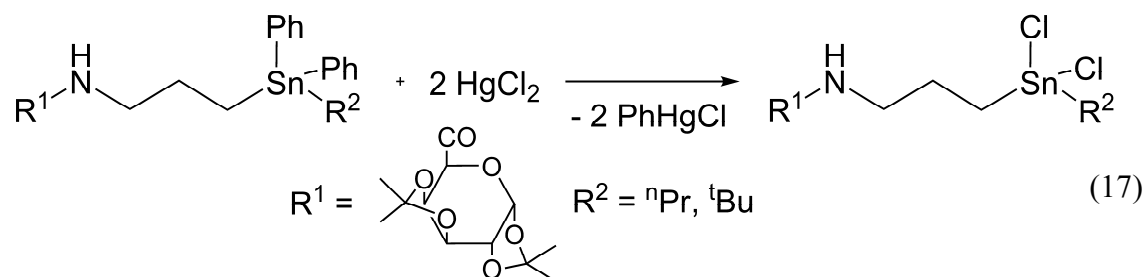
Zur Darstellung der Galacturonamide **9** aus den Aminozinnverbindungen wurde die Darstellungsweise nach Vogel (Gl. 16) leicht modifiziert.



Um auszuschließen, dass nach der Chlorierung noch Reste von SOCl_2 , SO_2 , HCl oder anderen, eventuell störenden Nebenprodukten vorhanden sind, wurde das Säurechlorid durch Destillation gereinigt. Die Knüpfung der Amidbindung erfolgte unter Eiskühlung in CH_2Cl_2 mit einem 3 fachen Überschuss an Hilfsbase (Triethylamin, Pyridin) um die

entstehende HCl sicher abzufangen. Die Reaktion wurde dann für 1 h bei RT gerührt, auf Rückflusskochen wurde verzichtet. Nach wässriger Standardaufarbeitung und Säulenchromatographie zur Abtrennung von Nebenbestandteilen, konnten die entsprechenden Amide in Ausbeuten von 50 - 90% erhalten werden.

In einem weiteren Schritt wurden im Falle der Diphenylzinnamide, die aromatischen Reste entfernt um an dieser Stelle weitere Funktionalisierungen zu ermöglichen (Gl. 17).

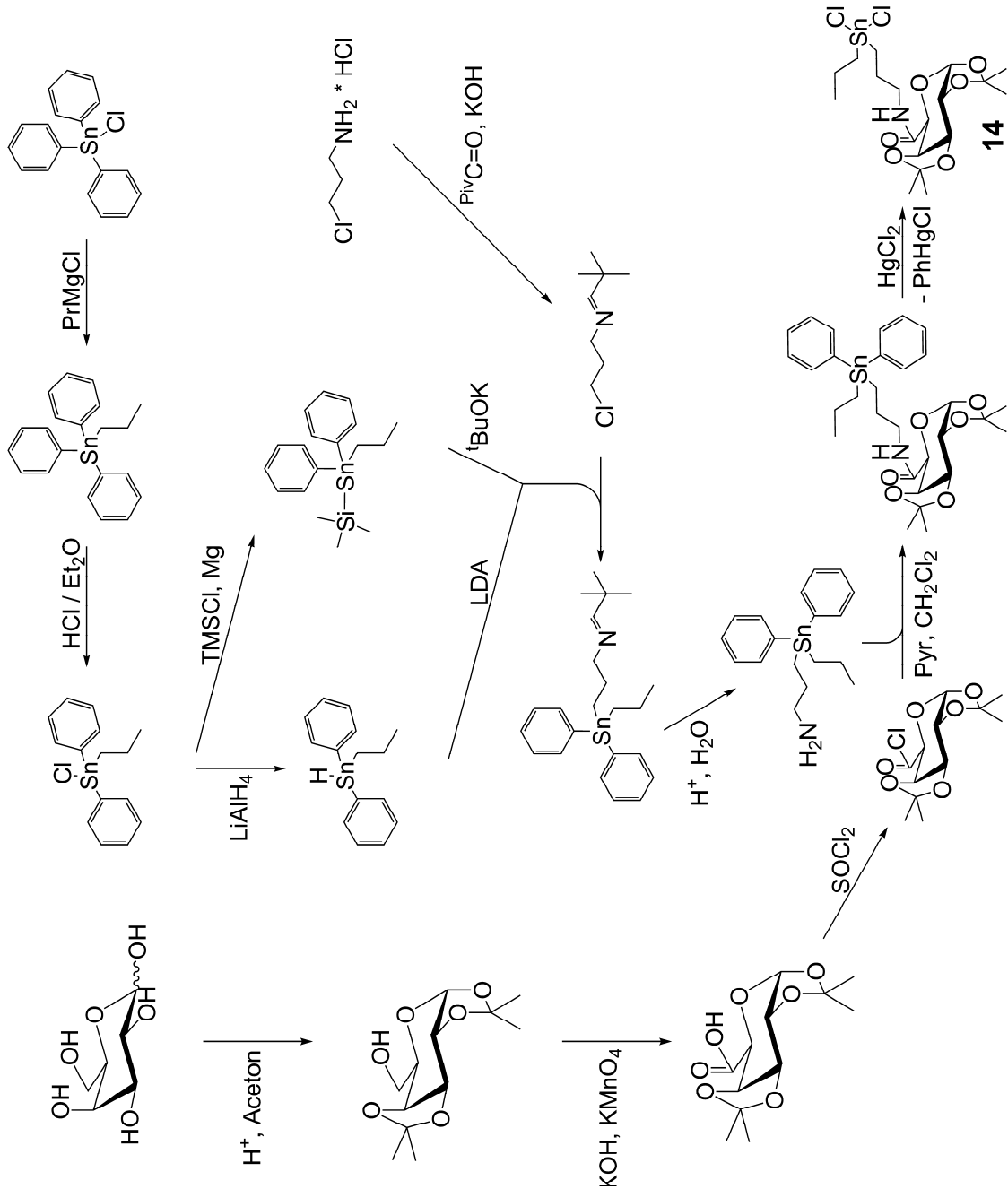


Hierzu wurden die entsprechenden Galacturonamide in trockenem Aceton gelöst und mit 2 Äquivalenten trockenem HgCl_2 versetzt⁴². Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel zu ~ 80% entfernt und vom ausgeschieden, schwer löslichen Phenylquecksilberchlorid abfiltriert. Nach Lösungsmittelwechsel auf CH_2Cl_2 wurde dieser Vorgang nochmals wiederholt, um noch vorhandene Reste von Phenylquecksilberchlorid zu entfernen. Die so erhaltenen Dichloride stellen an Luft stabile Feststoffe dar. Vergleicht man die ^{119}Sn -NMR Spektren der n Propyl substituierten Verbindungen mit jenen der t Butyl substituierten, kann ein deutlicher Unterschied innerhalb der jeweils analogen vollalkylierten Amide und den entsprechenden Dichloriden festgestellt werden. Die Verschiebungen unterscheiden sich im Fall der voll alkylierten Verbindungen mit 0,9 ppm praktisch nicht voneinander. Bei den Chloriden jedoch zeigt sich eine Differenz von 32,8 ppm (Tab. B). Diese Differenz lässt sich auf den sterischen Einfluss des noch verbleibenden Alkylrestes am Zinnatom zurückführen. So behindert zweifelsohne die sterisch anspruchsvolle t Butylgruppe eine mögliche Koordination zwischen den freien Elektronenpaaren der zahlreichen Sauerstoffatome im Galactoserest mit dem Zinnatom wesentlich stärker als die n Propylkette.

Tabelle B: ^{119}Sn -NMR Galcturonamide in CDCl_3

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	^{119}Sn Shift
n Pr-Amid	t Bu	Ph	Ph	-76,6 ppm
n Pr-Amid	n Pr	Ph	Ph	-75,7 ppm
n Pr-Amid	t Bu	Cl	Cl	-0,8 ppm
n Pr-Amid	n Pr	Cl	Cl	-33,6 ppm

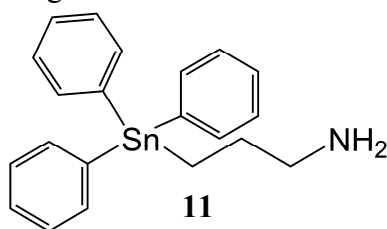
Schema D zeigt exemplarisch an Hand der nPropylverbindung 14 die Darstellung der Galacturonamide ausgehend von käuflich erhältlichen Verbindungen. Die Gesamtausbeute an 14 beträgt hierbei ~ 25% bezogen auf das eingesetzte Triphenylzinnchlorid



Schema D: Syntheschema der Galacturonamide

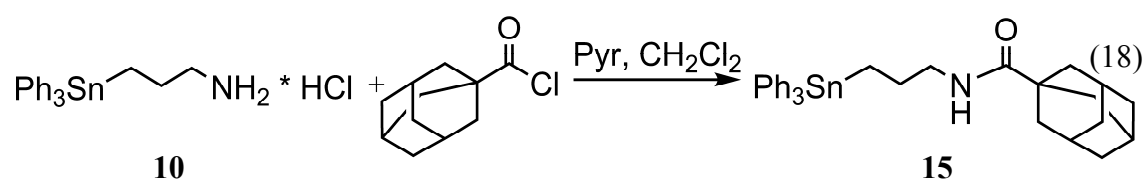
Kristallstruktur des Adamantylamids der Triphenylaminopropylzinnverbindung

Um einerseits einen absoluten Strukturbeweis, der in dieser Arbeit erstmals dargestellten Aminopropylzinnverbindungen, zu erhalten und andererseits zu überprüfen, ob nicht zumindest im Festkörper eine Koordination zwischen dem Stickstoff der Seitenkette und dem zentralen Zinnatom vorliegt, wurde versucht Einkristalle zu züchten. So kristallisiert die Triphenylverbindung **11** rasch aus ihrer Schmelze aus.

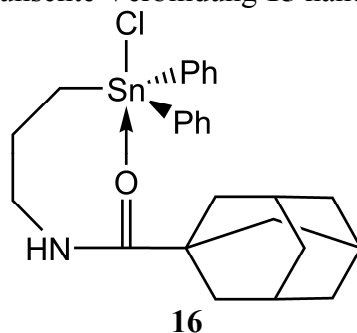


Jedoch gelang es nicht hierbei brauchbare Kristalle zu erhalten. Daraufhin wurde mehrmals versucht Kristalle aus Lösung zu züchten. Dieses Vorgehen führte auch zum Ziel. Es konnten prismatische Nadelchen mit einer Rechteckigen Grundfläche erhalten werden. Leider verfügten diese immer über eine zu geringe Abmessung entlang einer Raumrichtung, sodass es nicht möglich war die Kristalle am Diffraktometer zu röntgen.

Aus diesem Grund wurde in einem nächsten Schritt versucht Derivate mit im Normalfall gut kristallisierenden Substituenten darzustellen. Zu diesem Zweck wurde als erstes versucht das Adamant-1-ylsäureamid **15** der Triphenylaminopropylzinnverbindung **10** darzustellen (Gl. 18)



Nach wässriger Standardaufarbeitung und Säulenchromatographie über Kieselgel konnten geeignete Kristalle erhalten werden. Jedoch zeigte sich beim Röntgen des Kristalls, dass es sich nicht um die gewünschte Verbindung **15** handelte, sondern um **16**.



Es hat also ein Austausch von Phenyl gegen Chlor am Zinnatom stattgefunden. Eine derartige Reaktion wurde bei den vorhergehenden Synthesen, welche ebenfalls über Säurechloride durchgeführt wurden nicht beobachtet. Eine Begründung hierfür kann darin gesucht werden, dass bei allen anderen Umsetzungen eine äquimolare Menge an Säurechlorid verwendet wurde. Bei der Darstellung von **16** war jedoch ein 4-facher Überschuss an Säurechlorid notwendig um zu akzeptablen Ausbeuten zu gelangen.

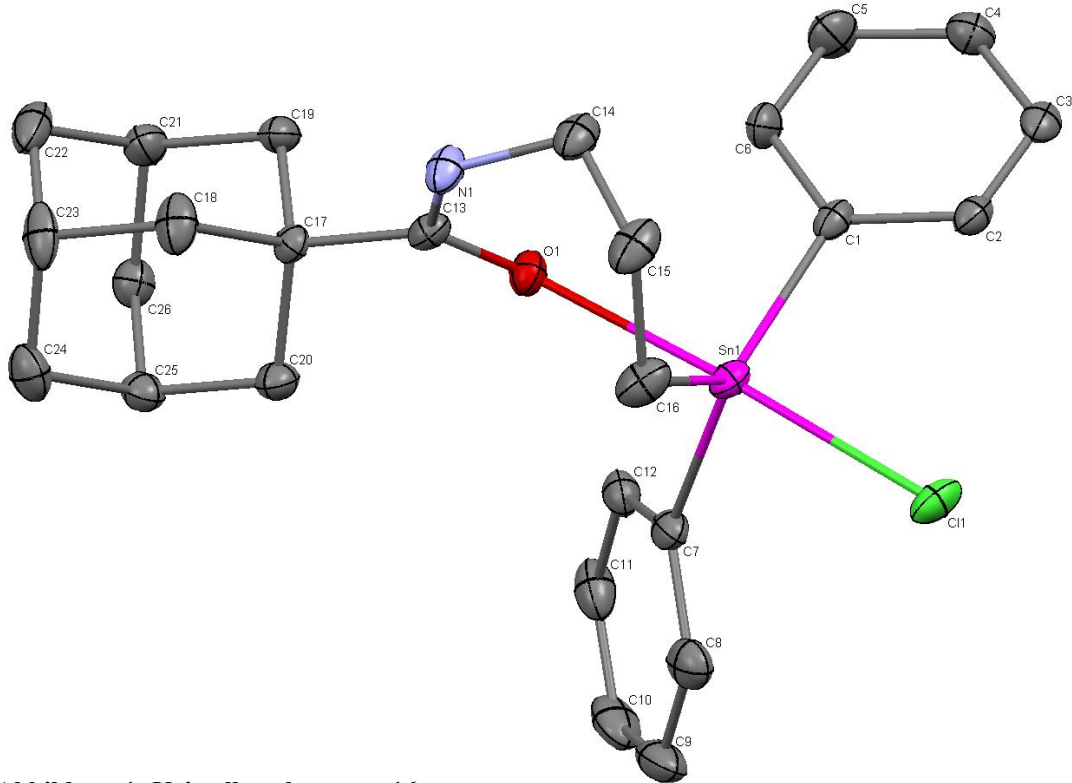


Abbildung 1: Kristallstruktur von **16**

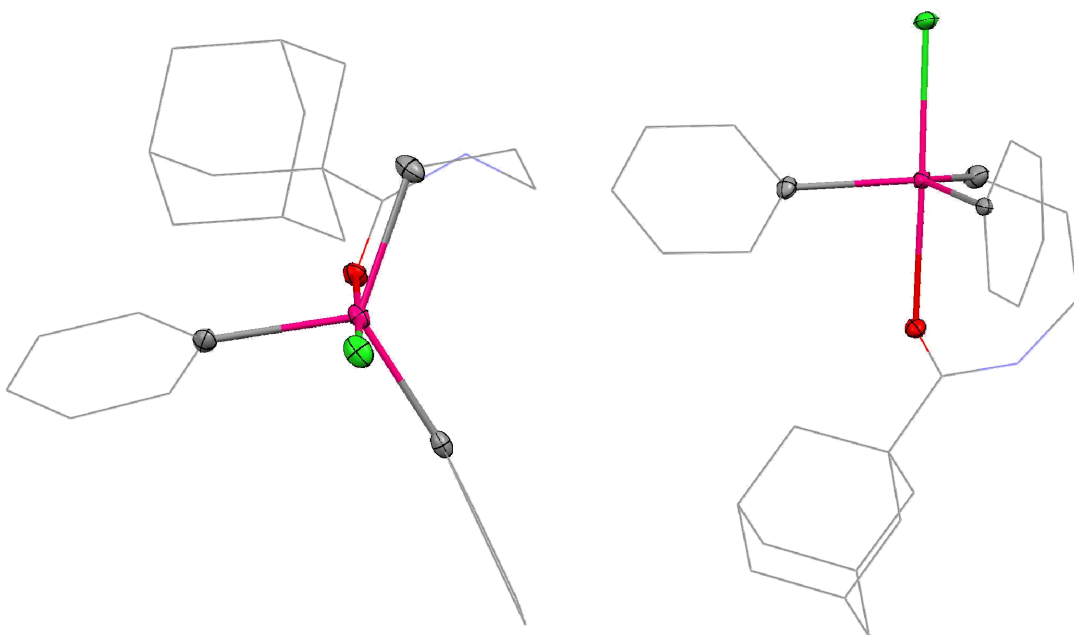


Abbildung 2: Trigonal-bipyramidale Koordination des zentralen Zinnatoms

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1$; pro Elementarzelle sind zwei Moleküle vorhanden, wobei in einem die Adamantylgruppe teilweise entlang ihrer Hauptachse um 60° verdreht vorliegt und somit im Kristall fehlgeordnet ist. Die Struktur des nicht fehlgeordneten Moleküls ist in Abbildung A dargestellt. Das Zinnatom befindet sich im Zentrum einer trigonalen Bipyramide (Abb. 2) und ist in diesem Fall somit fünffach koordiniert. Die Größe der Bindungslängen entspricht den für derartige Verbindungen charakteristischen Werten. Die Bindungswinkel entsprechen beinahe den rein geometrischen Idealwerten. Interessant hierbei ist, dass alle äquatorialen Substituenten leicht vom axialen Chloratom wegneigen, ohne dass ein sterischer Grund hierfür zu erkennen ist. Die Amidbindung wird von der Koordination des Carbonylsauerstoffs mit dem Zinnatom nicht maßgeblich beeinflusst. Bindungslängen und Winkel entsprechen auch hier den Normalwerten. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle C aufgeführt, die vollständigen Parameter finden sich im Anhang.

Tabelle C: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 16

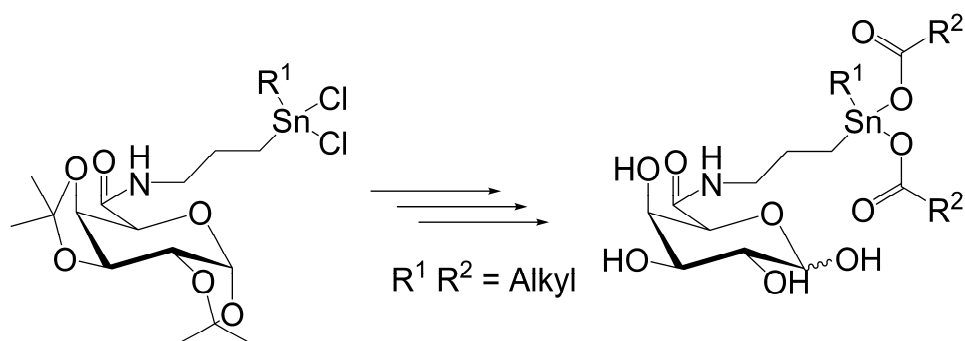
Atome	Bindungslänge / Å	Atome	Bindungswinkel / °
Sn(1)-C(1)	2.146(3)	C(1)-Sn(1)-C(7)	111.37(11)
Sn(1)-C(7)	2.141(3)	C(1)-Sn(1)-C(16)	128.57(11)
Sn(1)-C(16)	2.151(3)	C(7)-Sn(1)-C(16)	118.29(14)
Sn(1)-Cl(1)	2.5088(7)	C(1)-Sn(1)-Cl(1)	95.26(7)
Sn(1)-O(1)	2.3637(16)	Cl(1)-Sn(1)-O(1)	176.75(6)
O(1)-C(13)	1.262(3)	Sn(1)-O(1)-C(13)	133.69(15)
C(13)-N(1)	1.335(3)	O(1)-C(13)-N(1)	121.2(2)

Zusammenfassung und Ausblick

Es war im Rahmen des ersten Teils der hier vorliegenden Arbeit möglich zu zeigen, dass die entsprechenden Aminopropylzinnerivate dargestellt werden können. Die dafür verwendeten Syntheserouten über Zinnhydride einerseits und Trimethylsilylstannane andererseits stellen einander ergänzende, einfach durchzuführende Darstellungsweisen dar. So ist die Abtrennung der Nebenprodukte im Falle der Hydride einfacher zu bewerkstelligen, wohingegen sich die Silylstannane, vor allem bei den bifunktionellen Verbindungen, durch eine wesentlich geringere Zersetzungsempfindlichkeit und damit höhere Lagerstabilität auszeichnen. In weiterer Folge konnte gezeigt werden, dass die so erhaltenen Aminopropylzinnverbindungen unter den zu erwartenden Bedingungen stabil sind. Ebenso konnte kein negativer Einfluss von normaler Laboratmosphäre festgestellt werden. Die einzelnen Amine stellen je nach Substituentenart am Zinnatom luft- und feuchtigkeitsstabile Flüssigkeiten oder Feststoffe dar. Im zweiten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass es über eine klassische Methode zur Peptidbindungsknüpfung möglich ist, die Aminozinnverbindungen an ein entsprechendes Trägermolekül anzubinden.

Die in diesem Fall verwendete all-O-geschützte Galacturonsäure kann, mit den für die reinen C-Analoga literaturbekannten Ausbeuten zu den entsprechenden Amidinen umgesetzt und in Reinform erhalten werden. Ebenso konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, am Zinnatom lokalisierte Phenylgruppen selektiv abzuspalten und gegen Chlor zu ersetzen. Diese mit einem Nucleophil leicht zu ersetzenden Substituenten ebnet den Weg zu einer weiteren Funktionalisierung des Moleküls.

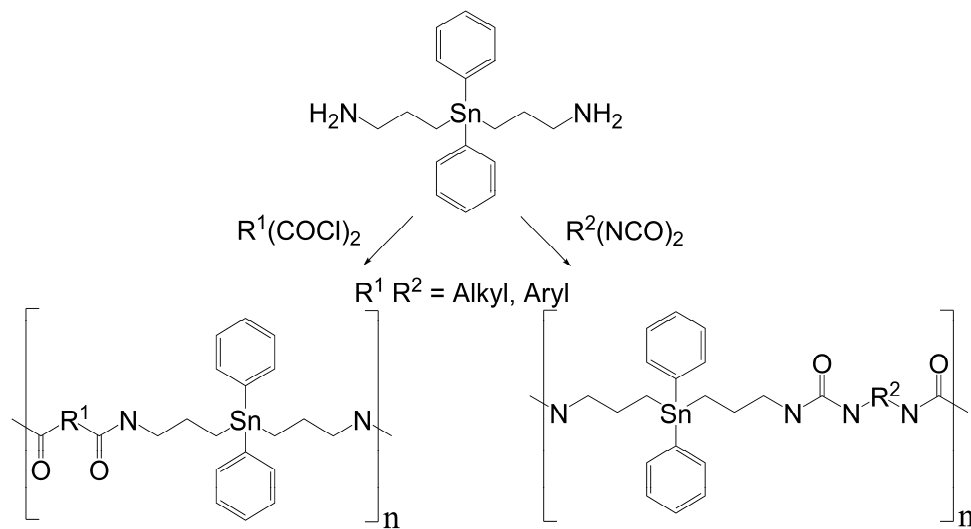
Bei der weiteren Fortsetzung dieser Arbeit sind daher noch folgende Schritte offen: Erstens soll versucht werden die erhaltenen Chloride mit Alkoxiden und Carboxylaten umzusetzen um die entsprechenden Zinnether bzw. Ester zu erhalten, welche die eigentlich katalytisch wirksamen Spezies darstellen (Schema E).



Schema E: Weitere Derivatisierung der Galacturonamide

Ebenso muss die Hydrophilie der so erhaltenen Verbindungen und deren Stabilität im wässrigen System untersucht werden. Hierzu ist es primär erforderlich die Schutzgruppen an der eingesetzten Galaturonsäure zu entfernen oder sie durch per se wasserlöslichere Derivate zu ersetzen.

Ebenso soll versucht werden die Mono bzw. Diaminopropylzinnerivate in gängige Polymere einzupolymerisieren bzw. sie als Endcapper zu verwenden (Schema F).



Schema F: Polymersynthese mit Zinn in der Hauptkette

Die so erhaltenen metallorganischen Copolymere müssen des Weiteren auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften hin untersucht werden.

Ein weiteres Feld, welches es zu untersuchen gilt, ist die Möglichkeit die erhaltenen Aminopropylverbindungen weiter zu derivatisieren bzw. zu zyklisieren und ihre Eignung als Liganden für Komplexverbindungen zu prüfen, wie es für die entsprechenden Silazane schon lange bekannt ist.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Allgemeine Arbeitsmethoden

Sämtliche Arbeiten mit hydrolyse- bzw. oxidationsempfindlichen Substanzen wurden unter Verwendung von Stickstoff als Schutzgas, welcher in einem Trockenturm mittels Molekularsieb 3 Å getrocknet wurde, durchgeführt. Alle Umsetzungen wurden mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel (Diethylether, THF, Pentan, Toluol, Benzol) wurden mit einem Lösungsmittelstrockensystem der Firma Innovative Technology über Molekularsieb bzw. Kupfer-Kolonnen getrocknet. CH₂Cl₂ und Aceton wurden nach den üblichen Methoden getrocknet.

Analytik

Alle in dieser Arbeit verwendeten NMR Spektren wurden mit einem Varian Inova 300 (¹H, ¹³C, ²⁹Si, ¹¹⁹Sn) aufgenommen. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. In nachstehender Tabelle erfolgt eine Aufstellung der Messfrequenzen und Standards des Geräts (Tab. D).

Tabelle D: NMR-Frequenzen und Standardsubstanzen

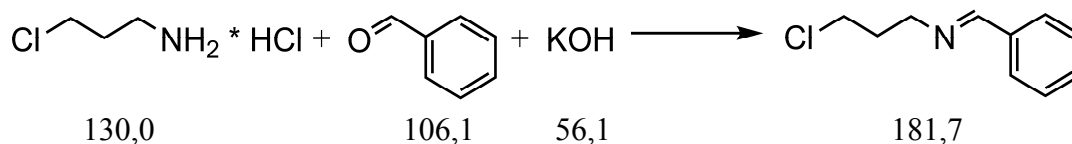
Kern	Messfrequenz / Hz	Standard
¹ H	300,10	Me ₄ Si
¹³ C	75,47	Me ₄ Si
²⁹ Si	69,63	Me ₄ Si
¹¹⁹ Sn	110,92	Me ₄ Sn

Zur Bestimmung von Schmelzpunkten wurde ein Heiztischmikroskop STUART SCIENTIFIC SMP 10 (bis 300 °C) verwendet. Elementaranalysen wurden mit einem „elementar vario EL“ durchgeführt.

GC-MS-Analysen wurden mit einem 7890 A GC-System gekoppelt mit einem 5975 C VL MSD der Firma Agilent Technologies durchgeführt.

Herstellung der Edukte

N-Benzyliden-3-chlorpropan-1-amin



13 g (0,1 mol) 3-Chlorpropylaminhydrochlorid werden in einer mit Dean-Stark-Abscheider versehenen Rückflussapparatur in 250 ml Toluol suspendiert. Sodann werden 10,6 g (0,1 mol) Benzaldehyd und 5,6 g (0,1 mol) KOH zugesetzt und für 3 h auf Rückfluss erhitzt. Nach dem Ende der H₂O – Abscheidung wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und das Produkt im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute: 12,6 g (69,4% d. Th.) wasserklares Öl

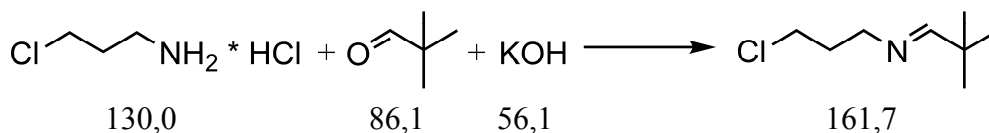
Siedepunkt: 92°C bei 1,5 mbar

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.33 (s, 1H, N=CH); 7.74 (m, 2H, *o*-Ph); 7.44 (m, 3H, *m/p*-Ph); 3.77 (t, 2H, CH₂N); 3.65 (t; 2H, CH₂CH₂Cl); 2.12 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 162.0 (C-Imin); 135.9 (*ipso*-Ph); 130.6 (*p*-Ph); 128.5 (*o*-Ph); 128.0 (*m*-Ph); 57.8 (N-CH₂); 42.7 (Cl-CH₂); 33.2 (CH₂CH₂CH₂)

MS ^m/_z: 181.1

3-Chlor-N-(2,2-dimethylpropyliden)-propan-1-amin



13 g (0,1 mol) 3-Chlorpropylaminhydrochlorid werden in einer mit Dean-Stark-Abscheider versehenen Rückflussapparatur in 250 ml Benzol suspendiert. Sodann werden 8,6 g (0,1 mol) 2,2-Dimethylpropanal und 5,6 g (0,1 mol) KOH zugesetzt und für 3 h auf Rückfluss erhitzt. Nach dem Ende der H₂O – Abscheidung wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und das Produkt im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute: 9,4 g (58% d. Th.); wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit

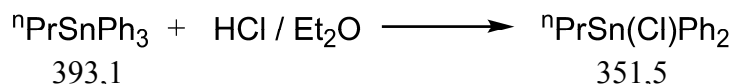
Siedepunkt: 60°C bei 12 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.48 (t, 1H, $^{1,4}J=2.53$ Hz, $\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}$); 3.44 (t, 2H, $^{1,3}J=12.9$ Hz, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$); 3.41 (td; 2H, $^{1,3}J=14.1$, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{N}$); 1.96 (p, 2H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$); 0.98 (s, 9H, Methyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 173.3 (C-Imin); 57.6 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 42.6 ($\text{Cl}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 36.3 (C-quart.); 33.2 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$); 27.0 (3C, Methyl)

MS m/z : 161.1

$^n\text{Propyldiphenylzinnchlorid}$



25 g (64 mmol) $^n\text{PrSnPh}_3$ werden in 200 ml THF gelöst und auf -30°C gekühlt. Sodann wird 1 Äq. frisch mit NaOH gestellte, etherische HCl zugetropft. Nach 15 min wird die Kühlung entfernt und die Reaktion für weitere 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt im Ölvakuum destilliert.

Ausbeute: 18 g (80% d. Th.); farbloses Öl

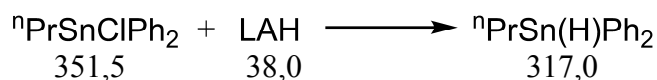
Siedepunkt: 120°C bei 0,1 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.90-7.40 (m, 10H, Ph); 1.99 (p, 2H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$); 1.87 (t, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Sn}$); 1.20 (t, 3H, Methyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 138.9 (2C, *ipso*-Ph); 135.7 (4C, *o*-Ph); 130.0 (2C, *p*-Ph); 128.8 (4C, *m*-Ph); 20.0 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 19.1 (Methyl); 18.1 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Sn}$)

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : 15.2

ⁿPropyldiphenylzinnhydrid



1,3 g (34 mmol) LAH werden in 250 ml Et₂O suspendiert und auf 0°C gekühlt. Daraufhin werden 10,4 g (34 mmol) ⁿPropyldiphenylzinnchlorid in 50 ml Et₂O gelöst und über 30 min zugetropft. Es wird die Kühlung entfernt und für 1 h auf Rückfluss erhitzt. Sodann wird unter Eiskühlung mit 100 ml O₂-freiem H₂O das überschüssige LAH gequenchet. Die org. Phase wird über eine Kanüle in einen Kolben überführt und die wässrige Phase 3x mit je 40 ml Et₂O nachgewaschen. Die vereinigten org. Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt im Ölvakuum destilliert.

Ausbeute: 7,0 g (64,9% d. Th.), farbloses Öl

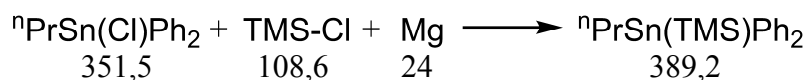
Siedepunkt: 135°C bei 2,0 mbar

¹H-NMR (C₆D₆) δ: 7.60-7.00 (m, 10H, Ph); 6.28 (s, 1H, ¹J(¹¹⁹Sn-¹H)=1805 Hz, ¹J(¹¹⁷Sn-¹H)=1722 Hz, HSn); 1.57 (q, 2H, CH₃CH₂CH₂); 1.18 (t, 2H, CH₂Sn); 0.88 (t, 3H, Methyl)

¹³C-NMR (C₆D₆) δ: 138.3 (2C, *ipso*-Ph); 135.7 (4C, *o*-Ph); 129.0 (2C, *p*-Ph); 128.8 (4C, *m*-Ph); 20.9 (CH₂CH₂CH₃); 18.8 (Methyl); 13.1 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C)=397 Hz, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C)=323 Hz, CH₂Sn)

¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆) δ: -139.7 (¹J(¹¹⁹Sn-¹H)=1805 Hz)

ⁿPropyldiphenyl-(trimethylsilyl)-stannan



9,0 g (26 mmol) ⁿPropyldiphenylzinnchlorid werden in 50 ml THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Daraufhin werden 2,5 g (104 mmol) Magnesium zugegeben und die Reaktion mit 0,1 ml Dibromethan gestartet. Sodann werden 3,3 ml (2,8 g; 26 mmol) TMS-Cl in 20 ml THF zugetropft. Daraufhin wird die Eiskühlung entfernt und über Nacht weiter bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das überschüssige Magnesium abfiltriert, THF abgezogen, der Rückstand in Pentan suspendiert und abermals über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 6,0 g (59,3% d. Th.) farbloses, hochviskoses Öl

Reinheit laut ¹H-NMR > 95 %

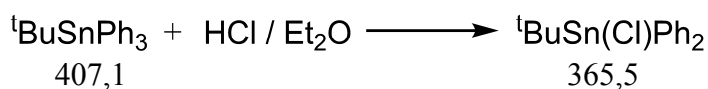
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.74-7.50 (m, 4H, *o*-Ph); 7.50-7.34 (m, 6H, *m/p*-Ph); 1.81 (p, 2H, CH₂CH₂CH₃); 1.49 (t, 2H, CH₂Sn); 1.30 (t, 3H, CH₂CH₃); 0.78-0.30 (m, 9H, Si(CH₃)₃)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 140.9 (2C, *ipso*-Ph); 137.2 (4C, *o*-Ph); 128.1 (4C, *m*-Ph); 127.9 (2C, *p*-Ph); 21.2 (CH₂CH₂CH₃); 19.2 (CH₂CH₃); 13.6 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C)=286 Hz, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C)=273 Hz, CH₂Sn); 1.4 (3C, Si(CH₃)₃)

²⁹Si-NMR (CDCl₃) δ: -7.3

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -158.2

^tButyl(diphenyl)zinnchlorid



15 g (36,8 mmol) ^tBuSnPh₃ werden in 200 ml THF gelöst und auf -30°C gekühlt. Sodann wird 1 Äq. frisch mit gestellte, etherische HCl zugetropft. Nach 15 min wird die Kühlung entfernt und die Reaktion für weitere 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt im Ölvakuum destilliert.

Ausbeute: 10,6 g (79 % d. Th.); farbloses Öl

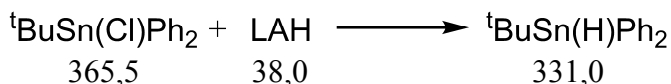
Siedepunkt: 120°C bei 0,1 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.90-7.40 (m, 10H, Ph); 1.53 (s, 9H, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})=97$ Hz, $^3J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})=93$ Hz, Methyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 138.8 (2C, *ipso*-Ph); 136.5 (4C, *o*-Ph); 130.4 (4C, *m*-Ph); 129.3 (2C, *p*-Ph); 35.6 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=500$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=480$ Hz, C-quart); 29.9 (3C, Methyl)

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -10.8

t Butyl(diphenyl)zinnhydrid



1,0 g (24,8 mmol) LAH werden in 250 ml Et_2O suspendiert und auf 0°C gekühlt. Daraufhin werden 4,5 g (12,4 mmol) t Butyl(diphenyl)zinnchlorid in 50 ml Et_2O gelöst und über 30 min zugetropft. Danach wird für 1 h auf Rückfluss erhitzt. Sodann wird unter Eiskühlung mit 100 ml O_2 -freiem H_2O das überschüssige LAH gequenchet. Die org. Phase wird über eine Kanüle in einen Kolben mit Na_2SO_4 überführt und die wässrige Phase 3x mit je 40 ml Et_2O nachgewaschen. Die vereinigten org. Phasen werden abfiltriert, das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt im Ölvakuum destilliert.

Ausbeute: 3,5 g (85 % d. Th.), wasserklare, bewegliche Flüssigkeit

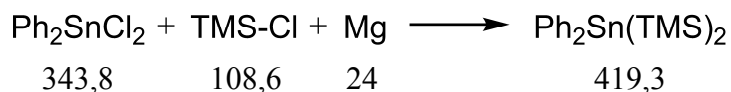
Siedepunkt: 117°C bei 0,2 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ : 7.70-7.40 (m, 4H, *o*-Ph); 7.30-7.00 (m, 6H, *m/p*-Ph); 6.55 (s, 1H, $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})=1724$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})=1645$ Hz, $\underline{\text{H}}\text{Sn}$); 1.31 (s, 9H, Methyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ : 138.5 (2C, *ipso*-Ph); 137.8 (4C, *o*-Ph); 129.0 (2C, *p*-Ph); 128.8 (4C, *m*-Ph); 31.1 (3C, Methyl); 27.4 (C-quart, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=463$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=443$ Hz)

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6) δ : -118.7 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})=1766$ Hz)

Diphenylbis-(trimethylsilyl)-stannan



20 g (58 mmol) Diphenylzinndichlorid werden in 750 ml THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Daraufhin werden 5,7 g (232 mmol) Magnesium zugegeben und nach dem Anspringen der Reaktion 14,8 ml (12,6 g; 116 mmol) TMS-Cl in 100 ml THF zugetropft. Daraufhin wird die Eiskühlung entfernt und über WE weiter bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das überschüssige Magnesium abfiltriert, THF abgezogen, der Rückstand in Pentan suspendiert und abermals über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 20,7g (85,2% d. Th.) leicht beiger, Feststoff

Reinheit laut $^1\text{H-NMR}$ > 95 %

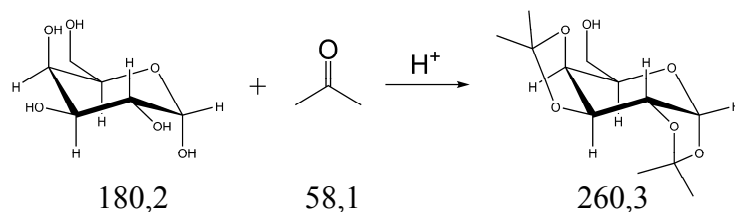
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.70-7.45 (m, 4H, *o*-Ph); 7.45-7.10 (m, 6H, *m/p*-Ph); 0.60-0.30 (m, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 139.6 (2C, *ipso*-Ph); 137.9 (4C, *o*-Ph); 128.3 (4C, *m*-Ph); 127.4 (2C, *p*-Ph); 1.8 (6C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3) δ : 11.2

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -253.7 ($^1J(^{29}\text{Si}-^{119}\text{Sn})=513$ Hz)

1,2:3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranose



16,3 g (90 mmol) D-(+)-Galactopyranose werden in 1 l Aceton suspendiert und mit 10 ml H_2SO_4 conc. versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei RT gerührt. Zur Neutralisation werden 125 g K_2CO_3 zugesetzt und für 30 min gerührt. Die Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wird im Ölvakuum destilliert.

Ausbeute: 11,7 g (50% d. Th.); gelbes, hochviskoses Öl

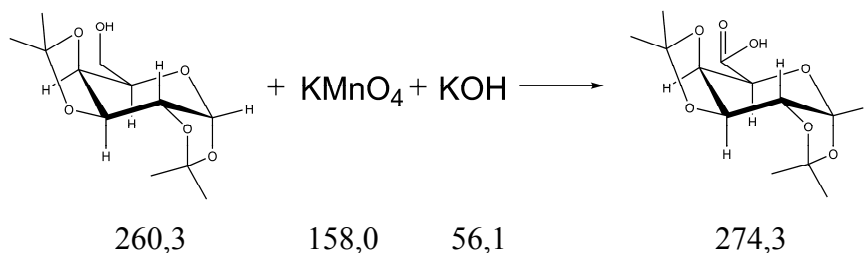
Siedepunkt: 110°C bei 0,7 mbar

Rf-Wert: 0,51 in CH:EE 1:1

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 5.45 (d, 1H, $J_{1,2}= 5.0$ Hz, H-1); 4.51 (dd, 1H, $J_{3,4}= 8.1$ Hz, H-3); 4.23 (dd, 1H, $J_{2,3}= 2.4$ Hz, H-2); 4.18 (dd, 1H, $J_{4,5}= 1.8$ Hz, H-4); 3.76 (m, 1H, H-5); 3.63 (m, 2H, H-6); 2.76 (d, 1H, OH); 1.43 (s, 3H, Methyl); 1.35 (s, 3H, Methyl); 1.23 (s, 6H, Methyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 109.1 & 108.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 96.0 (C-1); 71.1 (C-4); 70.5 (C-3); 70.3 (C-2); 68.1 (C-5); 61.7 (C-6); 25.8, 25.7, 24.7, 24.1 (Methyl)

1,2:3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galacturonsäure



5,0 g (19 mmol) 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranose werden in 100 ml H₂O gelöst und mit 2,2 g (58 mmol) KOH versetzt. Nach 5 min rühren bei RT werden 5,8 g (38 mmol) KMnO₄ zugesetzt und über Nacht bei RT gerührt. Der entstandene Braunstein wird abfiltriert und das Filtrat in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wird mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird verworfen und die wässrige mit HCl angesäuert. Daraufhin wird abermals mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert.

Ausbeute: 5,2 g (99% d. Th.); weißer Feststoff

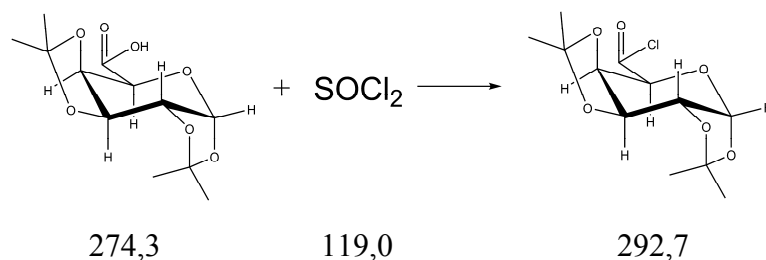
Schmelzpunkt: 155-157°C; Zersetzung

Rf-Wert: 0,05 CH:EE 1:1

¹H-NMR (D₂O) δ : 5.52 (d, 1H, $J_{1,2}$ = 4.9 Hz, H-1); 4.68 (dd, 1H, $J_{3,4}$ = 7.8 Hz, H-3); 4.56 (dd, 1H, $J_{4,5}$ = 2.2 Hz, H-4); 4.41 (dd, 1H, $J_{2,3}$ = 2.6 Hz, H-2); 4.35 (d, 1H, H-5); 1.36 (s, 3H, Methyl); 1.25 (s, 3H, Methyl); 1.20 (s, 6H, Methyl)

¹³C-NMR (D₂O) δ : 171.6 (COOH); 110.6 & 110.3 (C(CH₃)₂); 95.9 (C-1); 71.5 (C-4); 70.2 (C-3); 69.8 (C-2); 68.0 (C-5); 24.9, 24.8, 23.9, 23.5 (Methyl)

1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galacturonsäurechlorid



5,2 g (19 mmol) 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galacturonsäure werden in 150 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. 2,8 ml (4,5 g; 38 mmol) SOCl_2 werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Eiskühlung langsam zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und über Nacht auf Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt im Ölvakuum destilliert.

Ausbeute: 4 g (80% d Th.); farbloser Feststoff

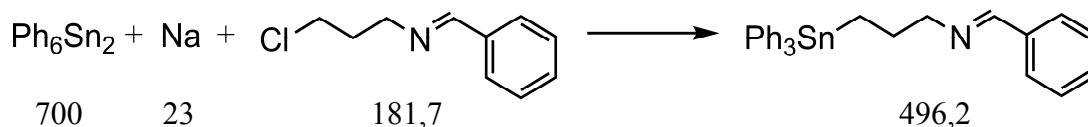
Siedepunkt: 120°C bei 0,3 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 5.60 (d, 1H, $J_{1,2} = 4.9$ Hz, H-1); 4.78-4.67 (m, 2H, H-3 & H-4); 4.61 (d, 1H, $J_{4,5} = 1.8$ Hz, H-5); 4.38 (dd, 1H, $J_{2,3} = 2.6$ Hz, H-2); 1.51 (s, 3H, Methyl); 1.42 (s, 3H, Methyl); 1.33 & 1.31 (s, 6H, Methyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 168.7 ($\underline{\text{C}}\text{OCl}$); 110.8 & 109.4 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$); 96.6 (C-1); 76.1 (C-4); 71.5 (C-3); 71.0 (C-2); 70.1 (C-5); 25.9, 25.7, 24.6 (Methyl)

Herstellung der Zielverbindungen

N-Benzyliden-3-(triphenylstannyl)-propan-1-amin



2,9 g (4,1 mmol) Hexaphenyldistannan werden 100 ml THF gelöst, mit 0,19 g (8,3 mmol) Na versetzt und über Nacht auf Rückfluss erhitzt. 1,5 g (8,3 mmol) *N*-Benzyliden-3-chlorpropan-1-amin werden in 5 ml THF gelöst und auf -30°C gekühlt. Die Na-Stannid Lösung wird über eine Kanüle langsam zugetropft. Danach wird die Kühlung entfernt und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mit 10 ml CH₂Cl₂ suspendiert und über Celite abfiltriert. Das Produkt wird im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,5 g (85% d. Th.); oranger Feststoff

Schmelzpunkt: 53-54°C

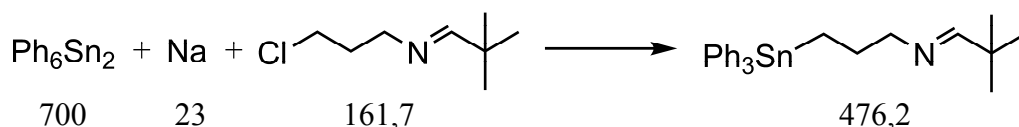
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.21 (s, 1H, N=CH); 7.80-7.40 (m, 20H, Ph); 3.73 (t, 2H, CH₂N); 2.23 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂); 1.65 (t, 2H, CH₂Sn)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 161.2 (C-Imin); 138.7, 137.0, 136.1, 130.4, 128.8, 128.4, 128.0 (24C, Ph); 65.1 (N-CH₂); 27.8 (N-CH₂-CH₂); 8.5 (NCH₂CH₂CH₂Sn)

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -100.3

CHN-Analyse (Soll-Wert): C: 67,8% (70,4%); H: 5,6% (5,5%); N: 2,8% (2,9%)

***N*-(2,2-Dimethylpropyliden)-3-(triphenylstannyl)-propan-1-amin**



13,0 g (18,6 mmol) Hexaphenyldistannan werden 250 ml THF gelöst, mit 0,86 g (37 mmol) Na versetzt und über Nacht auf Rückfluss erhitzt. 6,0 g (37 mmol) 3-Chlor-*N*-(2,2-dimethylpropyliden)-propan-1-amin werden in 30 ml THF gelöst und auf -30°C gekühlt. Die Na-Stannid Lösung wird über eine Kanüle langsam zugetropft. Danach wird die Kühlung entfernt und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mit 50 ml CH₂Cl₂ suspendiert und über Celite abfiltriert. Das Produkt wird im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 16,5 g (92,7% d. Th.); oranges, hochviskoses Öl

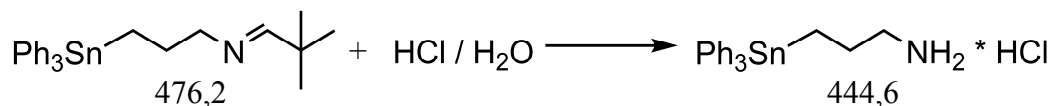
Reinheit laut ¹H-NMR >95%

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.83-7.63 (m, 6H, *o*-Ph); 7.56-7.43 (m, 9H, *m/p*-Ph); 3.56 (t, 2H, CH₂N); 2.19 (p, 2H, CH₂CH₂CH₂); 1.65 (t, 2H, CH₂Sn); 1.20 (s, 9H Methyl)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 172.1 (C-Imin); 139.6 (3C, *ipso*-Ph); 136.8 (6C, *o*-Ph); 128.7 (3C, *p*-Ph); 128.3 (6C, *m*-Ph); 64.5 (N-CH₂); 35.8 (C-quart.); 27.6 (N-CH₂-CH₂); 26.9 (3C, C-(CH₃)₃); 7.4 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C)=392 Hz, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C)=376 Hz, NCH₂CH₂CH₂Sn)

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -100.3

3-(Triphenylstannyl)-propan-1-aminhydrochlorid



16,5 g (34,6 mmol) *N*-(2,2-Dimethylpropyliden)-3-(triphenylstannyl)-propan-1-amin werden in 100 ml H₂O suspendiert, mit 2,9 ml (35 mmol) HCl_{conc.} versetzt und für 5 min gerührt. Das Wasser wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 14,6 g (94,3% d. Th.); weißer Feststoff

Schmelzpunkt: 162-163°C; Zersetzung

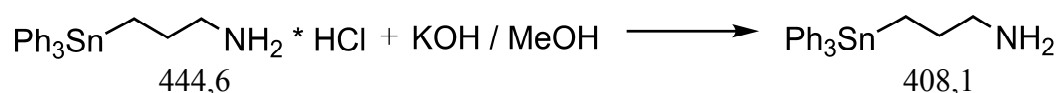
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.60-7.85 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$); 7.65-7.43 (m, 5H, *o*-Ph); 7.42-7.25 (m, 10H, *m/p*-Ph); 2.86 (t, 2H, CH_2N); 2.10 (p, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.46 (t, 2H, CH_2Sn)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 137.7 (3C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=506$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=481$ Hz, *ipso*-Ph); 136.9 (6C, *o*-Ph); 129.0 (3C, *p*-Ph); 128.6 (6C, *m*-Ph); 42.9 (N- CH_2); 24.8 (N- CH_2 - CH_2); 7.0 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=392$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=376$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$)

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -102.8

CHN-Analyse (Soll-Wert): C: 56,3% (56,7%); H: 5,5% (5,4%); N: 3,2% (3,2%)

3-(Triphenylstannyl)-propan-1-amin



1,4 g (3,1 mmol) 3-(Triphenylstannyl)-propan-1-aminhydrochlorid werden in 3,3 ml (3,5 mmol) methanolischer KOH gelöst. Die anfallenden Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mit 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und abermals über ein 0,2 μm Spritzenfilter filtriert. Das Produkt wird im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute 0,9 g (81% d. Th.); beiger Feststoff

Schmelzpunkt: 71-73°C

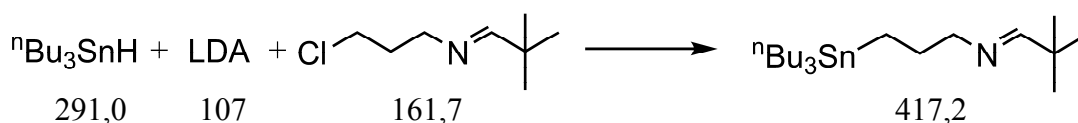
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.24 (s, 2H, NH_2); 7.72-7.51 (m, 5H, *o*-Ph); 7.50-7.35 (m, 10H, *m/p*-Ph); 2.75 (t, 2H, CH_2N); 1.90 (p, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.55 (t, 2H, CH_2Sn); 1.00 (s, 2H, CH_2NH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 139.3 (3C, *ipso*-Ph); 136.9 (6C, *o*-Ph); 128.7 (3C, *p*-Ph); 128.3 (6C, *m*-Ph); 45.3 (N- CH_2); 30.2 (N- CH_2 - CH_2); 7.9 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=405$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=386$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$)

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -104.4

CHN-Analyse (Soll-Wert): C: 61,6% (61,8%); H: 5,8% (5,7%); N: 3,5% (3,4%)

***N*-(2,2-Dimethylpropyliden)-3-(tributylstannyl)-propan-1-amin**



3,5 g (33 mmol) LDA werden in 50 ml THF gelöst und 2,5 ml (9,0 g; 31 mmol) Tributylzinnhydrid zugegeben und für 10 min gerührt. Daraufhin werden unter Eiskühlung 5,0 g (31 mmol) 3-Chlor-*N*-(2,2-dimethylpropyliden)-propan-1-amin zugesetzt und für 20 min gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in 20 ml CH₂Cl₂ suspendiert, das entstandene LiCl abfiltriert und das Produkt im Ölvakuum destilliert.

Ausbeute: 11,5 g (88,7% d. Th.); wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit

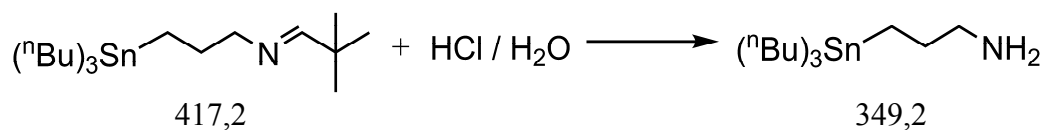
Siedepunkt: 115°C bei 5*10⁻² mbar

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 7.41 (s, 1H, N=CH); 3.25 (t, 2H, CH₂N); 1.68 (p, 2H, N-CH₂-CH₂); 1.41 (p, 6H, CH₃CH₂CH₂CH₂Sn); 1.23 (m, 6H, CH₃CH₂CH₂CH₂Sn); 1.00 (s, 9H, Methyl); 0.83 (t, 9H, CH₃CH₂CH₂CH₂Sn); 0.76 (t, 6H, ¹J(¹¹⁹Sn-¹H)=33 Hz, ¹J(¹¹⁷Sn-¹H)=31 Hz, CH₃CH₂CH₂CH₂Sn); 0.64 (t, 2H, ¹J(¹¹⁹Sn-¹H)=31 Hz, ¹J(¹¹⁷Sn-¹H)=29 Hz, NCH₂CH₂CH₂Sn)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 171.4 (C-Imin); 65.3 (N-CH₂); 35.8 (C-quart.); 29.1 (3C, CH₃CH₂CH₂CH₂Sn); 28.1 (N-CH₂-CH₂); 27.3 (3C, CH₃CH₂CH₂CH₂Sn); 26.9 (3C, C-(CH₃)₃); 13.6 (3C, CH₃CH₂CH₂CH₂Sn); 8.6 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C)=316 Hz, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C)=302 Hz, CH₃CH₂CH₂CH₂Sn); 5.7 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C)=305 Hz, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C)=292 Hz, NCH₂CH₂CH₂Sn)

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ : -11.8

3-(Tributylstannyl)-propan-1-amin



1,0 g (2,4 mmol) *N*-(2,2-Dimethylpropyliden)-3-(tributylstannyl)-propan-1-amin werden mit 24 ml (2,4 mmol) 0,1 N HCl versetzt und 1 min geschüttelt. Das Wasser wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt im Ölvakuum destilliert.

Ausbeute: 0,70 g (94% d. Th.); wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit

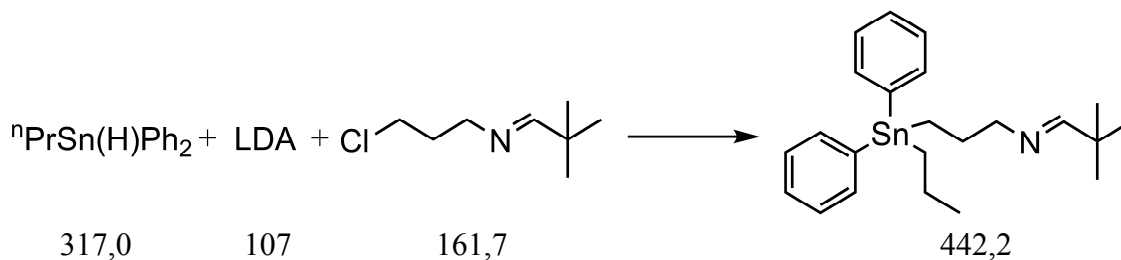
Siedepunkt: 105°C bei $3 \cdot 10^{-2}$ mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.24 (s, 2H, NH_2); 2.86 (t, 2H, CH_2N); 1.85 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.60-0.65 (m, 27H, aliphatisch)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 43.2 (N- CH_2); 30.5 (N- CH_2 - CH_2); 29.0 (3C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$); 27.2 (3C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$); 13.5 (3C, Methyl); 8.6 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=324$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=309$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$); 4.8 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=280$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=268$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$)

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -11.1

***N*-(2,2-Dimethylpropyliden)-3-(diphenyl(propyl)stannyl)-propan-1-amin**



2,2 g (20 mmol) LDA werden in 60 ml THF gelöst. Dann wird das ⁿPropyldiphenylzinnhydrid (5,9 g; 19 mmol) zugegeben und für 10 min gerührt. Daraufhin werden unter Eiskühlung 3,0 g (19 mmol) 3-Chlor-*N*-(2,2-dimethylpropyliden)-propan-1-amin zugeetzt und für 20 min gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in 20 ml CH₂Cl₂ suspendiert, das entstandene LiCl abfiltriert und das Produkt im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,6g (93% d. Th.); oranges, hochviskoses Öl

Reinheit laut ¹H-NMR > 95 %

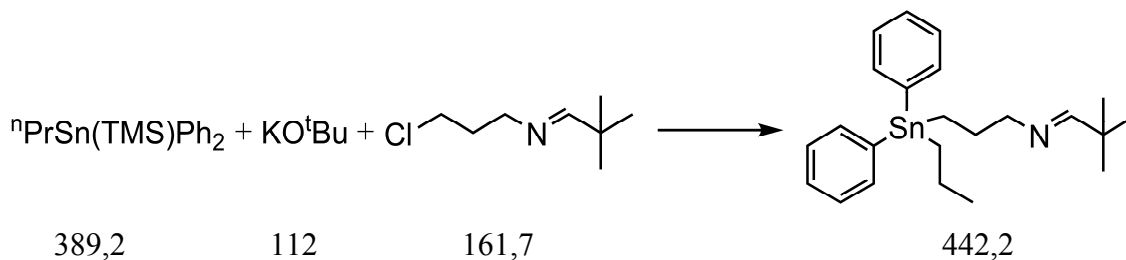
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.70-7.20 (m, 10H, Ph); 7.51 (s, 1H, N=CH); 3.46 (t, 2H, CH₂N); 2.01 (m, 2H, N-CH₂-CH₂); 1.77 (p, 2H, CH₂CH₂CH₃); 1.41 (t, 2H, CH₃CH₂CH₂Sn); 1.32 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂Sn); 1.14 (s, 9H, Methyl); 1.09 (t, 3H, CH₂CH₂CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 171.9 (C-Imin); 140.0 (2C, *ipso*-Ph); 136.7 (4C, *o*-Ph); 128.3 (2C, *p*-Ph); 128.1 (4C, *m*-Ph); 64.8 (N-CH₂); 35.8 (C-quart); 27.7 (N-CH₂-CH₂); 26.9 (3C, C-(CH₃)₃); 20.1 (CH₂CH₂CH₃); 18.8 (CH₂CH₂CH₃); 13.1 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C)=371 Hz, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C)=354 Hz, CH₃CH₂CH₂Sn); 7.4 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C)=361 Hz, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C)=346 Hz, NCH₂CH₂CH₂Sn)

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -73.1

CHN-Analyse (Soll-Wert): C: 63,4% (62,5%); H: 7,8% (7,5%); N: 3,9% (3,2%)

***N*-(2,2-Dimethylpropyliden)-3-(diphenyl(propyl)stannyl)-propan-1-amin**

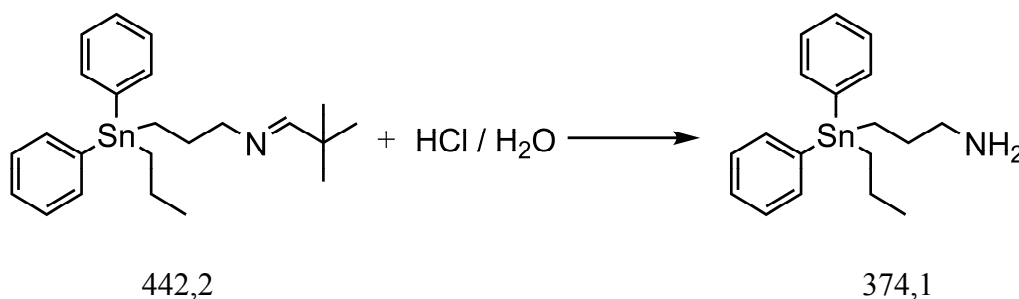


5,2 g (13,4 mmol) ⁿPropyldiphenyl-(trimethylsilyl)-stannan werden in 100 ml THF gelöst. Dann werden 1,6 g (14,7 mmol) KO^tBu zugegeben und für 5 min gerührt. Daraufhin werden unter Eiskühlung 2,1 g (13,4 mmol) 3-Chlor-*N*-(2,2-dimethylpropyliden)propan-1-amin zugesetzt und für 20 min gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in 20 ml CH₂Cl₂ suspendiert, abfiltriert und das Produkt im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,6g (93 % d. Th.); farbloses, hochviskoses Öl

Reinheit laut ¹H-NMR > 95 %

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



1,5 g (3,4 mmol) *N*-(2,2-Dimethylpropyliden)-3-(diphenyl(propyl)stannyl)-propan-1-amin werden mit 37 ml (3,7 mmol) 0,1 N HCl versetzt und 1 min geschüttelt. Das Wasser wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,3 g (100% d. Th.); oranger Feststoff

Schmelzpunkt: 114-116°C

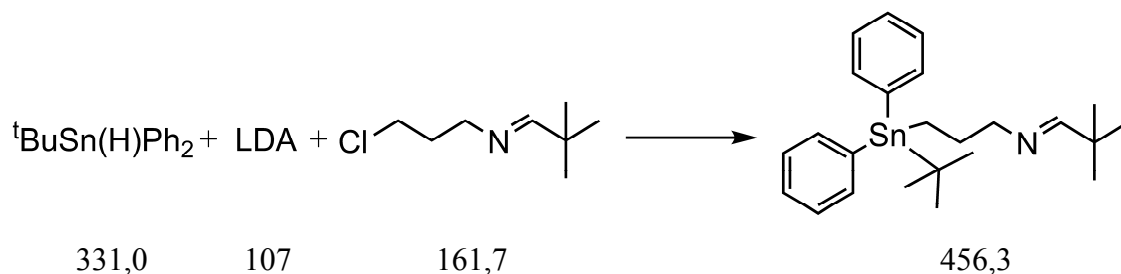
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 8.28 (s, 2H, NH₂); 7.80-7.10 (m, 10H, Ph); 2.89 (t, 2H, CH₂N); 2.86 (t, 2H, CH₂N); 1.98 (m, 2H, N-CH₂-CH₂); 1.66 (p, 2H, CH₂CH₂CH₃); 1.32 (t, 2H, CH₃CH₂CH₂Sn); 1.23 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂Sn); 0.97 (t, 3H, Methyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 139.0 (2C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=454$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=334$ Hz, *ipso*-Ph); 136.7 (4C, *o*-Ph); 128.6 (2C, *p*-Ph); 128.3 (4C, *m*-Ph); 43.0 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 24.8 (N- $\text{C}\underline{\text{H}}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 20.1 ($\text{C}\underline{\text{H}}_2$ $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ $\text{C}\underline{\text{H}}_3$); 18.8 ($\text{C}\underline{\text{H}}_2$ $\text{C}\underline{\text{H}}_2$ $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 13.0 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=380$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=363$ Hz, $\text{C}\underline{\text{H}}_3$ $\text{C}\underline{\text{H}}_2$ $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ Sn); 6.5 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=344$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=330$ Hz, N $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ $\text{C}\underline{\text{H}}_2$ $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ Sn)

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -74.3

CHN-Analyse (Soll-Wert): C: 52,8% (57,8%); H: 6,4% (6,7%); N: 3,4% (3,7%)

3-[^tButyl(diphenyl)stannyl]-N-(2,2-dimethylpropyliden)-propan-1-amin



1,2 g (11 mmol) LDA werden in 60 ml THF gelöst. Dann wird das ^tButyldiphenylzinnhydrid (3,7 g; 11 mmol) zugegeben und für 10 min gerührt. Daraufhin werden unter Eiskühlung 1,8 g (11 mmol) 3-Chlor-N-(2,2-dimethylpropyliden)-propan-1-amin zugeetzt und für 20 min gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert, das entstandene LiCl abfiltriert und das Produkt im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,92 g (68 % d. Th.); oranges, hochviskoses Öl

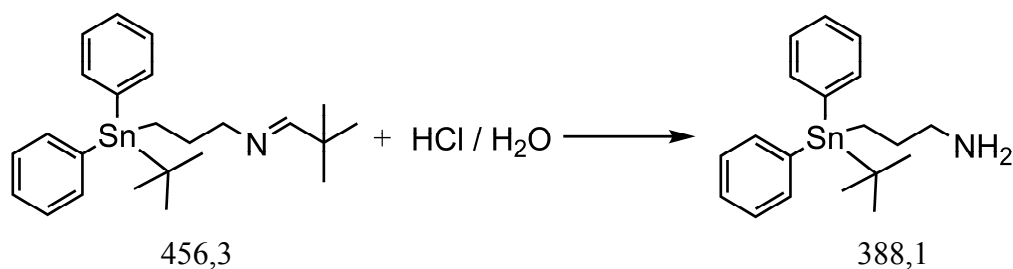
Reinheit laut $^1\text{H-NMR}$ > 95 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.70-7.50 (m, 4H, *o*-Ph); 7.48 (s, 1H, N= $\underline{\text{C}}\text{H}$); 7.46-7.30 (m, 6H, *m/p*-Ph); 3.43 (t, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$); 2.10-1.90 (m, 2H, N- $\text{C}\underline{\text{H}}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 1.35 (s, 9H, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})=69$ Hz, $^3J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})=66$ Hz, $\text{SnC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 1.13 (t, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ Sn); 1.11 (s, 9H, C- $\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 171.8 (C-Imin); 139.5 (2C, *ipso*-Ph); 137.0 (4C, *o*-Ph); 128.3 (2C, *p*-Ph); 128.1 (4C, *m*-Ph); 64.8 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 35.8 (C- $\underline{\text{C}}$ -(CH_3)₃); 30.7 (3C, SnC-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃); 28.0 (Sn $\underline{\text{C}}$ -(CH_3)₃); 27.8 (N- CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 26.9 (3C, C-C-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃); 6.0 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=329$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=315$ Hz, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Sn}$)

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -76.5

3-[^tButyl(diphenyl)stannyl]-propan-1-amin



3,9 g (7,7 mmol) 3-(^tButyldiphenylstannyl)-*N*-(2,2-dimethylpropyliden)-propan-1-amin werden mit 77 ml (7,7 mmol) 0,1 N HCl versetzt und 1 min geschüttelt. Das Wasser wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,45 g (82 % d. Th.); oranger Feststoff

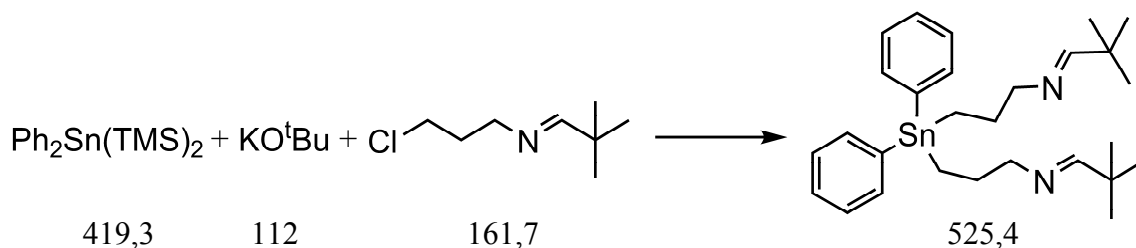
Reinheit laut $^1\text{H-NMR}$ > 95 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.78 (s, 2H, NH_2); 7.60-7.20 (m, 10H, Ph); 2.88 (t, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$); 2.00 (p, 2H, N- CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 1.23 (s, 9H, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})=72$ Hz, $^3J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})=69$ Hz, SnC($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃); 1.06 (m, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Sn}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 138.8 (2C, *ipso*-Ph); 137.1 (4C, *o*-Ph); 128.6 (2C, *p*-Ph); 128.4 (4C, *m*-Ph); 43.3 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 30.7 (3C, SnC-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃); 27.6 (Sn $\underline{\text{C}}$ -(CH_3)₃); 25.1 (N- CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 5.4 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Sn}$)

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -79.3

Diphenylbis-[3-amino-*N*-(2,2-dimethylpropyliden)-prop-1-yl]-stannan



5,0 g (12 mmol) Diphenylbis-(trimethylsilyl)-stannan werden in 100 ml THF gelöst. Dann werden 3,0 g (26 mmol) KO^tBu zugegeben und für 5 min gerührt. Daraufhin werden unter Eiskühlung 3,9 g (24 mmol) 3-Chlor-*N*-(2,2-dimethylpropyliden)-propan-1-amin zugesetzt und für 20 min gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert, von den Rückständen abfiltriert und das Produkt im Ölva-kuum getrocknet.

Ausbeute: 5,6 g (89 % d. Th.); leicht gelbes, hochviskoses Öl

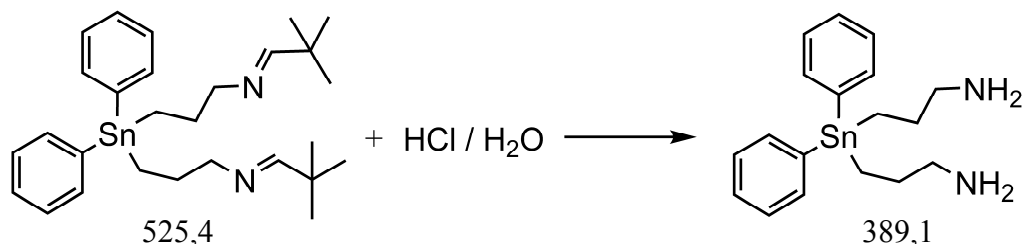
Siedepunkt: 175°C bei $4 \cdot 10^{-2}$ mbar

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.65-7.46 (m, 4H, *o*-Ph); 7.46-7.40 (s, 2H, $\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}$); 7.40-7.25 (m, 6H, *m/p*-Ph); 3.38 (t, 4H, CH_2N); 1.92 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.25 (m, 4H, CH_2Sn); 1.07 (s, 18H, Methyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 172.0 (2C, C-Imin); 139.6 (2C, *ipso*-Ph); 136.7 (4C, *o*-Ph); 128.4 (2C, *p*-Ph); 128.2 (4C, *m*-Ph); 64.8 (2C, $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 35.8 (2C, C-quart.); 27.7 (2C, $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 26.9 (6C, C-($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃); 7.3 (2C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=366$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=350$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Sn}$)

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -71.5

Diphenylbis-(3-aminoprop-1-yl)-stannan



5,6 g (10,6 mmol) Diphenylbis-[3-amino-*N*-(2,2-dimethylpropyliden)-prop-1-yl]-stannan wird mit 2 Äq. wässriger HCl versetzt & 2x mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die organische Phase wird verworfen und die wässrige mit NaOH stark alkalisch gemacht. Daraufhin wird abermals mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert und das Produkt im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,4 g (58 % d. Th.); leicht gelbes, hochviskoses Öl

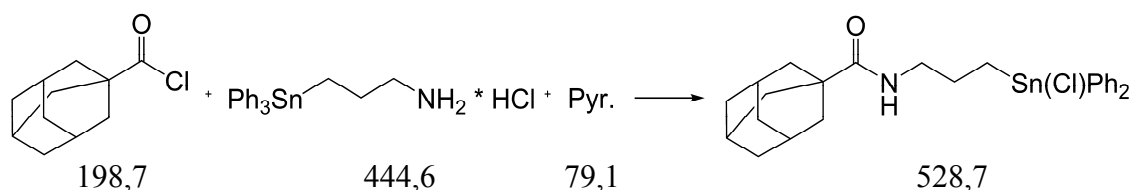
Reinheit laut ¹H-NMR > 95 %

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.60-7.20 (m, 10H, Ph); 2.65 (t, 4H, CH₂N); 1.73 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂); 1.25 (m, 4H, CH₂Sn); 0.97 (s, 4H, NH₂)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 140.0 (2C, *ipso*-Ph); 136.2 (4C, *o*-Ph); 128.0 (2C, *p*-Ph); 127.8 (4C, *m*-Ph); 45.3 (2C, N-CH₂); 30.1 (2C, N-CH₂-CH₂); 6.0 (2C, ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C)=377 Hz, ¹J(¹¹⁷Sn-¹³C)=360 Hz, NCH₂CH₂-CH₂Sn)

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ: -75.0

N-[3-(Chlor(diphenyl)stannyl)-prop-1-yl]-adamantylamid



2,0 g (4,5 mmol) 3-(Triphenylstannyl)propan-1-aminhydrochlorid werden in 50 ml CH_2Cl_2 abs. vorgelegt, mit 1,8 ml (22 mmol; 1,8 g) Pyridin versetzt und auf 0°C gekühlt. 3,6 g (18 mmol) Adamant-1-ylcarbonylchlorid werden in 10 ml CH_2Cl_2 abs. gelöst und innerhalb von 15 min. zugetropft. Dann wird die Eiskühlung entfernt und für weitere 30 min auf Rückfluss erhitzt. Darauf wird die Reaktionslösung je 2x mit 5% HCl und mit NaHCO_3 ges. gegen CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert.

Zur Reinigung wird über 80 g Kieselgel gesäult. LFM: CH:EE 3:1

Ausbeute: 0,68 g (28,6 % d. Th.); farblose Nadeln

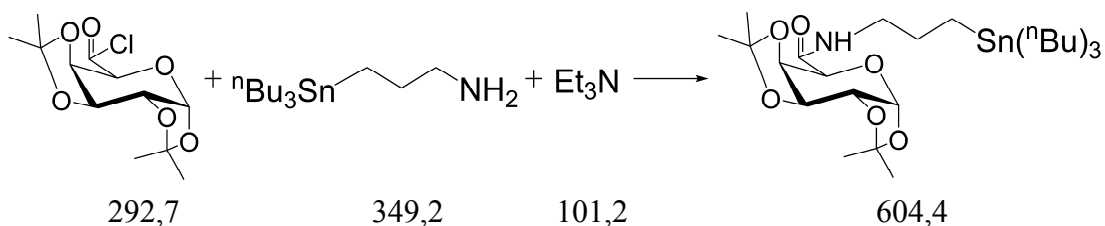
Schmelzpunkt: 172°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.10-7.80 (m, 4H, *o*-Ph); 7.45-7.25 (m, 6H, *m/p*-Ph); 6.26 (t, 1H, NH); 3.23 (q, 2H, CH_2N); 2.10 (p, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.97 (s, 3H, CH -Adam); 1.71 (t, 2H, CH_2Sn); 1.71 (d, 6H, CH_2 -Adam); 1.70-1.50 (m, 6H, CH_2 -Adam)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 182.0 (C-Carbonyl); 143.1 (2C, *ipso*-Ph); 136.4 (4C, *o*-Ph); 128.9 (2C, *p*-Ph); 128.2 (4C, *m*-Ph); 41.8 (N- CH_2); 40.8 (C-quart); 38.9 (6C, CH_2 -Adm); 36.2 (6C, CH_2 -Adm); 27.8 (3C, CH -Adm); 27.1 (N- CH_2 - CH_2); 22.6 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=377$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=360$ Hz, CH_2Sn)

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -134.0

N-[3-(Tributylstannyl)-prop-1-yl]-1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galacturonamid



0,80 g (2,3 mmol) 3-Tributylstannylpropan-1-amin werden in 10 ml THF gelöst und mit 1 ml (0,7 g; 6,9 mmol) Triethylamin versetzt. 0,67 g (2,3 mmol) 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galacturonsäurechlorid werden in 5 ml THF gelöst und über ein Spritze rasch zugegeben. Nach 2 h rühren bei RT wird die Reaktionslösung je 2x mit 5% HCl und NaHCO₃ ges. gegen CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen werden mit H₂O dest. nachgewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert.

Zur Reinigung wird über 40 g Kieselgel gesäult. LFM: CH:EE 5:1

Ausbeute: 0,55 g (44% d. Th.); klares, leicht beiges Gel

Rf-Wert: 0,56 in CH:EE 2:1

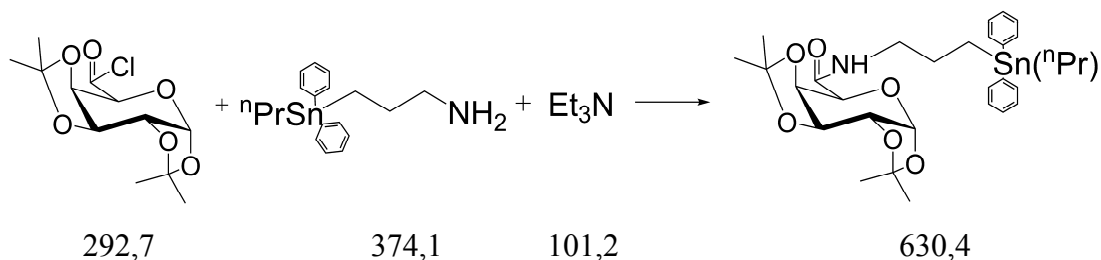
¹H-NMR (CDCl₃) δ : 6.55 (t, 1H, NH); 5.58 (d, 1H, $J_{1,2}$ = 4.9 Hz, H-1); 4.69 (dd, 1H, $J_{3,4}$ = 7.9 Hz, H-4); 4.64 (dd, 1H, $J_{4,5}$ = 2.3 Hz, H-3); 4.35 (dd, 1H, $J_{2,3}$ = 2.3 Hz, H-2); 4.28 (d, 1H, H-5); 3.35 & 3.17 (2m, 2H, H-1'); 1.66 (m, 2H, H-2'); 1.51 (s, 3H, Methyl); 1.45 (m, 6H, H-5'); 1.40, 1.33, 1.32 (3s, 9H, Methyl); 1.27 (m, 6H, H-6'); 0.88 (t, 9H, H-7'); 0.81 (t, 6H, H-4'); 0.75 (t, 2H, H-3')

¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 167.8 (C-Carbonyl); 109.1 & 108.9 (C(CH₃)₂); 96.1 (C-1); 71.4 (C-4); 70.6 (C-2); 70.2 (C-3); 68.6 (C-5); 42.5 (C-1'); 29.0 (3C, C-5'); 27.2 (3C, C-6'); 26.9 (C-2'); 25.7, 25.4, 24.6, 24.0 (Methyl); 13.5 (3C, C-7'); 8.5 (3C, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=319$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=305$ Hz, C-4'); 5.3 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=297$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=285$ Hz, C-3')

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ : -11.7

CHN-Analyse (Soll-Wert): C: 53,9% (53,7%); H: 8,4% (8,5%); N: 2,2% (2,3%)

N-[3-(Diphenyl(propyl)stannyl)prop-1-yl]-1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galacturonamid



1,0 g (2,8 mmol) 3-(Diphenyl(propyl)stannyl)propan-1-amin werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 1,2 ml (0,8 g; 8,4 mmol) Triethylamin versetzt. 0,82 g (2,8 mmol) 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galacturonsäurechlorid werden in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst und über ein Spritze rasch zugegeben. Nach 1 h rühren bei RT wird die Reaktionslösung je 2x mit 5% HCl und NaHCO₃ ges. gegen CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen werden mit H₂O_{dest.} nachgewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert.

Zur Reinigung wird über 40 g Kieselgel gesäult. LFM: CH:EE 5:1

Ausbeute: 0,80 g (56% d. Th.); wasserklares, leicht oranges Öl

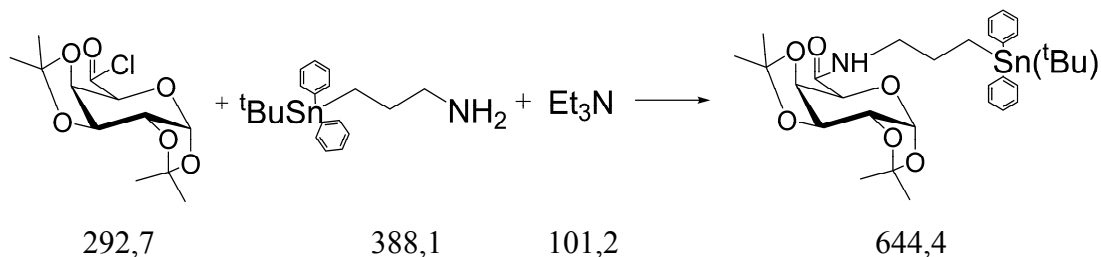
Rf-Wert: 0,46 in CH:EE 2:1

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 7.65-7.40 (m, 4H, *o*-Ph); 7.42-7.25 (m, 6H, *m/p*-Ph); 6.54 (t, 1H, NH); 5.57 (d, 1H, $J_{1,2}$ = 4.9 Hz, H-1); 4.67 (dd, 1H, $J_{3,4}$ = 7.9 Hz, H-4); 4.52 (dd, 1H, $J_{4,5}$ = 2.1 Hz, H-3); 4.35 (dd, 1H, $J_{2,3}$ = 2.0 Hz, H-2); 4.28 (d, 1H, H-5); 3.41 & 3.20 (2m, 2H, H-1'); 1.80 (m, 2H, H-2'); 1.70 (m, 2H, H-5'); 1.51, 1.33, 1.30 (3s, 12H, Methyl); 1.29 (t, 2H, H-3'); 1.24 (t, 2H, H-4'); 0.99 (t, 3H, H-6')

¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 168.1 (C-Carbonyl); 139.7 (2C, *ipso*-Ph); 136.7 (4C, *o*-Ph); 128.5 (2C, *p*-Ph); 128.3 (4C, *m*-Ph); 109.3 & 109.1 (C(CH₃)₂); 96.2 (C-1); 71.5 (C-4); 70.8 (C-2); 70.4 (C-3); 68.7 (C-5); 42.4 (C-1'); 26.9 (C-2'); 26.0, 25.8, 24.8, 24.1 (Methyl); 20.1 (C-5'); 18.9 (C-6'); 13.0 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=372$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=355$ Hz, C-4'); 7.0 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=359$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=340$ Hz, C-3')

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ : -75.7

N-[3-(^tButyl(diphenyl)stannyl)prop-1-yl]-1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galacturonamid



1,3 g (3,7 mmol) 3-[^tButyl(diphenyl)stannyl]-propan-1-amin werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 1,4 ml (1,0 g; 10,3 mmol) Triethylamin versetzt. 1,0 g (3,4 mmol) 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galacturonsäurechlorid werden in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst und über ein Spritze rasch zugegeben. Nach 1 h rühren bei RT wird die Reaktionslösung je 2x mit 5% HCl und NaHCO_{3 ges.} ausgeschüttelt, mit Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert.

Zur Reinigung wird über 150 g Kieselgel gesäult. LFM: CH:EE 5:1

Ausbeute: 1,40 g (64 % d. Th.); wasserklares, leicht gelbes Öl

Schmelzpunkt: 39-41°C

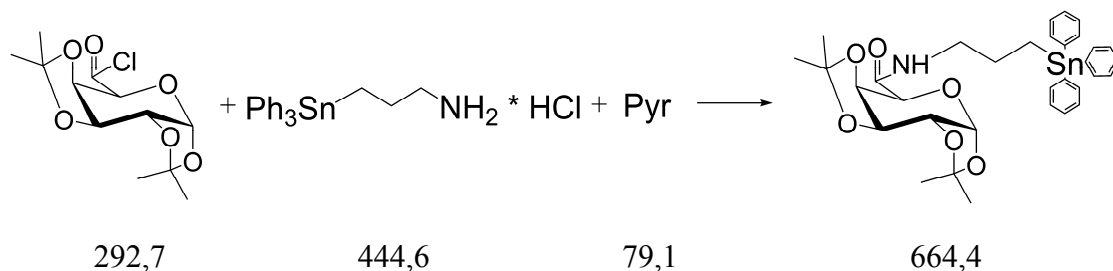
Rf-Wert: 0,55 in CH:EE 2:1

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 7.65-7.42 (m, 4H, *o*-Ph); 7.42-7.30 (m, 6H, *m/p*-Ph); 6.55 (t, 1H, NH); 5.58 (d, 1H, $J_{1,2}$ = 4.9 Hz, H-1); 4.70 (dd, 1H, $J_{4,5}$ = 1.8 Hz, H-4); 4.65 (dd, 1H, $J_{3,4}$ = 7.9 Hz, H-3); 4.35 (dd, 1H, $J_{2,3}$ = 2.3 Hz, H-2); 4.30 (d, 1H, H-5); 3.45 & 3.20 (2m, 2H, H-1'); 1.83 (m, 2H, H-2'); 1.51, 1.43, 1.34, 1.33 (4s, 12H, Methyl); 1.29 (s, 9H, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})=70$ Hz, $^3J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})=67$ Hz, SnC(CH₃)₃); 1.27 (t, 2H, H-3')

¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 168.0 (C-Carbonyl); 139.2 (2C, *ipso*-Ph); 137.0 (4C, *o*-Ph); 128.4 (2C, *p*-Ph); 128.2 (4C, *m*-Ph); 109.1 & 109.0 (C(CH₃)₂); 96.1 (C-1); 71.4 (C-4); 70.7 (C-2); 70.3 (C-3); 68.6 (C-5); 42.5 (C-1'); 30.7 (3C, SnC-(C(CH₃)₃); 27.2 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=450$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=427$ Hz, SnC-(C(CH₃)₃); 26.8 (C-2'); 25.9, 25.8, 24.8, 24.1 (Methyl); 7.5 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=323$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=308$ Hz, C-3')

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ : -76.6

N-[3-(Triphenylstannyl)prop-1-yl]-1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galacturonamid



4,0 g (9,0 mmol) 3-(Triphenylstannyl)propan-1-aminhydrochlorid werden in 100 ml THF suspendiert und mit 1,9 ml (1,9 g; 23,9 mmol) Pyridin versetzt. 1,75 g (6,0 mmol) 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galacturonsäurechlorid werden in 10 ml THF gelöst und über 15 min. zugetropft. Nach 1 h rühren bei RT wird das Lösungsmittel entfernt und das Reaktionsgemisch je 2x mit 5% HCl und NaHCO₃ ges. gegen CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und einrotiert.

Zur Reinigung wird über 100 g Kieselgel gesäult. LFM: CH:EE 5:1

Ausbeute: 1,6 g (40% d. Th.); farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 42-44°C

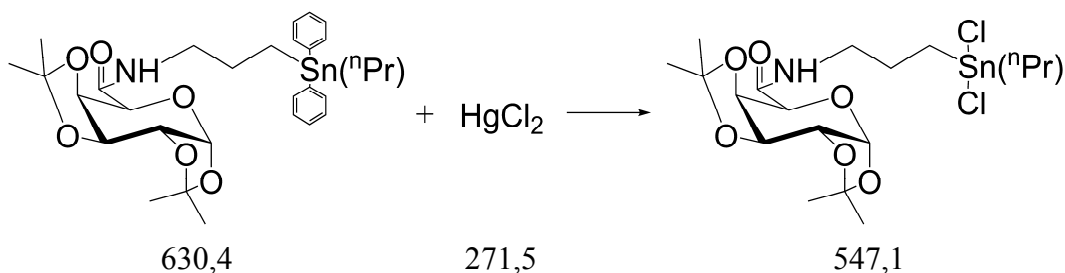
Rf-Wert: 0,43 in CH:EE 2:1

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 7.65-7.43 (m, 6H, *o*-Ph); 7.43-7.29 (m, 9H, *m/p*-Ph); 6.55 (t, 1H, NH); 5.57 (d, 1H, $J_{1,2}$ = 4.9 Hz, H-1); 4.68 (dd, 1H, $J_{4,5}$ = 1.7 Hz, H-4); 4.64 (dd, 1H, $J_{3,4}$ = 7.9 Hz, H-3); 4.35 (dd, 1H, $J_{2,3}$ = 2.2 Hz, H-2); 4.28 (d, 1H, H-5); 3.47 & 3.23 (2m, 2H, H-1'); 1.90 (m, 2H, H-2'); 1.51 (s, 3H, Methyl); 1.48 (t, 2H, H-3'); 1.34, 1.31, 1.29 (3s, 9H, Methyl)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 168.1 (C-Carbonyl); 138.4 (3C, *ipso*-Ph); 137.0 (6C, *o*-Ph); 128.9 (3C, *p*-Ph); 128.5 (6C, *m*-Ph); 109.3 & 109.2 (C(CH₃)₂); 96.2 (C-1); 71.5 (C-4); 70.8 (C-2); 70.4 (C-3); 68.7 (C-5); 42.3 (C-1'); 27.0 (C-2'); 25.9, 25.8, 24.8, 24.1 (Methyl); 7.5 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=390$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=372$ Hz, C-3')

¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃) δ : -100.9

***N*-[3-(Dichlor(propyl)stannyl)prop-1-yl]-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -*D*-galacturonamid**



1,0 g (1,6 mmol) *N*-[3-(Diphenyl(propyl)stannyl)prop-1-yl]-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -*D*-galacturonamid werden in 30 ml Aceton gelöst und mit 0,83 g (3,2 mmol) HgCl_2 versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf ein Viertel eingengt und das entstandene PhHgCl abfiltriert. Das restliche Lsgm. wird entfernt, der Rückstand in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und abermals filtriert. Nach abermaligem abdampfen des Lösungsmittels wird das Produkt im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,75 g (86% d. Th.); leicht beiger Feststoff

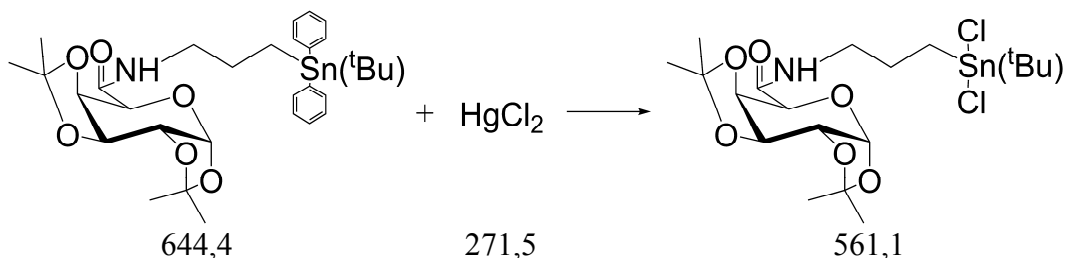
Reinheit laut $^1\text{H-NMR}$ > 95 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.02 (t, 1H, NH); 5.58 (d, 1H, $J_{1,2} = 4.8$ Hz, H-1); 4.68 (dd, 1H, $J_{3,4} = 7.8$ Hz, H-4); 4.60 (dd, 1H, $J_{4,5} = 2.1$ Hz, H-3); 4.38 (dd, 1H, $J_{2,3} = 2.5$ Hz, H-2); 4.33 (d, 1H, H-5); 4.03 & 3.19 (2m, 2H, H-1'); 2.23 (m, 2H, H-2'); 1.91 (m, 2H, H-5'); 1.51 (s, 3H, Methyl); 1.41, 1.34, 1.32 (3s, 9H, Methyl); 1.25 (t, 2H, H-3'); 1.06 (m, 2H, H-6')

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 172.9 (C-Carbonyl); 109.6 & 109.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 96.1 (C-1); 71.2 (C-4); 70.6 (C-2); 70.3 (C-3); 68.6 (C-5); 40.6 (C-1'); 33.3 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 579$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 553$ Hz, C-4'); 29.6 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 338$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 304$ Hz, C-3'); 26.9 (C-2'); 26.8, 25.7, 24.7, 24.1 (Methyl); 18.5 (C-5'); 17.6 (C-6')

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -33.6

***N*-[3-(^tButyl(dichlor)stannyl)prop-1-yl]-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -*D*-galacturonamid**



1,0 g (1,6 mmol) *N*-[3-(^tButyl(diphenyl)stannyl)prop-1-yl]-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -*D*-galacturonamid werden in 30 ml Aceton gelöst und mit 0,84g (3,2 mmol) HgCl_2 versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf ein Viertel eingengt und das entstandene PhHgCl abfiltriert. Das restliche Lsgm. wird entfernt, der Rückstand in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und abermals filtriert. Nach abermaligem abdampfen des Lösungsmittels wird das Produkt im Ölvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,75 g (86% d. Th.); leicht beiger Feststoff

Reinheit laut $^1\text{H-NMR}$ > 95 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.02 (t, 1H, NH); 5.59 (d, 1H, $J_{1,2} = 4.8$ Hz, H-1); 4.65 (dd, 1H, $J_{4,5} = 1.7$ Hz, H-4); 4.64 (dd, 1H, $J_{3,4} = 7.8$ Hz, H-3); 4.36 (dd, 1H, $J_{2,3} = 1.9$ Hz, H-2); 4.32 (d, 1H, H-5); 3.88 & 3.21 (2m, 2H, H-1'); 2.14 (m, 2H, H-2'); 1.75 (t, 2H, H-3'); 1.51 (s, 3H, Methyl); 1.48 (s, 9H, $^3J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 138$ Hz, $^3J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 129$ Hz, $\text{SnC}(\text{CH}_3)_3$); 1.41, 1.34, 1.32 (3s, 9H, Methyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 171.4 (C-Carbonyl); 109.5 & 109.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 96.2 (C-1); 71.2 (C-4); 70.7 (C-2); 70.4 (C-3); 68.7 (C-5); 42.5 (C-1'); 40.9 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 383$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 373$ Hz, C-3'); 29.0 (3C, $\text{SnC}(\text{CH}_3)_3$); 26.8 ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 690$ Hz, $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 667$ Hz, $\text{SnC}(\text{CH}_3)_3$); 26.0, 25.9, 24.8, 24.1 (Methyl); 20.8 (C-2')

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3) δ : -0.8

Literaturverzeichnis

- [1] J. S. Thayer: *Adv. Organomet. Chem.* **13**, 1 (1975).
- [2] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1977, Bd 21, Siliciumverbindungen.
- [3] B. Arkles: *Chem. Tech.* 542 (1983).
- [4] C. A. Pearce: Silicon Chemistry and Applications, *Chem. Soc.* 20 (1972).
- [5] J. S. Thayer: *Adv. Organomet. Chem.* **13**, 1 (1975).
- [6] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten: *J. appl. Chem.* 6 (1956).
- [7] T. Hof, J. G. A. Luijten: *J. Soc. Dyers Colourists* **74**, 476 (1958).
- [8] S. C. Britlen: *Tin and its Uses* **36**, 10 (1956).
- [9] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1983, Bd 24, 641-679.
- [10] B. F. Müller: Zinn-Taschenbuch, Metall Verlag Berlin, 1975.
- [11] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Organotin Compounds Part 11-17, Springer Verlag 1984-1989.
- [12] B. Rosenberg, L. Van Camp, J.E. Trosko and V.H. Mansour, *Nature* **222**, 385–386 (1969).
- [13] I. Omae, Organotin chemistry, *J. Organomet. Chem. Libr.*, **21**, (1989).
- [14] M. Kemmer, M. Gielen, M. Biesemans *et al.*, *Metal-Based Drugs*, **5**, 189–196 (1998).
- [15] M. Gielen, P. Lelieveld, D. de Vos *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **196**, 115–117 (1992).
- [16] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **23**, 799–805 (1890).
- [17] Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.
- [18] G. Gatti, B. Casu, G. K. Hamer, A. S. Perlin, *Macromolecules*, **12**, 1001–1007 (1979).
- [19] M. Karpf, R. Trussardi, *J. Org. Chem.*, **66**, 2044-2051 (2001).
- [20] K. Hostettmann, A. Marston, Saponins, Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1995).
- [21] B. L. Coffman, C. D. King, G. R. Rios, T. R. Tephly, *Drug Metab. Disp.*, **26**, 73-77 (1998).
- [22] A. Szorcsik *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **260**, 456-469 (2004).
- [23] W. J. Pope, S. J. Peachey, *Proc. Chem. Soc.*, **19**, 290-294 (1903).
- [24] C. Yang *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 8677 (2000).
- [25] A. G. Davies: Organotin Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004.
- [26] J. Light, R. Breslow, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2957-2958 (1990).
- [27] M. Kemmer, L. Ghys, M. Gielen *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, **582**, 195-203 (1999).
- [28] H. Weichman, A. Tzschach, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **458**, 291-300, (1979).
- [29] C. A. Grob, P.W. Schiess, *Angew. Chem.*, **79**, 1-14 (1967).
- [30] K. Jurkschat, J. Kalbitz, M. Dargatz, E. Kleinpeter, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, **347**, 41-57 (1988).
- [31] T. W. Greene, P. G. Wuts: Protective groups in organic synthesis, 3. Ed., Wiley, New York, 1999.
- [32] B. B. Allen, H. R. Henze, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1790-1794 (1939).
- [33] G. Wittig, H. D. Frommeld, P. Suchanek, *Angew. Chem.*, **75**, 978 (1963).
- [34] C. Vogel, U. Jeschke, V. Vill, H. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.*, **11**, 1171-1177 (1992).
- [35] K. R. Wursthorn, H. G. Kuivila, G. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2779-2789 (1978).

- [36] W. A. Asomaning, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 137-138 (1973).
- [37] J. J. Eisch (Ed.): *Organometallic Syntheses*, Vol.2, Academic Press, New York, 1981.
- [38] K. Kobayashi, M. Kawanisi, T. Hitomi, S. Kozima, *J. Organomet. Chem.*, **233**, 299-311 (1982).
- [39] W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1481-1487 (1978).
- [40] A. F. Finholt *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2692-2696 (1947).
- [41] R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, F. Uhlig, *Inorganica Chimica Acta*, **358**, 3174-3182 (2005).
- [42] M. H. Abraham, M. R. Sedaghat-Herati, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 729-733 (1978).

Anhang

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 16

Identification code	16	
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₂ Cl N O Sn	
Formula weight	528.67	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 15.644(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.9421(14) Å	$\beta = 115.853(6)^\circ$
	c = 17.321(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2424.3(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.448 g/cm ³	
Absorption coefficient	1.181 mm ⁻¹	
F(000)	1080	
Crystal size	0.62 x 0.14 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	1.47 to 30.00°	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 21, -13 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	35825	
Independent reflections	13272 [R(int) = 0.0332]	
Completeness to theta = 30.00°	100.0 %	
Max. and min. transmission	0.8645 and 0.5265	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13272 / 1 / 564	
Goodness-of-fit on F ²	1.036	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0273, wR2 = 0.0596	
R indices (all data)	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0618	
Absolute structure parameter	0.517(12)	
Largest diff. peak and hole	0.532 and -0.450 e.Å ⁻³	

Bindungslängen [Å] von 16

Sn(1)-C(7)	2.141(3)	C(20)-C(25)	1.539(4)
Sn(1)-C(1)	2.146(3)	C(21)-C(22)	1.534(4)
Sn(1)-C(16)	2.151(3)	C(21)-C(26)	1.536(3)
Sn(1)-O(1)	2.3637(16)	C(22)-C(23)	1.529(4)
Sn(1)-Cl(1)	2.5088(7)	C(23)-C(24)	1.526(4)
Sn(2)-C(27)	2.140(3)	C(24)-C(25)	1.528(3)
Sn(2)-C(42)	2.150(3)	C(25)-C(26)	1.532(3)
Sn(2)-C(33)	2.152(3)	C(27)-C(28)	1.396(4)
Sn(2)-O(2)	2.3742(16)	C(27)-C(32)	1.400(3)
Sn(2)-Cl(2)	2.5063(7)	C(28)-C(29)	1.388(4)
O(1)-C(13)	1.262(3)	C(29)-C(30)	1.391(4)
O(2)-C(39)	1.248(3)	C(30)-C(31)	1.383(4)
N(1)-C(13)	1.335(3)	C(31)-C(32)	1.391(4)
N(1)-C(14)	1.469(3)	C(33)-C(34)	1.391(4)
N(2)-C(39)	1.334(3)	C(33)-C(38)	1.391(3)
N(2)-C(40)	1.467(4)	C(34)-C(35)	1.387(5)
C(1)-C(2)	1.403(4)	C(35)-C(36)	1.389(3)
C(1)-C(6)	1.407(3)	C(36)-C(37)	1.387(4)
C(2)-C(3)	1.394(4)	C(37)-C(38)	1.391(4)
C(3)-C(4)	1.378(3)	C(39)-C(43)	1.526(4)
C(4)-C(5)	1.383(4)	C(40)-C(41)	1.536(4)
C(5)-C(6)	1.386(4)	C(41)-C(42)	1.526(4)
C(7)-C(8)	1.387(4)	C(43)-C(44)	1.476(5)
C(7)-C(12)	1.398(4)	C(43)-C(55)	1.514(6)
C(8)-C(9)	1.403(4)	C(43)-C(45)	1.543(4)
C(9)-C(10)	1.377(4)	C(43)-C(46)	1.546(4)
C(10)-C(11)	1.376(4)	C(43)-C(54)	1.585(6)
C(11)-C(12)	1.395(3)	C(43)-C(53)	1.607(6)
C(13)-C(17)	1.513(4)	C(44)-C(49)	1.538(7)
C(14)-C(15)	1.524(3)	C(45)-C(51)	1.543(6)
C(15)-C(16)	1.538(4)	C(46)-C(47)	1.540(6)
C(17)-C(20)	1.535(4)	C(47)-C(52)	1.519(8)
C(17)-C(18)	1.544(3)	C(47)-C(48)	1.557(13)
C(17)-C(19)	1.552(3)	C(48)-C(49)	1.520(12)
C(18)-C(23)	1.549(3)	C(49)-C(50)	1.519(11)
C(19)-C(21)	1.529(3)	C(50)-C(51)	1.506(12)

C(59)-C(61)	1.517(12)	C(55)-C(61)	1.532(9)
C(59)-C(60)	1.576(18)	C(56)-C(58)	1.530(18)
C(52)-C(51)	1.532(8)	C(56)-C(60)	1.552(14)
C(53)-C(58)	1.526(13)	C(57)-C(58)	1.51(2)
C(54)-C(60)	1.523(11)	C(57)-C(61)	1.558(11)

Bindungswinkel [°] von 16

C(7)-Sn(1)-C(1)	111.37(11)	C(5)-C(6)-C(1)	120.7(2)
C(7)-Sn(1)-C(16)	118.29(14)	C(8)-C(7)-C(12)	118.5(3)
C(1)-Sn(1)-C(16)	128.57(11)	C(8)-C(7)-Sn(1)	121.2(2)
C(7)-Sn(1)-O(1)	85.00(8)	C(12)-C(7)-Sn(1)	120.0(2)
C(1)-Sn(1)-O(1)	87.96(9)	C(7)-C(8)-C(9)	120.7(3)
C(16)-Sn(1)-O(1)	83.90(9)	C(10)-C(9)-C(8)	119.6(3)
C(7)-Sn(1)-Cl(1)	94.17(7)	C(11)-C(10)-C(9)	120.8(3)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	95.26(7)	C(10)-C(11)-C(12)	119.7(3)
C(16)-Sn(1)-Cl(1)	93.75(8)	C(11)-C(12)-C(7)	120.7(3)
O(1)-Sn(1)-Cl(1)	176.75(6)	O(1)-C(13)-N(1)	121.2(2)
C(27)-Sn(2)-C(42)	119.41(12)	O(1)-C(13)-C(17)	119.0(2)
C(27)-Sn(2)-C(33)	111.97(10)	N(1)-C(13)-C(17)	119.8(2)
C(42)-Sn(2)-C(33)	126.71(11)	N(1)-C(14)-C(15)	113.5(3)
C(27)-Sn(2)-O(2)	85.49(9)	C(14)-C(15)-C(16)	113.6(2)
C(42)-Sn(2)-O(2)	82.98(8)	C(15)-C(16)-Sn(1)	115.3(2)
C(33)-Sn(2)-O(2)	87.97(9)	C(13)-C(17)-C(20)	109.4(2)
C(27)-Sn(2)-Cl(2)	95.03(7)	C(13)-C(17)-C(18)	114.4(2)
C(42)-Sn(2)-Cl(2)	93.86(7)	C(20)-C(17)-C(18)	109.2(2)
C(33)-Sn(2)-Cl(2)	94.93(7)	C(13)-C(17)-C(19)	106.8(2)
O(2)-Sn(2)-Cl(2)	176.61(5)	C(20)-C(17)-C(19)	108.6(2)
C(13)-O(1)-Sn(1)	133.69(15)	C(18)-C(17)-C(19)	108.2(2)
C(39)-O(2)-Sn(2)	133.45(15)	C(17)-C(18)-C(23)	109.65(19)
C(13)-N(1)-C(14)	123.1(2)	C(21)-C(19)-C(17)	110.3(2)
C(39)-N(2)-C(40)	122.7(2)	C(17)-C(20)-C(25)	110.6(2)
C(2)-C(1)-C(6)	117.5(3)	C(19)-C(21)-C(22)	109.7(2)
C(2)-C(1)-Sn(1)	121.17(19)	C(19)-C(21)-C(26)	109.36(19)
C(6)-C(1)-Sn(1)	120.9(2)	C(22)-C(21)-C(26)	109.3(2)
C(3)-C(2)-C(1)	121.3(2)	C(23)-C(22)-C(21)	109.6(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(3)	C(24)-C(23)-C(22)	109.3(2)
C(3)-C(4)-C(5)	119.8(3)	C(24)-C(23)-C(18)	110.0(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120.7(2)	C(22)-C(23)-C(18)	109.1(2)

C(23)-C(24)-C(25)	110.1(2)	C(39)-C(43)-C(54)	115.6(3)
C(24)-C(25)-C(26)	109.2(2)	C(45)-C(43)-C(54)	55.4(3)
C(24)-C(25)-C(20)	109.1(2)	C(46)-C(43)-C(54)	137.6(3)
C(26)-C(25)-C(20)	109.4(2)	C(44)-C(43)-C(53)	53.2(3)
C(25)-C(26)-C(21)	109.6(2)	C(55)-C(43)-C(53)	107.8(3)
C(28)-C(27)-C(32)	118.2(3)	C(39)-C(43)-C(53)	110.8(3)
C(28)-C(27)-Sn(2)	122.07(19)	C(45)-C(43)-C(53)	137.7(3)
C(32)-C(27)-Sn(2)	119.7(2)	C(46)-C(43)-C(53)	59.9(3)
C(29)-C(28)-C(27)	120.7(3)	C(54)-C(43)-C(53)	102.9(4)
C(28)-C(29)-C(30)	120.3(3)	C(43)-C(44)-C(49)	108.8(3)
C(31)-C(30)-C(29)	119.8(3)	C(51)-C(45)-C(43)	108.5(3)
C(30)-C(31)-C(32)	119.9(3)	C(47)-C(46)-C(43)	107.6(3)
C(31)-C(32)-C(27)	121.1(3)	C(52)-C(47)-C(46)	109.8(4)
C(34)-C(33)-C(38)	118.0(3)	C(52)-C(47)-C(48)	109.9(6)
C(34)-C(33)-Sn(2)	120.79(19)	C(46)-C(47)-C(48)	107.7(5)
C(38)-C(33)-Sn(2)	121.0(2)	C(49)-C(48)-C(47)	109.5(6)
C(35)-C(34)-C(33)	121.0(3)	C(50)-C(49)-C(48)	109.3(6)
C(34)-C(35)-C(36)	120.8(3)	C(50)-C(49)-C(44)	109.8(4)
C(37)-C(36)-C(35)	118.5(3)	C(48)-C(49)-C(44)	108.5(4)
C(36)-C(37)-C(38)	120.6(2)	C(51)-C(50)-C(49)	111.9(6)
C(37)-C(38)-C(33)	121.0(3)	C(61)-C(59)-C(60)	112.3(8)
O(2)-C(39)-N(2)	122.1(3)	C(47)-C(52)-C(51)	110.9(5)
O(2)-C(39)-C(43)	119.5(2)	C(58)-C(53)-C(43)	111.6(7)
N(2)-C(39)-C(43)	118.4(2)	C(60)-C(54)-C(43)	113.5(6)
N(2)-C(40)-C(41)	112.7(3)	C(43)-C(55)-C(61)	113.5(5)
C(42)-C(41)-C(40)	114.2(2)	C(58)-C(56)-C(60)	109.8(9)
C(41)-C(42)-Sn(2)	115.1(2)	C(58)-C(57)-C(61)	109.8(9)
C(44)-C(43)-C(55)	142.7(3)	C(57)-C(58)-C(53)	110.1(11)
C(44)-C(43)-C(39)	106.2(2)	C(57)-C(58)-C(56)	109.9(11)
C(55)-C(43)-C(39)	110.8(3)	C(53)-C(58)-C(56)	110.4(11)
C(44)-C(43)-C(45)	111.1(3)	C(50)-C(51)-C(52)	107.9(5)
C(55)-C(43)-C(45)	58.4(3)	C(50)-C(51)-C(45)	109.0(5)
C(39)-C(43)-C(45)	111.5(2)	C(52)-C(51)-C(45)	108.8(4)
C(44)-C(43)-C(46)	112.0(3)	C(54)-C(60)-C(56)	110.3(9)
C(55)-C(43)-C(46)	53.0(3)	C(54)-C(60)-C(59)	107.5(9)
C(39)-C(43)-C(46)	106.8(2)	C(56)-C(60)-C(59)	105.9(8)
C(45)-C(43)-C(46)	109.1(3)	C(59)-C(61)-C(55)	108.4(6)
C(44)-C(43)-C(54)	56.7(3)	C(59)-C(61)-C(57)	108.4(7)
C(55)-C(43)-C(54)	108.4(3)	C(55)-C(61)-C(57)	109.2(6)