
Reaktionsweisen eines Diarylstannylens: Neue Zinn(II)-Verbindungen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von

Jörg Rembielewski

geboren am 22. Januar 1975 in Oldenburg

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2004 bis Dezember 2006 im Fachbereich Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Prof. Dr. Manfred Weidenbruch.

Erstreferent: Prof. Dr. Thomas Müller

Zweitreferent: Prof. Dr. Mathias Wickleder

Tag der Disputation: 3. September 2007

Zusammenfassung

Bis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)stannylene **I**, das erste in *ortho*-Stellung unsymmetrisch substituierte Diarylstannylene, wurde kürzlich in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert und durch einige orientierende Reaktionen charakterisiert. Das im Festkörper als Dimer vorliegende Molekül weist einige strukturelle Besonderheiten auf, die noch nicht vollständig aufgeklärt sind. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Reaktionsverhalten dieses ungewöhnlichen Stannylens untersucht.

Reaktionen von **I** mit Isonitrilen lieferten statt der erwarteten Addukte ein Octastannacuban. Dieses war aus der thermischen Spaltung von **I** und Neukombination der gebildeten Stannylene-Fragmente entstanden. Bemerkenswert ist die ideale Würfelgeometrie des Moleküls.

Mit Nitrilen reagierte **I** zumeist erst bei erhöhter Temperatur und langer Reaktionsdauer. Die Eigenschaften der Reaktionsprodukte deuteten auf eine Polymerisation hin. Es wird vermutet, dass die CN-Dreifachbindung zu kurz ist, um das entstehende Ringsystem zu stabilisieren.

Aus der Umsetzung mit einem Phosphaalkin resultierte ein beständiges Reaktionsprodukt. Spektroskopische Untersuchungen der Verbindung weisen darauf hin, dass das Stannylene an die CP-Dreifachbindung addiert hatte.

1,4-Diazabutadiene, Moleküle mit konjugierten CN-Doppelbindungen, reagierten mit **I** zu [4+1]-Cycloaddukten. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sowie vom Substitutionsmuster an den Stickstoffatomen addierte entweder ein komplettes Stannylene oder ein „nacktes“ Zinnatom an das Doppelbindungssystem.

Versuche, mit kleineren Substituenten neue, reaktive Diarylstannylene herzustellen, führten nicht zu den erwarteten Produkten. Es wurden ausschließlich Tetramere erhalten, darunter ein 1,3-dibromiertes Tetrastannacyclobutan. Durch Debromierung dieses ungewöhnlichen Moleküls konnte erstmals in der Zinnchemie ein stabiles Singulett-Biradikal realisiert werden.

Summary

Bis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)stannylene **I**, the first diaryl stannylene that is substituted asymmetrically in *ortho* position, was recently synthesized in our working group and characterized by some first reactions. This molecule which is available in the solid state as dimer exhibits some structural characteristics that are not completely elucidated yet. This work deals with the reaction behavior of this unusual stannylene.

Reactions of **I** with isocyanides did not yield the expected adducts. Instead, an octastannacubane was formed via thermal splitting of **I** and combination of the stannylene fragments. Remarkably, this molecule exhibits pure cubic geometry.

Treatment of **I** with nitriles required in most cases long exposure to increased temperatures to force a reaction. Under these conditions, polymerization products were formed. Presumably, the CN triple bond is too short to establish a persistent ring system.

Reaction of **I** with a phosphalkyne yielded a stable product. Spectroscopic investigations imply that the stannylene had added to the CP triple bond.

1,4-Diazabutadienes, molecules with conjugated CN double bonds, reacted with **I** to yield [4+1]-cycloadducts. Depending on the reaction conditions as well as on the substitution pattern at the nitrogen atoms either a complete stannylene or a single tin atom added to the double bond system.

Attempts to the synthesis of new, reactive diaryl stannylenes with smaller substituents did not lead to the expected products. Instead, tetramers were received, among them a 1,3-dibromo tetrastannacyclobutane. By dehalogenation of this unusual molecule the first stable singlet biradical known in tin chemistry could be realized.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse	4
2.1	Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Bis(2-<i>tert</i>-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)stannylen	4
2.1.1	Umsetzungen mit Isonitrilen	6
2.1.2	Umsetzungen mit Nitrilen	14
2.1.3	Umsetzungen mit einem Phosphaalkin	17
2.1.4	Umsetzungen mit Diazaverbindungen	21
2.1.5	Fazit zum Reaktionsverhalten des Bis(2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylphenyl)stannylens	32
2.2	Neue Zinn(II)-Verbindungen	33
2.2.1	Versuchte Synthese eines naphthylsubstituierten Stannylens.....	34
2.2.2	Erhöhung des sterischen Anspruchs: Der 2-Methylnaphthylsubstituent	35
2.2.3	1,4-Di- <i>tert</i> -butylbenzol: Ein ungewöhnlicher Substituent.....	37
2.2.4	Debromierung des Tetrastannacyclobutans	41
2.2.5	Vereinfachte Synthese des Biradikals: Eine Eintopfreaktion	44
2.2.6	Fazit.....	45
3	Experimenteller Teil	46
3.1	Allgemeines	46
3.2	Lösungsmittel	46
3.3	Spektroskopie und Analysenmethoden	46
3.4	Ausgangsverbindungen	48
3.4.1	1 M Kalium- <i>tert</i> -butanolatlösung	51
3.4.2	0,2 M Lithiumnaphthalididlösung.....	51
3.4.3	1-Brom-2,5-di- <i>tert</i> -butylbenzol	52

3.4.4	1-Chlor-2,5-di- <i>tert</i> -butylbenzol	53
3.4.5	1-Brom-2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylbenzol	54
3.4.6	Tetrakis(2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylphenyl)distannen	55
3.4.7	2,6-Diisopropylphenylisonitril	56
3.4.8	<i>N</i> -Phenylformamid	57
3.4.9	Phenylisonitril	58
3.4.10	Trifluoracetonitril	59
3.4.11	<i>tert</i> -Butylphosphaalkin	59
3.5	Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von	
	Bis(2-<i>tert</i>-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)stannylen	61
3.5.1	Umsetzungen mit Isonitrilen	61
3.5.1.1	Versuchte Umsetzung mit Phenylisonitril	61
3.5.1.2	Versuchte Umsetzung mit 1-Naphthylisonitril	62
3.5.1.3	Versuchte Umsetzung mit <i>o</i> -Methoxyphenylisonitril	62
3.5.1.4	Umsetzung mit <i>tert</i> -Butylisonitril	63
3.5.1.5	Umsetzung mit 2,6-Dimethylphenylisonitril	64
3.5.1.5	Umsetzung mit 2,6-Diisopropylphenylisonitril	65
3.5.2	Umsetzungen mit Nitrilen	66
3.5.2.1	Umsetzung mit Acetonitril	66
3.5.2.2	Umsetzung mit Benzonitril	66
3.5.2.3	Umsetzung mit 3-Tolylnitril	67
3.5.2.4	Versuchte Umsetzung mit Pivalonitril	67
3.5.2.5	Umsetzung mit Trifluoracetonitril	68
3.5.3	Umsetzungen mit <i>tert</i> -Butylphosphaalkin	69
3.5.4	Umsetzungen mit Diazaverbindungen	70
3.5.4.1	Versuchte Umsetzung mit 2,2'-Bipyridyl	70
3.5.4.2	Umsetzung mit <i>N</i> -Phenylpyridin-2-carbaldimin	71
3.5.4.3	Umsetzung mit 1,4-Diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadien	71
3.5.4.4	Umsetzung mit 1,4-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-diaza-1,3-butadien	72
3.5.4.5	Umsetzung mit 1,4-Dicyclohexyl-1,4-diaza-1,3-butadien	72
3.5.4.6	Umsetzung mit 1,4-Diphenyl-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien	73

3.5.4.7	Umsetzung mit 1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien.....	74
3.5.4.8	Versuchte Umsetzung mit 1,4-Bis(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)- 1,4-diaza-1,3-butadien.....	76
3.6	Neue Zinn(II)-Verbindungen.....	77
3.6.1	Versuchte Synthese eines naphthylsubstituierten Stannylens.....	77
3.6.2	Synthese von 1,1,2,2,3,3,4,4-Octakis(2-methylnaphthyl)- tetrastannacyclobutan.....	78
3.6.3	Synthese von 1,2,2,3,4,4-Hexakis(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3-dibrom- tetrastannacyclobutan.....	79
3.6.4	Versuchte Reduktion von 1,2,2,3,4,4-Hexakis(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)- 1,3-dibromtetrastannacyclobutan mit Kaliumgraphit	80
3.6.5	Reduktion von 1,2,2,3,4,4-Hexakis(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)- 1,3-dibromtetrastannacyclobutan mit Lithiumnaphthalid.....	81
3.6.6	Synthese von 1,1,2,3,3,4-Hexakis(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)- tetrastannacyclobutan in einer Eintopfreaktion.....	82
4	Zusammenfassung.....	83
5	Anhang.....	87
5.1	Kristall- und Strukturdaten	87
5.1.1	Octakis(2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylphenyl)octastannacuban.....	87
5.1.2	2,2-Bis(2- <i>tert</i> -butyl-4,5,6-trimethylphenyl)-4,5-dimethyl-1,3-diphenyl- 1,3-diaza-2-stannacyclopent-4-en	90
5.1.3	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-diaza-2-stannacyclopent-4-en.....	95
5.1.4	1,1,2,2,3,3,4,4-Octakis(2-methylnaphthyl)tetrastannacyclobutan	97
5.1.5	1,2,2,3,4,4-Hexakis(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3-dibrom- tetrastannacyclobutan.....	107
5.1.6	1,1,2,3,3,4-Hexakis(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)tetrastannacyclobutan	114
5.2	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	119

Anmerkung

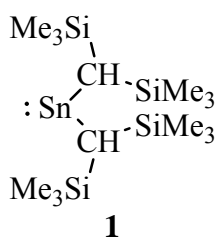
An Stelle der von der IUPAC vorgeschlagenen Bezeichnungen „Silandiyl“, „Germandiyl“ und „Stannandiyl“ werden im Rahmen dieser Arbeit die allgemein gebräuchlichen Begriffe „Silylen“, „Germylen“ und „Stannylen“ verwendet.

1 Einleitung

Die Organozinnchemie ist ein vielseitiges Gebiet, dessen Bedeutung von praktischen Anwendungen bis in neuere wissenschaftliche Untersuchungen reicht. Die Strukturchemie der Organozinnverbindungen ist reichhaltiger als die der leichteren Gruppenhomologen Silizium und Germanium, was insbesondere auf die größere Anzahl der möglichen Koordinationszahlen des Zinnatoms zurückzuführen ist.

Eine reaktive Spezies auf diesem Gebiet stellen organylsubstituierte Stannylene dar, deren Reaktionsverhalten auf die niedrige Koordinationszahl sowie auf das Vorliegen eines freien Elektronenpaares am Zinn(II)-Atom zurückzuführen ist. Stannylene sind oftmals nur kurzlebig, da sie zur Oligomerisation oder Polymerisation neigen. Beständige Stannylene zu synthetisieren stellt daher eine besondere Herausforderung dar. Dies ist nur möglich, indem eine Assoziation der Moleküle weitestgehend ausgeschlossen wird. Dieses kann auf dreierlei Weise realisiert werden. Die gängigste Methode besteht in der Abschirmung des Zentralatoms mittels sterisch anspruchsvoller Substituenten, wodurch das Zinnatom vor Angriffen geschützt wird. Eine zweite Möglichkeit besteht in der Koordination des freien Elektronenpaares an einen Übergangsmetallakzeptor. Durch den Abzug von Elektronendichte wird die Reaktivität des Stannylens herabgesetzt. Eine Stabilisierung kann schließlich auch durch den Einsatz von Substituenten, die in Nachbarschaft zum Zinnatom Atome mit freien Elektronenpaaren aufweisen, erreicht werden. Diese können als Donoren agieren und somit die Koordinationssphäre des Zinns intramolekular absättigen. Unter Anwendung dieser drei Möglichkeiten konnte in den letzten drei Jahrzehnten eine Reihe beständiger Organylstannylene synthetisiert werden.¹

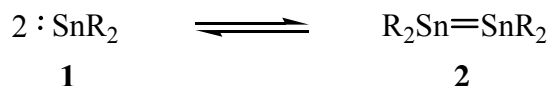
Das erste bei Raumtemperatur stabile Stannylene stellt die 1973 von Lappert und Davidson vorgestellte Verbindung **1** dar.²



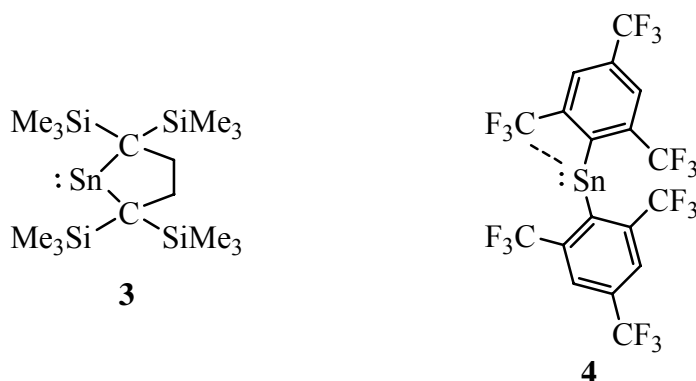
¹ A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, (2004), Kap. 21.

² P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973), 317.

In diesem Stannylene wird das Zinnatom durch die sehr sperrigen Trimethylsilylgruppen geschützt. Eine Assoziation wird allerdings nicht vollständig verhindert. So konnte drei Jahre später durch eine kristallographische Analyse gezeigt werden, dass die Verbindung im Festkörper als Dimer vorliegt.³ Spätere Untersuchungen zeigten zudem, dass in konzentrierten Lösungen ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der monomeren Spezies **1** und dem Dimer **2** vorliegt.⁴



Bei der Synthese der Stannylene **3** und **4** gelang es durch geeignete Substituentenwahl, eine Dimerisierung auszuschließen. Beide Verbindungen liegen somit auch im Festkörper als Monomer vor.



Das Substitutionsmuster des 1991 von Kira et al. beschriebenen Stannylens **3** weicht nur leicht von der Lappertschen Verbindung ab.⁵ Dennoch verhindert die sterische Abschirmung eine Dimerisierung. Das von Grützmacher im selben Jahr beschriebene Stannylene **4** dagegen wird nicht nur durch den sterischen Anspruch der Substituenten, sondern vielmehr durch die koordinative Absättigung des Zinnatoms durch die Trifluormethylgruppen stabilisiert.⁶

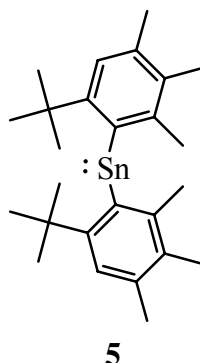
³ P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976), 2268.

⁴ K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, (1987), 7236.

⁵ M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Cabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, (1991), 7785.

⁶ H. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics*, 10, (1991), 23.

Die Synthese eines sterisch weniger überfrachteten Stannylens gelang Kilian aus unserer Arbeitsgruppe 1995 mit dem Stannylen **5**.⁷



Da das Zentralatom schwächer abgeschirmt wird, bildet sich im Festkörper ein Distannen. In Lösung allerdings liegt, anders als **1**, ausschließlich das Monomer vor.

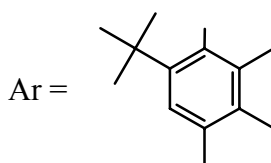
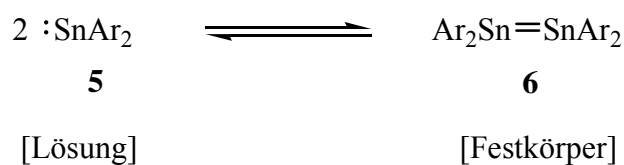
Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erforschung des bisher nur unzureichend untersuchten Reaktionsverhaltens des Stannylens **5**. Dabei sollte dieses im Sinne von Additions- und Cycloadditionsreaktionen mit Mehrfachbindungssystemen umgesetzt werden. Des Weiteren sollte der Einfluss verschiedener Substituenten auf das Reaktionsverhalten von Stannylenen näher beleuchtet werden. Dabei stand die Synthese neuer, möglichst reaktiver, Stannylene im Mittelpunkt.

⁷M. Weidenbruch, H. Kilian, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Chem. Ber.*, 128, (1995), 983.

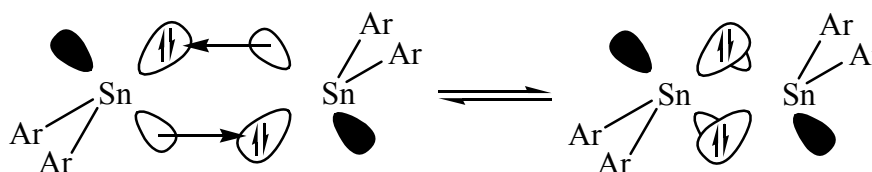
2 Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

2.1 Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Bis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)stannylen

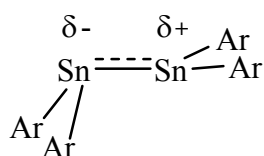
Das Diarylstannylene **5** unterscheidet sich von den bis dahin bekannten Diarylstannylene insbesondere durch die in *ortho*-Stellung unsymmetrisch substituierten Arylgruppen. Dieses Substitutionsmuster stabilisiert das monomere Stannylene in Lösung, verhindert aber nicht, dass sich die Stannyleneinheiten im Festkörper zum Distannen **6** verbinden.



Die Bindung im Dimer lässt sich im Gegensatz zu einer klassischen Kohlenstoff/Kohlenstoff-Doppelbindung, die als Verknüpfung zweier Triplett-Carbene verstanden werden kann, vielmehr als eine doppelte Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung der ausschließlich im Singulett-Zustand vorliegenden Stannyleneinheiten beschreiben. Dadurch ist nur dann eine Bindung möglich, wenn sich die beiden Einheiten gegeneinander verdrehen. Dies bewirkt die charakteristische *trans*-Abwinkelung der Substituenten.

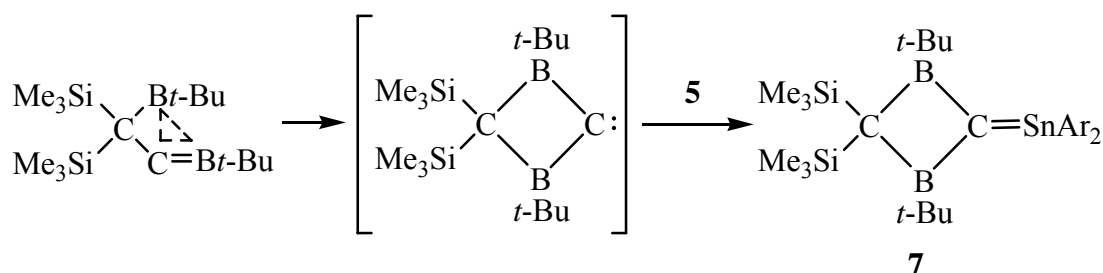


Allerdings scheint im Distannen **6** diese Wechselwirkung nur unvollständig ausgeprägt zu sein, wie röntgenographische Untersuchungen zeigten. Zwar weist ein Zinnatom mit $64,4^\circ$ eine relativ hohe *trans*-Abwinkelung der Substituenten auf, das andere Zinnatom ist jedoch nahezu planar umgeben. Zudem besitzt das Distannen **6** eine relativ große Zinn/Zinn-Bindungslänge. Mit 291 pm überschreitet diese sogar noch den Wert einer durchschnittlichen Zinn/Zinn-Einfachbindung von 278 pm.⁸ Im Vergleich dazu weist das Lappertsche Distannen **2** mit 276 pm eine kürzere Bindung auf.⁹ Die ungewöhnliche Bindungssituation im Distannen **6** kann darauf zurückgeführt werden, dass die Donor/Akzeptor-Wechselwirkung der beiden Zinnatome nicht gleich stark ausgeprägt ist, woraus eine unterschiedliche Partiaalladung an den Zinnatomen resultiert. Gestützt wird diese Annahme durch die unterschiedlichen Zinn/Kohlenstoff-Bindungslängen, die bei den abgewinkelten Gruppen deutlich stärker ausgeprägt ist.



Diese zwitterionische Beschreibung der Verbindung wird allerdings durch das ^{119}Sn -CP-MAS-Spektrum, das nur ein einziges Signal aufweist, nicht unterstützt.

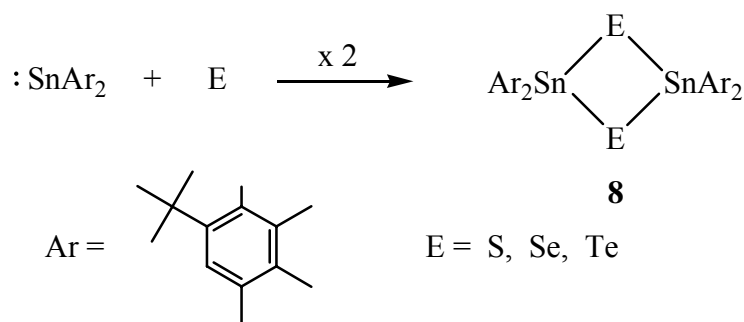
Im Rahmen seiner Dissertation führte Kilian bereits Reaktionen mit diesem ungewöhnlichen Stannylen durch. So setzte er es mit 2,4-Diboramethylencyclopropan um, das sich gegenüber geeigneten Reagenzien wie ein Carben verhält. Aus dieser Umsetzung konnte er das Stannen **7** isolieren.



Reaktionen mit den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur resultierten in der Bildung der entsprechenden Vierringe **8**.

⁸ A. Haaland, A. Hammel, H. Thomassen, H. V. Volden, H. B. Singh, P. K. Khanna, *Z. Naturforsch.*, (1990), 1143.

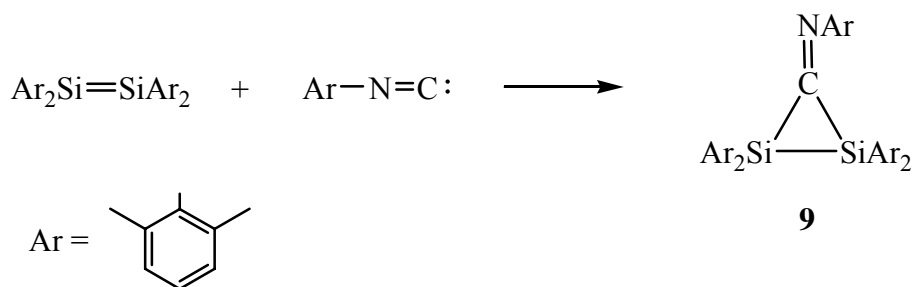
⁹ Vgl. Lit. 3.



Diese und einige weitere Reaktionen, die im folgenden Kapitel näher besprochen werden, sind eher als orientierend anzusehen. Weitere Experimente sollten nun einen tieferen Einblick in die Reaktionsweisen liefern. Dabei standen zunächst die reaktiven Isonitrile im Mittelpunkt.

2.1.1 Umsetzungen mit Isonitrilen

Seit nunmehr zwanzig Jahren sind Reaktionen von Carbenanaloga der Gruppe 14 mit Isonitrilen bekannt. Besonders intensiv wurde dabei das Gebiet der Silylenchemie untersucht. So beschrieben West et al. 1987 die Synthese des Disilacyclopropanimins **9**, das durch eine [2+1]-Cycloaddition eines Isonitrils an ein Disilen entstanden war.¹⁰

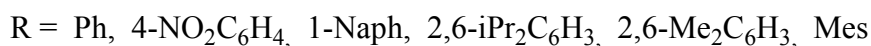
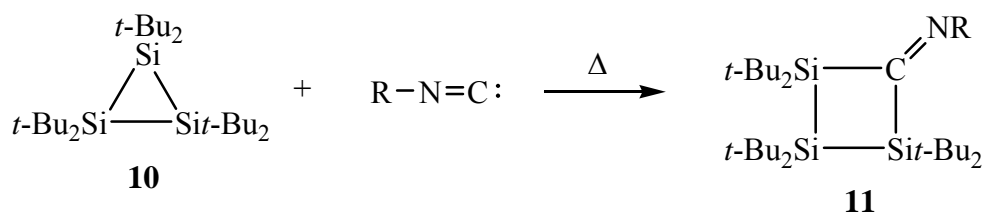


Auch in unserer Arbeitsgruppe wurden derartige Umsetzungen durchgeführt. Ausgangspunkt stellte dabei das Cyclotrisilan **10** dar. Dessen Reaktionsverhalten wird insbesondere dadurch bestimmt, dass es photochemisch unter Spaltung zweier Silizium/Silizium-Bindungen zu einem Silylen und einem Disilen reagiert, während

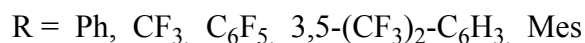
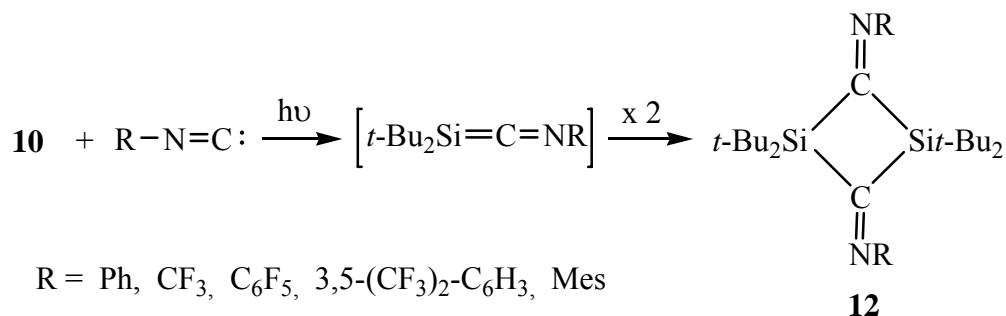
¹⁰ H. B. Jokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987), 1605.

thermisch unter Bruch einer Silizium/Silizium-Bindung entweder Ringerweiterungsprodukte oder offenkettige Oligosilane resultieren.

So lieferten die Reaktionen hauptsächlich zwei unterschiedliche Ringsysteme. Die thermische Induzierung der Reaktion führte zu einer Insertion des Isonitrils in den Dreiring, und es entstand das Trisilacyclobutanimin **11**.¹¹



Bei photolytischer Reaktionsführung dagegen wurden hauptsächlich die Dimerisationsprodukte **12** eines intermediär gebildeten Silaketenimins erhalten.¹²

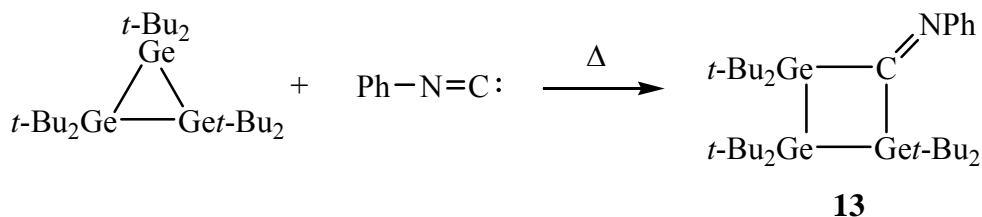


Neben dem Cyclotrisilan wurde in unserer Arbeitsgruppe das analog substituierte Cyclotrigerman eingesetzt. Dabei konnte das Trigermacyclobutanimin **13** isoliert werden, welches durch Insertion des Isonitrils in das Ringsystem gebildet worden war.¹³

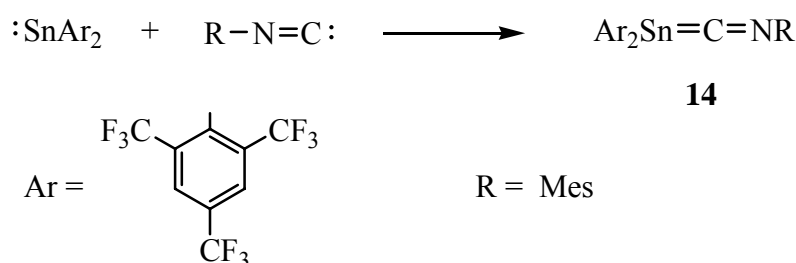
¹¹ a) M. Weidenbruch, J. Hamann, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.*, 441, (1992), 185; b) M. Weidenbruch, J. Hamann, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.*, 125, (1992), 1043.

¹² a) M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.*, 102, (1990), 93; b) M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl, W. Saak, *Polyhedron*, 10, (1991), 1147; c) M. Weidenbruch, J. Hamann, H. Piel, D. Lentz, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 426, (1992), 35.

¹³ M. Weidenbruch, A. Ritschl, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 438, (1992), 39.



Auf dem Gebiet der Zinnchemie ist lediglich eine analoge Umsetzung bekannt. So isolierten Grützmacher et al. 1992 das Stannaketenimin **14**, das aus der Reaktion eines Stannylens mit einem Isonitril entstanden war.¹⁴ Allerdings deutete die sehr lange Zinn/Kohlenstoff-„Doppelbindung“ eher auf ein lockeres Addukt der Ausgangsprodukte hin.



Nun galt es, das Reaktionsverhalten des Stannylens **5** durch Umsetzungen mit Isonitrilen intensiver zu erforschen.

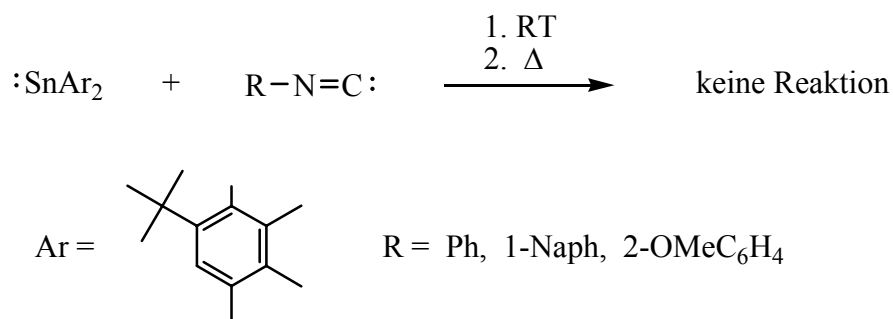
Zunächst wurde das phenylsubstituierte Isonitril gewählt, dessen geringer sterischer Anspruch eine Reaktion erleichtern sollte. Dieses zeigte jedoch keine Reaktionsbereitschaft. Auch durch Erhöhung der Temperatur gelang es nicht, eine Reaktion einzuleiten. Eine anschließend durchgeführte spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung lieferte keinen Hinweis auf eine erfolgte Umsetzung des Stannylens. Die Reaktion wurde mit zwei weiteren aromatischen Isonitrilen mit leicht erhöhtem sterischen Anspruch durchgeführt. Doch auch diese reagierten nicht mit dem Stannylen.

Es ist ungewöhnlich, dass diese reaktiven Verbindungen selbst in der Hitze keine Reaktion mit dem Stannylen eingingen. Dieses Verhalten könnte darauf zurückgeführt werden, dass Isonitrile mit nicht genügend sperrigen Substituenten unbeständig sind.¹⁵

¹⁴ H. Grützmacher, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.*, 104, (1992), 459.

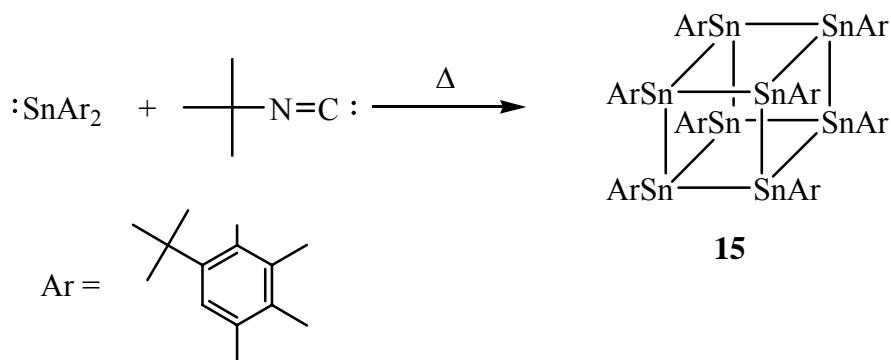
¹⁵ I. Ugi, R. Meyr, *Chem. Ber.*, 93, (1960), 239.

Die eingesetzten Isonitrile könnten sich demnach unter den gegebenen Versuchsbedingungen zersetzt haben. Dafür spricht auch die Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren, in denen jeweils das Signal der Isonitrilgruppe fehlte.



Eine Umsetzung gelang erst mit dem sperrigeren *tert*-Butylisonitril. Zwar musste auch hier die Lösung zur Einleitung der Reaktion erhitzt werden, diesmal konnte jedoch innerhalb weniger Stunden eine deutliche Aufhellung der Reaktionslösung beobachtet werden. Aus dieser konnten dunkelrote Kristalle isoliert werden, die zunächst kernresonanzspektroskopisch untersucht wurden.

Das ^1H -NMR-Spektrum deutete darauf hin, dass hier nicht das erwartete Stannaketenimin vorliegen sollte. Es konnten zwar die Signale der Stannylen-Substituenten gefunden werden, die gegenüber denen des freien Stannylens leicht verschoben waren, die des Isonitrilsubstituenten dagegen fehlten gänzlich. Auch die Farbe der Kristalle sowie das im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei 100 ppm auftretende Signal sprachen dagegen. Die kristallographische Analyse der Verbindung lieferte schließlich Aufklärung. Demnach war aus der Reaktion des Stannylens mit dem Isonitril überraschenderweise das Octastannacuban **15** entstanden.



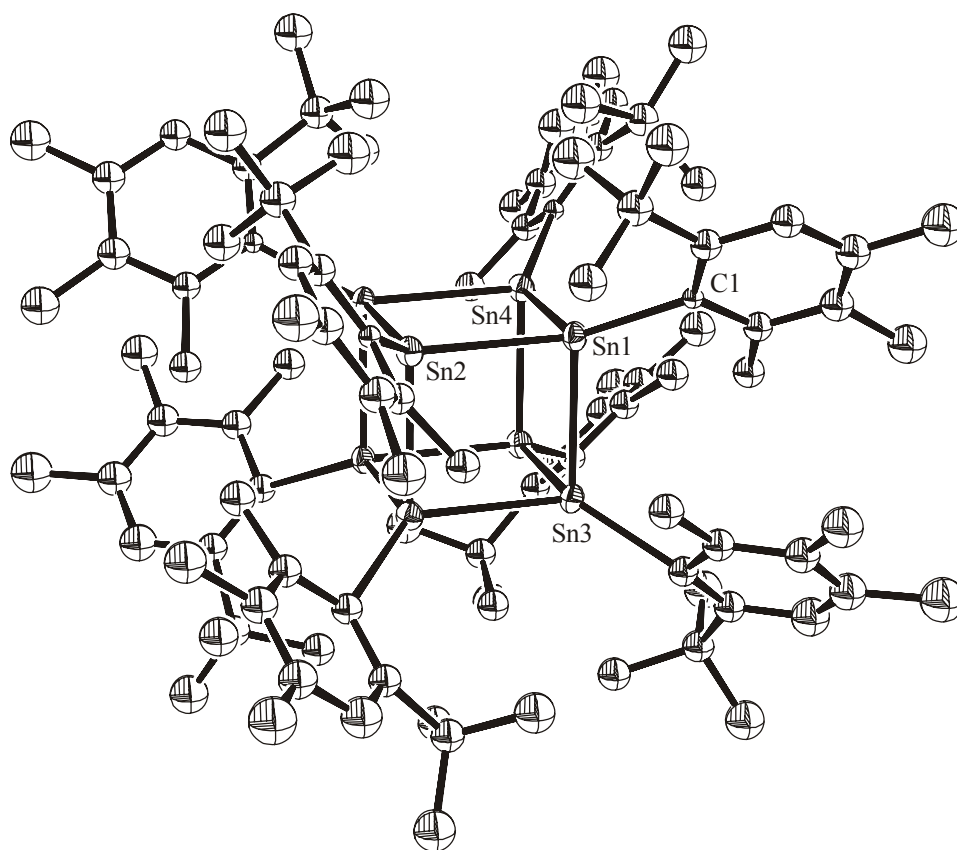


Abb 1: Molekülstruktur von **15** im Kristall (ohne Wasserstoffatome)

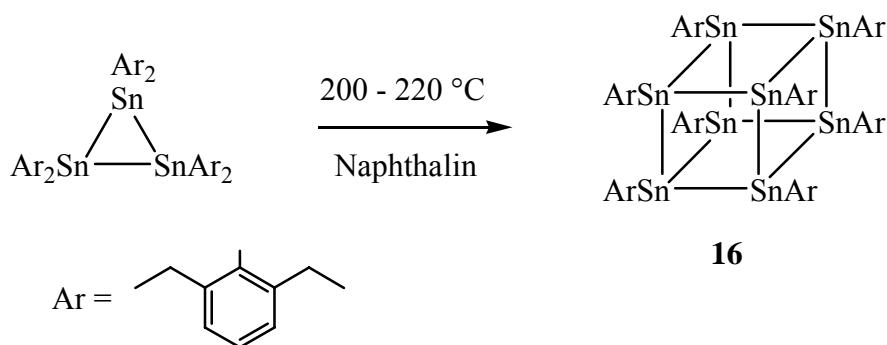
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] mit Standardabweichungen:

Sn(1)-Sn(2)	287,2(5)	Sn(3)-Sn(1)-Sn(2)	90,0
Sn(1)-Sn(3)	289,3(7)	Sn(2)-Sn(1)-Sn(4)	90,0
Sn(1)-Sn(4)	287,2(5)	Sn(4)-Sn(1)-Sn(3)	90,0
Sn(1)-C(1)	218,9(4)		

Der Verbindung liegt eine würfelförmige Struktur zugrunde, deren Grundgerüst von acht Zinnatomen gebildet wird. Darin betragen alle Winkel 90° , und die Zinn/Zinn-Bindungsabstände weichen mit 287 bzw. 289 pm nur minimal voneinander ab. Die Cubanstruktur wird hier somit nahezu perfekt erfüllt. Interessanterweise stimmen diese Strukturdaten mit denen, die für die Stammverbindung Sn_8H_8 berechnet wurden, exakt überein.¹⁶

¹⁶ S. Nagase, *Angew. Chem.*, 101, (1989), 340.

Eine analoge Zinnverbindung wurde 1990 von Sita et al. beschrieben. Nach thermischer Zersetzung eines Cyclotristannans konnte neben einer Fülle an zinnhaltigen Verbindungen in minimaler Ausbeute das Cuban **16** isoliert werden.¹⁷



Diese Verbindung weist zwar im Wesentlichen die Strukturmerkmale des Cubans **15** auf, das Grundgerüst ist allerdings leicht verzerrt. Ursache ist vermutlich die erhöhte sterische Abstoßung der Substituenten untereinander.

Sita et al. konnten den genauen Reaktionsverlauf nicht klären. Somit blieb die Frage nach dem Bildungsmechanismus offen, zumal die Verbindungen **15** und **16** auf unterschiedliche Weise synthetisiert wurden. Als erster Schritt dieser Reaktion kann eine thermisch induzierte homolytische Spaltung des Stannylens **5** in eine Arylzinn-Einheit und ein Arylradikal vermutet werden.

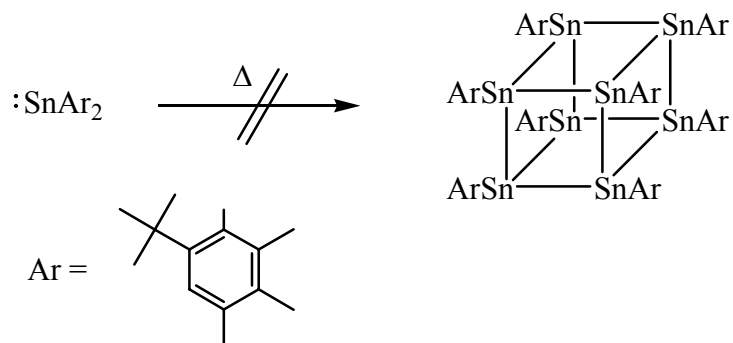


Eine analoge Spaltung des Stannylens **1**, allerdings unter photolytischen Bedingungen, wurde bereits 1976 von Lappert et al. beschrieben.¹⁸ Anschließend könnte aus der Assoziation der gebildeten Arylzinn-Fragmente die Verbindung **15** entstanden sein. Sollte dies dem tatsächlichen Reaktionsverlauf entsprechen, hätte das Cuban auch nur durch Erhitzen der Stannylenlösung gebildet werden müssen. Die Anwesenheit eines Isonitrils wäre nicht erforderlich gewesen. Deshalb wurde die Reaktion nochmals unter den gleichen Versuchsbedingungen, allerdings ohne Isonitril-Zugabe, durchgeführt. Es wurde jedoch keine Farbveränderung der Lösung beobachtet. Die Annahme, dass keine

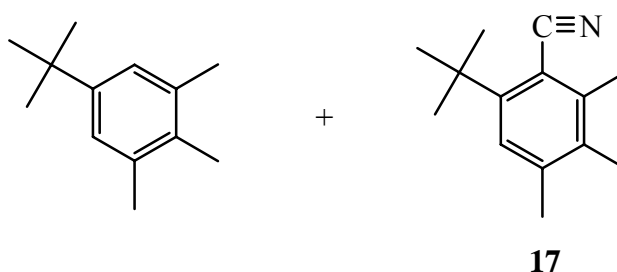
¹⁷ L. R. Sita, I. Kinoshita, *Organometallics*, 9, (1990), 2865.

¹⁸ A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976), 2369.

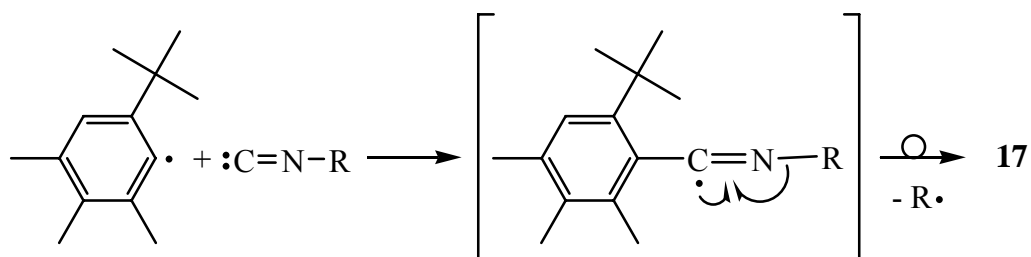
Reaktion stattgefunden hatte, wurde durch eine spektroskopische Untersuchung bestätigt. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum fand sich lediglich das Signal des Stannylens. Das Cuban wurde nicht nachgewiesen.



Die Verbindung **15** kann demnach nicht allein durch thermische Spaltung des Stannylens entstanden sein. Das Isonitril war direkt an der Reaktion beteiligt, wenngleich es im Endprodukt nicht vorlag. Wie es in die Reaktion eingriff, wurde ersichtlich, nachdem aus der Reaktionslösung neben dem Cuban ein farbloser Feststoff isoliert werden konnte. Es gelang, Kristalle der Verbindung zu erhalten und diese röntgenographisch zu untersuchen. Dabei handelte es sich um ein 1:1-Gemisch aus dem freien Substituenten und der Verbindung **17**.

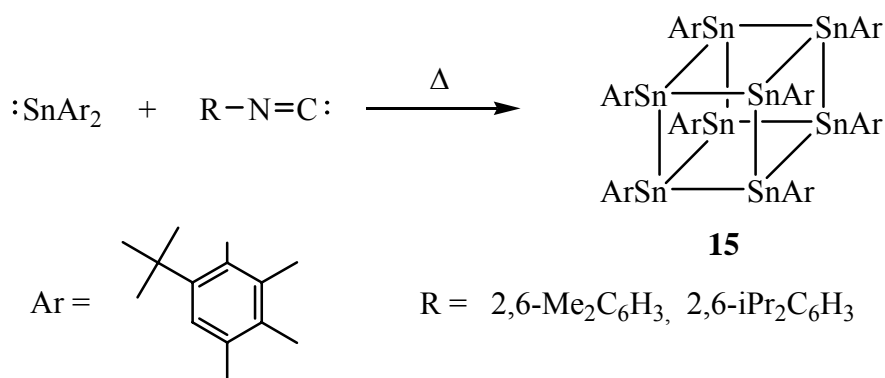


Dass der freie Substituent in Stannylumsetzungen auftaucht, ist nicht ungewöhnlich. Dies kann auf leichte Zersetzung des eingesetzten Stannylens zurückgeführt werden. Das Nitril **17** allerdings kann nur aus der Reaktion eines Arylfragments mit dem Isonitril entstanden sein, da dieses die einzige Stickstoff-Quelle im Reaktionsmedium darstellt. Der Verlauf der Reaktion kann so verstanden werden, dass das Isonitril zunächst an ein Arylradikal gebunden wurde. Anschließend erfolgte eine Umlagerung des gebildeten Intermediats unter Abspaltung des Isonitril-Substituenten zum Nitril **17**.



Das Isonitril übernimmt somit die wichtige Aufgabe, die durch Stannylen-spaltung entstandenen Arylfragmente abzufangen. Dadurch wird eine Rekombination mit den Arylzinn-Einheiten zum Stannylen verhindert.

Der Substituent des Isonitrils griff nach diesem Mechanismus nicht direkt ins Reaktionsgeschehen ein. Die Reaktion sollte demzufolge mit beliebigen Isonitrilen den gleichen Verlauf nehmen. Deshalb wurde das Stannylen mit zwei weiteren thermostabilen Isonitrilen in der Hitze umgesetzt. Tatsächlich wurde auch in diesen Umsetzungen das Cuban **15** gebildet.



Die Verbindung **15** stellt prinzipiell nur eines von diversen vorstellbaren Produkten, die aus einer Zusammenlagerung der Stannylen-Fragmente entstehen können, dar. Dass ausschließlich dieses Oligomer isoliert werden konnte, kann auf die Stabilität der möglichen Reaktionsprodukte zurückgeführt werden. Bereits 1989 beschäftigten sich Nagase et al. mit den theoretischen Grundlagen solcher Systeme. Dabei berechneten sie unter anderem die Ringspannungsenergien der entsprechenden Stammverbindungen Sn_nH_n .¹⁹

¹⁹ Vgl. Lit. 16.

Tab.1: Ringspannungsenergien E der Systeme Sn_nH_n (für n = 4, 6, 8)

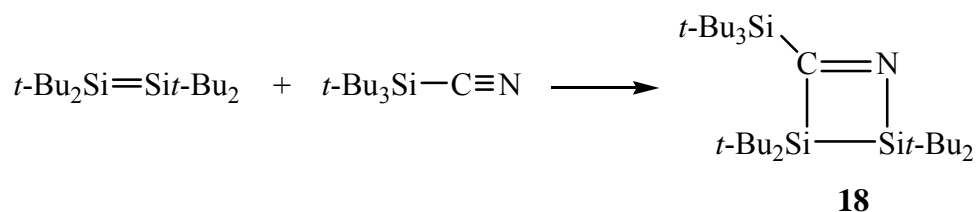
	E [kcal/mol]
Sn ₄ H ₄	128,2
Sn ₆ H ₆	93,8
Sn ₈ H ₈	70,1

Wie der Tabelle entnommen werden kann, unterscheiden sich die für das Tetraeder, Prisma und Cuban berechneten Energien deutlich. Das Octamer stellt in dieser Reihe das spannungärmste System dar. Somit überrascht es nicht, dass neben dieser Verbindung kein weiteres Oligomer isoliert werden konnte.

Ob das Stannolen **5** auch mit anderen Mehrfachbindungssystemen ähnlich unerwartete Reaktionen eingehen würde, sollte im Folgenden zunächst durch Umsetzungen mit Dreifachbindungssystemen untersucht werden. Dabei lag es nahe, die den Isonitrilen eng verwandten Nitrile einzusetzen.

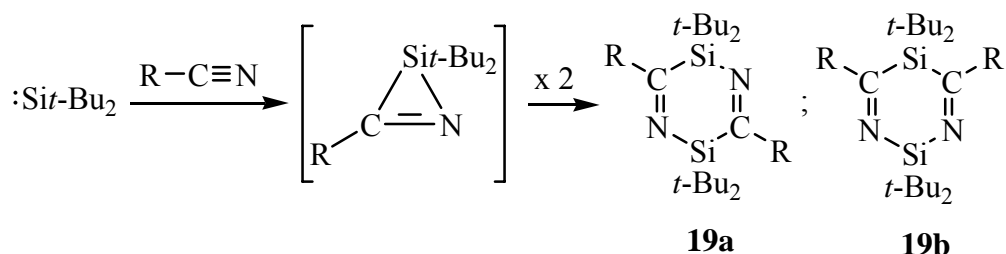
2.1.2 Umsetzungen mit Nitrilen

Additionsreaktionen von Silylenen und Disilylenen an Nitrile sind in unserer Arbeitsgruppe bereits mehrfach durchgeführt worden. So erhielt Flintjier durch die [2+2]-Cycloaddition eines Disilylens an ein sterisch überladenes Nitril das 2,3-Disila-1-azetin **18**.²⁰



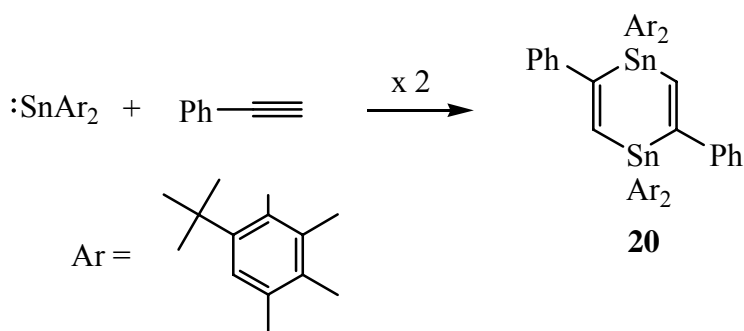
²⁰ M. Weidenbruch, B. Flintjier, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem*, 101, (1989), 89.

Nitrile mit kleineren Substituenten dagegen reagieren mit dem analogen Silylen bevorzugt zu Azasilirenen, welche anschließend zu den Verbindungen **19a** oder **19b** dimerisieren.²¹



a: R = CH₃, C₆H₅ ; **b:** R = *t*-Bu, 1-Ad

Vergleichbare Umsetzungen mit Stannyleneen sind dagegen noch unbekannt. Zwar beschrieb Kilian in seiner Dissertation die Addition des Stannylen **5** an die Kohlenstoff/Kohlenstoff-Dreifachbindung des Phenylacetylen. Diese Reaktion lieferte jedoch neben einem Gemisch unlöslicher Produkte lediglich in geringer Ausbeute den Sechsring **20**. Offenbar war die Verbindung aus der Addition des Stannylen an die Dreifachbindung und einer anschließenden Dimerisierung, wie sie schon bei den oben beschriebenen Silylenumsetzungen beobachtet worden war, entstanden.

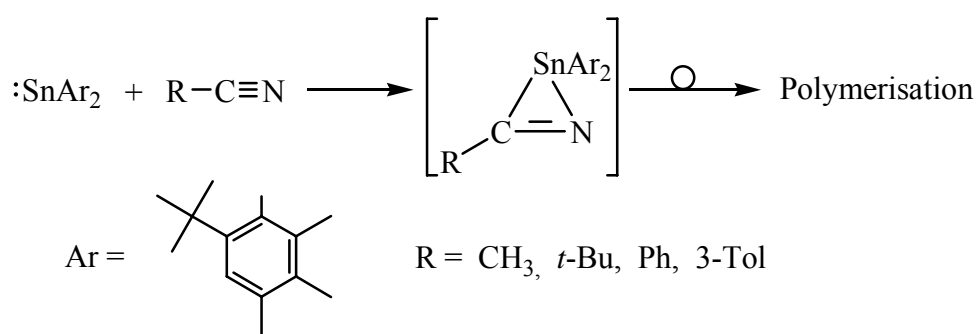


Nun stellte sich die Frage, ob das Stannylene auch mit Nitrilen eine solche Reaktionsweise zeigen würde.

²¹ M. Weidenbruch, F. Meiners, W. Saak, *Can. J. Chem.*, 78, (2000), 1469.

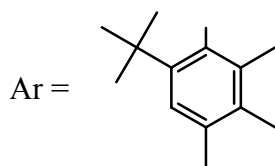
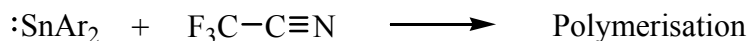
Zunächst wurde es mit Acetonitril umgesetzt. Eine spontane Reaktion konnte nicht beobachtet werden. Erst nach mehrstündigem Erhitzen fand ein Farbumschlag der Reaktionslösung von Rot zu Gelb statt. Aus der Lösung konnte anschließend ein gelber Feststoff isoliert werden, der sich allerdings in den verwendeten Lösungsmitteln als unlöslich erwies. Eine Charakterisierung konnte daher nicht durchgeführt werden. Deshalb wurden noch drei weitere Nitrile eingesetzt. Die Reaktionen verliefen analog. Auch hier konnten lediglich unlösliche gelbe Feststoffe erhalten werden.

Die Unlöslichkeit der Produkte deutet darauf hin, dass bei den Reaktionen eine Polymerisation stattgefunden hatte. Es kann vermutet werden, dass zunächst das erwartete [2+1]-Cycloaddukt gebildet wurde, sich das entstandene Ringsystem jedoch aufgrund der großen Ringspannung unter Öffnung des Rings zu polymeren Verbindungen umlagerte.



Diese Umlagerung kann eine Folge der zur Einleitung der Reaktion erforderlichen hohen Temperaturen gewesen sein. Deshalb wurde ein reaktiveres Nitril, das schon bei Raumtemperatur mit dem Stannylen reagieren würde, eingesetzt. Die Wahl fiel auf Trifluoracetonitril, dessen elektronenziehender Substituent durch Verringerung der Elektronendichte an der Dreifachbindung einen Angriff des elektronenreichen Stannylens erleichtern sollte.

Tatsächlich konnte schon bei Raumtemperatur eine Reaktion der beiden Komponenten beobachtet werden. Die Lösung färbte sich spontan gelb. Die Aufarbeitung allerdings ergab wiederum einen gelben, unlöslichen Feststoff. Es kann vermutet werden, dass das entstandene Ringsystem selbst bei Raumtemperatur zu instabil ist und somit auch hier eine Polymerisation stattfand.

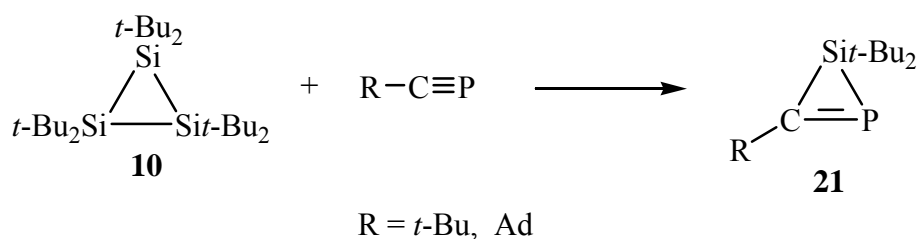


Die Temperatur schien demnach nicht den entscheidenden Faktor für die Umlagerungen darzustellen. Deshalb wurde ein Dreifachbindungssystem gesucht, das die Bildung eines spannungsärmeren Ringsystems ermöglichen würde. Es lag nahe, zu dem schwereren Gruppenhomologen des Stickstoffs überzugehen und als nächstes ein Phosphaalkin einzusetzen.

2.1.3 Umsetzungen mit einem Phosphaalkin

Phosphaalkine zeichnen sich durch die im Vergleich zu den Nitrilen längere Dreifachbindung aus. Bei einer [2+1]-Cycloaddition mit dem Stannylen sollte theoretisch die Bildung eines spannungsärmeren Systems ermöglicht werden.

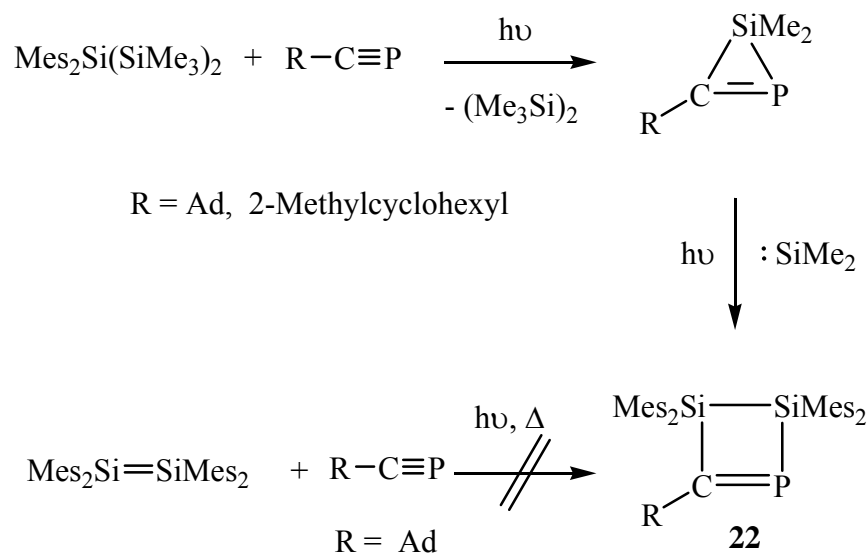
Umsetzungen von Phosphaalkinen mit Carbenanaloga der Gruppe 14 sind schon seit nunmehr 20 Jahren bekannt. So erhielt A. Schäfer aus unserer Arbeitsgruppe durch Belichtung des Cyclotrisilans **10** in Gegenwart von Phosphaalkinen die [2+1]-Cycloadditionsprodukte **21**.²²



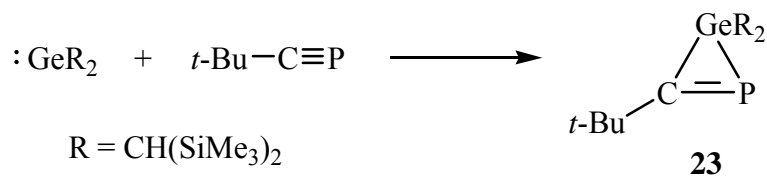
Die Umsetzungen mit dem weniger sperrigen Dimesitylsilylen, welches aus der photolytischen Spaltung eines acyclischen Trisilans erhalten wurde, resultierten in der

²² A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.*, 99, (1987), 806.

Bildung der [2+2]-Cycloaddukte **22**. Diese wurden vermutlich über eine [2+1]-Cycloaddition und eine anschließende Insertion eines weiteren Silylens in den Dreiring gebildet. Dafür spricht insbesondere, dass reines Tetramesityldisilen keine [2+2]-Cycloadditionsreaktion einging.²³



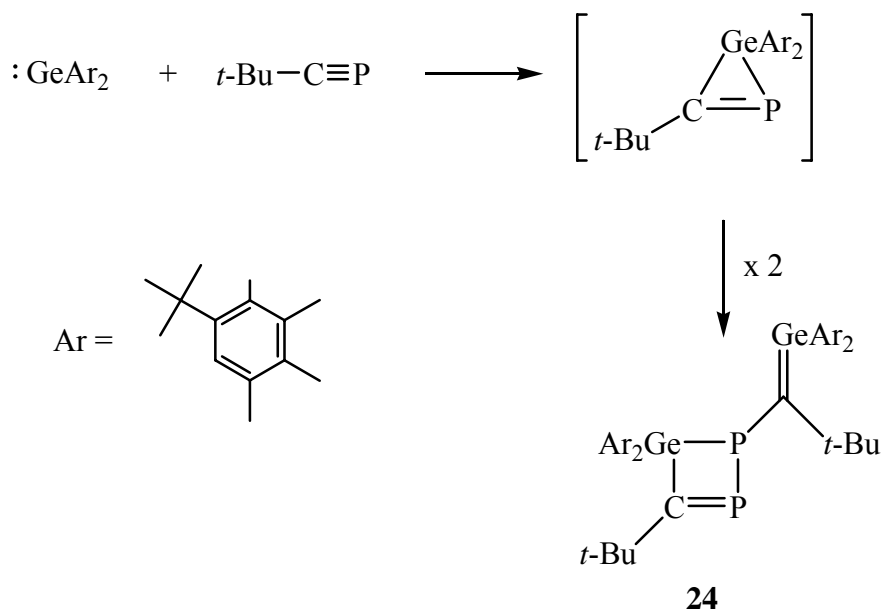
Analoge Germylen-Reaktionen zeigten ebenfalls ein unterschiedliches Reaktionsverhalten. So konnten Cowley et al. den Dreiring **23** als Produkt einer [2+1]-Cycloadditionsreaktion isolieren.²⁴ Meiners aus unserer Arbeitsgruppe dagegen erhielt den interessanten Vierring **24**, der eine exocyclische Germanium/Kohlenstoff-Doppelbindung enthält. Auch hier fand vermutlich zunächst eine [2+1]-cheletrope Reaktion statt, gefolgt von einer Dimerisierung des Dreirings.²⁵



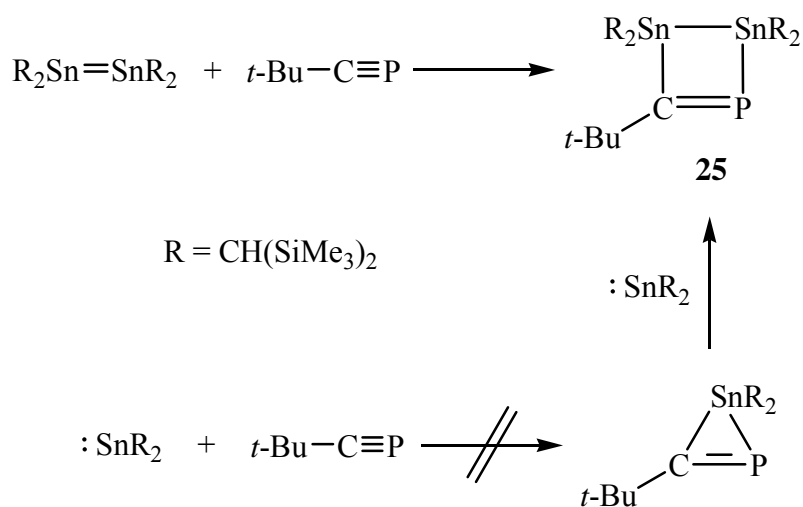
²³ M. Weidenbruch, S. Olthoff, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Commun.*, (1997), 1433.

²⁴ A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988), 753.

²⁵ F. Meiners, W. Saak, M. Weidenbruch, *Chem. Commun.*, (2001), 215.



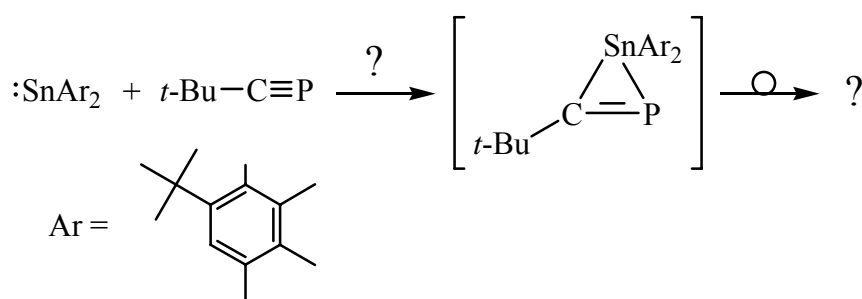
Cowley et al. setzten das Phosphaalkin ebenfalls mit einer Zinnverbindung um. Dafür griffen sie auf die Lappertsche Verbindung zurück. Diese liegt, wie bereits beschrieben, in Lösung überwiegend als Stannylene vor. Somit wäre prinzipiell eine [2+1]-Cycloaddition des Stannylens **1** oder, weniger wahrscheinlich, eine [2+2]-Cycloaddition des Distannens **2** an die Dreifachbindung möglich. Als einziges Produkt fiel jedoch das Phosphadistannacyclobuten **25** an. Dieses sollte durch Addition des Distannens an die Dreifachbindung entstanden sein. Eine sukzessive Addition des Stannylens zum Vierring wurde von den Autoren ausgeschlossen.²⁶



²⁶ A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *Angew. Chem.*, 100 (1988), 874.

Vor diesem Hintergrund wurde das Stannylen **5** mit einem Phosphaalkin umgesetzt. Bei der Reaktion wurde ein spontaner Farbumschlag der Reaktionslösung von Rot zu Tiefviolett beobachtet. Anschließend wurde die Lösung wiederholt eingengt. Dies führte lediglich zu einer zähen Masse, aus der kein Feststoff isoliert werden konnte. Schließlich wurde das Lösungsmittel komplett entfernt und der Rückstand kernresonanzspektroskopisch untersucht.

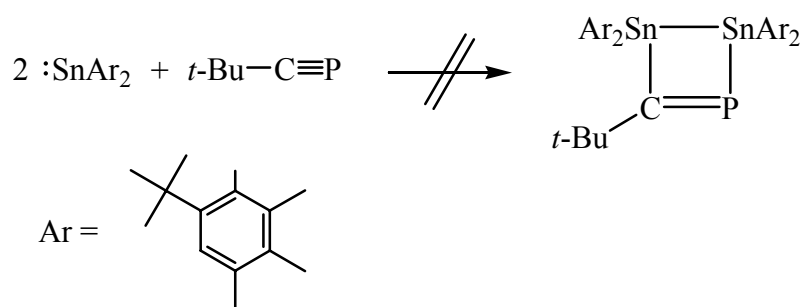
Im ^1H -NMR-Spektrum konnten sowohl die Signale der Stannylen-Substituenten als auch die der *tert*-Butylgruppe des Phosphaalkins zugeordnet werden. Diese sollten nicht von den Edukten selbst stammen, da die Peaks gegenüber diesen deutlich verschoben waren. Zudem spalteten die Signale der Stannylen-Substituenten auf, ein Hinweis entweder auf eingeschränkte Rotationsfähigkeit der Arylgruppen im Molekül oder auf das Vorliegen nicht äquivalenter Zinnatome. Anhand der Intensitätenverhältnisse konnte nachgewiesen werden, dass die Komponenten im Verhältnis 1:1 miteinander reagiert hatten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum trat ein Signal bei 356 ppm und ein zweites, deutlich kleineres, bei 241 ppm auf. Dieser Bereich ist typisch für Phosphor/Kohlenstoff-Doppelbindungen.²⁷ Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum wies eine unerwartete Vielzahl an Signalen in dem ungewöhnlichen Bereich von -568 bis -1445 ppm auf. Neben vier Hauptsignalen waren hier vier weitere kleinere Signale vorhanden. Die aus den Spektren gewonnenen Daten legten zwar die Vermutung nahe, dass eine Additionsreaktion stattgefunden hatte. Ein Dreiring aber sollte nicht vorliegen, eher das Produkt einer Oligomerisierung. Gewissheit sollte daher die Anfertigung eines GC/MS-Spektrums liefern. Es wurden jedoch nur Signale im unteren Massenbereich gefunden. Offenbar hatte sich die empfindliche Verbindung während der Messung zersetzt. Somit wurde keine weitere Aufklärung über den Reaktionsverlauf erhalten.



²⁷ R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.*, 93 (1981), 771.

Weiterhin sollte untersucht werden, welchen Einfluss ein anderes Eduktverhältnis auf die Reaktion hätte. Schließlich könnte bei einem doppelten Überschuss an Stannylen ein zur Verbindung **25** analoges [2+2]-Cycloaddukt entstehen.

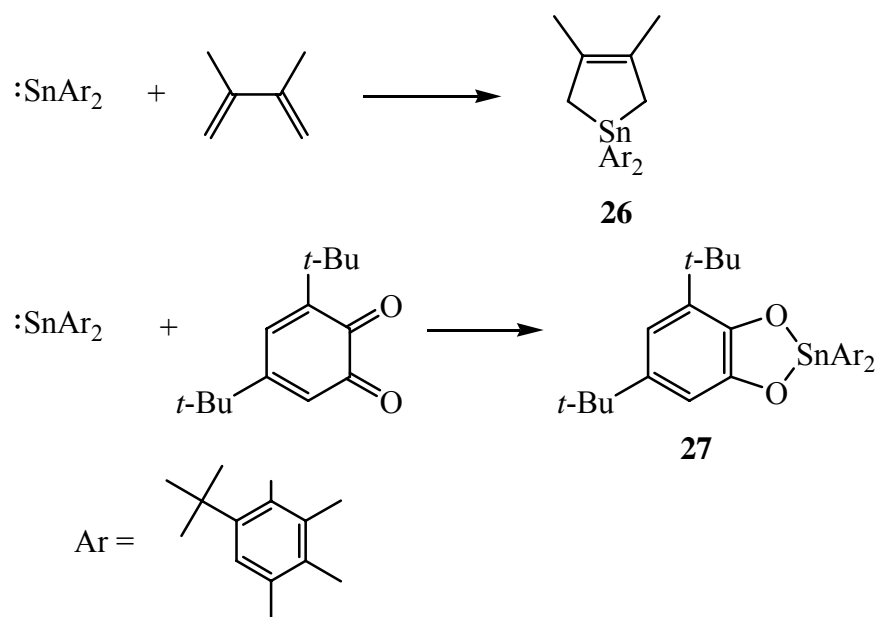
Dazu wurde die Reaktion mit einem Eduktverhältnis von 2:1 wiederholt. Wiederum konnte eine spontane Violett-färbung der Lösung beobachtet werden. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung kernresonanzspektroskopisch untersucht. Die Auswertung der Spektren ergab, dass die gleiche Verbindung vorlag, die schon in der 1:1-Umsetzung gebildet worden war. Die Signallage war identisch. Zudem konnte nicht umgesetztes Stannylen nachgewiesen werden. Hinweise auf ein weiteres Produkt gab es nicht. Auch hier konnte der Reaktionsverlauf nicht näher geklärt werden, es kann jedoch ausgeschlossen werden, dass eine doppelte Stannylen-Addition an die Dreifachbindung im Sinne einer formalen [2+2]-Cycloadditionsreaktion stattgefunden hatte.



Die unbefriedigenden Ergebnisse der Reaktionen mit Dreifachbindungen machten es erforderlich, das Stannylen **5** mit anderen Reaktionspartnern umzusetzen. Die Wahl fiel auf 1,4-Diazabutadiene und deren Derivate, die ein reaktives System konjugierter Kohlenstoff/Stickstoff-Doppelbindungen enthalten.

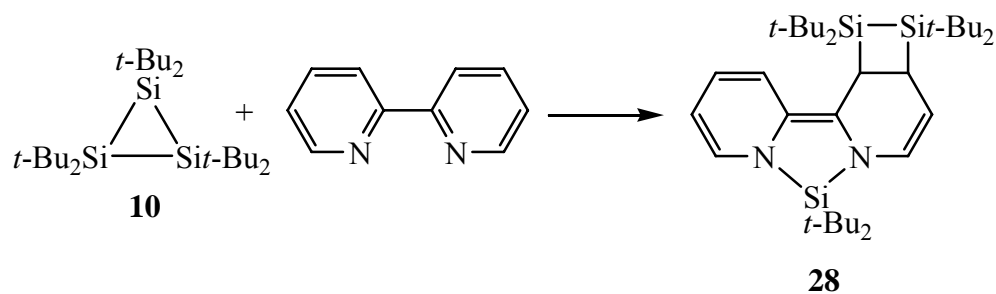
2.1.4 Umsetzungen mit Diazoverbindungen

Kilian führte im Rahmen seiner Dissertation bereits Additionsreaktionen des Stannylen **5** an 1,3-Diene durch. Dabei konnte er die Verbindungen **26** und **27** isolieren.



Nun galt es, diese Umsetzungen auf weitere konjugierte Doppelbindungssysteme auszudehnen. In unserer Arbeitsgruppe waren bereits Reaktionen von Silylenen, Germynen sowie einem Stannylen mit 1,4-Diazabutadienverbindungen durchgeführt worden. Aus diesen Untersuchungen resultierten einige überraschende Ergebnisse.

So lieferte die photolytische Umsetzung des Cyclotrisilans **10** mit 2,2'-Bipyridyl die Verbindung **28**. Dabei fand, unter Umwandlung des heteroaromatischen Systems in ein Molekül mit konjugierten Doppelbindungen, neben einer [4+1]-Cycloadditionsreaktion des Silylens eine [2+2]-Cycloaddition des Disilens an eine Doppelbindung des aromatischen Rings statt.²⁸

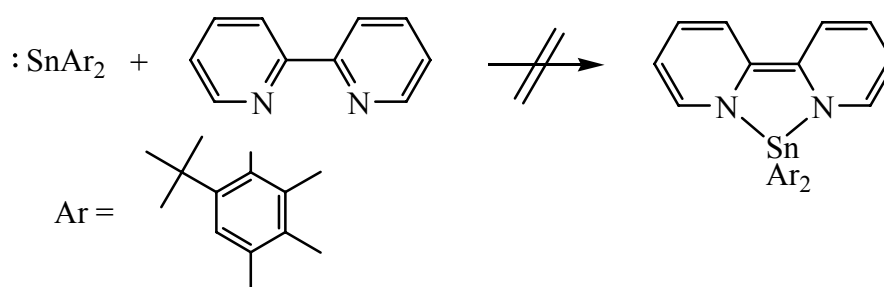


Durch den Einsatz eines reinen Silylenlieferanten war es möglich, die zusätzliche Additionsreaktion in 3,4-Stellung zu unterdrücken. Bei Abwesenheit des Disilens lief ausschließlich die [4+1]-Cycloadditionsreaktion ab.²⁹

²⁸ M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.*, 354, (1988), C12-C16.

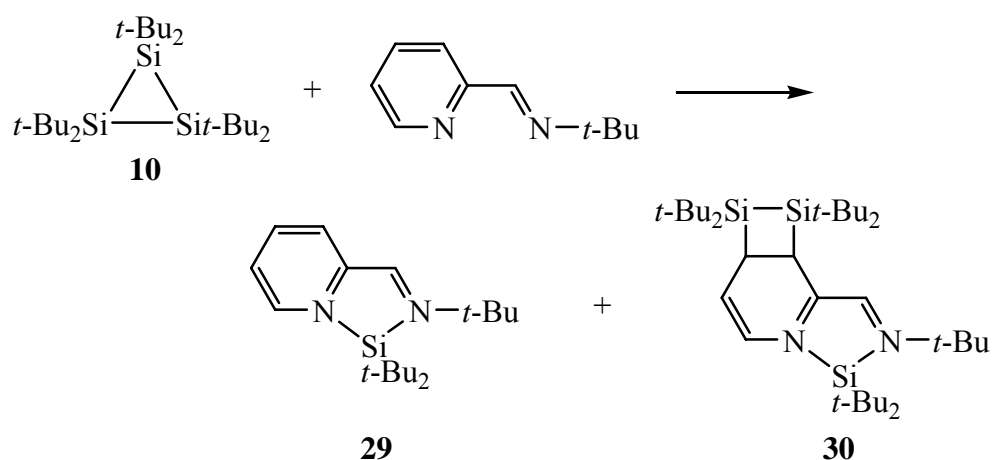
²⁹ M. Weidenbruch, A. Lesch, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.*, 385, (1990), C47.

Das Stannylen **5** wurde nun ebenfalls mit Bipyridyl umgesetzt. Es fand jedoch keine Reaktion statt. Selbst nach 72 Stunden in der Siedehitze wurde keine Farbveränderung der Reaktionslösung beobachtet. Die anschließend durchgeführte kernresonanzspektroskopische Untersuchung der Lösung bestätigte, dass die Edukte nicht miteinander reagiert hatten.



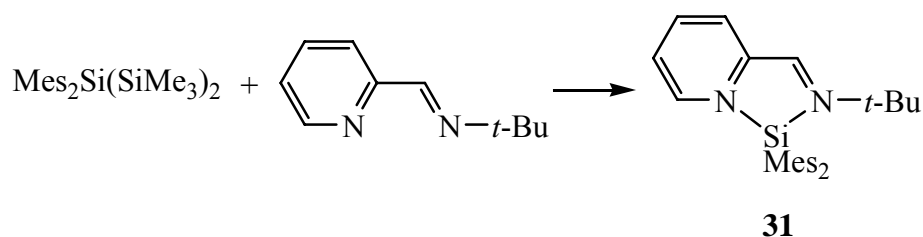
Es kann angenommen werden, dass das ausgedehnte aromatische System des Bipyridyls derart stabil ist, dass es durch das Stannylen nicht angegriffen werden konnte. Deshalb wurde als Reaktionspartner das mit dem Bipyridyl verwandte Pyridin-2-aldimin gewählt. Dieses sollte reaktiver sein, da hier lediglich ein Stickstoffatom Teil des aromatischen Systems ist.

Beispielreaktionen von Silylenen und Gernylenen mit Carbaldiminen sind bereits bekannt. Die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte Umsetzung des Cyclotrisilans **10** mit einem Pyridin-2-aldimin lieferte sowohl das [4+1]-Cycloaddukt **29** als auch die schon beim Bipyridyl beobachtete [2+2]-Cycloaddition an das aromatische System, die zur Verbindung **30** führte.³⁰

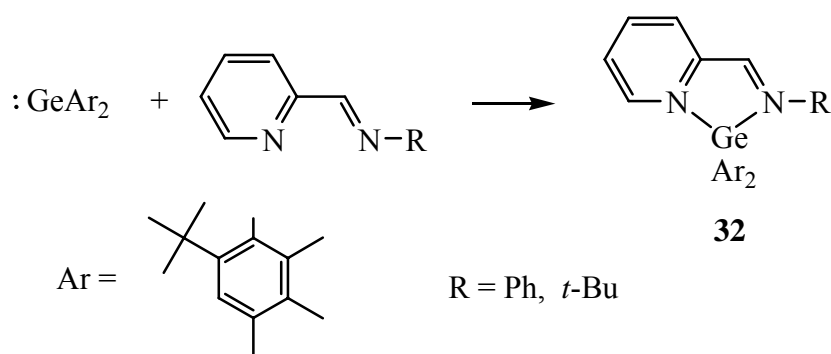


³⁰ M. Weidenbruch, H. Piel, A. Lesch, *J. Organomet. Chem.*, 454, (1993), 35.

Wurde ein acyclisches Trisilan in Gegenwart des Carbaldimins belichtet, konnte nur die Entstehung der Verbindung **31** beobachtet werden.



Analoge Umsetzungen mit einem Germylen lieferten ebenfalls ausschließlich die [4+1]-Cycloaddukte **32**.³¹

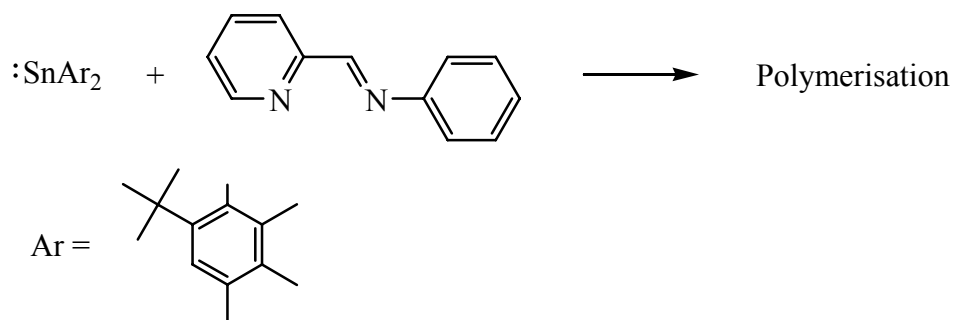


Eine Addition des entsprechenden Digermens an den aromatischen Ring konnte hier nicht stattfinden, da das verwendete Germylen in Lösung ausschließlich als Monomer vorliegt.³² Für die Umsetzungen des Stannylen **5** mit Carbaldiminen wurde ein ähnlicher Reaktionsverlauf erwartet.

Zum Einsatz kam das sterisch wenig gehinderte *N*-Phenylpyridin-2-carbaldimin. Überraschenderweise reagierte dieses zunächst nicht mit dem Stannylen. Erst nach Erhitzen konnte eine allmähliche Aufhellung der Reaktionslösung beobachtet werden. Nach 48 Stunden lag schließlich eine orangefarbene Lösung vor. Zwar gelang es, aus dieser einen orangefarbenen Feststoff zu isolieren. Dieser war jedoch nicht mehr in Lösung zu bringen. Eine Charakterisierung konnte somit nicht durchgeführt werden. Aufgrund der Unlöslichkeit des Produktes wird angenommen, dass eine Polymerisation stattgefunden hatte.

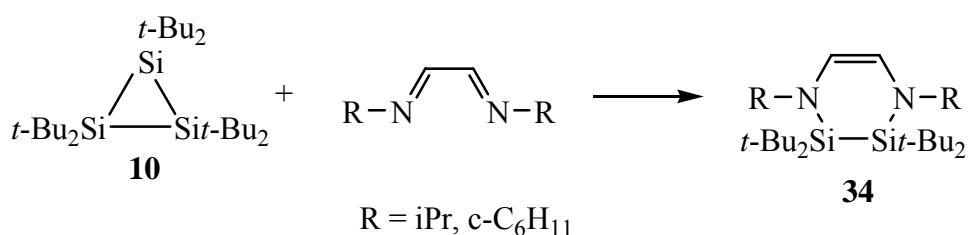
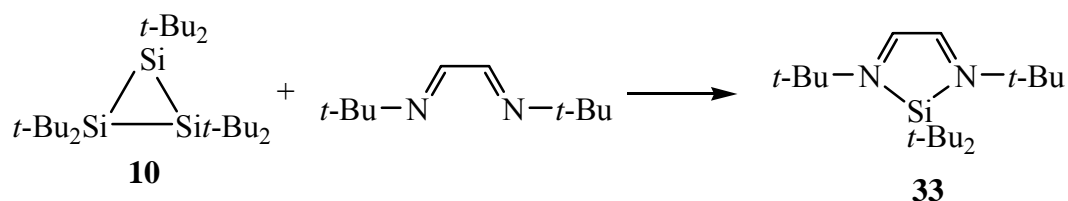
³¹ B. Pampuch, Dissertation, Universität Oldenburg, (2006).

³² M. Weidenbruch, M. Stürmann, H: Kilian, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber./Recueil*, 130, (1997), 735.



Die erfolglosen Versuche einer Addition des Stanny lens an Bipyridyl und *N*-Phenylpyridin-2-carbaldimin legten es nahe, reaktivere Verbindungen einzusetzen. Die Wahl fiel auf 1,4-Diazabutadiene, da in diesen die Stickstoff-Atome nicht in ein aromatisches System integriert sind.

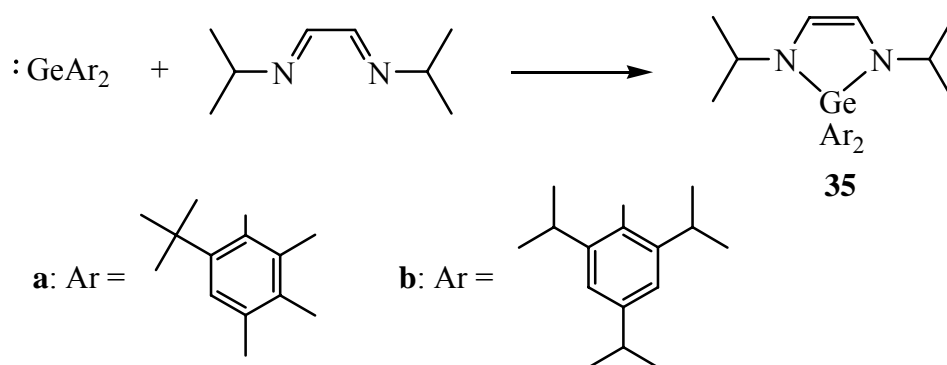
Reaktionen des Cyclotrisilans **10** mit Diazabutadienen lieferten je nach Substitutionsmuster am Stickstoff die Verbindungen **33** oder **34**. Offenbar hatte der sterische Anspruch der Substituenten einen deutlichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf.³³



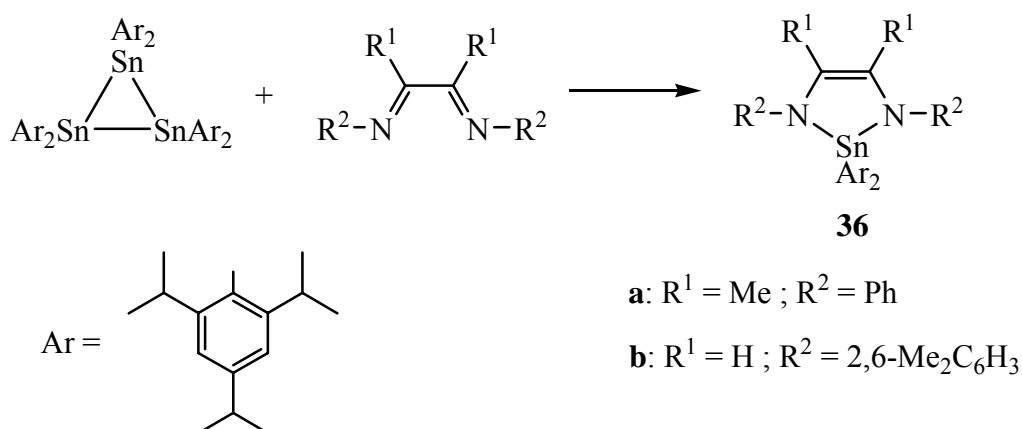
In Gernylen-Umsetzungen konnten H. Schäfer und Arndt die Bildung der [4+1]-Cycloadditionsprodukte **35a** bzw. **35b** beobachten.³⁴

³³ M. Weidenbruch, A. Lesch, K. Peters, *J. Organomet. Chem.*, 407, (1991), 31.

³⁴ A. Arndt, H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, (2005), 1341.



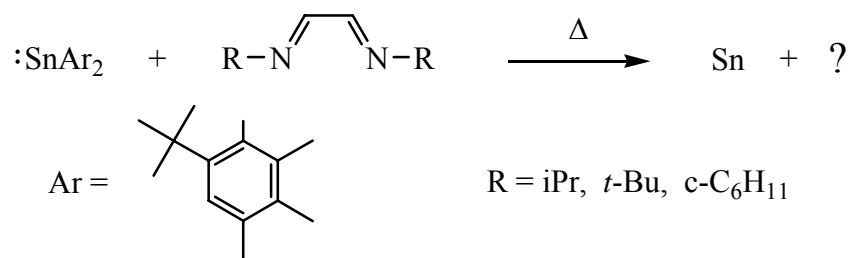
Stannylen-Additionen an Diazabutadiene sind in unserer Arbeitsgruppe ebenfalls durchgeführt worden. Kilian setzte dabei ein Cyclotristannan ein, das in Lösung in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit dem Stannylen und dem Distannen steht.³⁵ Obwohl dieses Gleichgewicht stark auf der Seite des Distannens liegt, konnte er mit den Verbindungen **36a** und **36b** ausschließlich die Produkte von [4+1]-Cycloadditionen des Stannylens isolieren.³⁶



Das Stannylen **5** wurde nun zunächst mit alkylsubstituierten Diazabutadienen umgesetzt. Diese erwiesen sich gegenüber dem Stannylen als relativ unreaktiv, da erst durch Erhitzen der Reaktionslösung eine Reaktion eingeleitet werden konnte. Dabei veränderten die Lösungen ihre Farbe von Rot zu Gelb. Gleichzeitig fiel elementares Zinn aus, was ein Hinweis auf die Zersetzung der Komponenten war. Ein weiteres Produkt außer Zinn konnte aus den Lösungen nicht isoliert werden. Die gelbe Farbe war auf das Vorliegen nicht umgesetzten Diazabutadiens zurückzuführen.

³⁵ S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, (1985), 6390.

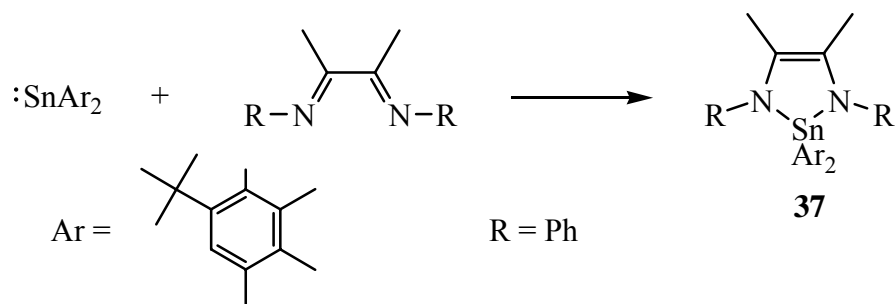
³⁶ a) Vgl. Lit. 32; b) H. Kilian, Dissertation, Universität Oldenburg, (1996).



Es war anzunehmen, dass die hohen Temperaturen Ursache der Zersetzung waren. Deshalb wurden die Umsetzungen mit reaktiveren Diazabutadienen durchgeführt. Durch die Verwendung der entsprechenden phenylsubstituierten Verbindung wurde der Raumanpruch der Substituenten an den Stickstoffatomen erniedrigt, wodurch ein Angriff des Stannylen erleichtert werden sollte. Da sich das in 2,3-Position wasserstoffsubstituierte Diphenyldiazabutadien als präparativ nicht zugänglich erwies, wurde stattdessen das 2,3-dimethylsubstituierte Derivat eingesetzt.

Es wurde schon bei Raumtemperatur eine spontane Reaktion der beiden Komponenten beobachtet. Die Reaktionslösung hellte nach Zugabe der Diazverbindung stark auf. Nach beendeter Reaktion konnte aus der hellroten Lösung ein orangefarbener Feststoff isoliert werden.

Schon die Elementaranalyse wies darauf hin, dass das erwünschte [4+1]-Cycloaddukt gebildet worden war. Die massenspektrometrische Analyse, die einen Molekülpeak bei m/z 707 lieferte, bestärkte diese Vermutung. Gewissheit sollte die kernresonanzspektroskopische Untersuchung liefern. Im ^1H -NMR-Spektrum fanden sich die Signale der Stannylen-Substituenten wieder, die gegenüber denen des freien Stannylen erwartungsgemäß leicht verschoben waren. Zudem waren bei 2,01 ppm die Signale der Methylgruppen des Diazabutadiens vorhanden. Im Bereich von 6,70 bis 7,05 ppm fanden sich mehrere Multipletts, die den Phenylgruppen zugeordnet werden konnten. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum fand sich ein Signal bei -110 ppm. Somit bestätigten die spektroskopischen Daten, dass eine Cycloadditionsreaktion stattgefunden hatte.



Der Aufbau der Verbindung **37** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden:

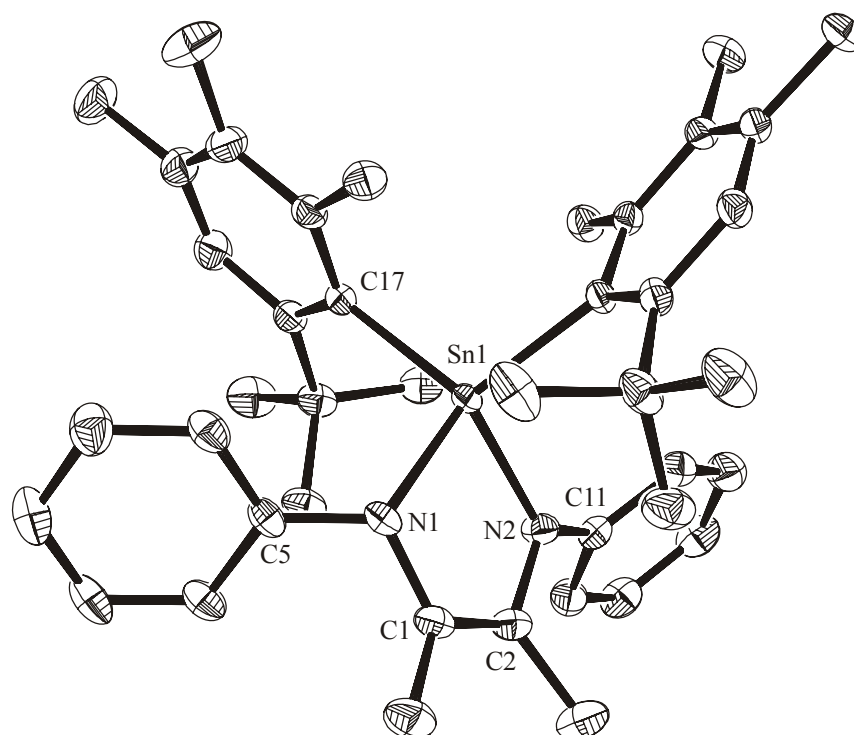


Abb. 2: Molekülstruktur von **37** (ohne Wasserstoffatome)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (mit Standardabweichungen):

Sn(1)-N(1)	207,1(17)	N(1)-C(5)	140,6(3)
Sn(1)-N(2)	207,7(17)	N(2)-C(2)	142,4(3)
Sn(1)-C(17)	219,6(19)	N(2)-C(11)	139,7(3)
N(1)-C(1)	142,9(3)	C(1)-C(2)	134,1(3)
N(1)-Sn(1)-N(2)	81,88(7)	C(2)-C(1)-N(1)	118,9(18)
C(1)-N(1)-Sn(1)	109,5(14)	C(1)-C(2)-N(2)	118,8(18)
C(2)-N(2)-Sn(1)	109,6(13)		

Die Zinn/Stickstoff- sowie Zinn/Kohlenstoff-Bindungsabstände im Molekül liegen mit 207 bzw. 220 pm im durchschnittlichen Bereich. Die leichte Abweichung des vierfach koordinierten Zinns von der Tetraedersymmetrie kann auf die chelatartige Koordination

der Diazagruppe zurückgeführt werden. Der Fünfring ist mit einer Winkelsumme von $538,6^\circ$ nahezu planar. Auffälligstes Merkmal ist die unsymmetrische Auslenkung der Phenylgruppen. Die beiden Stickstoff/Kohlenstoff-Bindungen liegen nicht in der Fünfringebene, sondern sind um $38,3^\circ$ bzw. $13,1^\circ$ *cis*-abgewinkelt. Zusätzlich sind die Phenylringe um $50,5^\circ$ bzw. $48,6^\circ$ gegen die Fünfringebene verdreht. Diese Abweichung vom idealen Aufbau lässt sich durch die sterische Abstoßung zwischen den Phenylgruppen und den raumfüllenden Substituenten des Zinns erklären.

Die Reaktion wurde anschließend noch einmal durchgeführt, allerdings in der Siedehitze. Interessanterweise führte dies wie schon bei den alkylsubstituierten Diazabutadienen zum Ausfall elementaren Zinns. Auch hier konnte kein Produkt isoliert werden. Wie in den vorigen Umsetzungen zerfiel das Reaktionsprodukt offenbar aufgrund der hohen Temperatur.

Die geglückte Umsetzung motivierte, weitere Reaktionen mit aromatisch substituierten Diazabutadienen durchzuführen. Dazu wurde die Phenylgruppe durch die sterisch anspruchsvollere 2,6-Diisopropylphenylgruppe ersetzt.

Dies wirkte sich direkt auf den Reaktionsverlauf aus, da eine Reaktion erst bei erhöhter Temperatur stattfand. Nach 25 Stunden in der Siedehitze lag eine orangefarbene Lösung vor, aus der nach erfolgter Aufarbeitung ein orangefarbener Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde einer kernresonanzspektroskopischen Analyse unterzogen.

Diese lieferte einen ersten Hinweis darauf, dass eine Cycloaddition eingetreten war. So fand sich im ^1H -NMR-Spektrum das Signal der C(1)/C(2)-Wasserstoffatome, das im Edukt-Spektrum bei 8,17 ppm auftrat, erwartungsgemäß zu 7,05 ppm verschoben. Allerdings fehlten sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum die Peaks der Substituenten am eingesetzten Stannylen. Zudem war das im ^{119}Sn -NMR-Spektrum gefundene Signal mit 262 ppm im Vergleich zur Verbindung **37** deutlich tieffeldverschoben. Aufklärung brachte die röntgenographische Analyse der Verbindung. Dabei zeigte sich, dass neben einer Cycloaddition ein Verlust der Liganden des Zinnatoms stattgefunden hatte. Daraus resultierte die Verbindung **38**, die interessanterweise zu den in der Kohlenstoffchemie bedeutsamen Carbenen des Arduengo-Typs analog ist.³⁷

³⁷ A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, (1991), 361.

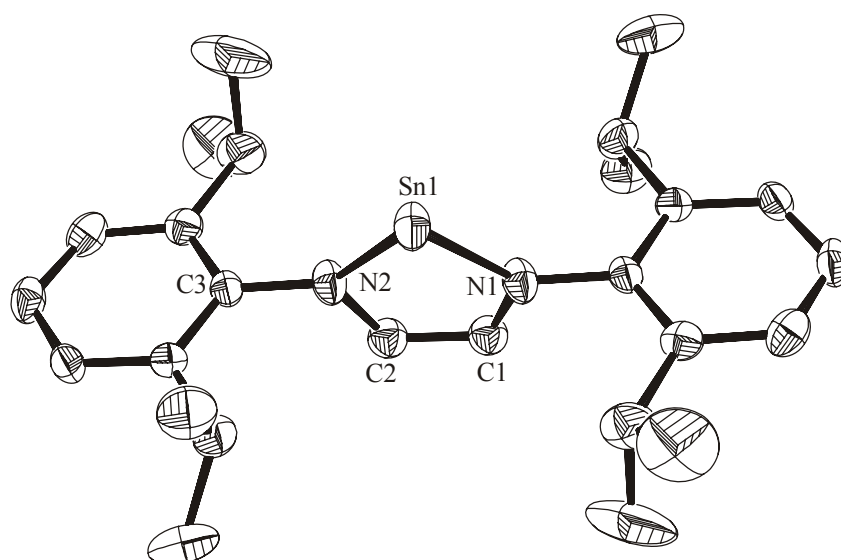
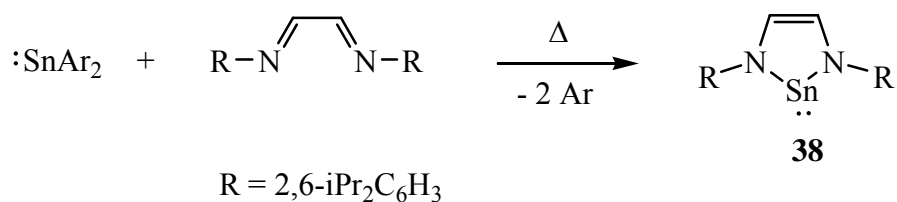


Abb. 3: Molekülstruktur von **38** (ohne Wasserstoffatome)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (mit Standardabweichungen):

Sn(1)-N(1)	202,0(2)	N(2)-C(2)	141,9(8)
Sn(1)-N(2)	208,3(3)	C(1)-C(2)	141,9(9)
N(1)-C(1)	137,3(7)	N(1)-C(3)	143,3(3)

N(2)-Sn(1)-N(1)	79,4(10)	N(1)-C(1)-C(2)	116,6(5)
C(1)-N(1)-Sn(1)	111,4(3)	N(2)-C(2)-C(1)	114,4(5)
C(2)-N(2)-Sn(1)	116,7(3)		

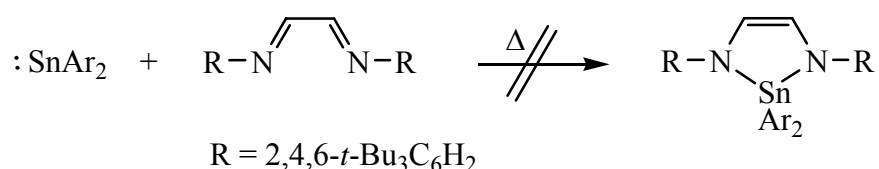
Die Längen der beiden Zinn/Stickstoff-Bindungen im Molekül weichen mit Werten von 202 bzw. 208 pm leicht voneinander ab. Das gleiche gilt für die N(1)/C(1)- bzw. N(2)/C(2)-Bindungslängen, die 137 bzw. 141 pm betragen. Der Fünfring weist demnach eine leichte Verzerrung auf. Annahmen, dies sei auf Effekte des im Kristallgitter eingebauten Toluols zurückzuführen, bestätigten sich nicht, da bei der Kristallisation

aus *n*-Hexan und Methylcyclopentan ebenfalls diese verzerrte Molekülstruktur resultierte. Trotz der Verzerrung bleibt die Planarität des Rings mit einer Winkelsumme von 538,4° erhalten. Die Ringebenen der Diisopropylphenylgruppen sind gegen die Fünfringebene um einen Winkel von 77,8° verdreht, wodurch die Isopropylgruppen eine sterisch günstige Stellung ober- und unterhalb des Fünfrings einnehmen.

Verbindungen dieses Typs wurden bereits vor fünf Jahren von Gudat et al. beschrieben. Diese wurden allerdings auf einem deutlich aufwändigeren Syntheseweg hergestellt. Die Strukturmerkmale glichen im Wesentlichen denen der hier vorgestellten Verbindung. Eine Verzerrung des Fünfrings wiesen sie jedoch nicht auf.³⁸

Die Ergebnisse zeigten, dass die Variation des Substitutionsmusters an den Stickstoffatomen deutlichen Einfluss auf die Stabilität der Produkte hatte. Es wurde angenommen, dass durch eine Substitution der Stickstoffatome in der Diazaverbindung mit den besonders sperrigen Supermesitylgruppen die Stabilität weiter erhöht werden könnte.

Das Stannylene wurde also mit dem entsprechenden Diazabutadien umgesetzt. Dieses zeigte allerdings selbst bei hohen Temperaturen keine Reaktionsbereitschaft. Offensichtlich wurde eine Additionsreaktion durch die starke Abschirmung der Stickstoffatome verhindert.



Die Umsetzungen, aus denen die Verbindungen **37** und **38** hervorgingen, ließen auf den Verlauf dieser Reaktionen schließen. Dabei addierte das Stannylene zunächst in einer [4+1]-Cycloadditionsreaktion an das Diazabutadien. Wurde die Reaktion bei hohen Temperaturen durchgeführt, fand dabei ein Verlust der Substituenten am Zinnatom statt. Die resultierenden Verbindungen erwiesen sich jedoch in den meisten Fällen als instabil. Nur der Diisopropylphenylsubstituent schirmte das Zinnatom ausreichend ab, um das Produkt vor Zersetzung zu schützen.

³⁸ T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.*, 114, (2002), 1966.

2.1.5 Fazit zum Reaktionsverhalten des Bis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)stannylens

Die Reaktionen des Stannylens **5** unterscheiden sich zum Teil deutlich von denen der leichteren Gruppenhomologen, der Silylene und Germylene. Teilweise nehmen sie auch einen anderen Verlauf Reaktionen von Stannylen mit anderem Substitutionsmuster.

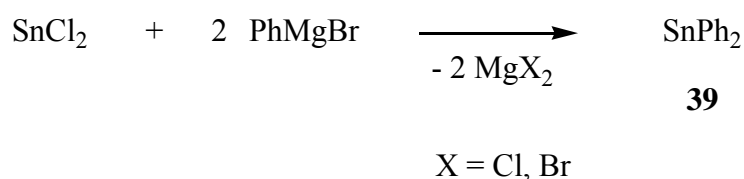
Die mit Isonitrilen und Diazaverbindungen durchgeführten Experimente zeigten, dass **5** durch Wärmezufuhr zur homolytischen Spaltung der Zinn/Kohlenstoff-Bindung neigt. Dies führte zur Bildung der ebenso unerwarteten wie ungewöhnlichen Verbindungen **15** und **38**. Bei keinem der bekannten Stannylene wurde die Bereitschaft zur Bindungsspaltung derart ausgeprägt beobachtet. Der bereitwillige Ligandenverlust mag auch die Ursache dafür sein, dass sich die Reaktionsprodukte oftmals zersetzten oder eine Polymerisation stattfand, da hierdurch das Zinnatom entschirmt wird und infolge dessen nicht mehr ausreichend vor Angriffen geschützt ist.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das Stannylen **5** im Vergleich zu anderen carbenanalogen Verbindungen ungewöhnlich reaktionsträge ist. Reaktionen konnten in den meisten Fällen erst bei hohen Temperaturen oder durch die Verwendung eines sterisch weniger überfrachteten Reaktanden eingeleitet werden. Auf letzterem Weg wurde die Verbindung **37** erhalten.

2.2 Neue Zinn(II)-Verbindungen

In den unter 2.1 beschriebenen Experimenten zum Reaktionsverhalten des Stannylens **5** erwies sich dieses bei vielen Umsetzungen als zu unreaktiv. Lediglich bei erhöhten Temperaturen waren in Einzelfällen Umsetzungen zu beobachten. Da ein Ziel der vorliegenden Arbeit die Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Stannylene darstellte, sollten nun reaktivere Vertreter dieser Verbindungsklasse synthetisiert werden. Das sollte durch die Wahl geeigneter Substituenten, die das Zinnatom schwächer abschirmen würden, ermöglicht werden.

Bereits in der frühen Literatur zu diesem Thema sind Beispiele solcher Zinnverbindungen beschrieben worden. So berichteten Krause und Becker schon 1920 über die Synthese des Diphenylzinn **39**. Dafür setzten sie Zinndichlorid mit Phenylmagnesiumbromid um.³⁹



Diese Untersuchungen wurden 1961 von Kuivila et al. aufgegriffen, die zu ähnlichen Befunden kamen.⁴⁰ Inzwischen ist bekannt, dass Diphenylzinn nicht als reines Stannylen vorlag, sondern vielmehr als Oligomer. Die unzureichenden Charakterisierungsmethoden ließen eine weitergehende Interpretation zu dieser Zeit nicht zu.⁴¹

Vor diesem Hintergrund sollte überprüft werden, ob eine geringfügige Anhebung des sterischen Anspruchs der Substituenten eine Oligomerisierung verhindern würde und die gebildeten Stannylene beständig wären.

³⁹ E. Krause, R. Becker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 53, (1920), 173.

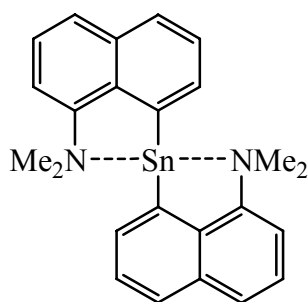
⁴⁰ a) H. G. Kuivila, A. K. Sawyer, A. G. Amour, *J. Org. Chem.*, 26, (1961), 1426; b) H. G. Kuivila, E. Jakusik, *J. Org. Chem.*, 26, (1961), 1430.

⁴¹ Vgl. Lit. 1.

2.2.1 Versuchte Synthese eines naphthylsubstituierten Stannylens

Die Naphthylgruppe stellt einen interessanten Substituenten für die Synthese eines Stannylens dar. Durch Substitution in 1-Position würde ein Stannylen entstehen, dessen sterische Abschirmung in *ortho*-Stellung nur leicht gegenüber dem Diphenylzinn erhöht wäre. Im Idealfall könnte das ausreichen, um eine Oligomerisation bzw. Polymerisation zu verhindern.

Ein naphthylsubstituiertes Stannylen wurde zwar schon 1988 von Jastrzebski et al. beschrieben. In diesem wird allerdings das Zinnatom durch Aminogruppen des Substituenten donorstabilisiert. Aufgrund der Absättigung des Zentralatoms liegt die Verbindung **40** sowohl im Festkörper als auch in Lösung monomer vor.⁴²

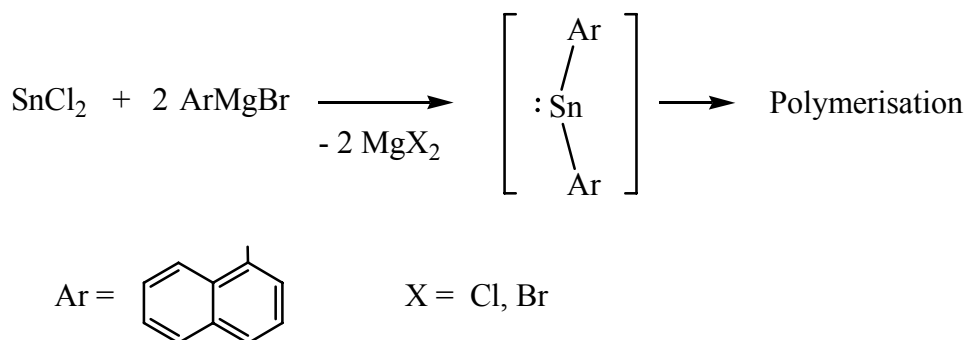


40

Es kann angenommen werden, dass die Reaktivität gegenüber einer analogen Verbindung ohne Donorstabilisierung gesenkt ist und die präparativen Möglichkeiten somit eingeschränkt sind. Deshalb sollte im Folgenden versucht werden, ein naphthylsubstituiertes Stannylen ohne Donorstabilisierung zu erhalten.

Für die Synthese wurde die gängige Grignardmethode gewählt. Dazu wurde 1-Naphthylmagnesiumbromid bei 0 °C mit Zinndichlorid umgesetzt. Die spontane Rotfärbung der Reaktionslösung wies auf die Bildung des gewünschten Stannylens hin. Doch schon während der Aufarbeitung zeigten sich Zersetzungserscheinungen. Es fiel ein gelbbrauner Feststoff aus, der in gängigen Lösungsmitteln nicht mehr gelöst werden konnte. Selbst bei -30°C zersetzte sich das Produkt zusehends. Offenbar schloss sich der Bildung des Stannylens eine sofortige Polymerisation an. Der sterische Anspruch des Naphthylsubstituenten war demzufolge nicht ausreichend für eine Stabilisierung.

⁴² J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. van der Schaaf, J. Boersma, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, 367, (1989), 55.



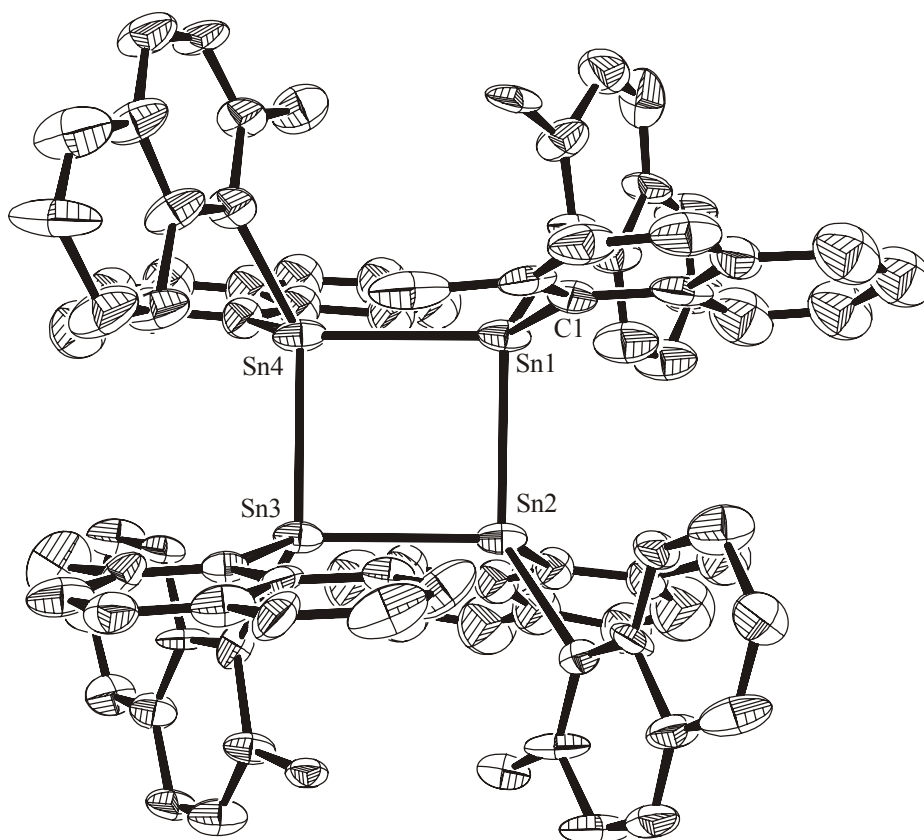
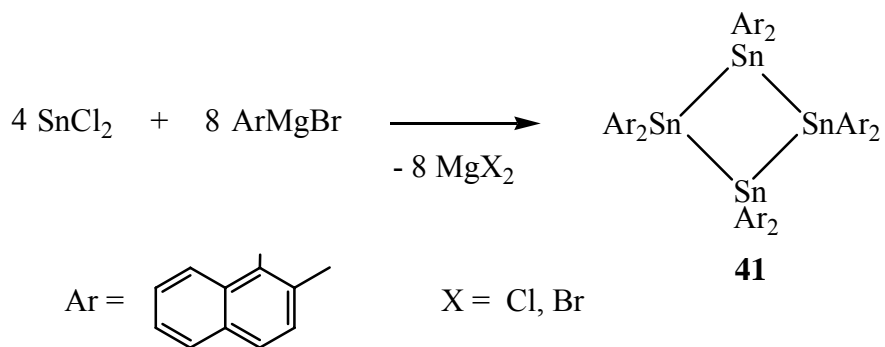
2.2.2 Erhöhung des sterischen Anspruchs: Der 2-Methylnaphthylsubstituent

Da der Naphthylrest für die Synthese eines beständigen Stannylens nicht geeignet war, wurde nun ein Substituent mit leicht erhöhtem sterischen Anspruch eingesetzt. Dazu wurde 2-Methylnaphthalin gewählt, das im Gegensatz zum unsubstituierten Naphthalin ein Stannylen mit einer zusätzlichen Methylgruppe in *ortho*-Stellung ergeben würde. Es sollte überprüft werden, ob dies nun eine ausreichende sterische Abschirmung gewährleisten würde.

Dazu wurde Zinndichlorid bei 0 °C mit der entsprechenden Grignardverbindung umgesetzt. Wiederum nahm die Reaktionslösung spontan eine rote Farbe an. Im Gegensatz zur Naphthylumsetzung fand hier keine spontane Zersetzung statt. Selbst bei Raumtemperatur ließ sich die Lösung über einen beliebigen Zeitraum lagern. Nach der Aufarbeitung konnte aus der roten Lösung überraschenderweise ein gelber Feststoff isoliert werden.

Schon die Farbe der Verbindung sprach dagegen, dass hier ein Stannylen oder Distannen vorlag, da diese in der Regel orangefarben bis rot sind. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren konnten zwar die Signale des Substituenten zugeordnet werden, genaueren Aufschluss über die vorliegende Verbindung lieferten diese aber nicht. Interessanterweise trat im ^{119}Sn -NMR ein Signal bei -131 ppm auf, weit außerhalb des Stannylen- und Distannen-Bereichs.

Nachdem es gelang, die Verbindung zu kristallisieren, konnte diese röntgenographisch untersucht werden. Die Analyse ergab, dass aus dem Stannylen das Tetrastannacyclobutan **41** entstanden war.

Abb. 4: Molekülstruktur von **41** (ohne Wasserstoffatome)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (mit Standardabweichungen):

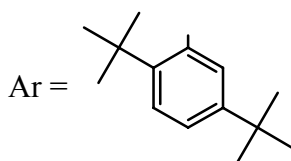
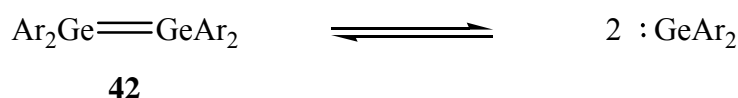
Sn(1)-Sn(2)	287,0(16)	Sn(3)-Sn(4)	289,4(14)
Sn(1)-Sn(4)	289,5(17)	Sn(1)-C(1)	225,9(14)
Sn(2)-Sn(3)	290,8(18)		
Sn(2)-Sn(1)-Sn(4)	88,8(5)	Sn(3)-Sn(4)-Sn(1)	88,2(4)
Sn(1)-Sn(2)-Sn(3)	88,4(5)	Sn(4)-Sn(3)-Sn(2)	88,1(5)

Die Zinn/Zinn-Bindungslängen weichen leicht voneinander ab. Zudem liegen die vier Zinnatome nicht in einer Ebene. Der Torsionswinkel des Zinnerüsts beträgt $19,2^\circ$. Der Vierring ist somit leicht verzerrt, was auf den Raumanspruch der Substituenten zurückgeführt wird.

Im Gegensatz zu den Distannenen, die in Lösung teilweise oder komplett in ihre Stannyleneinheiten zerfallen, behält die Verbindung **41** die Vierringstruktur bei. Das wurde durch das Fehlen eines Stannyl-Signals im Zinn-NMR-Spektrum bestätigt. Zudem behielten die Lösungen der Verbindung auch über längere Zeit ihre gelbe Farbe bei. Da das Ziel jedoch gewesen war, ein freies Stannylen zu synthetisieren, mit dem Folgechemie betrieben werden konnte, sollte dieses nun mit der Verwendung eines weiteren Substituenten verwirklicht werden.

2.2.3 1,4-Di-*tert*-butylbenzol: Ein ungewöhnlicher Substituent

Kürzlich gelang Pampuch aus unserer Arbeitsgruppe die Synthese einer neuen Germaniumverbindung. Als Substituent wählte er 1,4-Di-*tert*-butylbenzol. Er erhielt das äußerst luft- und hydrolyseempfindliche Digermen **42**, das in Lösung als monomeres Germolen vorliegt.⁴³

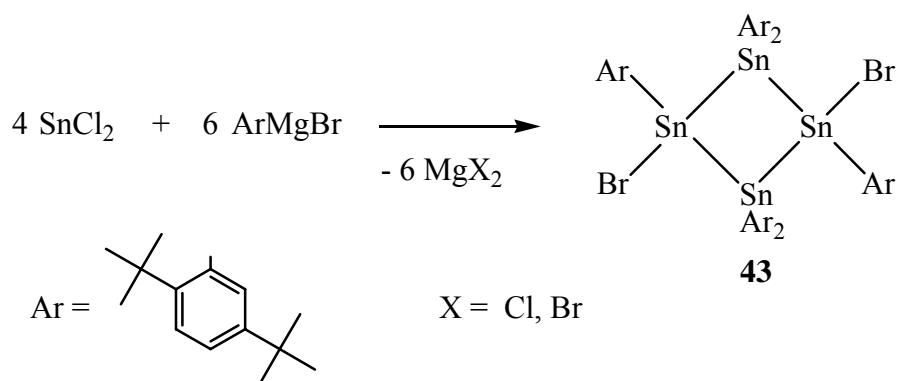


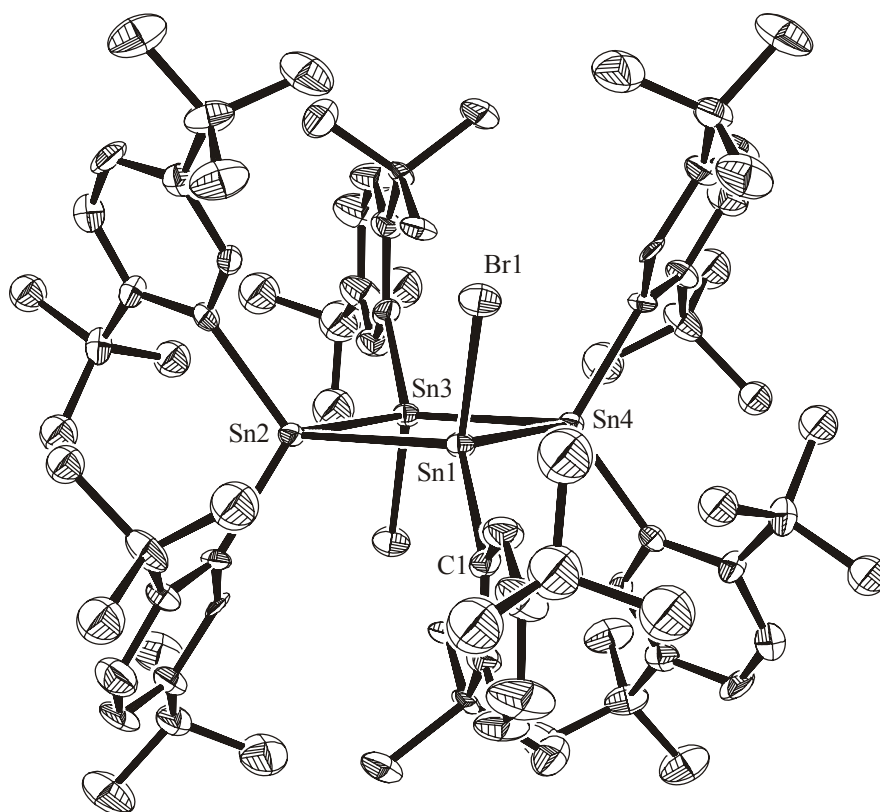
Das Ergebnis motivierte, diese Arylgruppe ebenfalls für die Synthese eines neuen Stannylens einzusetzen. Dieses sollte sich durch die freie *ortho*-Position als sehr reaktiv erweisen.

⁴³ B. Pampuch, W. Saak, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.*, 691, (2006), 3540.

Deshalb wurde die entsprechende Grignardverbindung bei 0 °C mit Zinndichlorid umgesetzt. Zunächst nahm die Lösung eine gelbe Farbe an. Innerhalb von 30 Minuten wechselte die Farbe allerdings zu Rot. Die Rotfärbung sprach auch hier für die Bildung eines Stannylens. Im Zuge der Aufarbeitung wurde jedoch statt eines roten ein gelber Feststoff erhalten.

Der Versuch wies damit deutliche Parallelen zu der vorher beschriebenen Umsetzung auf. Die Farbe des Feststoffs erinnerte stark an die Verbindung **41**. Demnach sollte auch hier eher ein Vierring vorliegen als ein Stannylen oder ein Distannen. Leider erwies sich die Verbindung als mäßig löslich, wodurch eine Charakterisierung erschwert wurde. So waren die angefertigten NMR-Spektren aufgrund der zu schwachen oder nicht vorhandenen Signale nicht auswertbar. Es gelang jedoch, die Verbindung zu kristallisieren. Eine röntgenographische Untersuchung der Kristalle führte zu einem unerwarteten Ergebnis. Zwar hatte sich mit der Verbindung **43** tatsächlich ein Vierring gebildet, dieser enthielt jedoch neben den Arylgruppen zwei Bromatome in 1,3-Position. Diese konnten nur aus der eingesetzten Grignardverbindung stammen.



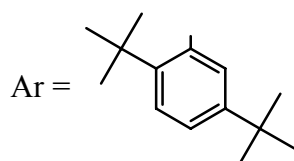
Abb. 5: Molekülstruktur von **43** (ohne Wasserstoffatome)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (mit Standardabweichungen):

Sn(1)-Sn(2)	287,3(8)	Sn(3)-Sn(4)	287,3(8)
Sn(1)-Sn(4)	286,8(7)	Sn(1)-Br(1)	257,1(10)
Sn(2)-Sn(3)	286,8(7)	Sn(1)-C(1)	219,5(7)
Sn(4)-Sn(1)-Sn(2)	98,2(2)	Sn(1)-Sn(4)-Sn(3)	81,8(2)
Sn(3)-Sn(2)-Sn(1)	81,8(2)	Br(1)-Sn(1)-Sn(4)	109,2(3)
Sn(2)-Sn(3)-Sn(4)	98,2(2)	Br(1)-Sn(1)-Sn(2)	109,3(3)

Die Bindungslängen im Molekül entsprechen den typischen Werten. Auffällig sind lediglich die unterschiedlichen Abstände der gegenüberliegenden Zinnatome mit Werten von 375 bzw. 434 pm. Der Vierring ist demnach leicht gestaucht, was sich auch in den Innenwinkeln von 81,8° bzw. 98,2° widerspiegelt. Dennoch weist der Ring mit einer Winkelsumme von 360° exakte Planarität auf. Die Bromatome sind in *trans*-Stellung zur Ringebene angeordnet.

Bemerkenswert ist die ungewöhnlich stark ausgeprägte Luftstabilität des Moleküls. Selbst nach Monaten an der Luft konnte keine Zersetzung des Feststoffs beobachtet werden. Die Zinnatome sind durch das Substitutionsmuster offenbar optimal gegen Angriffe geschützt. Diese außergewöhnliche Stabilität wird als Ursache dafür angenommen, dass aus der roten Reaktionslösung selbst nach wiederholtem Einengen ausschließlich die dibromierte Verbindung anfiel. Ein Stannylen oder Distannen konnte nicht isoliert werden. Offensichtlich wurde dies durch das in der Lösung vorliegende Bromid verhindert. Deshalb sollte überprüft werden, welches Produkt bei einer bromfrei durchgeführten Synthese gebildet werden würde. Die Entstehung des Vierrings **43** jedenfalls könnte damit ausgeschlossen werden. Zur Herstellung der nötigen Grignardverbindung sollte daher statt des Arylbromids der chlorierte Aromat verwendet werden.



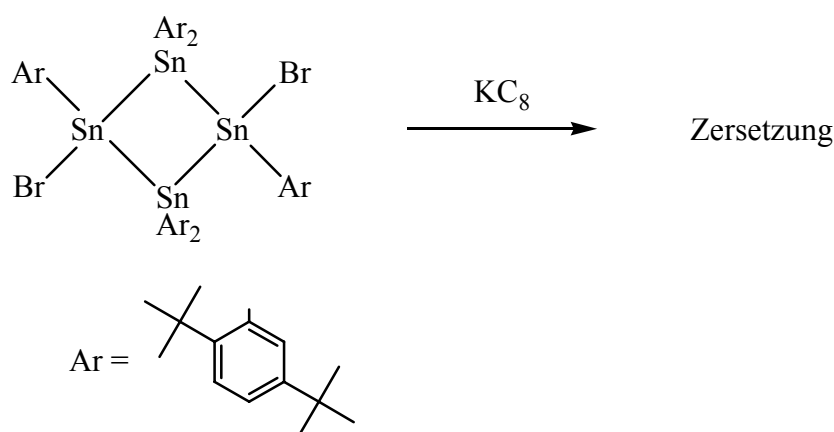
Allerdings konnte das eingesetzte Arylchlorid nicht in die entsprechende Grignardverbindung überführt werden. Selbst nach Zugabe von Radikalstartern zeigte es keine Reaktionsbereitschaft gegenüber den Magnesiumspänen. Die oftmals sehr ausgeprägte Reaktionsträgheit von chlorierten Aromaten gegenüber Magnesium ist in der Literatur beschrieben.⁴⁴ Deshalb sollte ein alternativer Syntheseweg über die entsprechende Organolithiumverbindung zum Erfolg führen. Doch auch dieser Versuch scheiterte an der zu geringen Reaktivität des Arylchlorids, weshalb die Versuche schließlich eingestellt wurden.

⁴⁴ Autorengemeinschaft, *Organikum*, 22. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, (2004), Kap. D. 7.2.2.2..

2.2.4 Debromierung des Tetrastannacyclobutans

Zwar konnte mit der Verbindung **43** nicht die gewünschte Stannylchemie durchgeführt werden, dennoch war diese nicht ohne präparativen Nutzen. Durch Entfernen der Bromatome sollte eine bicyclische Zinnverbindung zugänglich sein. Bicyclen der Gruppe 14 sind derzeit nur vom Kohlenstoff und vom Silizium bekannt, es wäre somit die erste geglückte Synthese im Bereich der Zinnchemie.⁴⁵

Dazu war es erforderlich, die Verbindung reaktiv zu debromieren. Als Reduktionsmittel wurde Kaliumgraphit gewählt, das als Suspension in Toluol vorgelegt und anschließend bei 0 °C langsam mit einer Suspension von **43** in Toluol versetzt wurde. Nach Aufarbeitung des dunkelbraunen Reaktionsgemisches konnte jedoch lediglich der freie Substituent isoliert werden. Das gewünschte Produkt fiel nicht an. Anscheinend hatte sich die eingesetzte Verbindung lediglich zersetzt.



Da Kaliumgraphit ein recht starkes Reduktionspotential besitzt, sollte die Verwendung eines mildereren Reduktionsmittels das gewünschte Ergebnis erbringen. Aus diesem Grund wurde die Reaktion nochmals mit Lithiumnaphthalid durchgeführt. Der Vorteil dieser Verbindung besteht nicht nur im geringeren Reduktionsvermögen. Sie kann im Gegensatz zum Kaliumgraphit, das als Suspension vorgelegt werden musste und somit während der Reaktion stets im Überschuss vorlag, als Lösung zugetropft und somit exakter dosiert werden.

⁴⁵ a) A. F. Becknell, J. A. Berson, R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, (1985), 1076; b) S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, (1985), 5552; c) R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.*, 98, (1986), 176.

Eine Suspension der Verbindung **43** wurde bei 0 °C langsam mit der Lithiumnaphthalidlösung versetzt. Die Reaktionslösung nahm allmählich eine grünbraune Farbe an. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung aufgearbeitet. Es konnte ein blauer Feststoff in geringer Ausbeute isoliert werden.

Die Verbindung fiel schon durch ihre Farbe sowie durch eine äußerst ausgeprägte Luftempfindlichkeit auf. Leider erwies sie sich als sehr schlecht löslich, so dass keine NMR-Spektren angefertigt werden konnten. Andere Charakterisierungsmethoden scheiterten an der starken Empfindlichkeit. So wurden mehrere Elementaranalysen durchgeführt, die allesamt unterschiedliche Ergebnisse zeigten. Erst nach Kristallisation der Verbindung konnte diese durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Tatsächlich war die erwünschte debromierte Verbindung **44** entstanden.

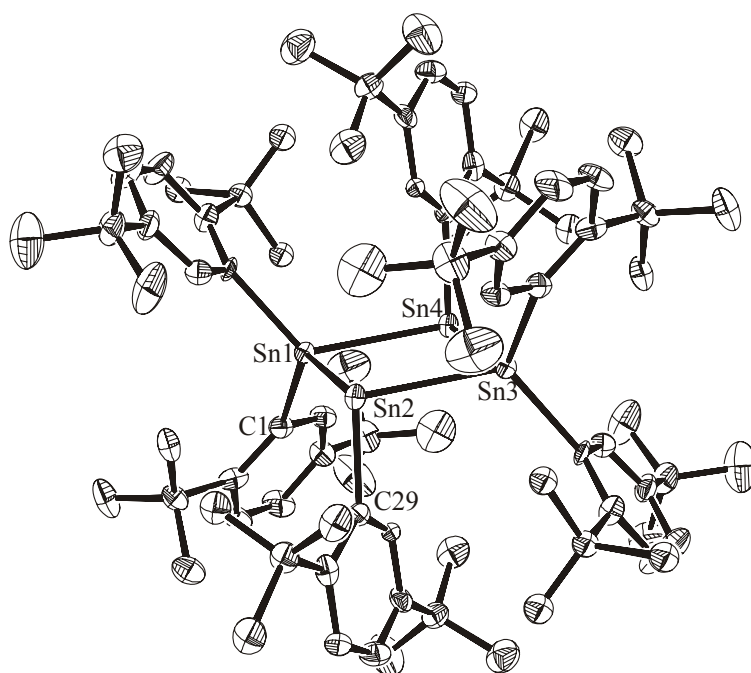
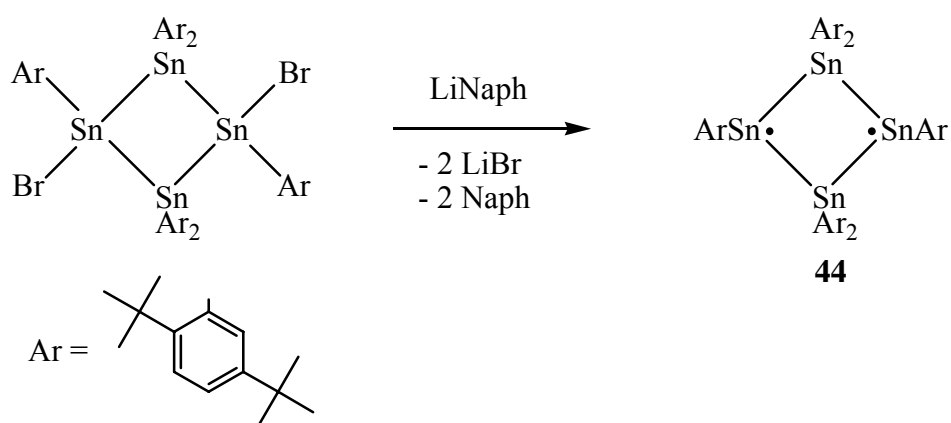


Abb. 6: Molekülstruktur von **44** (ohne Wasserstoffatome)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (mit Standardabweichungen):

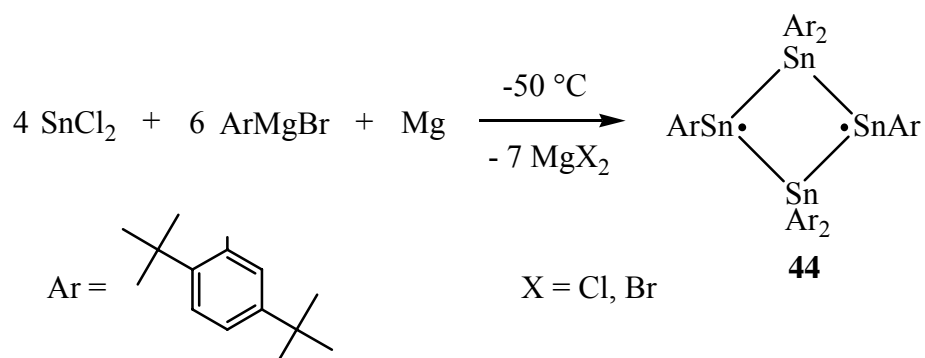
Sn(1)-Sn(2)	288,3(2)	Sn(3)-Sn(4)	288,9(2)
Sn(1)-Sn(4)	288,9(2)	Sn(1)-C(1)	219,2(3)
Sn(2)-Sn(3)	288,3(2)	Sn(2)-C(29)	221,7(3)
Sn(2)-Sn(1)-Sn(4)	80,8(7)	Sn(3)-Sn(42)-Sn(1)	99,2(7)
Sn(1)-Sn(2)-Sn(3)	99,2(7)	C(29)-Sn(2)-Sn(1)	97,8(6)
Sn(4)-Sn(3)-Sn(2)	80,8(7)	C(29)-Sn(2)-Sn(3)	97,6(6)

Die Zinn/Zinn-Bindungslängen liegen im durchschnittlichen Bereich. Ebenso die Zinn/Kohlenstoff-Bindungen. Auffällig ist die schon bei **43** beobachtete Stauchung des Grundgerüsts, und auch hier ist die Planarität mit einer Winkelsumme von 360° ideal erfüllt. Ein Bicyclus sollte allerdings nicht vorliegen. Dies kann aus der Anordnung der Substituenten der monosubstituierten Zinnatome abgeleitet werden. Diese stehen mit 98° fast senkrecht ober- und unterhalb der Ringebene. Zudem ist der transannulare Abstand der beiden Zinnatome mit 375 pm deutlich zu groß für eine Zinn/Zinn-Einfachbindung. Somit kann es sich nur um Singulett-Biradikal handeln. Dies erklärt auch die äußerst ausgeprägte Luftempfindlichkeit der Verbindung.

2.2.5 Vereinfachte Synthese des Biradikals: Eine Eintopfreaktion

Bei einigen ersten Versuchen zur Synthese des Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)stannylens fiel auf, dass bei einem Überschuss an der Grignardverbindung statt der gelben Verbindung **43** ein grüner Feststoff anfiel. Interessanterweise handelte es sich dabei laut Röntgenstrukturanalyse um exakt dieselbe Verbindung. Es war anzunehmen, dass die Verbindung **43** mit einem Nebenprodukt leicht verunreinigt war. Nach der geglückten Synthese der blauen Verbindung **44** wurde vermutet, dass neben der dibromierten Verbindung auch ein kleiner Anteil des Biradikals gebildet wurde. Eine geringfügige Dotierung würde die grüne Mischfarbe erklären. Es wurde weiterhin vermutet, dass die Ursache ein Überschuss an Reduktionsmittel war. Deshalb sollte die unter 2.2.3 beschriebene Synthese mit einem deutlichen Überschuss an Magnesium erneut durchgeführt werden.

Die Umsetzung wurde zunächst bei 0 °C durchgeführt. Dies führte zu einer roten Reaktionslösung, aus der lediglich die Verbindung **43** isoliert werden konnte. Die Reaktion wurde anschließend nochmals bei -50 °C durchgeführt. Diese Umsetzung resultierte in einer schwarzen Reaktionslösung. Schon der Farbverlauf zeigte, dass die Reaktion einen anderen Verlauf genommen hatte. Nach der Aufarbeitung konnte schließlich in guter Ausbeute die Verbindung **44** isoliert werden. Die dibromierte Verbindung fiel dagegen nicht an.



Die unterschiedlichen Verläufe verdeutlichen die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion. Wird die Umsetzung bei höheren Temperaturen durchgeführt, fällt ausschließlich Verbindung **43** an. Bei sehr tiefen Temperaturen dagegen wird nur Verbindung **44** gebildet. In beiden Fällen konnte jedoch weder ein Stannylen noch das entsprechende Distannen isoliert werden.

2.2.6 Fazit

Die verschiedenen Versuche zur Synthese neuer Stannyle bestätigten, dass deren Beständigkeit stark vom sterischen Anspruch der gewählten Substituenten abhängt. Bei unzureichender Abschirmung trat eine spontane Polymerisation des Stannylens ein. Diese konnte zwar schon durch leichte Variation des Substitutionsmusters verhindert werden, dennoch fanden auch hier zumindest Oligomerisierungsreaktionen statt. Diese führten zu den Tetrastannacyclobutanen **41** und **43**. Offenbar stellen diese Tetramere bei geringer sterischer Abschirmung des Zinnatoms die stabilste Modifikation dar. Die dibromierte Verbindung **43** konnte schließlich zur Synthese des ersten biradikalischen

Zinnvierrings **44** genutzt werden. Die aufwändige Synthese dieser Verbindung konnte anschließend durch eine Eintopfsynthese derart optimiert werden, dass dieses außergewöhnliche Molekül nun im präparativen Maßstab zugänglich ist.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines

Alle nachfolgend beschriebenen chemischen Reaktionen mit hydrolyse- bzw. sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden in getrockneten Schlenk-Apparaturen unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas diente handelsübliches Argon 4.8, das mit Phosphorpentoxid (SICCAPENT[®] der Firma Merck, Darmstadt) nachgetrocknet wurde.

3.2 Lösungsmittel

Toluol, Tetrahydrofuran sowie *n*-Hexan wurden unter Stickstoffatmosphäre über Kalium mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und anschließend frisch destilliert. Perdeuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (4 Å), das zuvor mehrere Stunden im Hochvakuum ausgeheizt worden war, getrocknet und aufbewahrt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden jeweils vor Gebrauch dreifach entgast.

3.3 Spektroskopie und Analysemethoden

Kernresonanzspektroskopie

Die Messungen der ¹H-, ¹³C-, ³¹P sowie ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren erfolgten auf den Geräten AM 300 bzw. ARX 500 der Firma Bruker.

Die jeweilige Messfrequenz der ¹H-NMR-Spektren betrug 300,13 bzw. 500,14 MHz, die der ¹³C-NMR-Spektren 75,47 bzw. 125,77 MHz. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden breitbandentkoppelt gemessen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan.

Die ³¹P-NMR-Spektren wurden bei 202,50 MHz, die ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren bei 186,32 MHz aufgenommen. Als interne Standards dienten Trimethylphosphan bzw. Tetramethylstannan.

Hydrolyse- bzw. sauerstoffempfindliche Substanzen wurden unter Argonatmosphäre abgefüllt und die Proberöhrchen anschließend abgeschmolzen.

Die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte unter Angabe folgender Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, sept = Septett sowie m = Multiplett.

UV/Vis

Die Elektronenanregungsspektren wurden mit dem Spektrometer ComSpec2HD aufgenommen. Die Messungen erfolgten mittels einer Faseroptik-Sonde.

Röntgenstrukturanalysen

Für die Messungen wurde ein STOE-IPDS-Flächenzähler mit Mo- K_{α} -Strahler und Graphitmonochromator verwendet. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit dem Programm SHELXL-97 verfeinert. Geeignete Einkristalle wurden zunächst in einem Inertöl selektiert, auf dem Goniometerkopf justiert und anschließend bei 153 K vermessen.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von den Analytischen Laboratorien, 51779 Lindlar, durchgeführt.

Massenspektrometrie

Die Aufnahmen der CI-Massenspektren erfolgten auf einem MAT 95 der Firma Finnigan. Die Proben wurden als Feststoff zugeführt. Dabei diente Isobutan als Trägergas.

Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Analysen erfolgten auf dem Gerät Agilent 6890N mit einer 30 m DB5-Säule. Als Trägergas diente Wasserstoff.

GC/MS

Die GC/MS-Analysen wurden auf dem Gerät Focus DSQ GC/MS durchgeführt. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in Form schwach konzentrierter Lösungen zugeführt.

Schmelzpunktbestimmung

Für die Ermittlung der Schmelzpunkte wurde das Gerät MelTemp der Firma Laboratory Devices, Cambridge (USA), verwendet. Die Bestimmung erfolgte, soweit erforderlich, in abgeschmolzenen Glaskapillaren.

3.4 Ausgangsverbindungen

Zinndichlorid

Diese Chemikalie wurde von der Firma Merck-Schuchardt, Hohenbrunn, als Dihydrat bezogen und nach Literaturvorschrift⁴⁶ entwässert.

1-tert-Butyl-3,4,5-trimethylbenzol

Diese Chemikalie wurde von der Firma Lancaster, Morecambe, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1,4-Di-tert-butylbenzol

Diese Chemikalie wurde von der Firma Sigma-Aldrich, Taufkirchen, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Trimethylphosphat

Diese Chemikalie wurde von der Firma Sigma-Aldrich, Taufkirchen, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

tert-Butylisonitril

Diese Chemikalie wurde von der Firma Aldrich-Chemie, Steinheim, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

⁴⁶ G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 2., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 753.

1-Naphthylisonitril

Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

***o*-Methoxyphenylisonitril**

Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

2,6-Dimethylphenylisonitril

Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

***N*-(2,6-Diisopropylphenyl)formamid**

Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Acetonitril

Diese Chemikalie wurde von der Firma Riedel-de Haen, Seelze, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Pivalonitril

Diese Chemikalie wurde aus dem Laborbedarfslager der Universität Oldenburg bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Benzonitril

Diese Chemikalie wurde aus dem Laborbedarfslager der Universität Oldenburg bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3-Tolylnitril

Diese Chemikalie wurde aus dem Laborbedarfslager der Universität Oldenburg bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Trifluoracetamid

Diese Chemikalie wurde von der Firma Sigma-Aldrich, Taufkirchen, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden(trimethylsilyl)phosphan

Dieses Phosphaalken war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

2,2'-Bipyridyl

Diese Chemikalie wurde von der Firma Sigma-Aldrich, Taufkirchen, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

N-Phenylpyridin-2-carbaldimin

Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

1,4-Diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

1,4-Di-tert-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

1,4-Dicyclohexyl-1,4-diaza-1,3-butadien

Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

1,4-Diphenyl-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien

Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien

Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

1,4-Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien

Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

1-Bromnaphthalin

Diese Chemikalie wurde von der Firma Sigma-Aldrich, Taufkirchen, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1-Brom-2-methylnaphthalin

Diese Chemikalie wurde von der Firma Sigma-Aldrich, Taufkirchen, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Kaliumgraphit

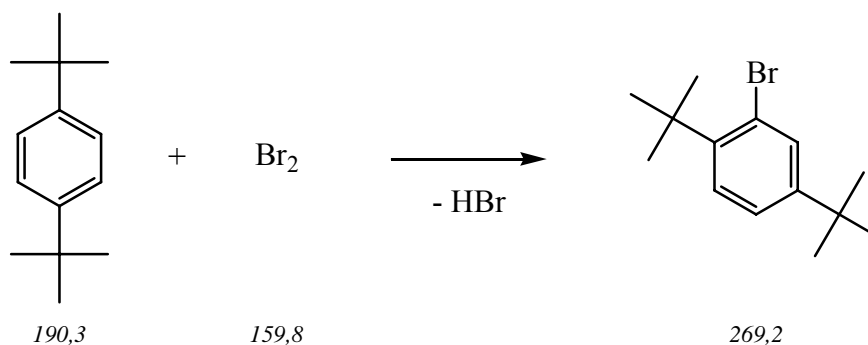
Diese Chemikalie war im Arbeitskreis vorhanden und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

3.4.1 1 M Kalium-*tert*-butanolatLösung

Zu 8,2 g (200 mmol) Kalium wurden unter Kühlung durch ein Wasserbad langsam 200 ml *tert*-Butanol getropft und das Gemisch 18 h gerührt. Nach dieser Zeit hatte sich das Kalium vollständig umgesetzt. Die Lösung wurde anschließend bei -4 °C gelagert.

3.4.2 0,2 M Lithiumnaphthalidlösung

Zu 70 mg (10 mmol) geschnittenem Lithium wurde langsam eine Lösung von 1,3 g (10 mmol) Naphthalin in 50 ml THF getropft. Die entstandene dunkelgrüne Lösung wurde zur vollständigen Umsetzung des Lithiums über Nacht gerührt und anschließend sofort eingesetzt.

3.4.3 1-Brom-2,5-di-*tert*-butylbenzol⁴⁷

Eine Lösung von 57,3 g (0,30 mol) 1,4-Di-*tert*-butylbenzol und 6 g Phosphorpentoxid in 600 ml Trimethylphosphat wurde auf 70 °C erwärmt. Anschließend wurde unter Lichtausschluss innerhalb von 5 h eine Lösung von 15,4 ml (0,30 mol) Brom in 100 ml Trimethylphosphat zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung noch 48 h gerührt. Nach dieser Zeit hatte sich der Aromat lediglich zu 56 % umgesetzt (GC-Kontrolle). Deshalb wurden weitere 7 ml (0,14 mol) Brom, gelöst in 50 ml Trimethylphosphat, zugetropft und nochmals 24 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf zehnpromtente eisgekühlte Natriumhydroxidlösung gegeben und das Gemisch mit Petrolether 40/60 extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt anschließend fraktionierend destilliert. Dabei ging zunächst Trimethylphosphat (Kp. 46 °C/2,2 mbar) über, anschließend nicht umgesetzter Aromat (Kp. 80 °C/1,7 mbar), und schließlich 59,2 g (73 %) des Produktes als farblose Flüssigkeit (Kp. 114-120 °C/1,7 mbar).

$$n_D^{21} = 1,5335$$

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz), δ [ppm]:

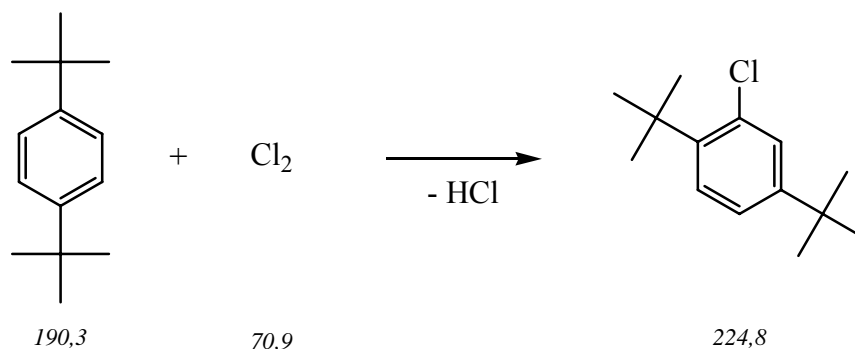
- 1.41 (s, 9 H, C(CH₃)₃)
- 1.63 (s, 9 H, C(CH₃)₃)
- 7.35 (dd, 1 H, ³J_(HH) = 8.4 Hz, ⁴J_(HH) = 2.1 Hz, CH_{ar})
- 7.48 (d, 1 H, ³J_(HH) = 8.4 Hz, CH_{ar})
- 7.71 (d, 1 H, ⁴J_(HH) = 2.2 Hz, CH_{ar})

⁴⁷ D. E. Pearson, M. G. Frazer, V. S. Frazer, L. C. Washburn, *Synthesis*, (1976), 621.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz), δ [ppm]:

29.70 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)	123.98 (C_{ar})
31.02 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)	127.38 (C_{ar})
33.97 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$)	132.65 (C_{ar})
36.00 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$)	144.41 (C_{ar})
122.44 (C_{ar})	150.31 (C_{ar})

3.4.4 1-Chlor-2,5-di-*tert*-butylbenzol⁴⁸



Eine Lösung von 10 g (0,05 mol) 1,4-Di-*tert*-butylbenzol in 200 ml Eisessig wurde unter Lichtausschluss langsam mit Chlorgas versetzt. Der Umsatz wurde dabei gaschromatographisch verfolgt. Als kein Edukt mehr nachweisbar war, wurde die Reaktionslösung auf eisgekühlte dreißigprozentige Natriumsulfatlösung gegeben und das Gemisch mit Petrolether 40/60 extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Produktgemisch fraktionierend destilliert. Die Destillation lieferte 5,1 g (43 %) des gewünschten Produktes als farblose Flüssigkeit (Kp. 93-98 °C/2,0 mbar).

$$n_{\text{D}}^{22} = 1,5180$$

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz), δ [ppm]:

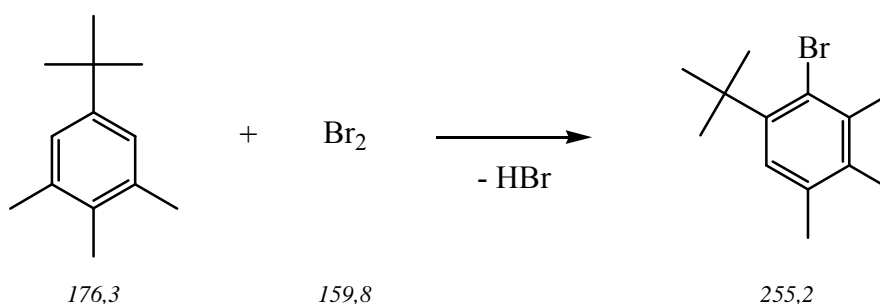
1.35	(s, 9 H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)
1.53	(s, 9 H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)
7.24	(dd, 1 H, $^3J_{(\text{HH})} = 8.4$ Hz, $^4J_{(\text{HH})} = 2.1$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$)
7.38 – 7.41	(zwei überlappende Dubletts, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$)

⁴⁸ L. M. Stock, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, (1959), 5615.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz), δ [ppm]:

29.72 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)	127.32 (C_{ar})
31.16 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)	128.98 (C_{ar})
34.20 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$)	133.35 (C_{ar})
35.63 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$)	143.27 (C_{ar})
123.57 (C_{ar})	150.33 (C_{ar})

3.4.5 1-Brom-2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylbenzol⁴⁹



Zu einer Lösung von 70,5 g (0,40 mol) 1-*tert*-Butyl-3,4,5-trimethylbenzol in 220 ml Eisessig wurde in einer abgedunkelten Apparatur innerhalb von 8 h eine Lösung von 20,2 ml (0,40 mol) Brom in 80 ml Eisessig getropft. Die Umsetzung wurde gaschromatographisch verfolgt. Nach 100 h wurde die Reaktion beendet und die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallene hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser bis zur Farblosigkeit gewaschen. Anschließende Kristallisation aus Methanol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte 75,6 g (75 %) des Produktes als farblose Kristalle.

Fp.: $58\text{ }^\circ\text{C}$

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

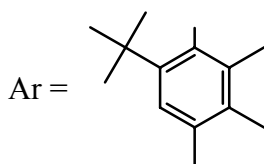
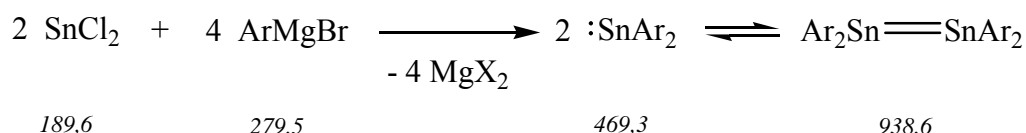
1.57	(s, 9 H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)
1.88	(s, 3 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)
2.00	(s, 3 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)
2.32	(s, 3 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)
7.09	(s, 1 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$)

⁴⁹ M. Crawford, J. H. Magill, *J. Chem. Soc.*, (1957), 3275.

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:

16.83 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	124.48 (C_{ar})
20.85 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	134.42 (C_{ar})
21.51 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	134.74 (C_{ar})
30.44 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$)	138.02 (C_{ar})
36.96 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$)	145.18 (C_{ar})

3.4.6 Tetrakis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)distannen⁵⁰



X = Cl, Br

Zu einer Lösung der Grignardverbindung, hergestellt aus 18,2 g (71,3 mmol) 1-Brom-2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylbenzol und 3,5 g (139 mmol) Magnesiumspänen in 90 ml THF, wurde bei 0 °C innerhalb von 60 min eine Lösung von 6,8 g (35,9 mmol) Zinndichlorid in 90 ml THF getropft. Die Reaktionslösung nahm sofort eine tiefrote Farbe an. Nach beendeter Zugabe wurde noch 60 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit 200 ml *n*-Hexan extrahiert. Einengen der Lösung auf 30 ml und Lagerung bei -30 °C lieferte das Produkt als schwarzvioletten Feststoff. Dieser wurde zur Reinigung nochmals in 20 ml *n*-Hexan gelöst und bei -30 °C kristallisiert. Es fielen schließlich 8,4 g (50 %) des gewünschten Produktes an.

Fp.: 128 °C

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

1.40	(s, 18 H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)
1.87	(s, 6 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)
2.14	(s, 6 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)
2.28	(s, 6 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)
7.27	(s, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$)

⁵⁰ Vgl. Lit. 7.

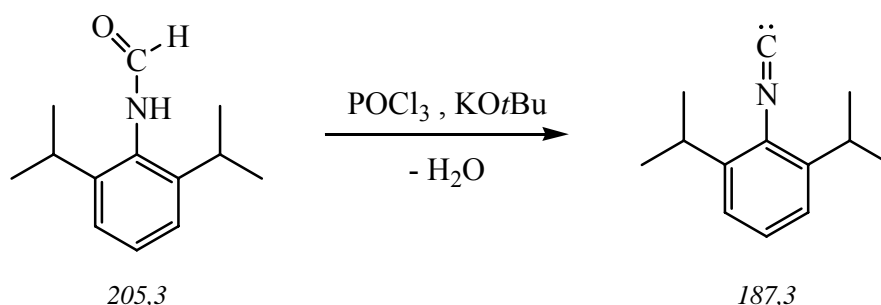
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:

15.33 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	124.94 (C_{ar})
21.30 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	133.54 (C_{ar})
24.51 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	135.76 (C_{ar})
33.79 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$)	141.44 (C_{ar})
38.92 ($\text{C}(\text{C}\underline{\text{H}}_3)$)	154.39 (C_{ar})

^{119}Sn -NMR (D_8 -THF, 186 MHz), δ [ppm]:

1257

3.4.7 2,6-Diisopropylphenylisonitril⁵¹



Eine Lösung von 3,6 g (17,5 mmol) *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)formamid in 54 ml 1 M Kalium-*tert*-butanolatlösung wurde bei 0 °C innerhalb von 15 min mit 1,1 ml (11,7 mmol) Phosphorylchlorid versetzt. Da die Reaktionslösung aufgrund der niedrigen Temperatur nach kurzer Zeit erstarrte, wurde sie nach erfolgter Zugabe des Phosphorylchlorids 10 min bei 50 °C gerührt, anschließend sofort auf Eiswasser gegeben und das Gemisch mit Petrolether 40/60 extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Es resultierten 2,5 g (75 %) Isonitril als farblose, klare Flüssigkeit (Kp. 40-43 °C/1,5·10⁻² mbar).

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

0.98	(d, 12 H, $^3J_{(\text{HH})} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$)
3.29	(m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{C}\text{H}_3)_2$)
6.77	(d, 2 H, $^3J_{(\text{HH})} = 7.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$)
6.91	(m, 1 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$)

⁵¹ Vgl. Lit. 15.

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:

21.11 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$)

28.70 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$)

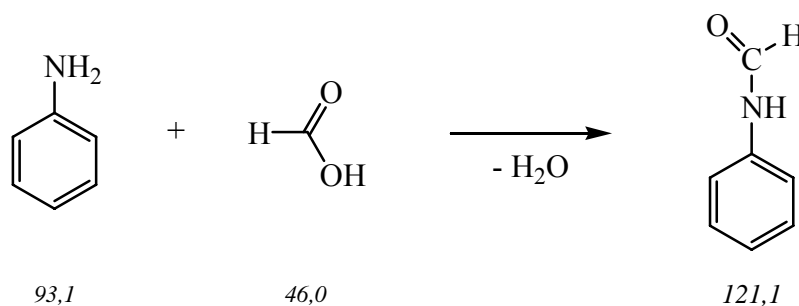
122.09 (C_{ar})

128.01 (C_{ar})

143.76 (C_{ar})

170.76 (NC)

3.4.8 *N*-Phenylformamid⁵²



Zu 10 ml (26,5 mmol) Ameisensäure wurden bei 0 °C innerhalb von 20 min 15,6 ml (17,2 mmol) Anilin getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden flüchtige Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der feste Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen. Kristallisation bei -30 °C lieferte 10,9 g (53 %) der Titelverbindung als farblosen Feststoff.

Fp.: 48 °C

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz), δ [ppm]:

7.07 – 7.54 (m, 5 H, CH_{ar})

8.69 (s, 1 H, CHO)

8.37 (s, 1 H, NH)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz), δ [ppm]:

119.40 (C_{ar})

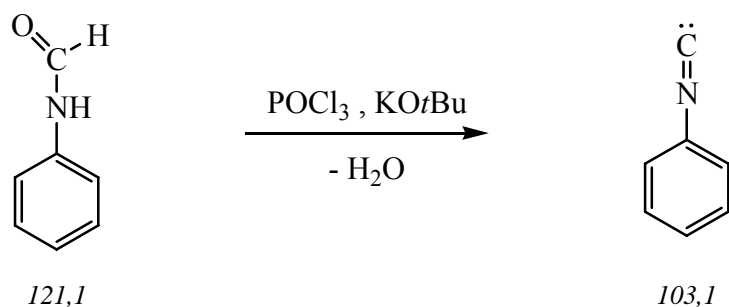
125.04 (C_{ar})

129.41 (C_{ar})

136.78 (C_{ar})

160.80 (CHO)

⁵² Vgl. Lit. 15.

3.4.9 Phenylisonitril⁵³

Eine Lösung von 4,2 g (34,7 mmol) *N*-Phenylformamid in 100 ml 1 m Kalium-*tert*-butanolatlösung wurde bei 0 °C innerhalb von 20 min mit 2,2 ml (25,1 mmol) Phosphorylchlorid versetzt. Die Lösung nahm eine schwach grüne Farbe an und erstarrte allmählich aufgrund der niedrigen Temperatur. Die Lösung wurde deshalb 5 min bei 50 °C gerührt, anschließend sofort auf Eiswasser gegeben und das Gemisch mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der flüssige Rückstand fraktionierend destilliert. Es resultierten 0,9 g (25 %) Isonitril als farblose Flüssigkeit (Kp. 27 °C/5,6 mbar). Bereits nach wenigen Minuten traten bei Raumtemperatur erste Zersetzungserscheinungen (Grünfärbung) auf. Deshalb wurde das Produkt bei -30 °C gelagert.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz), δ [ppm]:

6.72 – 7.22 (m, 5 H, CH_{ar})

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz), δ [ppm]:

115.00 (C_{ar})

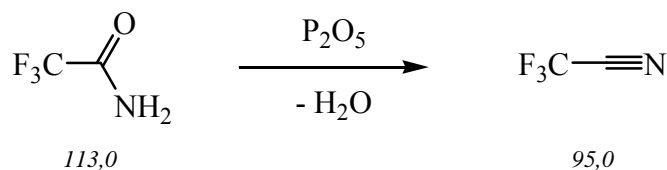
126.30 (C_{ar})

129.26 (C_{ar})

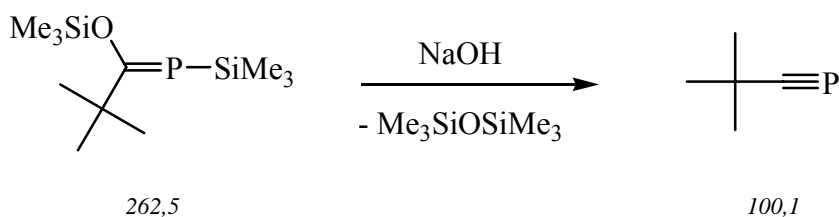
129.33 (C_{ar})

164.07 (NC)

⁵³ Vgl. Lit. 15.

3.4.10 Trifluoracetonitril⁵⁴

Eine intensiv verriebene Mischung von 6 g (53,1 mmol) Trifluoracetamid und 17 g (120 mmol) Phosphorpentoxid wurde in einem mit Intensivkühler versehenen Schlenkkolben innerhalb von 60 min auf 140 °C erhitzt. In einer auf -18 °C temperierten Kühlfalle wurde das bei der Reaktion entstandene Wasser zurückgehalten. In einer weiteren Kühlfalle kondensierte bei -100 °C das Nitril als farblose Flüssigkeit. Nach insgesamt 2,5 h lag ca. 1 ml des Produktes vor. Dieses wurde sofort eingesetzt.

3.4.11 *tert*-Butylphosphaalkin⁵⁵

In einem mit Tropftrichter und Intensivkühler versehenen Dreihalskolben wurden 400 mg Natriumhydroxid vorgelegt und auf 160 °C erhitzt. Anschließend wurden 6,8 g (25,9 mmol) des Phosphaalkens langsam zugetropft. Die gasförmigen Reaktionsprodukte passierten zunächst eine auf -78 °C temperierte Kühlfalle, in der Hexamethyldisiloxan kondensierte. In einer zweiten Kühlfalle kondensierte bei -196 °C das gewünschte Produkt. Es fielen 0,9 g (35%) Phosphaalkin als farblose Flüssigkeit an.

⁵⁴ I. Savage, E. J. Thomas, P. D. Wilson, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, (1999), 3291.

⁵⁵ W. A. Herrmann, G. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 10, Thieme, Stuttgart, (1996).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz), δ [ppm]:

1.07 (s, 9 H, $\text{C}(\underline{\text{H}}_3)_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz), δ [ppm]:

31.28 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)

36.36 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$)

184.81 ($\underline{\text{P}}\text{C}$)

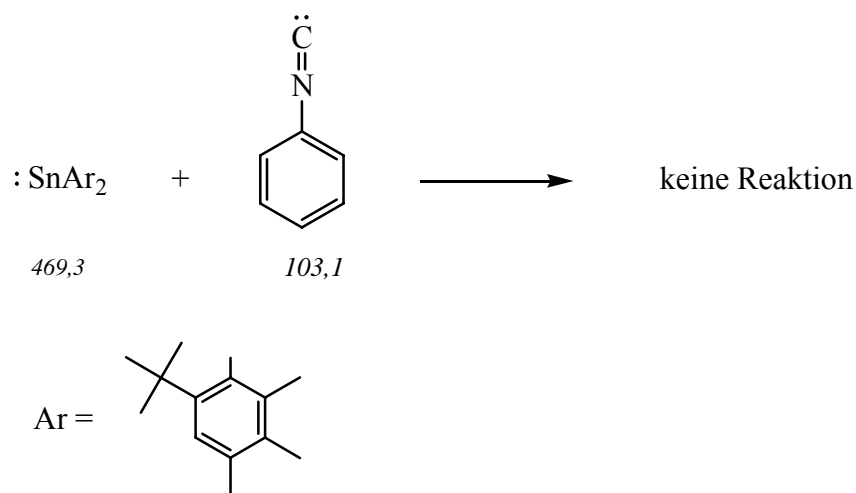
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 202 MHz), δ [ppm]:

-67

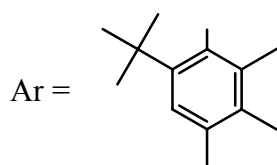
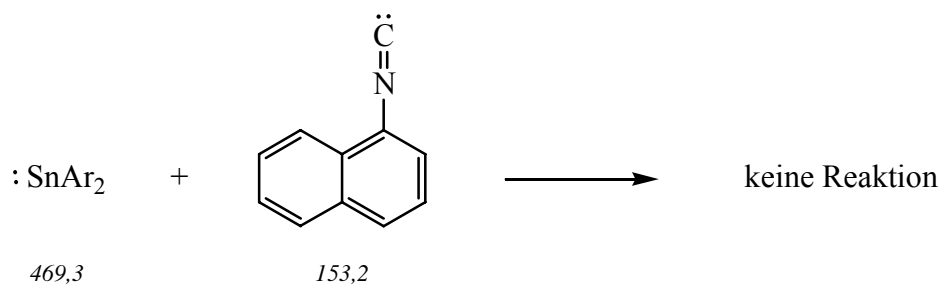
3.5 Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Bis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)stannylen

3.5.1 Umsetzungen mit Isonitrilen

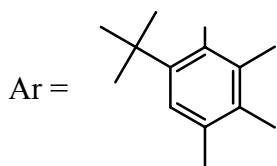
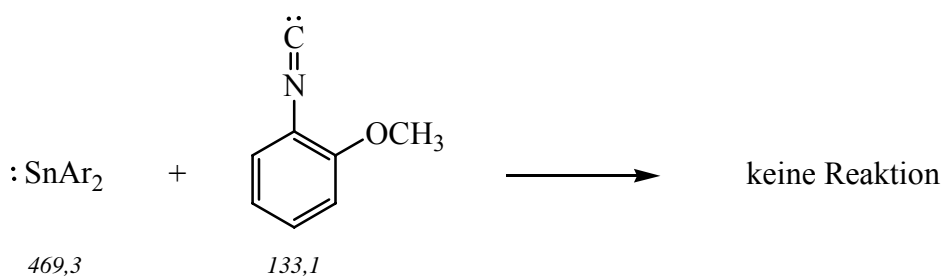
3.5.1.1 Versuchte Umsetzung mit Phenylisonitril



Eine Lösung von 650 mg (1,39 mmol) Stannylen in 60 ml THF wurde mit 160 μ l (1,53 mmol) Isonitril versetzt und zunächst bei Raumtemperatur gerührt. Da nach 24 h keine Farbveränderung eingetreten war, wurde die Lösung zum Sieden erhitzt. Als nach weiteren 24 h keine Reaktion stattgefunden hatte, wurde die Lösung nochmals mit 60 μ l (0,57 mmol) Isonitril versetzt und weitere 150 h bei 66 °C gerührt. Da auch nach dieser Zeit keine Reaktion eingetreten war, wurde der Versuch abgebrochen. Die Reaktionslösung wurde bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Es fanden sich keine Hinweise auf eine Umsetzung des Stannylens.

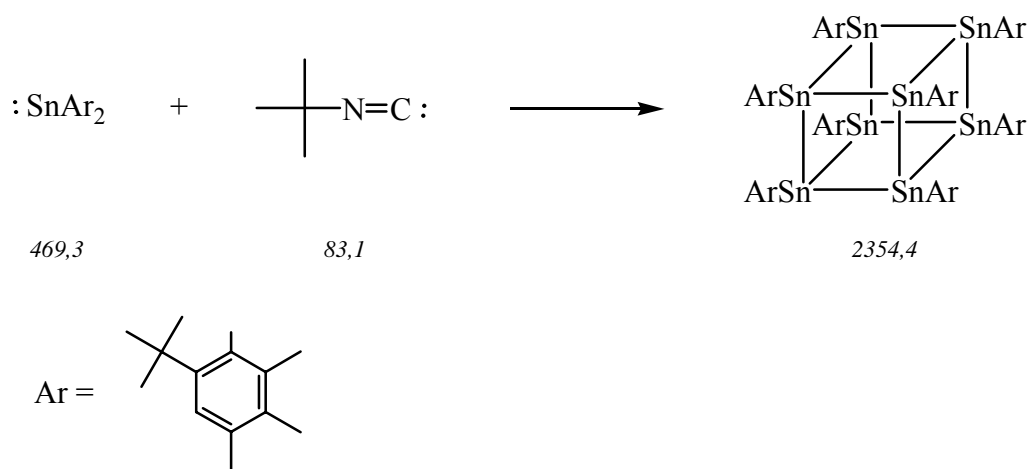
3.5.1.2 Versuchte Umsetzung mit 1-Naphthylisonitril

Zu einer Lösung von 230 mg (0,48 mmol) Stannylen in 50 ml THF wurde eine Lösung von 75 mg (0,48 mmol) Isonitril in 20 ml THF getropft und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Da keine Reaktion eingetreten war, wurde die Lösung weitere 120 h bei 66 °C gerührt. Da auch nach dieser Zeit keine Reaktion erkennbar war, wurde der Versuch abgebrochen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fanden sich lediglich die Signale der Edukte.

3.5.1.3 Versuchte Umsetzung mit *o*-Methoxyphenylisonitril

Eine Lösung von 170 mg (0,37 mmol) Stannylen in 60 ml THF wurde mit 50 mg (0,38 mmol) Isonitril versetzt, zunächst 36 h bei Raumtemperatur und anschließend weitere 36 h bei 66 °C gerührt. Da auch nach dieser Zeit keine Reaktion stattgefunden hatte, wurde der Versuch abgebrochen. Im anschließend aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fanden sich lediglich die Signale der Edukte.

3.5.1.4 Umsetzung mit *tert*-Butylisonitril



Eine Lösung von 800 mg (1,70 mmol) Stannylen in 50 ml THF wurde mit 140 mg (1,69 mmol) Isonitril versetzt und 18 h bei 66 °C gerührt. Nach dieser Zeit lag eine hellorangefarbene Reaktionslösung vor. Das Lösungsmittel wurde gegen 10 ml *n*-Hexan getauscht und die entstandene Lösung von ungelösten Bestandteilen abfiltriert. Das dunkelrote Filtrat wurde bei -4 °C gelagert. Nach wenigen Tagen kristallisierten 240 mg (6 %) des Octastannacubans als feine, dunkelrote Nadeln. Diese eigneten sich für eine Röntgenstrukturanalyse.

Aus der Mutterlauge konnte ein weiterer, farbloser Feststoff isoliert werden. Aus diesem konnten durch Sublimation ($\text{RT}/1 \cdot 10^{-3}$ mbar) 50 mg farblose Nadeln erhalten werden. Eine kristallographische Analyse ergab, dass es sich um ein Cokristallisat aus 1-*tert*-Butyl-3,4,5-trimethylbenzol und 2-*tert*-Butyl-4,5,6-trimethylbenzonitril handelte.

NMR-Spektroskopische Daten des Octastannnacubans $[(\text{SnAr})_8]$:

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, 500 MHz), δ [ppm]:

1.47	(s, 72 H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$)
1.70	(s, 24 H, $\underline{\text{CH}_3}$)
1.94	(s, 24 H, $\underline{\text{CH}_3}$)
2.23	(s, 24 H, $\underline{\text{CH}_3}$)
7.05	(s, 8 H, $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$)

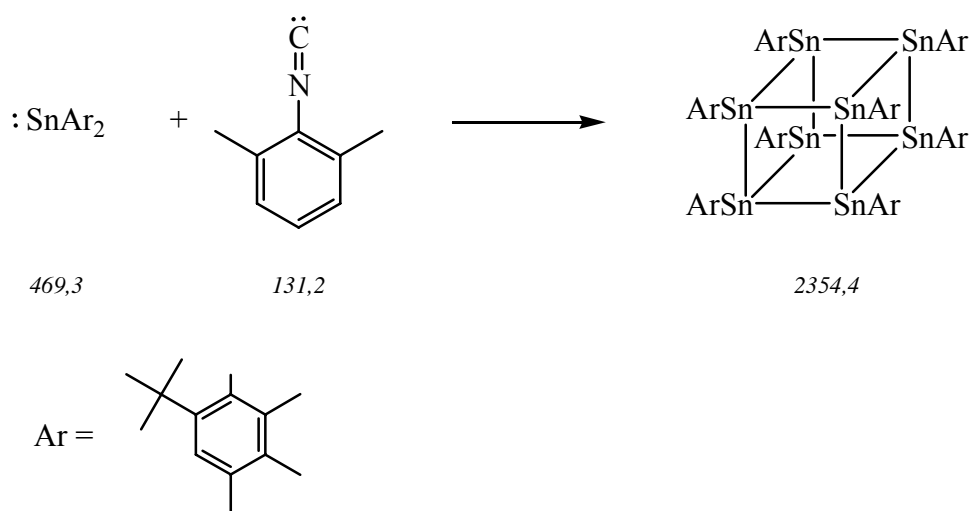
$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, 125 MHz), δ [ppm]:

15.23 ($\underline{\text{CH}_3}$)	120.05 (C_{ar})
18.63 ($\underline{\text{CH}_3}$)	125.54 (C_{ar})
21.23 ($\underline{\text{CH}_3}$)	133.39 (C_{ar})
30.24 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})$)	
35.24 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$)	
109.85 (C_{ar})	

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6 , 186 MHz), δ [ppm]:

100

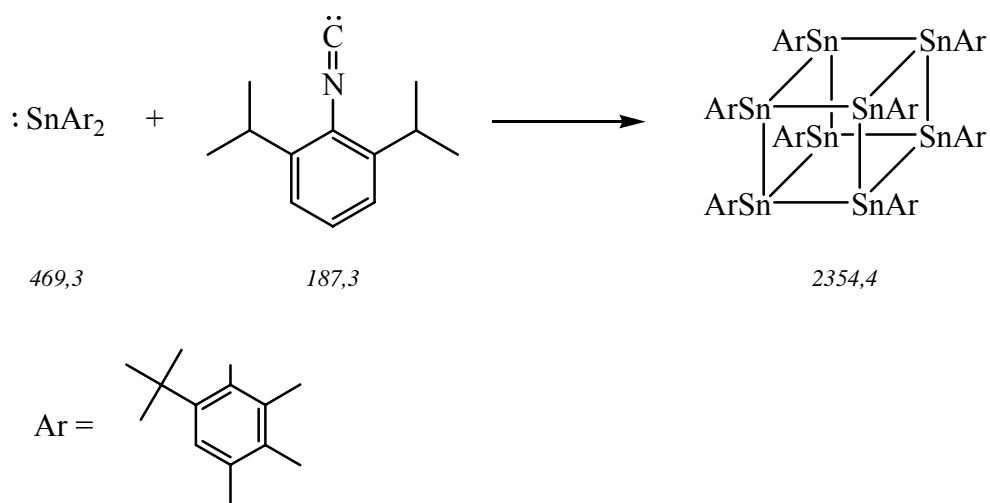
3.5.1.5 Umsetzung mit 2,6-Dimethylphenylisonitril



Eine Lösung von 540 mg (1,15 mmol) Stannylen in 40 ml THF wurde mit einer Lösung von 150 mg (1,14 mmol) Isonitril in 20 ml THF vereint und das Gemisch bei 66 °C gerührt. Nach 48 h lag eine hellrote Reaktionslösung vor. Das Lösungsmittel wurde

gegen 10 ml *n*-Hexan getauscht, die dunkelrote Lösung von ungelösten Bestandteilen dekantiert und nach Einengen auf 3 ml bei -4 °C gelagert. Nach 14 d waren aus der Lösung wenige dunkelrote Nadeln kristallisiert. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, dass das Octastannacuban vorlag. Weitere Produkte konnten nicht isoliert werden.

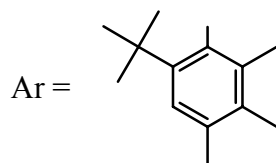
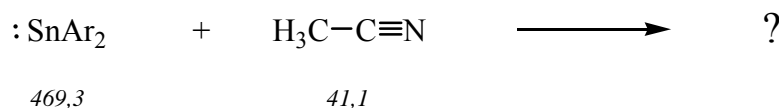
3.5.1.6 Umsetzung mit 2,6-Diisopropylphenylisonitril



Eine Lösung von 350 mg (0,75 mmol) Stannylen in 50 ml THF wurde mit 140 mg (0,75 mmol) Isonitril versetzt und 72 h bei 66 °C gerührt. Nach dieser Zeit lag eine hellorangefarbene Lösung vor. Das Lösungsmittel wurde gegen 1 ml *n*-Hexan getauscht und die dunkelrote Lösung bei -4 °C gelagert. Es kristallisierten wenige dunkelrote Nadeln. Eine kristallographische Analyse ergab, dass ebenfalls das Octastannacuban vorlag. Weitere Produkte konnten auch hier nicht isoliert werden.

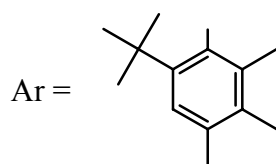
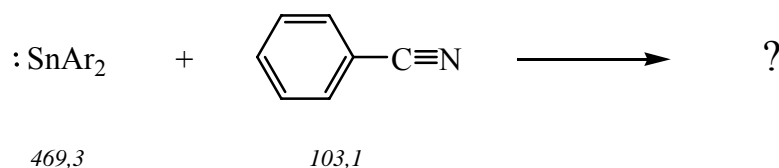
3.5.2 Umsetzungen mit Nitrilen

3.5.2.1 Umsetzung mit Acetonitril



Eine Lösung von 70 mg (0,15 mmol) Stannylen in 50 ml THF wurde mit 40 mg (0,95 mmol) Nitril versetzt und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Da keine Reaktion eingetreten war, wurde die Lösung weitere 24 h bei 66 °C gerührt. Die Lösung nahm dabei eine gelbe Farbe an. Es konnte ein gelber Feststoff isoliert werden, der jedoch in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich war. Eine Charakterisierung war somit nicht möglich. Es wird vermutet, dass bei der Reaktion eine Polymerisation stattgefunden hatte.

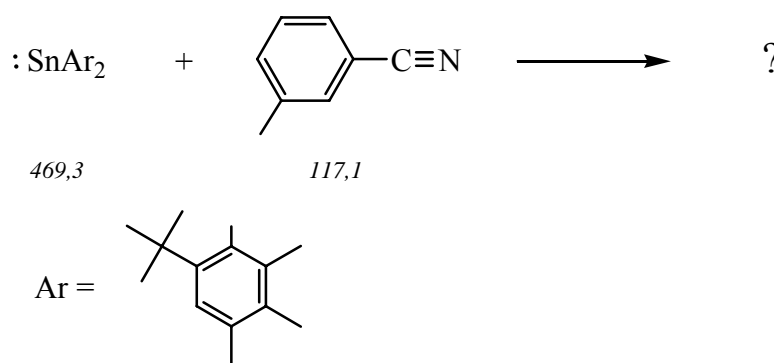
3.5.2.2 Umsetzung mit Benzonitril



Eine Lösung von 100 mg (0,22 mmol) Stannylen in 50 ml *n*-Hexan wurde mit 40 mg (0,39 mmol) Nitril versetzt und zunächst bei Raumtemperatur gerührt. Da nach 24 h

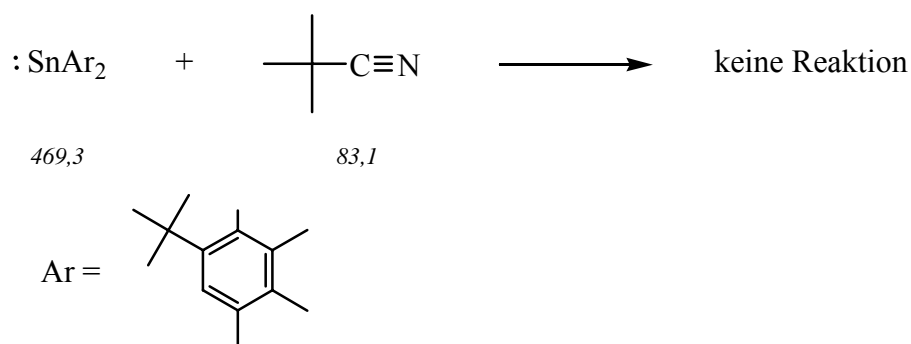
keine Reaktion eingetreten war, wurde die Lösung weitere 48 h bei 69 °C gerührt. Nach dieser Zeit hatte sich die Reaktionslösung entfärbt, und im Reaktionskolben hatte sich ein gelber Feststoff abgesetzt. Dieser erwies sich wiederum als unlöslich. Eine Charakterisierung war somit nicht möglich. Auch in diesem Fall wird eine Polymerisation als Reaktionsverlauf angenommen.

3.5.2.3 Umsetzung mit 3-Tolynitril



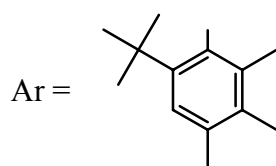
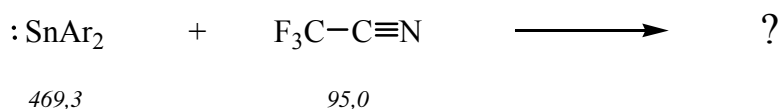
Eine Lösung von 300 mg (0,64 mmol) Stannylene in 50 ml THF wurde mit 80 mg (0,66 mmol) Nitril versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Da keine Reaktion stattfand, wurde die Lösung weitere 24 h bei 66 °C gerührt. Nach dieser Zeit hatte sich die Reaktionslösung leicht aufgehellt, und ein gelber Feststoff war ausgefallen. Eine Charakterisierung konnte jedoch aufgrund der Unlöslichkeit des Feststoffs nicht durchgeführt werden. Der Reaktionsverlauf deutete wiederum auf eine Polymerisation hin.

3.5.2.4 Versuchte Umsetzung mit Pivalonitril

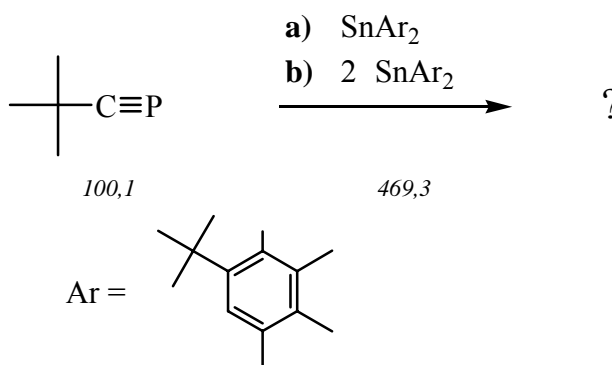


Eine Lösung von 260 mg (0,55 mmol) Stannylen in 40 ml *n*-Hexan wurde mit 60 mg (0,73 mmol) Nitril versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Da nach 5 h keine Reaktion eingetreten war, wurde die Lösung zum Sieden erhitzt. Weil auch nach weiteren 48 h keine Reaktion stattgefunden hatte, wurde der Versuch abgebrochen und von der Reaktionslösung ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Dieses wies nur die Signale der Edukte auf.

3.5.2.5 Umsetzung mit Trifluoracetonitril



In eine Lösung von 420 mg (0,89 mmol) Stannylen in 100 ml THF wurde ca. 1 ml frisch hergestelltes Trifluoracetonitril eingeleitet. Die Lösung wurde innerhalb weniger Minuten gelb. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, wodurch ein gelber Rückstand erhalten wurde. Dieser konnte jedoch nicht wieder in Lösung gebracht werden. Vermutlich fand auch bei dieser Umsetzung eine Polymerisation statt.

3.5.3 Umsetzungen mit *tert*-Butylphosphaalkin

a) Umsetzung im Verhältnis 1:1

Eine Lösung von 270 mg (0,58 mmol) Stannylen in 40 ml THF wurde innerhalb von 5 min mit 58 mg (0,58 mmol) Phosphaalkin versetzt. Während der Zugabe nahm die Lösung eine tiefviolette Farbe an. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 30 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 5 ml *n*-Hexan gelöst und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Es konnte jedoch kein Feststoff isoliert werden. Auch der Austausch des Lösungsmittels gegen Toluol, THF und Toluol/*n*-Hexan-Gemisch brachte keinen Erfolg. Schließlich wurde die Lösung zur Trockne eingengt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass sich das Stannylen vollständig umgesetzt hatte.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz), δ [ppm]:

1.15 (s, 9 H, PCC(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_3$)	2.08 (s, 3 H, Aryl-CH $\underline{\text{H}}_3$)
1.47 (s, 9 H, Aryl-C(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_3$)	2.19 (s, 3 H, Aryl-CH $\underline{\text{H}}_3$)
1.66 (s, 9 H, Aryl-C(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_3$)	2.44 (s, 3 H, Aryl-CH $\underline{\text{H}}_3$)
1.82 (s, 3 H, Aryl-CH $\underline{\text{H}}_3$)	7.14 (s, 1 H, CH $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$, überlappt mit C_6H_6 -Peak)
1.94 (s, 3 H, Aryl-CH $\underline{\text{H}}_3$)	7.21 (s, 1 H, CH $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$)
1.99 (s, 3 H, Aryl-CH $\underline{\text{H}}_3$)	

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz), δ [ppm]:

14.33 (Aryl-CH $\underline{\text{H}}_3$)	37.62 (Aryl-C(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_3$)	139.31 (C_{ar})
15.69 (Aryl-CH $\underline{\text{H}}_3$)	40.94 (Aryl-C(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_3$)	140.14 (C_{ar})
19.73 (Aryl-CH $\underline{\text{H}}_3$)	47.21 (PCC(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_3$)	141.16 (C_{ar})
21.29 (Aryl-CH $\underline{\text{H}}_3$)	126.29 (C_{ar})	141.59 (C_{ar})
21.36 (Aryl-CH $\underline{\text{H}}_3$)	128.72 (C_{ar})	150.69 (C_{ar})
22.78 (Aryl-CH $\underline{\text{H}}_3$)	132.73 (C_{ar})	153.41 (C_{ar})
31.52 (PCC(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_3$)	133.64 (C_{ar})	175.54 (PC $\underline{\text{C}}$)
33.36 (Aryl-C(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_3$)	135.08 (C_{ar})	
33.87 (Aryl-C(CH $\underline{\text{H}}_3$) $_3$)	136.70 (C_{ar})	

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 202 MHz), δ [ppm]:

356 Hauptsignal

241 Nebensignal

^{119}Sn -NMR (C_6D_6 , 186 MHz), δ [ppm]:

-1445; -1133; -1097; -606 Hauptsignale

-1269; -919; -847; -568 Nebensignale

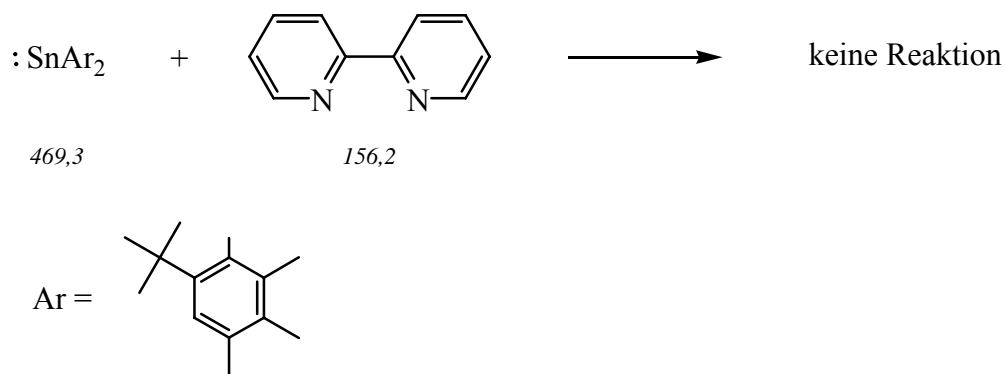
b) Umsetzung im Verhältnis 2:1

Eine Lösung von 500 mg (1,07 mmol) Stannylen in 60 ml THF wurde innerhalb von 5 min mit 54 mg (0,54 mmol) Phosphaalkin versetzt. Auch hier trat spontan eine Violettfärbung der Lösung auf. Allerdings besaß diese noch einen leichten Rotstich, was auf das Vorliegen von nicht umgesetzten Stannylen zurückgeführt wurde. Die Lösung wurde weitere 60 min gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

Die aufgenommenen Spektren wiesen dieselben Signalverschiebungen wie die der Umsetzung **a)** auf. Es lag somit das gleiche Produktgemisch vor. Zudem fanden sich in den Spektren die Signale des nicht umgesetzten Stannylens.

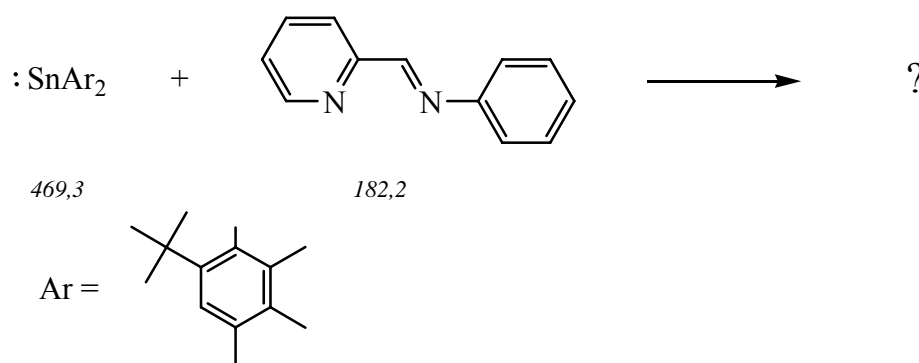
3.5.4 Umsetzungen mit Diazoverbindungen

3.5.4.1 Versuchte Umsetzung mit 2,2'-Bipyridyl



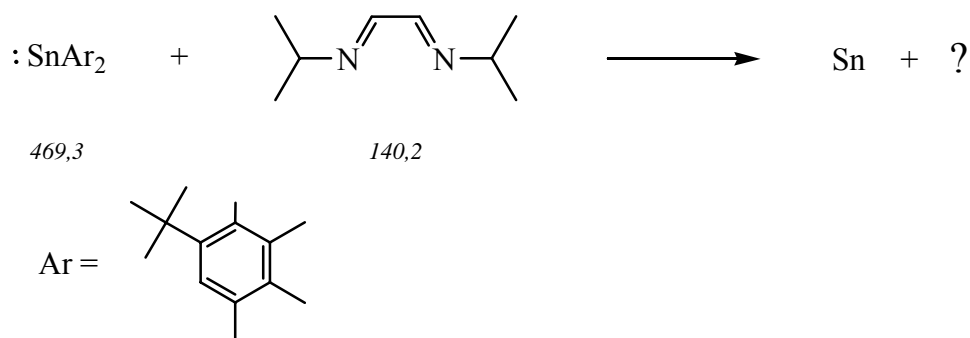
Eine Lösung von 170 mg (0,36 mmol) Stannylen in 30 ml THF wurde mit 80 mg (0,51 mmol) 2,2'-Bipyridyl versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Da nach 72 h keine Farbänderung eingetreten war, wurde die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt. Als nach weiteren 72 h keine Reaktion stattgefunden hatte, wurde der Versuch abgebrochen und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Darin fanden sich lediglich die Signale der Edukte.

3.5.4.2 Umsetzung mit *N*-Phenylpyridin-2-carbaldimin



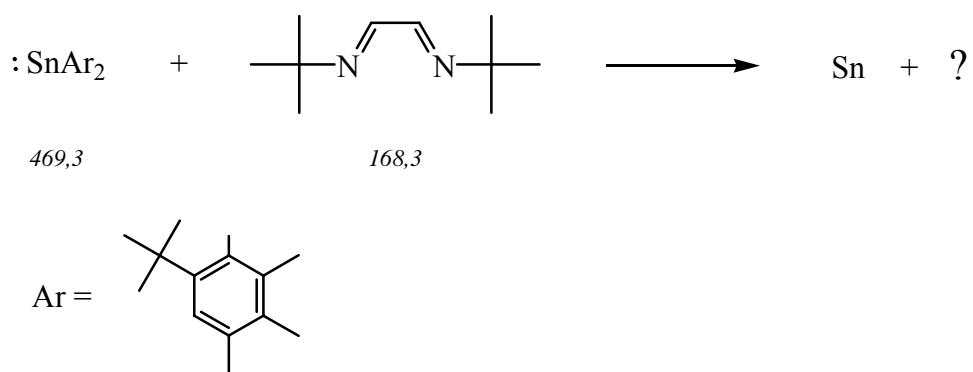
Eine Lösung von 180 mg (0,38 mmol) Stannylen in 30 ml *n*-Hexan wurde mit einer Lösung von 90 mg (0,49 mmol) *N*-Phenylpyridin-2-carbaldimin in 20 ml *n*-Hexan vereint und das Gemisch 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Da nach dieser Zeit keine Reaktion eingetreten war, wurde die Lösung zum Sieden erhitzt. Nach weiteren 48 h bei 69 °C hatte die Lösung eine orange Farbe angenommen. Nach Einengen und Lagerung bei -30 °C konnte ein orangefarbener Feststoff isoliert werden. Dieser erwies sich jedoch in allen gängigen Lösungsmitteln als unlöslich und entzog sich somit einer Charakterisierung. Vermutlich hatte eine Polymerisation stattgefunden.

3.5.4.3 Umsetzung mit 1,4-Diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadien



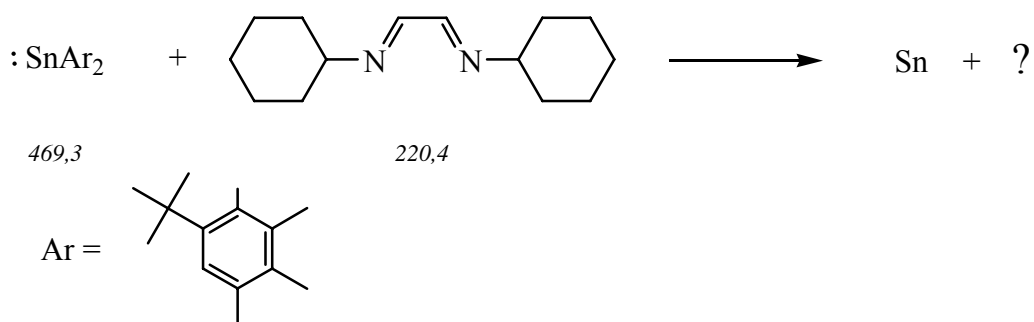
Eine Lösung von 430 mg (0,92 mmol) Stannylen in 50 ml THF wurde mit 130 mg (0,93 mmol) Diazabutadien versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Da nach dieser Zeit keine Reaktion eingetreten war, wurde die Lösung weitere 48 h bei 66 °C gerührt. Schließlich lag eine gelbbraune, trübe Reaktionslösung vor, aus der elementares Zinn ausgefallen war. Der Versuch wurde abgebrochen.

3.5.4.4 Umsetzung mit 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien



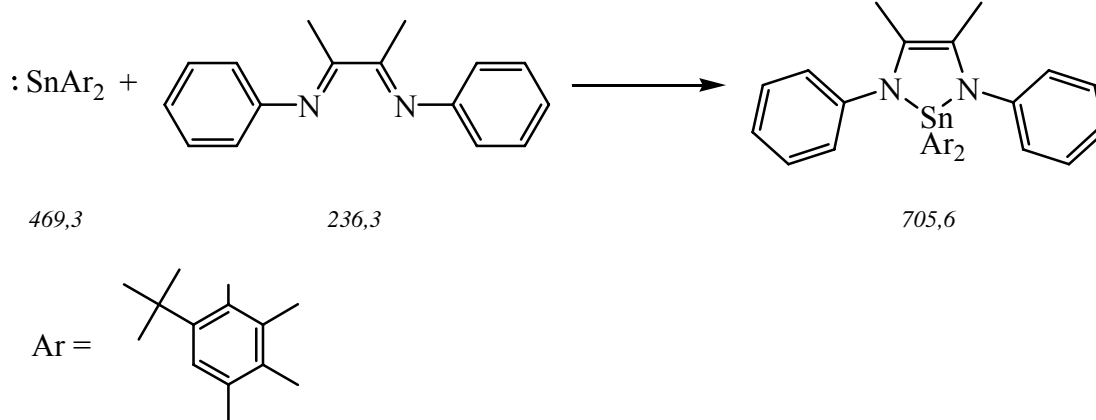
Eine Lösung von 190 mg (0,41 mmol) Stannylen in 40 ml THF wurde mit 70 mg (0,42 mmol) Diazabutadien versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Da nach 16 h keine Farbveränderung der Lösung eingetreten war, wurde diese zum Sieden erhitzt. Nach weiteren 48 h hatte die Reaktionslösung eine gelbe Farbe angenommen und es war elementares Zinn ausgefallen. Die Lösung wurde filtriert, eingengt und bei -30 °C gelagert. Es konnte lediglich nicht umgesetztes Diazabutadien isoliert werden.

3.5.4.5 Umsetzung mit 1,4-Dicyclohexyl-1,4-diaza-1,3-butadien



Eine Lösung von 180 mg (0,39 mmol) Stannylen in 50 ml *n*-Hexan wurde mit 85 mg (0,39 mmol) Diazabutadien versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Da nach 20 h keine Reaktion eingetreten war, wurde weitere 24 h bei 69 °C gerührt. Nach dieser Zeit lag eine gelbgrüne Lösung vor, aus der wiederum elementares Zinn ausgefallen war. Der Versuch wurde an dieser Stelle abgebrochen.

3.5.4.6 Umsetzung mit 1,4-Diphenyl-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien



Eine Lösung von 760 mg (1,62 mmol) Stannylen in 50 ml THF wurde langsam mit einer Lösung von 350 mg (1,48 mmol) Diazabutadien versetzt. Während der Zugabe hellte die Reaktionslösung stark auf. Das Gemisch wurde 60 min gerührt, anschließend das Lösungsmittel gegen 10 ml *n*-Hexan getauscht und die resultierende Lösung von ungelösten Bestandteilen dekantiert. Lagerung bei -4 °C ergab 670 mg (64 %) des gewünschten Produktes als orangefarbene Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Fp.: 120 °C

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz), δ [ppm]:

1.50	(s, 18 H, C(CH ₃) ₃)
1.79	(s, 6 H, Aryl-CH ₃)
2.01	(s, 12 H, Aryl-CH ₃ + NCCCH ₃ , zwei übereinanderliegende Signale)
2.23	(s, 6 H, Aryl-CH ₃)
6.70 – 6.73	(m, 2 H, PhH)
6.96 – 7.05	(m, 8 H, PhH)
7.21	(s, 2 H, Aryl-H)

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz), δ [ppm]:

15.99 (Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	121.27 (C_{ar})	137.04 (C_{ar})
16.33 ($\text{N}\underline{\text{C}}\text{CH}_3$)	122.90 (C_{ar})	140.79 (C_{ar})
21.08 (Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	126.25 (C_{ar})	146.53 (C_{ar})
27.05 (Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	127.91 (C_{ar})	149.40 (C_{ar})
32.81 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)	128.29 (C_{ar})	152.12 (C_{ar})
36.61 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$)	133.15 (C_{ar})	

^{119}Sn -NMR (C_6D_6 , 186 MHz), δ [ppm]:

-110

MS (CI-Isobutan):

m/z	Zuordnung	Rel. Int. [%]
707.2	$[\text{M} + \text{H}]^+$	78
531.1	$[\text{M} - \text{Ar}]^+$	56
237.1	$[\text{Diazabutadien} + \text{H}]^+$	100

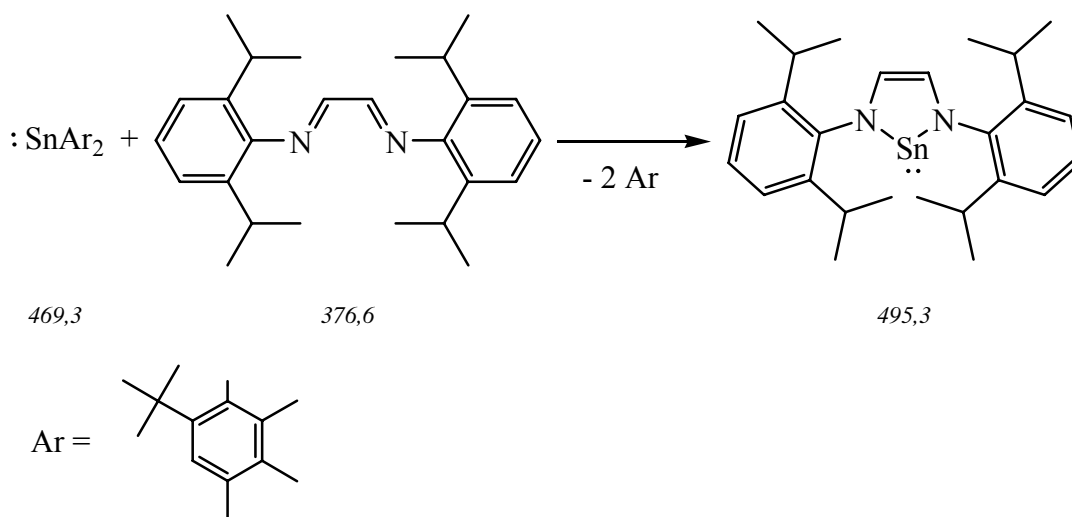
C, H, N-Analyse [%]:

$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Sn}$	C	H	N
ber.	71.49	7.71	3.97
gef.	71.20	7.81	3.82

UV/Vis-Spektrum (THF):

λ_{max} (ϵ): 259 nm (4557)

3.5.4.7 Umsetzung mit 1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien



Eine Lösung von 500 mg (1,07 mmol) Stannylene in 40 ml THF wurde mit einer Lösung von 400 mg (1,06 mmol) Diazabutadien in 20 ml THF vereint und das Gemisch bei 66 °C gerührt. Nach 25 h lag eine orangefarbene Reaktionslösung vor. Das Lösungsmittel wurde gegen 1 ml Toluol ausgetauscht, die nun dunkelrote Lösung von ungelösten Bestandteilen dekantiert und bei -4 °C gelagert. Es resultierten 250 mg (48 %) des Produktes als orangerote Kristalle, die für eine kristallographische Analyse geeignet waren.

Fp.: 85 – 87 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz), δ [ppm]:

1.21; 1.22 (zwei überlappende Dubletts, 24 H, $^3J_{(\text{HH})} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 3.32 (zwei überlappende Septetts, 4 H, $^3J_{(\text{HH})} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 7.05 (s, 2 H, NCH)
 7.20 – 7.22 (m, 6 H, CH_{ar})

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz), δ [ppm]:

24.83 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 126.65 (C_{ar})
 25.92 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 130.03 (NCH)
 28.17 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 144.46 (C_{ar})
 123.42 (C_{ar}) 144.68 (C_{ar})

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6 , 186 MHz), δ [ppm]:

262

C, H, N-Analyse [%]:

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Sn}$	C	H	N
ber.	63.05	7.33	5.66
gef.	62.84	7.44	5.75

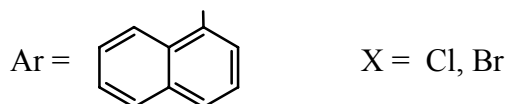
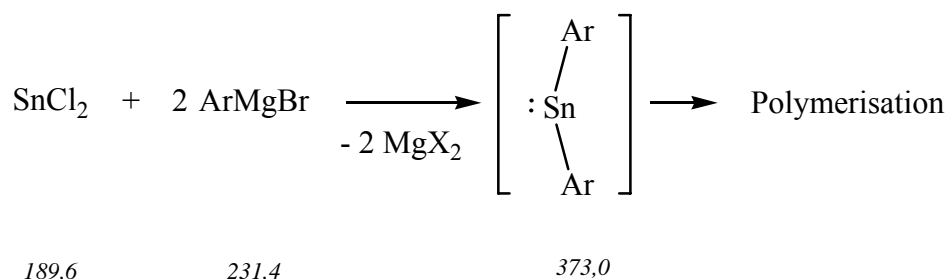
UV/Vis-Spektrum (THF):

λ_{max} (ϵ): 408 nm (3084), Hauptmaximum

248 nm (2117), Nebenmaximum

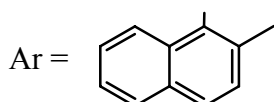
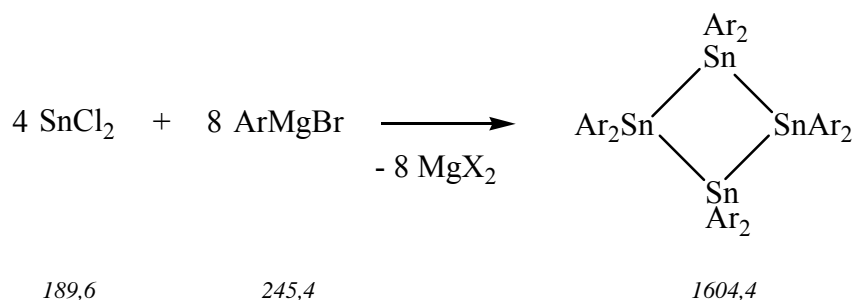
3.6 Neue Zinn(II)-Verbindungen

3.6.1 Versuchte Synthese eines naphthylsubstituierten Stannylens



Zu einer Lösung der Grignardverbindung, hergestellt aus 3,7 g (17,9 mmol) 1-Bromnaphthalin und 0,9 g (37,0 mmol) Magnesiumspänen in 40 ml THF, wurde bei 0 °C innerhalb von 40 min eine Lösung von 1,7 g (9,00 mmol) Zinndichlorid in 30 ml THF getropft. Die Reaktionslösung wurde spontan rot. Nach beendeter Zugabe wurde noch 40 min bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 160 ml Toluol aus den Magnesiumsalzen extrahiert und die entstandene Suspension filtriert. Das dunkelrote, zunächst klare Filtrat trübte sich innerhalb weniger Minuten, und es setzte sich ein orangegelber Feststoff ab. Die Lösung wurde daraufhin nochmals filtriert. Erneut traten innerhalb weniger Minuten Zersetzungserscheinungen auf. Selbst durch Lagerung bei -30 °C konnte dieser Prozess nicht unterbunden werden. Der Versuch wurde schließlich abgebrochen. Es wird eine Polymerisation des zunächst gebildeten Stannylens vermutet.

3.6.2 Synthese von 1,1,2,2,3,3,4,4-Octakis(2-methylnaphthyl)- tetrastannacyclobutan



X = Cl, Br

Zu einer Lösung der Grignardverbindung, hergestellt aus 3,2 g (14,6 mmol) 1-Brom-2-methylnaphthalin und 0,7 g (29,2 mmol) Magnesiumspänen in 25 ml THF, wurde bei 0 °C innerhalb von 30 min eine Lösung von 1,4 g (7,28 mmol) Zinndichlorid in 40 ml THF getropft. Die Reaktionslösung nahm eine tiefrote Farbe an. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der orangefarbene Rückstand mit 400 ml eines *n*-Hexan/Toluol-Gemisches (5:1) extrahiert. Aus der so erhaltenen gelben Lösung konnten nach Einengen auf 50 ml und Lagerung bei -30 °C 230 mg (8 %) der Titelverbindung als gelber Feststoff isoliert werden. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten anschließend durch Kristallisation aus Toluol bei -4 °C erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz), δ [ppm]:

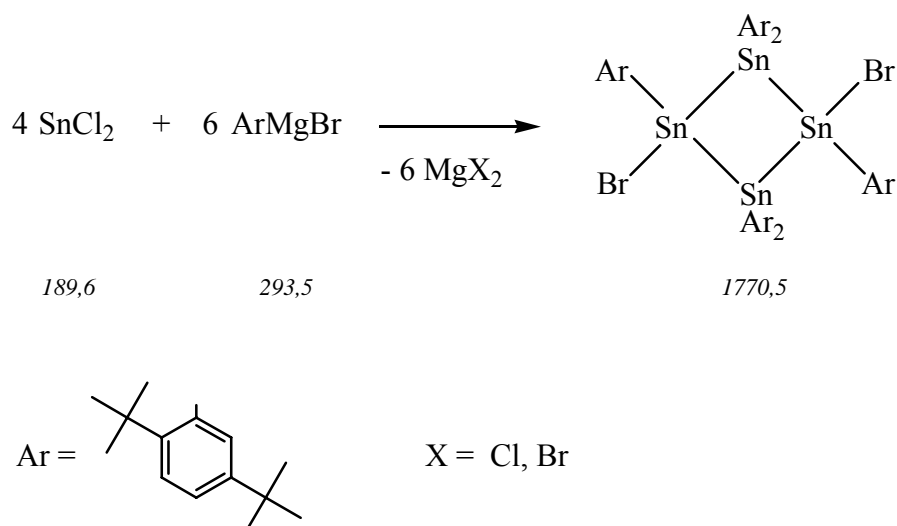
2.51 (s, 3 H, CH₃)
 6.82 – 7.64 (m, 5 H, CH_{ar})
 8.64 (d, 1 H, ³J_(HH) = 8.5 Hz, CH_{ar})

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz), δ [ppm]:

26.33 (CH₃) 131.10 (C_{ar})
 125.58 (C_{ar}) 133.19 (C_{ar})
 126.72 (C_{ar}) 137.97 (C_{ar})
 128.99 (C_{ar}) 142.75 (C_{ar})
 129.52 (C_{ar}) 144.13 (C_{ar})
 129.60 (C_{ar})

^{119}Sn -NMR (C_6D_6 , 186 MHz), δ [ppm]:
-131

3.6.3 Synthese von 1,2,2,3,4,4-Hexakis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-1,3-dibrom-tetrastannacyclobutan



Zu einer Lösung der Grignardverbindung, hergestellt aus 9,5 g (35,4 mmol) 1-Brom-2,5-di-*tert*-butylbenzol, 1,7 g (69,9 mmol) Magnesiumspänen und einem Tropfen 1,2-Dibromethan in 40 ml THF, wurde bei 0 °C innerhalb von 30 min eine Lösung von 4,5 g (23,6 mmol) Zinndichlorid in 40 ml THF getropft. Die Reaktionslösung nahm zunächst eine gelbe Farbe an. Im Verlauf des Zutropfens wurde sie bräunlich. Nach beendeter Zugabe lag schließlich eine rote Lösung vor. Es wurde noch 30 min bei 0 °C gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen. Es entstand eine rote Lösung, die durch Filtration von Magnesiumsalzen getrennt wurde. Das Filtrat wurde auf 30 ml eingengt und bei -30 °C gelagert. Nach 24 h war ein orangefarbener Feststoff ausgefallen, der abfiltriert wurde. Aus dem roten Filtrat konnten bei -4 °C hellgelbe Einkristalle des Produktes erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der bei der Filtration zurückgebliebene orangefarbene Feststoff wurde mit 800 ml *n*-Hexan extrahiert, die entstandene orangefarbene Lösung eingengt und bei -30 °C gelagert. Es resultierten 860 mg (8 %) des Produktes als gelber Feststoff.

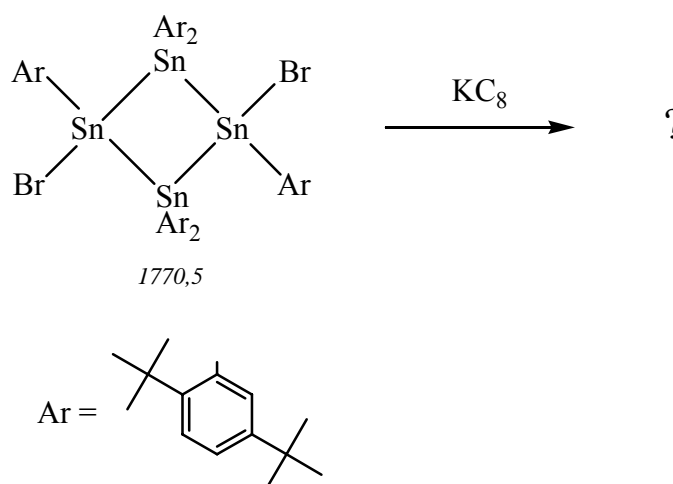
Fp.: Zersetzung bei 165 °C

NMR-Spektren konnten aufgrund der äußerst geringen Löslichkeit der Verbindung nicht aufgenommen werden.

C, H,-Analyse [%]:

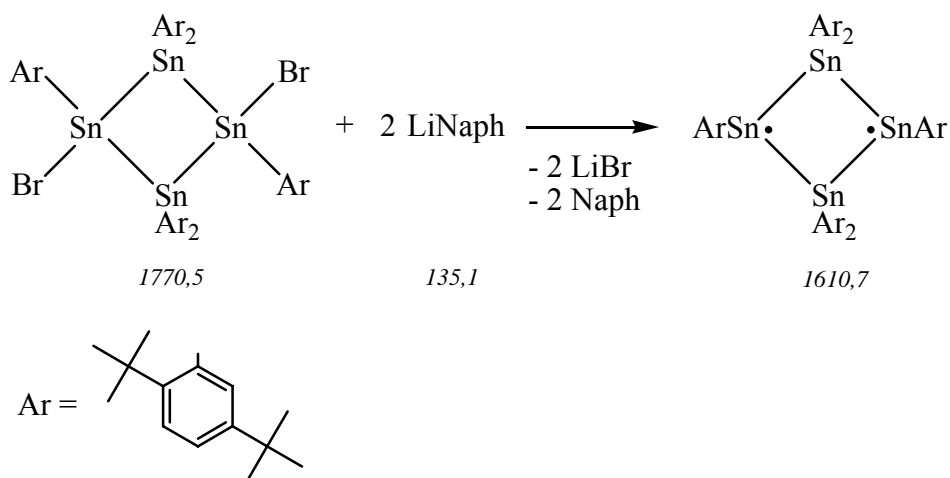
$C_{84}H_{126}Br_2Sn_4$	C	H
ber.	56.98	7.17
gef.	56.66	6.98

3.6.4 Versuchte Reduktion von 1,2,2,3,4,4-Hexakis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-1,3-dibromtetrastannacyclobutan mit Kaliumgraphit



Eine Suspension von 90 mg (0,66 mmol) Kaliumgraphit in 20 ml Toluol wurde bei 0 °C innerhalb von 50 min mit einer Suspension von 580 mg (0,33 mmol) der Titelverbindung in 30 ml Toluol versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 15 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das dunkelbraune Filtrat nach Einengen bei -4 °C gelagert. Es konnten jedoch ausschließlich farblose Kristalle des Substituenten isoliert werden. Schließlich wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum vollständig entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und der Extrakt bei -4 °C gelagert. Auch aus dieser Lösung konnte nur der Substituent isoliert werden. Ein weiteres Produkt fiel nicht an. Die Reaktion wurde noch einmal mit verkürzter Reaktionszeit wiederholt. Doch auch durch direkte Aufarbeitung der Reaktionslösung konnte kein Produkt isoliert werden.

3.6.5 Reduktion von 1,2,2,3,4,4-Hexakis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-1,3-dibromtetrastannacyclobutan mit Lithiumnaphthalid



Zu einer Suspension von 440 mg (0,25 mmol) der Titelverbindung in 30 ml Toluol wurden bei 0 °C langsam 2,5 ml (0,50 mmol) einer 0,2 M Lithiumnaphthalidlösung getropft. An der Eintropfstelle wurde die Reaktionslösung sofort braun. Nach beendeter Zugabe lag eine braungrüne Lösung vor. Diese wurde noch 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung im Hochvakuum zur Trockne eingengt und der dunkelbraune Rückstand mit 600 ml *n*-Hexan extrahiert. Nach Filtration und Einengen wurde die dunkelblaue Lösung bei –30 °C gelagert. Es fielen schließlich 110 mg (27 %) des gewünschten Produktes als blauer Feststoff an. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei 50 °C erhalten werden.

Fp.: Zersetzung bei 118 °C

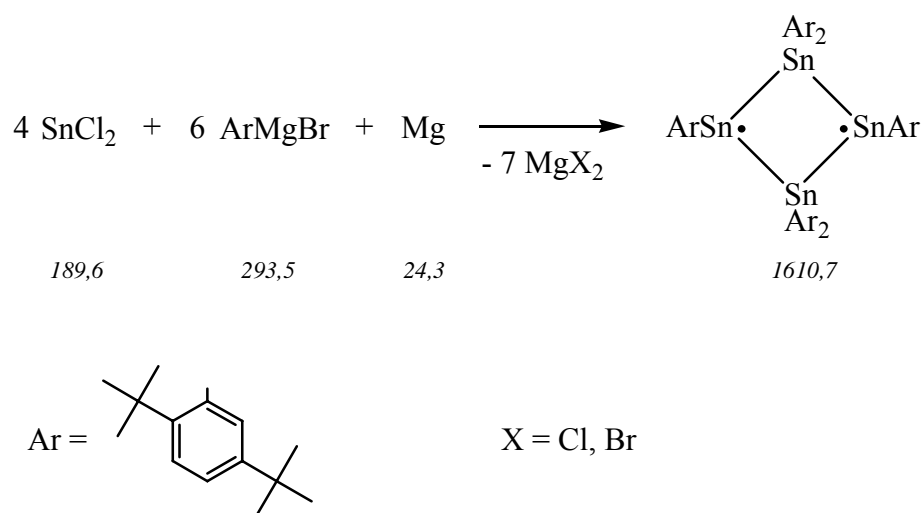
Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Verbindung konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden.

UV/Vis-Spektrum (THF):

λ_{max} : 560 nm

Aufgrund der stark ausgeprägten Luftempfindlichkeit konnte ϵ nicht bestimmt werden.

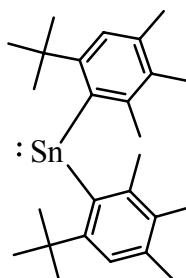
3.6.6 Synthese von 1,1,2,3,3,4-Hexakis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-tetrastannacyclobutan in einer Eintropfreaktion



Aus 7,7 g (28,6 mmol) 1-Brom-2,5-di-*tert*-butylbenzol und 2,5 g (103 mmol, dreifacher Überschuss) Magnesiumspänen in 50 ml THF sowie einem Tropfen 1,2-Dibromethan als Radikalstarter wurde zunächst die Grignardverbindung hergestellt. Die Lösung wurde anschließend in einen Tropftrichter dekantiert. Auf die zurückgebliebenen Magnesiumspäne wurde eine stark gekühlte Lösung von 3,6 g (19,0 mmol) Zinndichlorid in 30 ml THF gegeben. Anschließend wurde bei -50 °C innerhalb von 25 min die Grignardlösung zugetropft. An der Eintropfstelle wurde die Reaktionslösung anfangs schwach gelb. Im Verlauf des Zutropfens verdunkelte sie sich, und nach beendeter Zugabe lag schließlich eine schwarze Lösung vor. Das Kältebad wurde entfernt und die Lösung auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wurde die Lösung von überschüssigem Magnesium dekantiert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 200 ml Toluol aufgenommen, filtriert und das dunkelbraune Filtrat zur Trockne eingengt. Aus dem braunen Rückstand wurde das Produkt mit 2 l *n*-Hexan extrahiert. Die dunkelblaue Lösung wurde eingengt und bei -30 °C gelagert. Es konnten 3,6 g (47 %) des Produktes als blauer Feststoff isoliert werden. Erneute Kristallisation aus *n*-Hexan bei 50 °C lieferte Einkristalle der Verbindung. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte, dass die Titelverbindung vorlag.

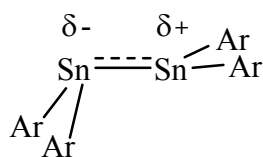
4 Zusammenfassung

Bis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)stannylene **I**, das erste in *ortho*-Stellung unsymmetrisch substituierte Diarylstannylene, wurde kürzlich in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert und durch einige orientierende Reaktionen charakterisiert.



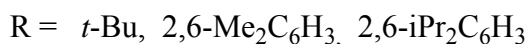
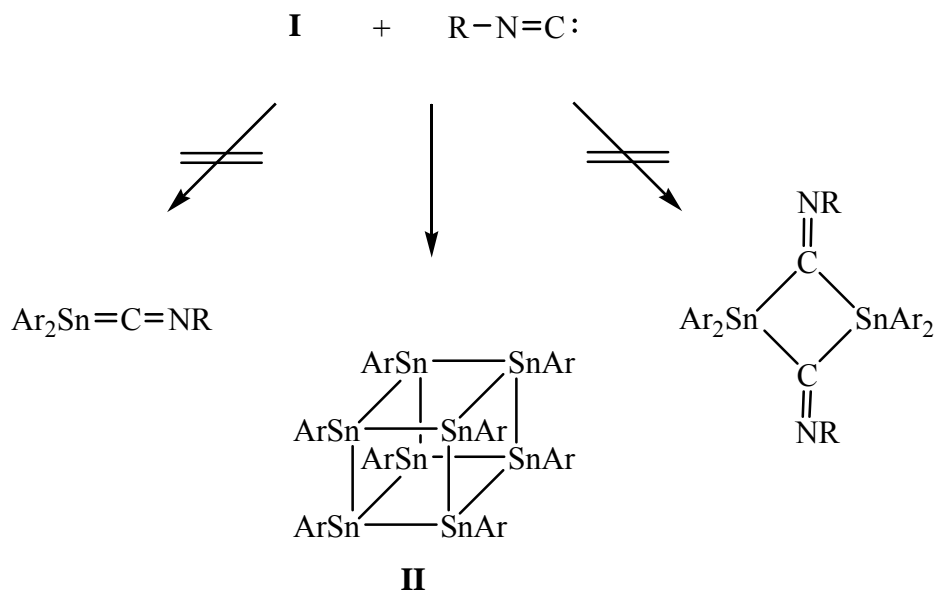
I

Das Molekül **I** liegt im Festkörper als Dimer vor und weist einige strukturelle Besonderheiten auf. Die formale Zinn/Zinn-Doppelbindungslänge ist erheblich größer als eine Zinn/Zinn-Einfachbindung, für die üblicherweise eine Länge von 278 pm angeführt ist. Eine weitere Besonderheit stellt die Orientierung der Substituenten um die beiden Zinnatome dar. Während Sn(1) eine nahezu planare Umgebung durch die Arylgruppen aufweist, zeigt Sn(2) eine erhebliche Abwinkelung dieser Gruppen vom Zinn/Zinn-Vektor. Dies legt eine zwitterionische Beschreibung nahe, die allerdings durch das ^{119}Sn -CP-MAS-Spektrum, das nur ein einziges Signal aufweist, nicht gedeckt wird.

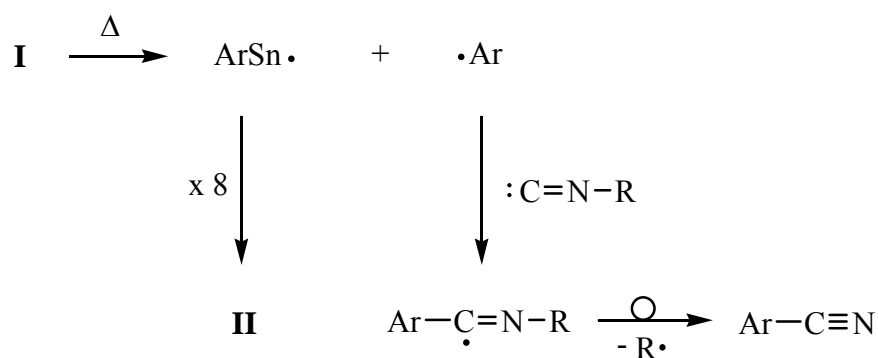


In der vorliegenden Arbeit galt es nun, die Reaktionsweisen der Verbindung **I** zu erforschen.

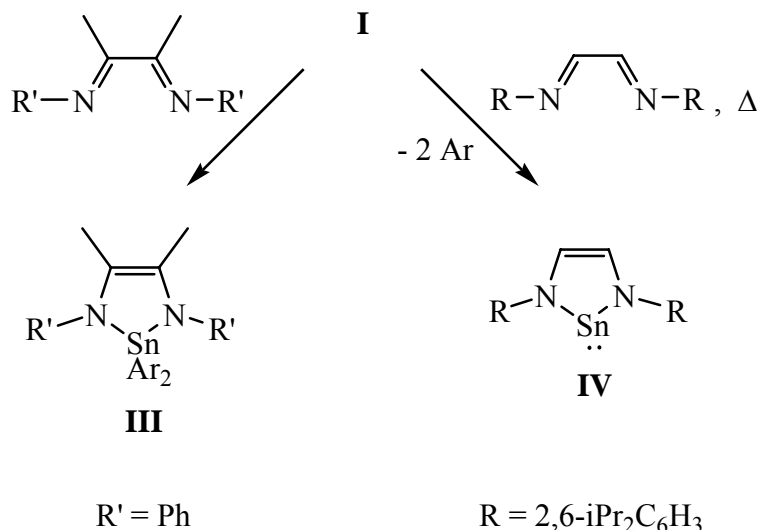
Das ungewöhnliche Reaktionsverhalten dieses Diarylstannylens äußert sich in den Umsetzungen mit verschiedenen Isonitrilen. In allen Fällen wurden nicht die erwarteten Stannaketenimine oder deren Dimerisierungsprodukte, sondern das Octastannacuban **II** erhalten, das eine optimale Würfelgeometrie besitzt.



Ogleich die Isonitrile nicht Teil der Cubanstruktur waren, konnte gezeigt werden, dass diese dennoch an der Reaktion teilnehmen. Sie übernehmen die wichtige Aufgabe, die durch thermische Spaltung des Stannylens entstandenen Arylfragmente unter Bildung eines Nitrils aus der Reaktionslösung abzufangen.

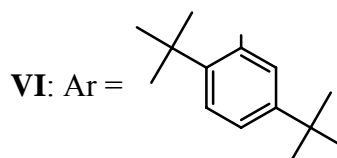
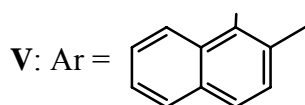
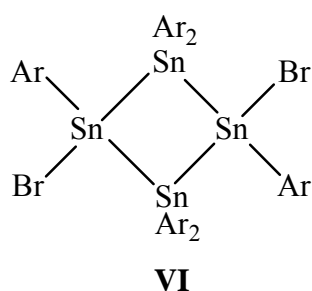
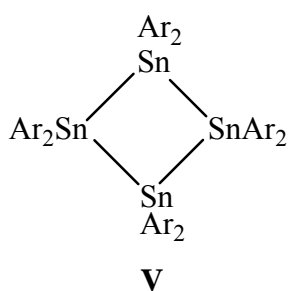


Die Umsetzungen des Stannylens mit 1,4-Diazabutadienen resultierten in der Bildung der Verbindungen **III** und **IV**. Diese entstanden in einer [4+1]-Cycloadditionsreaktion, an die sich im Fall von **IV** eine Abspaltung der Arylgruppen am Zinnatom anschloss. Ursache für diesen Substituentenverlust war die zur Einleitung der Reaktion erforderliche hohe Temperatur.

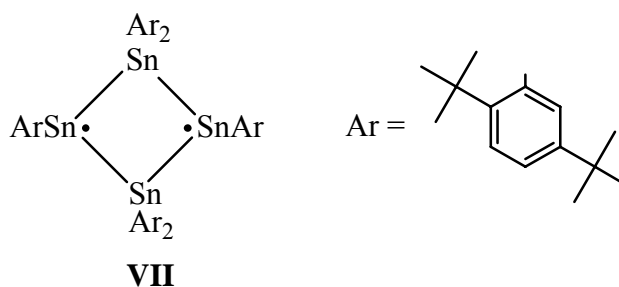


Diese ungewöhnliche Reaktionsweise ist vielleicht auf die sperrigen Gruppen an den Stickstoffatomen der 1,4-Diazabutadiene zurückzuführen, die nur den Eintritt eines „nackten“ Zinnatoms gestatten. Bei weniger sperrigen Gruppen wird dagegen ein komplettes Diarylstannylene addiert.

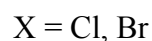
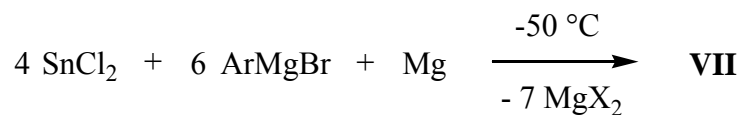
Des Weiteren stand die Synthese neuer reaktiver Stannylene im Mittelpunkt. Dazu war es erforderlich, den sterischen Anspruch der Substituenten möglichst gering zu halten. Aus diesen Reaktionen resultierten jedoch nicht die Stannylene selbst, sondern ausschließlich deren Tetramere **V** und **VI**.



Umsetzung von **VI** mit Lithiumnaphthalid ergab ein Molekül mit der ungewöhnlichen Zusammensetzung Sn_4Ar_6 . Die intensive Farbe (Tiefblau) und die Röntgenstrukturanalyse machen deutlich, dass hier erstmals ein stabiles Singulett-Biradikal realisiert werden konnte. Dafür spricht neben der Zusammensetzung der große transannulare Abstand der radikalischen Zentren von 375 pm.



Die aufwändige Synthese dieser Verbindung über die Debromierung von **VI** konnte schließlich durch eine Eintopfsynthese ersetzt werden. Dabei wurde die Grignardverbindung mit Zinnchlorid in Gegenwart von Magnesium als Reduktionsmittel bei tiefer Temperatur zum Biradikal **VII** umgesetzt.



Durch die vereinfachte Synthese konnte die Ausbeute deutlich gesteigert werden. Die Verbindung kann somit im präparativen Maßstab hergestellt und ihre Reaktionsweisen untersucht werden.

5 Anhang

5.1 Kristall- und Strukturdaten

5.1.1 Octakis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)octastannacuban (Verbindung 15)

Zusammensetzung	Sn ₈ (C ₁₃ H ₁₉) ₈		
Empirische Summenformel	C ₁₀₄ H ₁₅₂ Sn ₈		
Molare Masse [g/mol]	2351,78		
Messtemperatur [K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71,073		
Kristallsystem	tetragonal		
Raumgruppe	I4/m		
Dimensionen der Elementarzelle [Å] [°]	a = 21,7865(14)	α = 90	
	b = 21,7865(14)	β = 90	
	c = 13,3248(15)	γ = 90	
Zellvolumen [Å ³]	6324,6(9)		
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2		
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1,235		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,587		
F(000)	2352		
Kristallgröße [mm ³]	0,18 x 0,10 x 0,09		
Θ-Bereich zur Datenerhebung [°]	2,59 bis 26,10		
Indexbereiche	-24 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 25, -16 ≤ l ≤ 16		
Anzahl der gemessenen Reflexe	21028		
Unabhängige Reflexe	3248 [R(int) = 0,0764]		
Beobachtete Reflexe	1813 [I > 2σ(I)]		
Vollständigkeit für Θ = 26,10° [%]	98,3		
Absorptionskorrektur	keine		
Max. und min. Transmission	0,8704 und 0,7633		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F ²		
Daten / Einschränkungen / Parameter	3248 / 0 / 90		
Goodness-of-fit an F ²	0,801		
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0357, wR2 = 0,0821		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0761, wR2 = 0,0898		
Max. / min. Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	1,102 / -0,456		

Ortskoordinaten [*10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [Å²*10³]

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	4421(1)	4270(1)	1086(1)	22(1)
C(1A)	3987(3)	3457(2)	1741(5)	13(2)
C(2A)	4109(3)	2906(3)	1256(4)	24(2)
C(3A)	3865(3)	2361(2)	1624(5)	31(2)

C(4A)	3499(3)	2368(2)	2479(5)	33(3)
C(5A)	3377(3)	2919(3)	2965(4)	29(2)
C(6A)	3621(3)	3464(2)	2596(5)	26(2)
C(7A)	4565(5)	2839(5)	407(8)	29(2)
C(8A)	3949(6)	1761(6)	1008(10)	44(3)
C(9A)	3218(7)	1774(7)	2902(10)	49(4)
C(10A)	3406(5)	4062(5)	3202(9)	33(3)
C(11A)	3013(6)	3933(6)	4136(9)	45(3)
C(12A)	3037(6)	4490(6)	2495(9)	36(3)
C(13A)	3985(6)	4399(7)	3592(10)	48(3)
C(1B)	3816(3)	3518(3)	1777(6)	26(3)
C(2B)	3335(3)	3376(3)	1132(5)	29(2)
C(3B)	3068(3)	2796(3)	1162(5)	35(2)
C(4B)	3282(3)	2359(3)	1836(6)	39(3)
C(5B)	3763(4)	2501(3)	2481(6)	44(3)
C(6B)	4030(3)	3080(3)	2451(5)	28(2)
C(7B)	3048(5)	3861(5)	462(9)	33(3)
C(8B)	2527(6)	2661(7)	471(9)	45(3)
C(9B)	3012(7)	1697(7)	1842(12)	56(4)
C(10B)	4526(5)	3191(5)	3328(8)	31(2)
C(11B)	4549(6)	3871(5)	3657(8)	33(3)
C(12B)	4362(7)	2830(7)	4312(9)	48(3)
C(13B)	5151(6)	2996(7)	2960(10)	46(3)

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Sn(1)-C(1A)	2,189(4)	C(4A)-C(9A)	1,538(15)
Sn(1)-C(1B)	2,296(6)	C(5A)-C(6A)	1,39
Sn(1)-Sn(1)#1	2,8715(5)	C(6A)-C(10A)	1,604(12)
Sn(1)-Sn(1)#2	2,8715(5)	C(10A)-C(11A)	1,537(17)
Sn(1)-Sn(1)#3	2,8933(7)	C(10A)-C(13A)	1,548(18)
C(1A)-C(2A)	1,39	C(10A)-C(12A)	1,550(17)
C(1A)-C(6A)	1,39	C(1B)-C(2B)	1,39
C(2A)-C(3A)	1,39	C(1B)-C(6B)	1,39
C(2A)-C(7A)	1,512(11)	C(2B)-C(3B)	1,39
C(3A)-C(4A)	1,39	C(2B)-C(7B)	1,519(12)
C(3A)-C(8A)	1,554(13)	C(3B)-C(4B)	1,39
C(4A)-C(5A)	1,39	C(3B)-C(8B)	1,525(13)

C(4B)-C(5B)	1,39	C(10B)-C(13B)	1,507(17)
C(4B)-C(9B)	1,560(15)	C(10B)-C(11B)	1,546(16)
C(5B)-C(6B)	1,39	C(10B)-C(12B)	1,570(17)
C(6B)-C(10B)	1,609(12)		
C(1A)-Sn(1)-C(1B)	9,8(3)	C(11A)-C(10A)-C(12A)	108,3(10)
C(1A)-Sn(1)-Sn(1)#1	121,5(2)	C(13A)-C(10A)-C(12A)	110,0(10)
C(1B)-Sn(1)-Sn(1)#1	130,71(18)	C(11A)-C(10A)-C(6A)	114,9(9)
C(1A)-Sn(1)-Sn(1)#2	138,91(18)	C(13A)-C(10A)-C(6A)	108,4(9)
C(1B)-Sn(1)-Sn(1)#2	130,0(2)	C(12A)-C(10A)-C(6A)	109,5(9)
Sn(1)#1-Sn(1)-Sn(1)#2	90,0	C(2B)-C(1B)-C(6B)	120,0
C(1A)-Sn(1)-Sn(1)#3	113,53(16)	C(2B)-C(1B)-Sn(1)	110,1(4)
C(1B)-Sn(1)-Sn(1)#3	113,67(18)	C(6B)-C(1B)-Sn(1)	123,8(4)
Sn(1)#1-Sn(1)-Sn(1)#3	90,0	C(1B)-C(2B)-C(3B)	120,0
Sn(1)#2-Sn(1)-Sn(1)#3	90,0	C(1B)-C(2B)-C(7B)	121,2(6)
C(2A)-C(1A)-C(6A)	120,0	C(3B)-C(2B)-C(7B)	118,5(6)
C(2A)-C(1A)-Sn(1)	115,5(3)	C(4B)-C(3B)-C(2B)	120,0
C(6A)-C(1A)-Sn(1)	124,5(3)	C(4B)-C(3B)-C(8B)	121,2(7)
C(1A)-C(2A)-C(3A)	120,0	C(2B)-C(3B)-C(8B)	118,8(7)
C(1A)-C(2A)-C(7A)	123,9(6)	C(3B)-C(4B)-C(5B)	120,0
C(3A)-C(2A)-C(7A)	115,6(6)	C(3B)-C(4B)-C(9B)	120,7(7)
C(4A)-C(3A)-C(2A)	120,0	C(5B)-C(4B)-C(9B)	119,2(7)
C(4A)-C(3A)-C(8A)	120,6(6)	C(6B)-C(5B)-C(4B)	120,0
C(2A)-C(3A)-C(8A)	119,1(6)	C(5B)-C(6B)-C(1B)	120,0
C(5A)-C(4A)-C(3A)	120,0	C(5B)-C(6B)-C(10B)	113,4(6)
C(5A)-C(4A)-C(9A)	118,7(7)	C(1B)-C(6B)-C(10B)	126,3(6)
C(3A)-C(4A)-C(9A)	121,3(7)	C(13B)-C(10B)-C(11B)	109,5(10)
C(6A)-C(5A)-C(4A)	120,0	C(13B)-C(10B)-C(12B)	109,7(10)
C(5A)-C(6A)-C(1A)	120,0	C(11B)-C(10B)-C(12B)	104,5(9)
C(5A)-C(6A)-C(10A)	113,9(6)	C(13B)-C(10B)-C(6B)	109,2(9)
C(1A)-C(6A)-C(10A)	126,0(6)	C(11B)-C(10B)-C(6B)	111,8(9)
C(11A)-C(10A)-C(13A)	105,6(10)	C(12B)-C(10B)-C(6B)	112,2(9)

5.1.2 2,2-Bis(2-*tert*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)-4,5-dimethyl-1,3-diphenyl-1,3-diaza-2-stannacyclopent-4-en (Verbindung 37)

Zusammensetzung	Sn(N ₂ C ₁₆ H ₁₆)(C ₁₃ H ₁₉) ₂ * 2(C ₇ H ₈)		
Empirische Summenformel	C ₅₆ H ₇₀ N ₂ Sn		
Molare Masse [g/mol]	889,83		
Messtemperatur [K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71,073		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P-1		
Dimensionen der Elementarzelle [Å] [°]	a = 9,7080(4)	α = 79,374(5)	
	b = 15,2694(7)	β = 77,388(5)	
	c = 16,8215(7)	γ = 78,383(5)	
Zellvolumen [Å ³]	2357,67(18)		
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2		
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1,253		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,580		
F(000)	940		
Kristallgröße [mm ³]	0,45 x 0,28 x 0,20		
Θ-Bereich zur Datenerhebung [°]	2,30 bis 25,97		
Indexbereiche	-11 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20		
Anzahl der gemessenen Reflexe	30038		
Unabhängige Reflexe	8624 [R(int) = 0,0420]		
Beobachtete Reflexe	7364 [I > 2σ(I)]		
Vollständigkeit für Θ = 25,00° [%]	94,2		
Absorptionskorrektur	numerisch		
Max. und min. Transmission	0,8928 und 0,7803		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F ²		
Daten / Einschränkungen / Parameter	8624 / 0 / 493		
Goodness-of-fit an F ²	0,956		
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0260, wR2 = 0,0601		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0341, wR2 = 0,0619		
Max. / min. Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0,692 / -0,839		

Ortskoordinaten [*10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [Å²*10³]

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	1229(1)	7266(1)	1978(1)	15(1)
N(1)	2756(2)	8087(1)	1481(1)	20(1)
N(2)	176(2)	8409(1)	2499(1)	21(1)
C(1)	2399(2)	8886(1)	1863(1)	22(1)
C(2)	1118(2)	9050(1)	2357(1)	22(1)
C(3)	3601(3)	9396(2)	1805(2)	33(1)
C(4)	753(3)	9768(2)	2907(2)	37(1)
C(5)	3405(2)	8168(1)	644(1)	20(1)
C(6)	3245(2)	9003(1)	126(1)	26(1)

C(7)	3890(3)	9081(2)	-695(2)	32(1)
C(8)	4690(3)	8342(2)	-1033(2)	35(1)
C(9)	4844(3)	7510(2)	-532(2)	34(1)
C(10)	4226(2)	7427(1)	297(1)	25(1)
C(11)	-1270(2)	8636(1)	2846(1)	20(1)
C(12)	-2111(3)	9450(1)	2577(1)	27(1)
C(13)	-3533(3)	9656(2)	2935(2)	30(1)
C(14)	-4171(3)	9054(2)	3561(2)	33(1)
C(15)	-3353(3)	8246(2)	3828(2)	32(1)
C(16)	-1919(2)	8042(1)	3485(1)	25(1)
C(17)	928(2)	6751(1)	903(1)	18(1)
C(18)	-11(2)	7168(1)	356(1)	21(1)
C(19)	40(3)	6740(2)	-315(1)	29(1)
C(20)	950(3)	5943(2)	-475(1)	30(1)
C(21)	1865(3)	5528(1)	62(1)	28(1)
C(22)	1858(2)	5934(1)	751(1)	21(1)
C(23)	-1103(2)	8050(1)	460(1)	24(1)
C(24)	-2205(3)	7909(2)	1253(2)	29(1)
C(25)	-331(3)	8837(1)	456(2)	27(1)
C(26)	-1959(3)	8340(2)	-243(2)	37(1)
C(27)	898(3)	5541(2)	-1224(2)	42(1)
C(28)	2847(3)	4645(2)	-86(2)	43(1)
C(29)	2875(3)	5427(1)	1315(1)	27(1)
C(30)	1354(2)	6169(1)	3027(1)	18(1)
C(31)	2443(2)	5900(1)	3507(1)	20(1)
C(32)	2377(2)	5101(1)	4067(1)	22(1)
C(33)	1335(2)	4567(1)	4169(1)	22(1)
C(34)	242(2)	4846(1)	3719(1)	21(1)
C(35)	253(2)	5661(1)	3156(1)	19(1)
C(36)	3645(3)	6438(1)	3481(1)	26(1)
C(37)	2959(3)	7401(2)	3659(2)	34(1)
C(38)	4684(3)	6465(2)	2649(2)	34(1)
C(39)	4566(3)	6020(2)	4140(2)	38(1)
C(40)	1401(3)	3711(1)	4792(1)	29(1)
C(41)	-944(3)	4303(1)	3831(2)	30(1)
C(42)	-1021(2)	5969(1)	2734(1)	23(1)
C(43)	1833(2)	1973(1)	3296(1)	46(1)

C(44)	3132(2)	1579(1)	3530(1)	52(1)
C(45)	3154(2)	1005(1)	4274(1)	64(1)
C(46)	1877(3)	825(1)	4782(1)	69(1)
C(47)	578(2)	1219(2)	4548(1)	66(1)
C(48)	556(2)	1793(1)	3805(1)	54(1)
C(49)	1833(5)	2615(3)	2501(2)	86(1)
C(50A)	6442(4)	2314(2)	3552(2)	58(1)
C(51A)	5427(4)	3098(2)	3577(2)	58(1)
C(52A)	5207(4)	3663(2)	2852(2)	58(1)
C(53A)	6002(4)	3444(2)	2100(2)	58(1)
C(54A)	7017(4)	2659(2)	2074(2)	58(1)
C(55A)	7237(4)	2095(2)	2800(2)	58(1)
C(56A)	6659(6)	1669(3)	4322(3)	58(1)
C(50B)	7112(7)	2330(4)	2598(3)	53(1)
C(51B)	7094(7)	1911(3)	3406(4)	53(1)
C(52B)	6211(7)	2323(4)	4051(3)	53(1)
C(53B)	5346(7)	3153(4)	3886(3)	53(1)
C(54B)	5364(7)	3572(3)	3078(4)	53(1)
C(55B)	6246(7)	3160(4)	2434(3)	53(1)
C(56B)	8141(11)	1910(6)	1893(6)	53(1)

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Sn(1)-N(1)	2,0709(17)	C(8)-C(9)	1,389(3)
Sn(1)-N(2)	2,0773(17)	C(9)-C(10)	1,386(3)
Sn(1)-C(17)	2,1964(19)	C(11)-C(16)	1,396(3)
Sn(1)-C(30)	2,2038(18)	C(11)-C(12)	1,401(3)
N(1)-C(5)	1,406(3)	C(12)-C(13)	1,378(3)
N(1)-C(1)	1,429(3)	C(13)-C(14)	1,388(4)
N(2)-C(11)	1,397(3)	C(14)-C(15)	1,382(3)
N(2)-C(2)	1,424(3)	C(15)-C(16)	1,381(4)
C(1)-C(2)	1,341(3)	C(17)-C(18)	1,414(3)
C(1)-C(3)	1,505(3)	C(17)-C(22)	1,414(3)
C(2)-C(4)	1,504(3)	C(18)-C(19)	1,393(3)
C(5)-C(10)	1,390(3)	C(18)-C(23)	1,549(3)
C(5)-C(6)	1,407(3)	C(19)-C(20)	1,385(3)
C(6)-C(7)	1,380(3)	C(20)-C(21)	1,386(3)
C(7)-C(8)	1,376(4)	C(20)-C(27)	1,515(3)

C(21)-C(22)	1,409(3)	C(43)-C(48)	1,39
C(21)-C(28)	1,514(3)	C(43)-C(49)	1,505(4)
C(22)-C(29)	1,519(3)	C(44)-C(45)	1,39
C(23)-C(24)	1,527(3)	C(45)-C(46)	1,39
C(23)-C(25)	1,537(3)	C(46)-C(47)	1,39
C(23)-C(26)	1,540(3)	C(47)-C(48)	1,39
C(30)-C(35)	1,401(3)	C(50A)-C(51A)	1,39
C(30)-C(31)	1,419(3)	C(50A)-C(55A)	1,39
C(31)-C(32)	1,400(3)	C(50A)-C(56A)	1,503(5)
C(31)-C(36)	1,544(3)	C(51A)-C(52A)	1,39
C(32)-C(33)	1,387(3)	C(52A)-C(53A)	1,39
C(33)-C(34)	1,390(3)	C(53A)-C(54A)	1,39
C(33)-C(40)	1,517(3)	C(54A)-C(55A)	1,39
C(34)-C(35)	1,418(3)	C(50B)-C(51B)	1,39
C(34)-C(41)	1,511(3)	C(50B)-C(55B)	1,39
C(35)-C(42)	1,511(3)	C(50B)-C(56B)	1,523(11)
C(36)-C(38)	1,535(3)	C(51B)-C(52B)	1,39
C(36)-C(39)	1,542(3)	C(52B)-C(53B)	1,39
C(36)-C(37)	1,542(3)	C(53B)-C(54B)	1,39
C(43)-C(44)	1,39	C(54B)-C(55B)	1,39
N(1)-Sn(1)-N(2)	81,88(7)	C(1)-C(2)-C(4)	122,6(2)
N(1)-Sn(1)-C(17)	103,26(7)	N(2)-C(2)-C(4)	117,2(2)
N(2)-Sn(1)-C(17)	130,51(7)	C(10)-C(5)-N(1)	121,34(17)
N(1)-Sn(1)-C(30)	125,47(7)	C(10)-C(5)-C(6)	117,6(2)
N(2)-Sn(1)-C(30)	105,03(7)	N(1)-C(5)-C(6)	121,08(19)
C(17)-Sn(1)-C(30)	110,42(7)	C(7)-C(6)-C(5)	121,0(2)
C(5)-N(1)-C(1)	117,69(16)	C(8)-C(7)-C(6)	120,9(2)
C(5)-N(1)-Sn(1)	122,09(13)	C(7)-C(8)-C(9)	118,8(2)
C(1)-N(1)-Sn(1)	109,48(14)	C(10)-C(9)-C(8)	120,8(2)
C(11)-N(2)-C(2)	120,83(16)	C(9)-C(10)-C(5)	120,95(19)
C(11)-N(2)-Sn(1)	129,05(13)	C(16)-C(11)-N(2)	119,91(18)
C(2)-N(2)-Sn(1)	109,59(13)	C(16)-C(11)-C(12)	117,9(2)
C(2)-C(1)-N(1)	118,89(18)	N(2)-C(11)-C(12)	122,19(19)
C(2)-C(1)-C(3)	123,7(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120,8(2)
N(1)-C(1)-C(3)	116,4(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120,7(2)
C(1)-C(2)-N(2)	118,82(18)	C(15)-C(14)-C(13)	118,9(2)

C(16)-C(15)-C(14)	120,8(2)	C(33)-C(34)-C(41)	120,98(18)
C(15)-C(16)-C(11)	120,80(19)	C(35)-C(34)-C(41)	120,55(19)
C(18)-C(17)-C(22)	119,55(18)	C(30)-C(35)-C(34)	121,78(18)
C(18)-C(17)-Sn(1)	127,14(14)	C(30)-C(35)-C(42)	122,08(17)
C(22)-C(17)-Sn(1)	113,22(14)	C(34)-C(35)-C(42)	116,09(19)
C(19)-C(18)-C(17)	117,06(19)	C(38)-C(36)-C(39)	106,03(19)
C(19)-C(18)-C(23)	118,09(18)	C(38)-C(36)-C(37)	110,89(19)
C(17)-C(18)-C(23)	124,84(18)	C(39)-C(36)-C(37)	106,76(19)
C(20)-C(19)-C(18)	124,1(2)	C(38)-C(36)-C(31)	111,58(19)
C(19)-C(20)-C(21)	119,1(2)	C(39)-C(36)-C(31)	112,61(17)
C(19)-C(20)-C(27)	119,0(2)	C(37)-C(36)-C(31)	108,86(19)
C(21)-C(20)-C(27)	121,9(2)	C(44)-C(43)-C(48)	120,0
C(20)-C(21)-C(22)	119,2(2)	C(44)-C(43)-C(49)	119,1(2)
C(20)-C(21)-C(28)	120,3(2)	C(48)-C(43)-C(49)	120,9(2)
C(22)-C(21)-C(28)	120,6(2)	C(43)-C(44)-C(45)	120,0
C(21)-C(22)-C(17)	121,08(18)	C(46)-C(45)-C(44)	120,0
C(21)-C(22)-C(29)	115,74(18)	C(47)-C(46)-C(45)	120,0
C(17)-C(22)-C(29)	123,16(18)	C(48)-C(47)-C(46)	120,0
C(24)-C(23)-C(25)	111,12(19)	C(47)-C(48)-C(43)	120,0
C(24)-C(23)-C(26)	106,08(19)	C(51A)-C(50A)-C(55A)	120,0
C(25)-C(23)-C(26)	106,45(17)	C(51A)-C(50A)-C(56A)	121,2(3)
C(24)-C(23)-C(18)	109,96(16)	C(55A)-C(50A)-C(56A)	118,7(3)
C(25)-C(23)-C(18)	110,58(18)	C(50A)-C(51A)-C(52A)	120,0
C(26)-C(23)-C(18)	112,53(19)	C(53A)-C(52A)-C(51A)	120,0
C(35)-C(30)-C(31)	119,63(17)	C(52A)-C(53A)-C(54A)	120,0
C(35)-C(30)-Sn(1)	112,23(13)	C(55A)-C(54A)-C(53A)	120,0
C(31)-C(30)-Sn(1)	127,91(15)	C(54A)-C(55A)-C(50A)	120,0
C(32)-C(31)-C(30)	116,69(19)	C(51B)-C(50B)-C(55B)	120,0
C(32)-C(31)-C(36)	118,21(17)	C(51B)-C(50B)-C(56B)	120,2(5)
C(30)-C(31)-C(36)	125,05(17)	C(55B)-C(50B)-C(56B)	119,7(5)
C(33)-C(32)-C(31)	124,13(18)	C(50B)-C(51B)-C(52B)	120,0
C(32)-C(33)-C(34)	119,16(17)	C(51B)-C(52B)-C(53B)	120,0
C(32)-C(33)-C(40)	118,64(19)	C(52B)-C(53B)-C(54B)	120,0
C(34)-C(33)-C(40)	122,2(2)	C(55B)-C(54B)-C(53B)	120,0
C(33)-C(34)-C(35)	118,46(19)	C(54B)-C(55B)-C(50B)	120,0

5.1.3 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-diaza-2-stannacyclo-pent-4-en (Verbindung 38)

Zusammensetzung	SnN ₂ C ₂ H ₂ (C ₁₂ H ₁₇) ₂		
Empirische Summenformel	C ₂₆ H ₃₆ N ₂ Sn		
Molare Masse [g/mol]	495,26		
Messtemperatur [K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71,073		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	C2/c		
Dimensionen der Elementarzelle [Å] [°]	a = 20,0678(13)	α = 90	
	b = 6,5304(2)	β = 102,834(8)	
	c = 20,1635(14)	γ = 90	
Zellvolumen [Å ³]	2576,4(3)		
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4		
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1,277		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,005		
F(000)	1024		
Kristallgröße [mm ³]	1,20 x 0,18 x 0,08		
Θ-Bereich zur Datenerhebung [°]	2,59 bis 25,94		
Indexbereiche	-24 ≤ h ≤ 24, -7 ≤ k ≤ 7, -24 ≤ l ≤ 24		
Anzahl der gemessenen Reflexe	13125		
Unabhängige Reflexe	2391 [R(int) = 0,0673]		
Beobachtete Reflexe	1878 [I > 2σ(I)]		
Vollständigkeit für Θ = 25,94° [%]	95,2		
Absorptionskorrektur	numerisch		
Max. und min. Transmission	0,9240 und 0,3786		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F ²		
Daten / Einschränkungen / Parameter	2391 / 0 / 135		
Goodness-of-fit an F ²	0,801		
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0399, wR2 = 0,1098		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0526, wR2 = 0,1181		
Max. / min. Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0,562 / -0,666		

Ortskoordinaten [*10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [Å²*10³]

	x	y	z	U(eq)
N(1)	2494(1)	1240(4)	4493(1)	31(1)
Sn(1)	2407(1)	4417(1)	4511(1)	34(1)
C(1)	2447(3)	359(10)	5124(4)	33(1)
C(2)	2468(2)	1732(11)	5674(3)	32(1)
C(3)	2443(1)	-138(4)	3930(1)	24(1)
C(4)	3035(1)	-1083(4)	3803(1)	29(1)
C(5)	2963(1)	-2387(5)	3247(1)	35(1)
C(6)	2331(2)	-2753(4)	2821(1)	34(1)
C(7)	1758(1)	-1835(5)	2953(1)	32(1)

C(8)	1797(1)	-540(4)	3506(1)	27(1)
C(9)	3739(1)	-605(6)	4240(2)	47(1)
C(10)	4189(2)	-2503(8)	4395(3)	83(1)
C(11)	4081(2)	1038(9)	3901(3)	94(2)
C(12)	1150(1)	429(5)	3639(2)	39(1)
C(13)	891(2)	2128(6)	3129(2)	51(1)
C(14)	594(2)	-1169(7)	3634(2)	69(1)

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

N(1)-C(2)#1	1,373(7)	C(4)-C(5)	1,388(4)
N(1)-C(1)	1,419(8)	C(4)-C(9)	1,522(3)
N(1)-C(3)	1,433(3)	C(5)-C(6)	1,386(4)
N(1)-Sn(1)#1	2,020(2)	C(6)-C(7)	1,374(4)
N(1)-Sn(1)	2,083(3)	C(7)-C(8)	1,387(4)
Sn(1)-N(1)#1	2,020(2)	C(8)-C(12)	1,522(4)
Sn(1)-Sn(1)#1	3,1563(7)	C(9)-C(11)	1,516(5)
C(1)-C(2)	1,419(9)	C(9)-C(10)	1,524(5)
C(2)-N(1)#1	1,373(7)	C(12)-C(13)	1,523(5)
C(3)-C(8)	1,411(3)	C(12)-C(14)	1,527(5)
C(3)-C(4)	1,412(4)		
C(2)#1-N(1)-C(1)	129,0(4)	C(8)-C(3)-N(1)	119,4(2)
C(2)#1-N(1)-C(3)	114,2(3)	C(4)-C(3)-N(1)	120,3(2)
C(1)-N(1)-C(3)	116,6(4)	C(5)-C(4)-C(3)	118,3(2)
C(2)#1-N(1)-Sn(1)#1	116,7(3)	C(5)-C(4)-C(9)	120,7(2)
C(1)-N(1)-Sn(1)#1	14,8(3)	C(3)-C(4)-C(9)	121,0(2)
C(3)-N(1)-Sn(1)#1	128,87(18)	C(6)-C(5)-C(4)	121,5(2)
C(2)#1-N(1)-Sn(1)	18,7(3)	C(7)-C(6)-C(5)	119,7(2)
C(1)-N(1)-Sn(1)	111,4(3)	C(6)-C(7)-C(8)	121,4(2)
C(3)-N(1)-Sn(1)	130,40(16)	C(7)-C(8)-C(3)	118,8(2)
Sn(1)#1-N(1)-Sn(1)	100,57(10)	C(7)-C(8)-C(12)	119,8(2)
N(1)#1-Sn(1)-N(1)	79,43(10)	C(3)-C(8)-C(12)	121,4(2)
N(1)#1-Sn(1)-Sn(1)#1	40,45(7)	C(11)-C(9)-C(4)	109,8(3)
N(1)-Sn(1)-Sn(1)#1	38,98(5)	C(11)-C(9)-C(10)	111,2(4)
N(1)-C(1)-C(2)	116,6(5)	C(4)-C(9)-C(10)	112,5(3)
N(1)#1-C(2)-C(1)	114,4(5)	C(8)-C(12)-C(13)	111,2(2)
C(8)-C(3)-C(4)	120,3(2)	C(8)-C(12)-C(14)	111,5(3)

C(13)-C(12)-C(14) 110,7(3)

5.1.4 1,1,2,2,3,3,4,4-Octakis(2-methylnaphthyl)tetrastannacyclobutan (Verbindung 41)

Zusammensetzung	Sn ₄ (C ₁₁ H ₉) ₈ * 5(C ₇ H ₈)	
Empirische Summenformel	C ₁₂₃ H ₁₁₂ Sn ₄	
Molare Masse [g/mol]	2064,89	
Messtemperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [pm]	71,073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Dimensionen der Elementarzelle [Å] [°]	a = 14,0565(12)	α = 75,821(12)
	b = 18,361(2)	β = 87,107(11)
	c = 20,6124(19)	γ = 75,609(11)
Zellvolumen [Å ³]	4995,7(9)	
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2	
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1,373	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,038	
F(000)	2100	
Kristallgröße [mm ³]	0,20 x 0,14 x 0,05	
Θ-Bereich zur Datenerhebung [°]	2,10 bis 26,07	
Indexbereiche	-17 ≤ h ≤ 17, -22 ≤ k ≤ 22, -25 ≤ l ≤ 25	
Anzahl der gemessenen Reflexe	61780	
Unabhängige Reflexe	18325 [R(int) = 0,2902]	
Beobachtete Reflexe	3415 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit für Θ = 25,00° [%]	93,9	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Max. und min. Transmission	0,9499 und 0,8193	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	18325 / 6 / 681	
Goodness-of-fit an F ²	0,539	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0568, wR2 = 0,0862	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,2714, wR2 = 0,1214	
Max. / min. Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0,806 / -0,492	

Ortskoordinaten [*10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [Å²*10³]

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	5947(1)	7454(1)	3515(1)	58(1)
Sn(2)	4935(1)	8856(1)	2607(1)	56(1)
Sn(3)	4589(1)	7919(1)	1733(1)	51(1)
Sn(4)	4971(1)	6598(1)	2872(1)	59(1)
C(1)	5860(11)	7102(9)	4642(7)	68(5)
C(2)	6421(14)	6415(10)	4919(9)	78(6)
C(3)	6367(15)	6161(11)	5651(10)	105(7)
C(4)	5756(17)	6576(13)	5990(9)	99(8)
C(5)	5104(13)	7279(10)	5701(7)	71(5)

C(6)	4433(13)	7733(10)	6072(9)	105(3)
C(7)	3844(14)	8397(10)	5808(9)	105(3)
C(8)	3950(14)	8687(10)	5116(8)	105(3)
C(9)	4598(13)	8272(10)	4725(9)	105(3)
C(10)	5193(11)	7575(9)	4994(8)	66(5)
C(11)	7183(9)	5865(8)	4558(7)	69(5)
C(12)	7503(10)	7337(8)	3423(8)	60(4)
C(13)	8116(12)	6965(9)	3022(10)	69(6)
C(14)	9169(13)	6872(11)	3025(11)	94(7)
C(15)	9587(13)	7206(11)	3391(10)	87(7)
C(16)	9012(15)	7642(11)	3778(10)	87(6)
C(17)	9401(15)	8057(12)	4168(10)	117(4)
C(18)	8858(14)	8531(11)	4577(10)	117(4)
C(19)	7847(14)	8620(11)	4556(10)	117(4)
C(20)	7352(16)	8267(12)	4233(10)	117(4)
C(21)	7935(12)	7745(10)	3814(10)	89(7)
C(22)	7759(12)	6551(10)	2548(9)	105(8)
C(23)	3741(5)	9510(5)	3144(4)	66(4)
C(24)	4028(6)	10008(6)	3462(5)	68(5)
C(25)	3326(8)	10530(5)	3729(5)	165(9)
C(26)	2335(7)	10554(5)	3679(5)	107(6)
C(27)	2078(5)	9997(4)	3408(3)	96(6)
C(28)	1088(5)	9999(6)	3408(5)	153(8)
C(29)	781(6)	9476(7)	3132(6)	165(9)
C(30)	1464(8)	8950(6)	2856(5)	178(10)
C(31)	2453(7)	8947(5)	2856(4)	78(5)
C(32)	2760(5)	9471(4)	3132(3)	75(5)
C(33)	5026(11)	10083(9)	3590(9)	105(6)
C(34)	5565(11)	9842(7)	2005(7)	57(4)
C(35)	4837(13)	10410(8)	1611(8)	79(6)
C(36)	5211(14)	11002(9)	1159(8)	95(7)
C(37)	6198(15)	11001(9)	1127(8)	83(6)
C(38)	6874(14)	10443(9)	1505(8)	69(5)
C(39)	7878(15)	10416(9)	1505(8)	92(7)
C(40)	8559(12)	9854(10)	1912(8)	80(5)
C(41)	8253(12)	9252(9)	2380(8)	87(6)
C(42)	7257(11)	9258(9)	2370(8)	61(5)

C(43)	6557(12)	9796(8)	1986(7)	55(4)
C(44)	3716(11)	10530(8)	1582(7)	72(5)
C(45)	3239(9)	8483(7)	1217(7)	53(4)
C(46)	3235(11)	9199(8)	649(7)	55(5)
C(47)	2399(11)	9611(8)	328(8)	72(5)
C(48)	1508(11)	9446(8)	441(7)	69(5)
C(49)	1444(11)	8757(8)	958(7)	63(4)
C(50)	526(10)	8556(8)	1122(8)	74(5)
C(51)	439(12)	7902(10)	1586(9)	84(6)
C(52)	1313(11)	7417(9)	1933(8)	76(6)
C(53)	2204(10)	7633(8)	1803(7)	56(4)
C(54)	2314(10)	8316(7)	1299(7)	58(5)
C(55)	4181(10)	9465(7)	478(6)	49(4)
C(56)	5518(9)	7643(7)	881(7)	45(4)
C(57)	5204(11)	7262(8)	477(8)	58(5)
C(58)	5724(13)	7069(8)	-100(8)	89(6)
C(59)	6613(13)	7279(9)	-243(8)	68(5)
C(60)	6970(11)	7671(9)	164(9)	65(5)
C(61)	7879(14)	7830(8)	31(8)	75(6)
C(62)	8268(12)	8216(9)	400(10)	96(7)
C(63)	7733(12)	8420(8)	959(9)	93(7)
C(64)	6838(10)	8248(8)	1118(7)	50(4)
C(65)	6439(10)	7848(7)	743(8)	51(4)
C(66)	4236(12)	7030(10)	536(10)	117(8)
C(67)	5903(11)	5396(7)	2964(7)	64(5)
C(68)	5987(12)	4847(9)	3561(7)	64(5)
C(69)	6557(13)	4128(9)	3616(8)	79(6)
C(70)	7065(14)	3882(9)	3135(8)	95(7)
C(71)	7108(11)	4392(8)	2530(9)	81(6)
C(72)	7661(14)	4204(10)	1935(10)	121(7)
C(73)	7664(13)	4653(10)	1358(9)	121(8)
C(74)	7043(14)	5441(9)	1270(10)	107(7)
C(75)	6467(12)	5687(8)	1750(8)	80(6)
C(76)	6476(12)	5143(8)	2426(9)	82(6)
C(77)	5382(12)	5065(9)	4190(9)	95(7)
C(78)	3543(5)	6330(4)	3253(4)	64(4)
C(79)	3253(5)	5857(4)	2928(4)	81(5)

C(80)	2279(6)	5609(4)	3207(4)	106(6)
C(81)	1908(5)	5832(5)	3733(4)	111(7)
C(82)	2147(5)	6280(4)	4043(4)	106(6)
C(83A)	1724(7)	6475(6)	4554(4)	112(7)
C(84A)	2020(8)	6907(6)	4890(4)	112(7)
C(85A)	2912(9)	7234(6)	4672(5)	112(7)
C(83B)	1904(8)	5145(6)	2899(6)	101(9)
C(84B)	2225(10)	4891(7)	2325(6)	101(9)
C(85B)	3066(9)	5171(6)	2197(5)	101(9)
C(86)	3388(7)	7042(5)	4145(5)	87(6)
C(87)	3102(5)	6566(4)	3808(4)	71(5)
C(88)	3594(8)	5632(6)	2309(4)	120(7)
C(89)	510(17)	5705(14)	872(10)	254(6)
C(90)	437(15)	5030(17)	707(10)	254(6)
C(91)	1260(20)	4551(10)	499(9)	254(6)
C(92)	2163(16)	4746(14)	457(10)	254(6)
C(93)	2236(15)	5421(16)	623(10)	254(6)
C(94)	1410(20)	5900(10)	830(9)	254(6)
C(95)	-210(20)	6034(16)	1176(15)	254(6)
C(96)	390(9)	7877(11)	9123(6)	148(3)
C(97)	-172(12)	8624(8)	8870(7)	148(3)
C(98)	-909(10)	8757(7)	8399(7)	148(3)
C(99)	-1084(9)	8142(10)	8182(6)	148(3)
C(100)	-522(11)	7395(8)	8435(7)	148(3)
C(101)	215(10)	7262(7)	8906(7)	148(3)
C(102)	1159(14)	7706(11)	9491(10)	148(3)
C(103)	-1147(13)	6500(9)	6338(15)	225(5)
C(104)	-1026(15)	6385(11)	5694(12)	225(5)
C(105)	-190(20)	5868(13)	5539(8)	225(5)
C(106)	518(13)	5465(9)	6028(14)	225(5)
C(107)	397(15)	5581(11)	6672(11)	225(5)
C(108)	-440(20)	6098(13)	6827(9)	225(5)
C(109)	-1912(19)	7027(15)	6485(13)	225(5)
C(110)	1095(11)	8853(8)	5697(6)	219(5)
C(111)	1412(11)	9235(7)	6117(8)	219(5)
C(112)	1388(12)	8958(10)	6807(7)	219(5)
C(113)	1048(12)	8299(10)	7077(7)	219(5)

C(114)	731(11)	7917(8)	6657(9)	219(5)
C(115)	754(11)	8195(8)	5967(8)	219(5)
C(116)	1156(18)	9143(12)	4932(6)	219(5)
C(117)	5470(20)	7340(20)	7871(13)	306(7)
C(118)	4500(30)	7766(11)	7811(11)	306(7)
C(119)	3764(17)	7430(20)	8122(15)	306(7)
C(120)	4000(20)	6660(20)	8493(12)	306(7)
C(121)	4970(30)	6237(11)	8553(11)	306(7)
C(122)	5707(15)	6570(20)	8242(15)	306(7)
C(123)	6150(20)	7661(19)	7640(17)	306(7)

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Sn(1)-C(12)	2,148(15)	C(12)-C(21)	1,47(2)
Sn(1)-C(1)	2,259(14)	C(13)-C(14)	1,45(2)
Sn(1)-Sn(2)	2,8699(16)	C(13)-C(22)	1,55(2)
Sn(1)-Sn(4)	2,8948(17)	C(14)-C(15)	1,32(2)
Sn(2)-C(23)	2,224(7)	C(15)-C(16)	1,36(2)
Sn(2)-C(34)	2,278(12)	C(16)-C(17)	1,44(2)
Sn(2)-Sn(3)	2,9083(18)	C(16)-C(21)	1,48(2)
Sn(3)-C(45)	2,119(14)	C(17)-C(18)	1,42(2)
Sn(3)-C(56)	2,219(12)	C(18)-C(19)	1,39(2)
Sn(3)-Sn(4)	2,8940(14)	C(19)-C(20)	1,35(2)
Sn(4)-C(67)	2,238(13)	C(20)-C(21)	1,51(2)
Sn(4)-C(78)	2,243(6)	C(23)-C(24)	1,39
C(1)-C(2)	1,319(19)	C(23)-C(32)	1,3998
C(1)-C(10)	1,413(18)	C(24)-C(25)	1,39
C(2)-C(3)	1,47(2)	C(24)-C(33)	1,485(16)
C(2)-C(11)	1,571(19)	C(25)-C(26)	1,3900
C(3)-C(4)	1,30(2)	C(26)-C(27)	1,4053
C(4)-C(5)	1,40(2)	C(27)-C(32)	1,3899
C(5)-C(6)	1,421(19)	C(27)-C(28)	1,39
C(5)-C(10)	1,435(18)	C(28)-C(29)	1,39
C(6)-C(7)	1,30(2)	C(29)-C(30)	1,3901
C(7)-C(8)	1,41(2)	C(30)-C(31)	1,39
C(8)-C(9)	1,39(2)	C(31)-C(32)	1,39
C(9)-C(10)	1,35(2)	C(34)-C(43)	1,376(17)
C(12)-C(13)	1,34(2)	C(34)-C(35)	1,390(19)

C(35)-C(36)	1,436(19)	C(68)-C(77)	1,593(18)
C(35)-C(44)	1,54(2)	C(69)-C(70)	1,297(17)
C(36)-C(37)	1,39(2)	C(70)-C(71)	1,374(19)
C(37)-C(38)	1,33(2)	C(71)-C(76)	1,416(18)
C(38)-C(39)	1,40(2)	C(71)-C(72)	1,48(2)
C(38)-C(43)	1,494(17)	C(72)-C(73)	1,27(2)
C(39)-C(40)	1,36(2)	C(73)-C(74)	1,47(2)
C(40)-C(41)	1,416(18)	C(74)-C(75)	1,341(18)
C(41)-C(42)	1,400(18)	C(75)-C(76)	1,501(19)
C(42)-C(43)	1,335(18)	C(78)-C(79)	1,3628
C(45)-C(54)	1,402(16)	C(78)-C(87)	1,3867
C(45)-C(46)	1,530(17)	C(79)-C(88)	1,4587
C(46)-C(47)	1,334(18)	C(79)-C(80)	1,5864
C(46)-C(55)	1,523(16)	C(80)-C(81)	1,2900
C(47)-C(48)	1,356(17)	C(80)-C(83B)	1,3902
C(48)-C(49)	1,461(17)	C(81)-C(82)	1,2688
C(49)-C(54)	1,400(18)	C(82)-C(83A)	1,2692
C(49)-C(50)	1,431(16)	C(82)-C(87)	1,5726
C(50)-C(51)	1,369(18)	C(83A)-C(84A)	1,3203
C(51)-C(52)	1,43(2)	C(84A)-C(85A)	1,5233
C(52)-C(53)	1,400(17)	C(85A)-C(86)	1,3219
C(53)-C(54)	1,455(16)	C(83B)-C(84B)	1,3901
C(56)-C(57)	1,361(17)	C(84B)-C(85B)	1,3911
C(56)-C(65)	1,433(17)	C(85B)-C(88)	1,3205
C(57)-C(58)	1,436(19)	C(86)-C(87)	1,3808
C(57)-C(66)	1,514(18)	C(89)-C(95)	1,26(3)
C(58)-C(59)	1,395(19)	C(89)-C(90)	1,39
C(59)-C(60)	1,411(19)	C(89)-C(94)	1,39
C(60)-C(61)	1,380(19)	C(90)-C(91)	1,39
C(60)-C(65)	1,437(18)	C(91)-C(92)	1,39
C(61)-C(62)	1,37(2)	C(92)-C(93)	1,39
C(62)-C(63)	1,42(2)	C(93)-C(94)	1,39
C(63)-C(64)	1,377(17)	C(96)-C(102)	1,28(2)
C(64)-C(65)	1,407(17)	C(96)-C(97)	1,39
C(67)-C(68)	1,376(17)	C(96)-C(101)	1,39
C(67)-C(76)	1,437(17)	C(97)-C(98)	1,39
C(68)-C(69)	1,344(18)	C(98)-C(99)	1,39

C(99)-C(100)	1,39	C(111)-C(112)	1,39
C(100)-C(101)	1,39	C(112)-C(113)	1,39
C(103)-C(109)	1,33(2)	C(113)-C(114)	1,39
C(103)-C(104)	1,39	C(114)-C(115)	1,39
C(103)-C(108)	1,39	C(117)-C(123)	1,25(3)
C(104)-C(105)	1,39	C(117)-C(118)	1,39
C(105)-C(106)	1,39	C(117)-C(122)	1,39
C(106)-C(107)	1,39	C(118)-C(119)	1,39
C(107)-C(108)	1,39	C(119)-C(120)	1,39
C(110)-C(111)	1,39	C(120)-C(121)	1,39
C(110)-C(115)	1,39	C(121)-C(122)	1,39
C(110)-C(116)	1,5410		
C(12)-Sn(1)-C(1)	98,9(6)	C(2)-C(1)-C(10)	124,6(14)
C(12)-Sn(1)-Sn(2)	109,4(4)	C(2)-C(1)-Sn(1)	114,6(12)
C(1)-Sn(1)-Sn(2)	129,0(4)	C(10)-C(1)-Sn(1)	120,7(11)
C(12)-Sn(1)-Sn(4)	120,8(5)	C(1)-C(2)-C(3)	116,0(16)
C(1)-Sn(1)-Sn(4)	112,1(4)	C(1)-C(2)-C(11)	127,1(15)
Sn(2)-Sn(1)-Sn(4)	88,81(5)	C(3)-C(2)-C(11)	116,8(17)
C(23)-Sn(2)-C(34)	100,2(4)	C(4)-C(3)-C(2)	121,1(19)
C(23)-Sn(2)-Sn(1)	109,5(2)	C(3)-C(4)-C(5)	123,8(19)
C(34)-Sn(2)-Sn(1)	128,2(4)	C(4)-C(5)-C(6)	123,8(15)
C(23)-Sn(2)-Sn(3)	123,2(2)	C(4)-C(5)-C(10)	116,5(15)
C(34)-Sn(2)-Sn(3)	109,7(3)	C(6)-C(5)-C(10)	119,5(15)
Sn(1)-Sn(2)-Sn(3)	88,37(5)	C(7)-C(6)-C(5)	124,1(18)
C(45)-Sn(3)-C(56)	99,5(5)	C(6)-C(7)-C(8)	115,8(17)
C(45)-Sn(3)-Sn(4)	128,0(3)	C(9)-C(8)-C(7)	122,8(17)
C(56)-Sn(3)-Sn(4)	109,9(3)	C(10)-C(9)-C(8)	121,5(17)
C(45)-Sn(3)-Sn(2)	108,3(3)	C(9)-C(10)-C(1)	126,0(16)
C(56)-Sn(3)-Sn(2)	126,0(4)	C(9)-C(10)-C(5)	116,2(16)
Sn(4)-Sn(3)-Sn(2)	88,09(5)	C(1)-C(10)-C(5)	117,7(13)
C(67)-Sn(4)-C(78)	100,0(4)	C(13)-C(12)-C(21)	116,3(16)
C(67)-Sn(4)-Sn(3)	130,4(3)	C(13)-C(12)-Sn(1)	127,2(14)
C(78)-Sn(4)-Sn(3)	109,2(2)	C(21)-C(12)-Sn(1)	116,4(12)
C(67)-Sn(4)-Sn(1)	109,9(4)	C(12)-C(13)-C(14)	123(2)
C(78)-Sn(4)-Sn(1)	121,3(2)	C(12)-C(13)-C(22)	122,4(16)
Sn(3)-Sn(4)-Sn(1)	88,17(4)	C(14)-C(13)-C(22)	114,0(19)

C(15)-C(14)-C(13)	121(2)	C(38)-C(37)-C(36)	122,4(15)
C(14)-C(15)-C(16)	119(2)	C(37)-C(38)-C(39)	125,1(15)
C(15)-C(16)-C(17)	123(2)	C(37)-C(38)-C(43)	118,7(15)
C(15)-C(16)-C(21)	122(2)	C(39)-C(38)-C(43)	116,2(15)
C(17)-C(16)-C(21)	115(2)	C(40)-C(39)-C(38)	124,4(14)
C(18)-C(17)-C(16)	127(2)	C(39)-C(40)-C(41)	119,4(15)
C(19)-C(18)-C(17)	115(2)	C(42)-C(41)-C(40)	116,8(16)
C(20)-C(19)-C(18)	127(2)	C(43)-C(42)-C(41)	126,4(14)
C(19)-C(20)-C(21)	118(2)	C(42)-C(43)-C(34)	127,0(13)
C(12)-C(21)-C(16)	116,9(19)	C(42)-C(43)-C(38)	116,8(14)
C(12)-C(21)-C(20)	124,3(16)	C(34)-C(43)-C(38)	116,1(14)
C(16)-C(21)-C(20)	119(2)	C(54)-C(45)-C(46)	111,9(12)
C(24)-C(23)-C(32)	121,7	C(54)-C(45)-Sn(3)	131,2(10)
C(24)-C(23)-Sn(2)	114,7(4)	C(46)-C(45)-Sn(3)	116,9(9)
C(32)-C(23)-Sn(2)	123,4(4)	C(47)-C(46)-C(55)	120,1(12)
C(25)-C(24)-C(23)	120,0	C(47)-C(46)-C(45)	120,3(12)
C(25)-C(24)-C(33)	109,8(9)	C(55)-C(46)-C(45)	119,5(13)
C(23)-C(24)-C(33)	130,1(9)	C(46)-C(47)-C(48)	125,9(14)
C(26)-C(25)-C(24)	120,0	C(47)-C(48)-C(49)	117,8(14)
C(25)-C(26)-C(27)	118,4	C(54)-C(49)-C(50)	121,6(13)
C(32)-C(27)-C(28)	120,0	C(54)-C(49)-C(48)	117,1(12)
C(32)-C(27)-C(26)	122,9	C(50)-C(49)-C(48)	121,3(15)
C(28)-C(27)-C(26)	117,1	C(51)-C(50)-C(49)	123,1(15)
C(27)-C(28)-C(29)	120,0	C(50)-C(51)-C(52)	117,3(14)
C(28)-C(29)-C(30)	120,0	C(53)-C(52)-C(51)	119,8(13)
C(31)-C(30)-C(29)	120,0	C(52)-C(53)-C(54)	123,5(14)
C(30)-C(31)-C(32)	120,0	C(49)-C(54)-C(45)	126,8(12)
C(27)-C(32)-C(31)	120,0	C(49)-C(54)-C(53)	114,4(12)
C(27)-C(32)-C(23)	116,6	C(45)-C(54)-C(53)	118,7(14)
C(31)-C(32)-C(23)	123,4	C(57)-C(56)-C(65)	118,9(12)
C(43)-C(34)-C(35)	126,8(13)	C(57)-C(56)-Sn(3)	118,9(10)
C(43)-C(34)-Sn(2)	122,0(10)	C(65)-C(56)-Sn(3)	122,3(11)
C(35)-C(34)-Sn(2)	110,6(11)	C(56)-C(57)-C(58)	124,2(14)
C(34)-C(35)-C(36)	113,2(15)	C(56)-C(57)-C(66)	125,7(13)
C(34)-C(35)-C(44)	132,1(13)	C(58)-C(57)-C(66)	110,0(16)
C(36)-C(35)-C(44)	114,7(14)	C(59)-C(58)-C(57)	117,2(17)
C(37)-C(36)-C(35)	122,8(15)	C(58)-C(59)-C(60)	120,5(15)

C(61)-C(60)-C(59)	119,1(16)	C(82)-C(81)-C(80)	130,6
C(61)-C(60)-C(65)	119,8(18)	C(81)-C(82)-C(83A)	125,9
C(59)-C(60)-C(65)	120,9(14)	C(81)-C(82)-C(87)	117,2
C(62)-C(61)-C(60)	122,3(17)	C(83A)-C(82)-C(87)	116,7
C(61)-C(62)-C(63)	118,2(16)	C(82)-C(83A)-C(84A)	124,7
C(64)-C(63)-C(62)	121,0(17)	C(83A)-C(84A)-C(85A)	121,3
C(63)-C(64)-C(65)	120,9(14)	C(86)-C(85A)-C(84A)	116,6
C(64)-C(65)-C(56)	124,2(14)	C(84B)-C(83B)-C(80)	129,0
C(64)-C(65)-C(60)	117,5(13)	C(83B)-C(84B)-C(85B)	99,8
C(56)-C(65)-C(60)	118,2(15)	C(88)-C(85B)-C(84B)	149,0
C(68)-C(67)-C(76)	115,1(13)	C(85A)-C(86)-C(87)	122,2
C(68)-C(67)-Sn(4)	121,1(10)	C(86)-C(87)-C(78)	127,0
C(76)-C(67)-Sn(4)	123,8(9)	C(86)-C(87)-C(82)	118,4
C(69)-C(68)-C(67)	120,9(13)	C(78)-C(87)-C(82)	114,5
C(69)-C(68)-C(77)	119,9(13)	C(85B)-C(88)-C(79)	107,9
C(67)-C(68)-C(77)	119,3(14)	C(95)-C(89)-C(90)	117(3)
C(70)-C(69)-C(68)	125,2(14)	C(95)-C(89)-C(94)	122(3)
C(69)-C(70)-C(71)	119,5(15)	C(90)-C(89)-C(94)	120,0
C(70)-C(71)-C(76)	117,7(14)	C(91)-C(90)-C(89)	120,0
C(70)-C(71)-C(72)	126,1(14)	C(90)-C(91)-C(92)	120,0
C(76)-C(71)-C(72)	115,7(15)	C(93)-C(92)-C(91)	120,0
C(73)-C(72)-C(71)	127,2(17)	C(92)-C(93)-C(94)	120,0
C(72)-C(73)-C(74)	116,2(16)	C(93)-C(94)-C(89)	120,0
C(75)-C(74)-C(73)	123,5(16)	C(102)-C(96)-C(97)	124,6(17)
C(74)-C(75)-C(76)	119,1(14)	C(102)-C(96)-C(101)	114,8(17)
C(71)-C(76)-C(67)	121,1(14)	C(97)-C(96)-C(101)	120,0
C(71)-C(76)-C(75)	118,1(14)	C(96)-C(97)-C(98)	120,0
C(67)-C(76)-C(75)	120,8(13)	C(99)-C(98)-C(97)	120,0
C(79)-C(78)-C(87)	126,3	C(100)-C(99)-C(98)	120,0
C(79)-C(78)-Sn(4)	112,4(3)	C(99)-C(100)-C(101)	120,0
C(87)-C(78)-Sn(4)	120,8(3)	C(100)-C(101)-C(96)	120,0
C(78)-C(79)-C(88)	131,1	C(109)-C(103)-C(104)	121(3)
C(78)-C(79)-C(80)	114,4	C(109)-C(103)-C(108)	119(3)
C(88)-C(79)-C(80)	113,7	C(104)-C(103)-C(108)	120,0
C(81)-C(80)-C(83B)	124,2	C(105)-C(104)-C(103)	120,0
C(81)-C(80)-C(79)	116,6	C(104)-C(105)-C(106)	120,0
C(83B)-C(80)-C(79)	119,1	C(105)-C(106)-C(107)	120,0

C(108)-C(107)-C(106)	120,0	C(114)-C(115)-C(110)	120,0
C(107)-C(108)-C(103)	120,0	C(123)-C(117)-C(118)	120(4)
C(111)-C(110)-C(115)	120,0	C(123)-C(117)-C(122)	120(4)
C(111)-C(110)-C(116)	119,98(7)	C(118)-C(117)-C(122)	120,0
C(115)-C(110)-C(116)	119,98(6)	C(117)-C(118)-C(119)	120,0
C(110)-C(111)-C(112)	120,0	C(120)-C(119)-C(118)	120,0
C(113)-C(112)-C(111)	120,0	C(119)-C(120)-C(121)	120,0
C(112)-C(113)-C(114)	120,0	C(122)-C(121)-C(120)	120,0
C(115)-C(114)-C(113)	120,0	C(121)-C(122)-C(117)	120,0

5.1.5 1,2,2,3,4,4-Hexakis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-1,3-dibromtetrastannacylobutan (Verbindung 43)

Zusammensetzung	Sn ₄ Br ₂ (C ₁₄ H ₂₁) ₆ * 4(C ₇ H ₈)		
Empirische Summenformel	C ₁₁₂ H ₁₅₈ Br ₂ Sn ₄		
Molare Masse [g/mol]	2138,9		
Messtemperatur [K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71,073		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P-1		
Dimensionen der Elementarzelle [Å] [°]	a = 14,1398(10)	α = 80,448(7)	
	b = 14,2685(7)	β = 66,688(7)	
	c = 14,3861(9)	γ = 83,644(7)	
Zellvolumen [Å ³]	2625,3(3)		
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	1		
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1,353		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,746		
F(000)	1100		
Kristallgröße [mm ³]	0,15 x 0,11 x 0,11		
Θ-Bereich zur Datenerhebung [°]	2,19 bis 26,23		
Indexbereiche	-17 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17		
Anzahl der gemessenen Reflexe	32702		
Unabhängige Reflexe	9685 [R(int) = 0,1186]		
Beobachtete Reflexe	5091 [I > 2σ(I)]		
Vollständigkeit für Θ = 25,00° [%]	94,1		
Absorptionskorrektur	numerisch		
Max. und min. Transmission	0,8312 und 0,7797		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F ²		
Daten / Einschränkungen / Parameter	9685 / 2 / 445		
Goodness-of-fit an F ²	0,619		
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0487, wR2 = 0,1093		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,1105, wR2 = 0,1355		
Max. / min. Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	2,670 / -0,938		

Ortskoordinaten [*10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [Å²*10³]

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	3724(1)	5436(1)	5920(1)	16(1)
Sn(2)	5060(1)	3822(1)	6146(1)	16(1)
Br(1)	2036(1)	4854(1)	5991(1)	29(1)
C(1)	3159(6)	6381(6)	7106(5)	22(2)
C(2)	3747(6)	6918(6)	7415(5)	25(2)
C(3)	3176(7)	7455(8)	8214(7)	41(2)
C(4)	2116(8)	7473(9)	8668(8)	57(3)
C(5)	1538(7)	6943(8)	8365(6)	41(2)
C(6)	2096(6)	6408(6)	7577(6)	29(2)

C(7)	4918(6)	6989(6)	7009(5)	22(2)
C(8)	5198(8)	8032(7)	6570(7)	41(2)
C(9)	5314(8)	6655(7)	7888(6)	37(2)
C(10)	5518(6)	6385(6)	6170(6)	25(2)
C(11A)	430(20)	7080(20)	8800(20)	54(3)
C(12A)	85(19)	6778(19)	9999(17)	54(3)
C(13A)	13(18)	8146(18)	8640(18)	54(3)
C(14A)	-120(20)	6554(19)	8337(19)	54(3)
C(11B)	294(19)	6808(18)	9013(18)	43(3)
C(12B)	110(17)	6293(17)	10083(15)	43(3)
C(13B)	-205(16)	7801(16)	9073(16)	43(3)
C(14B)	-137(19)	6200(17)	8533(17)	43(3)
C(15)	5595(6)	3935(6)	7357(5)	19(2)
C(16)	5055(6)	3790(6)	8431(5)	24(2)
C(17)	5635(8)	3851(8)	9013(6)	40(2)
C(18)	6671(7)	4016(7)	8603(7)	37(2)
C(19)	7224(6)	4160(7)	7555(6)	28(2)
C(20)	6652(6)	4127(5)	6955(5)	18(2)
C(21)	3913(7)	3517(7)	9015(5)	36(2)
C(22A)	3197(10)	4023(11)	8535(10)	48(3)
C(23A)	3513(10)	3632(10)	10133(9)	45(3)
C(24A)	3813(8)	2339(8)	9044(8)	30(2)
C(22B)	3300(40)	3390(50)	8420(40)	48(7)
C(23B)	3370(30)	4406(16)	9510(20)	48(7)
C(24B)	3700(30)	2996(16)	10030(20)	48(7)
C(25)	8380(7)	4343(7)	7062(6)	35(2)
C(26)	8877(8)	4201(10)	7855(8)	56(3)
C(27)	8935(7)	3674(9)	6259(8)	52(3)
C(28)	8519(8)	5374(9)	6513(8)	53(3)
C(29)	4603(6)	2390(6)	6220(5)	21(2)
C(30)	5195(6)	1504(6)	6154(6)	25(2)
C(31)	4681(7)	700(7)	6255(6)	33(2)
C(32)	3639(7)	699(6)	6455(6)	31(2)
C(33)	3040(6)	1553(6)	6537(5)	25(2)
C(34)	3548(5)	2380(6)	6396(5)	18(2)
C(35)	6353(7)	1382(6)	6018(6)	33(2)
C(36A)	6540(14)	1616(14)	6932(11)	35(3)

C(37A)	6744(17)	321(16)	5875(15)	35(3)
C(38A)	6990(13)	2003(13)	5038(12)	35(3)
C(36B)	6330(20)	1380(20)	7098(9)	31(4)
C(37B)	6880(20)	450(20)	5680(20)	31(4)
C(38B)	7036(19)	2244(19)	5262(17)	31(4)
C(39)	1890(7)	1594(7)	6751(7)	35(2)
C(40)	1289(7)	2182(8)	7644(7)	43(2)
C(41)	1727(7)	2106(9)	5780(7)	48(3)
C(42)	1443(8)	609(8)	7028(8)	51(3)
C(43A)	2228(9)	9416(12)	10017(12)	58(6)
C(44A)	2936(13)	9994(11)	9234(12)	57(11)
C(45A)	3984(12)	9834(12)	9025(11)	67(7)
C(46A)	4324(9)	9096(12)	9597(12)	59(6)
C(47A)	3616(11)	8517(10)	10380(11)	50(5)
C(48A)	2568(10)	8678(10)	10589(10)	44(5)
C(49A)	1070(20)	9600(20)	10260(20)	77(8)
C(43B)	3426(9)	9344(11)	9664(11)	48(5)
C(44B)	2770(12)	9981(11)	9332(10)	46(9)
C(45B)	1708(11)	9937(11)	9846(12)	57(6)
C(46B)	1302(9)	9256(12)	10692(12)	63(7)
C(47B)	1957(12)	8619(11)	11023(11)	71(7)
C(48B)	3019(11)	8663(11)	10509(11)	59(6)
C(49B)	4571(18)	9490(20)	9091(18)	62(6)
C(50A)	9136(10)	8427(11)	6476(10)	47(5)
C(51A)	8168(12)	8060(9)	7015(11)	58(7)
C(52A)	7424(9)	8537(11)	7769(10)	54(6)
C(53A)	7647(10)	9381(10)	7984(10)	49(5)
C(54A)	8615(12)	9748(9)	7445(12)	58(6)
C(55A)	9359(9)	9271(11)	6691(11)	75(8)
C(56A)	10010(20)	7830(20)	5690(20)	83(9)
C(50B)	8327(12)	8941(13)	7252(10)	62(6)
C(51B)	8973(14)	9690(10)	6762(12)	65(7)
C(52B)	9827(12)	9586(12)	5866(12)	81(8)
C(53B)	10035(12)	8731(14)	5462(11)	86(9)
C(54B)	9389(16)	7982(11)	5952(14)	75(8)
C(55B)	8535(14)	8087(11)	6848(13)	78(9)
C(56B)	7300(20)	9040(20)	8270(20)	80(8)

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Sn(1)-C(1)	2,195(7)	C(21)-C(23A)	1,511(14)
Sn(1)-Br(1)	2,5713(10)	C(21)-C(23B)	1,54(10)
Sn(1)-Sn(2)#1	2,8683(7)	C(21)-C(24A)	1,694(15)
Sn(1)-Sn(2)	2,8725(8)	C(25)-C(27)	1,531(14)
Sn(2)-C(29)	2,183(8)	C(25)-C(26)	1,538(12)
Sn(2)-C(15)	2,191(7)	C(25)-C(28)	1,543(14)
Sn(2)-Sn(1)#1	2,8683(7)	C(29)-C(34)	1,412(10)
C(1)-C(6)	1,383(11)	C(29)-C(30)	1,432(11)
C(1)-C(2)	1,421(11)	C(30)-C(31)	1,383(12)
C(2)-C(3)	1,407(11)	C(30)-C(35)	1,563(12)
C(2)-C(7)	1,532(11)	C(31)-C(32)	1,386(12)
C(3)-C(4)	1,377(14)	C(32)-C(33)	1,398(12)
C(4)-C(5)	1,399(15)	C(33)-C(34)	1,394(11)
C(5)-C(6)	1,392(12)	C(33)-C(39)	1,527(11)
C(5)-C(11A)	1,44(3)	C(35)-C(37B)	1,51(4)
C(5)-C(11B)	1,65(3)	C(35)-C(38A)	1,529(18)
C(7)-C(10)	1,515(11)	C(35)-C(36A)	1,534(18)
C(7)-C(8)	1,546(12)	C(35)-C(36B)	1,5405(10)
C(7)-C(9)	1,563(10)	C(35)-C(37A)	1,57(3)
C(11A)-C(14A)	1,53(4)	C(35)-C(38B)	1,62(3)
C(11A)-C(13A)	1,58(4)	C(39)-C(42)	1,531(14)
C(11A)-C(12A)	1,59(3)	C(39)-C(41)	1,554(13)
C(11B)-C(14B)	1,50(4)	C(39)-C(40)	1,554(13)
C(11B)-C(13B)	1,51(3)	C(43A)-C(44A)	1,39
C(11B)-C(12B)	1,52(3)	C(43A)-C(48A)	1,39
C(15)-C(20)	1,413(10)	C(43A)-C(49A)	1,54(3)
C(15)-C(16)	1,417(10)	C(44A)-C(45A)	1,39
C(16)-C(17)	1,402(11)	C(45A)-C(46A)	1,39
C(16)-C(21)	1,557(12)	C(46A)-C(47A)	1,39
C(17)-C(18)	1,376(13)	C(47A)-C(48A)	1,39
C(18)-C(19)	1,388(12)	C(43B)-C(44B)	1,39
C(19)-C(20)	1,406(10)	C(43B)-C(48B)	1,39
C(19)-C(25)	1,536(12)	C(43B)-C(49B)	1,52(3)
C(21)-C(24B)	1,45(4)	C(44B)-C(45B)	1,39
C(21)-C(22B)	1,48(5)	C(45B)-C(46B)	1,39
C(21)-C(22A)	1,499(15)	C(46B)-C(47B)	1,39

C(47B)-C(48B)	1,39	C(50B)-C(51B)	1,39
C(50A)-C(51A)	1,39	C(50B)-C(55B)	1,39
C(50A)-C(55A)	1,39	C(50B)-C(56B)	1,61(3)
C(50A)-C(56A)	1,58(3)	C(51B)-C(52B)	1,39
C(51A)-C(52A)	1,39	C(52B)-C(53B)	1,39
C(52A)-C(53A)	1,39	C(53B)-C(54B)	1,39
C(53A)-C(54A)	1,39	C(54B)-C(55B)	1,39
C(54A)-C(55A)	1,39		
C(1)-Sn(1)-Br(1)	102,1(2)	C(2)-C(7)-C(8)	109,5(7)
C(1)-Sn(1)-Sn(2)#1	119,7(2)	C(10)-C(7)-C(9)	106,4(7)
Br(1)-Sn(1)-Sn(2)#1	109,16(3)	C(2)-C(7)-C(9)	110,2(6)
C(1)-Sn(1)-Sn(2)	118,21(19)	C(8)-C(7)-C(9)	109,2(7)
Br(1)-Sn(1)-Sn(2)	109,33(3)	C(5)-C(11A)-C(14A)	114(2)
Sn(2)#1-Sn(1)-Sn(2)	98,24(2)	C(5)-C(11A)-C(13A)	114,7(19)
C(29)-Sn(2)-C(15)	112,3(3)	C(14A)-C(11A)-C(13A)	103(2)
C(29)-Sn(2)-Sn(1)#1	110,58(18)	C(5)-C(11A)-C(12A)	106,4(19)
C(15)-Sn(2)-Sn(1)#1	119,2(2)	C(14A)-C(11A)-C(12A)	113(2)
C(29)-Sn(2)-Sn(1)	119,6(2)	C(13A)-C(11A)-C(12A)	107(2)
C(15)-Sn(2)-Sn(1)	110,5(2)	C(14B)-C(11B)-C(13B)	113,1(19)
Sn(1)#1-Sn(2)-Sn(1)	81,76(2)	C(14B)-C(11B)-C(12B)	106,0(18)
C(6)-C(1)-C(2)	120,5(7)	C(13B)-C(11B)-C(12B)	110(2)
C(6)-C(1)-Sn(1)	111,5(6)	C(14B)-C(11B)-C(5)	111,9(19)
C(2)-C(1)-Sn(1)	128,0(6)	C(13B)-C(11B)-C(5)	105,9(16)
C(3)-C(2)-C(1)	115,7(8)	C(12B)-C(11B)-C(5)	109,8(17)
C(3)-C(2)-C(7)	115,1(7)	C(20)-C(15)-C(16)	119,0(6)
C(1)-C(2)-C(7)	129,2(7)	C(20)-C(15)-Sn(2)	111,6(5)
C(4)-C(3)-C(2)	122,8(9)	C(16)-C(15)-Sn(2)	129,3(5)
C(3)-C(4)-C(5)	121,5(9)	C(17)-C(16)-C(15)	115,8(7)
C(6)-C(5)-C(4)	116,2(9)	C(17)-C(16)-C(21)	117,6(7)
C(6)-C(5)-C(11A)	125,5(15)	C(15)-C(16)-C(21)	126,5(6)
C(4)-C(5)-C(11A)	117,8(14)	C(18)-C(17)-C(16)	124,1(8)
C(6)-C(5)-C(11B)	120,5(13)	C(17)-C(18)-C(19)	121,6(7)
C(4)-C(5)-C(11B)	122,6(12)	C(18)-C(19)-C(20)	115,3(7)
C(1)-C(6)-C(5)	123,4(8)	C(18)-C(19)-C(25)	123,5(7)
C(10)-C(7)-C(2)	114,2(6)	C(20)-C(19)-C(25)	121,1(7)
C(10)-C(7)-C(8)	107,2(7)	C(19)-C(20)-C(15)	124,1(7)

C(24B)-C(21)-C(22B)	121(3)	C(36A)-C(35)-C(37A)	107,6(12)
C(22A)-C(21)-C(23A)	110,7(9)	C(30)-C(35)-C(37A)	109,1(11)
C(24B)-C(21)-C(23B)	88,8(13)	C(37B)-C(35)-C(38B)	109,1(14)
C(22B)-C(21)-C(23B)	102(3)	C(36B)-C(35)-C(38B)	109,0(13)
C(24B)-C(21)-C(16)	113,8(16)	C(30)-C(35)-C(38B)	113,2(10)
C(22B)-C(21)-C(16)	119(2)	C(33)-C(39)-C(42)	113,1(8)
C(22A)-C(21)-C(16)	113,7(8)	C(33)-C(39)-C(41)	108,4(7)
C(23A)-C(21)-C(16)	112,4(8)	C(42)-C(39)-C(41)	108,8(8)
C(23B)-C(21)-C(16)	103,8(16)	C(33)-C(39)-C(40)	109,5(7)
C(22A)-C(21)-C(24A)	106,0(9)	C(42)-C(39)-C(40)	108,5(8)
C(23A)-C(21)-C(24A)	102,9(8)	C(41)-C(39)-C(40)	108,4(8)
C(16)-C(21)-C(24A)	110,3(7)	C(44A)-C(43A)-C(48A)	120,0
C(27)-C(25)-C(19)	109,8(8)	C(44A)-C(43A)-C(49A)	120,3(15)
C(27)-C(25)-C(26)	109,1(8)	C(48A)-C(43A)-C(49A)	119,7(15)
C(19)-C(25)-C(26)	112,0(7)	C(45A)-C(44A)-C(43A)	120,0
C(27)-C(25)-C(28)	107,8(8)	C(46A)-C(45A)-C(44A)	120,0
C(19)-C(25)-C(28)	108,8(8)	C(45A)-C(46A)-C(47A)	120,0
C(26)-C(25)-C(28)	109,2(8)	C(48A)-C(47A)-C(46A)	120,0
C(34)-C(29)-C(30)	118,3(7)	C(47A)-C(48A)-C(43A)	120,0
C(34)-C(29)-Sn(2)	111,8(6)	C(44B)-C(43B)-C(48B)	120,0
C(30)-C(29)-Sn(2)	129,8(6)	C(44B)-C(43B)-C(49B)	115,9(14)
C(31)-C(30)-C(29)	116,6(8)	C(48B)-C(43B)-C(49B)	124,0(14)
C(31)-C(30)-C(35)	118,4(7)	C(45B)-C(44B)-C(43B)	120,0
C(29)-C(30)-C(35)	124,9(8)	C(46B)-C(45B)-C(44B)	120,0
C(30)-C(31)-C(32)	124,3(9)	C(45B)-C(46B)-C(47B)	120,0
C(31)-C(32)-C(33)	120,2(8)	C(48B)-C(47B)-C(46B)	120,0
C(34)-C(33)-C(32)	116,7(7)	C(47B)-C(48B)-C(43B)	120,0
C(34)-C(33)-C(39)	120,9(7)	C(51A)-C(50A)-C(55A)	120,0
C(32)-C(33)-C(39)	122,4(8)	C(51A)-C(50A)-C(56A)	119,6(15)
C(33)-C(34)-C(29)	123,8(7)	C(55A)-C(50A)-C(56A)	120,2(16)
C(38A)-C(35)-C(36A)	110,6(10)	C(50A)-C(51A)-C(52A)	120,0
C(37B)-C(35)-C(36B)	106,0(16)	C(53A)-C(52A)-C(51A)	120,0
C(37B)-C(35)-C(30)	114,5(14)	C(52A)-C(53A)-C(54A)	120,0
C(38A)-C(35)-C(30)	108,8(8)	C(55A)-C(54A)-C(53A)	120,0
C(36A)-C(35)-C(30)	113,5(9)	C(54A)-C(55A)-C(50A)	120,0
C(36B)-C(35)-C(30)	104,5(11)	C(51B)-C(50B)-C(55B)	120,0
C(38A)-C(35)-C(37A)	107,1(11)	C(51B)-C(50B)-C(56B)	122,1(16)

C(55B)-C(50B)-C(56B)	117,9(16)	C(54B)-C(53B)-C(52B)	120,0
C(52B)-C(51B)-C(50B)	120,0	C(55B)-C(54B)-C(53B)	120,0
C(51B)-C(52B)-C(53B)	120,0	C(54B)-C(55B)-C(50B)	120,0

5.1.6 1,1,2,3,3,4-Hexakis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)tetrastannacyclobutan (Verbindung 44)

Zusammensetzung	Sn ₄ (C ₁₄ H ₂₁) ₆		
Empirische Summenformel	C ₈₄ H ₁₂₆ Sn ₄		
Molare Masse [g/mol]	1610,61		
Messtemperatur [K]	153(2)		
Wellenlänge [pm]	71,073		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	Pbca		
Dimensionen der Elementarzelle [Å] [°]	a = 19,7213(12)	α = 90	
	b = 20,4749(7)	β = 90	
	c = 20,5760(7)	γ = 90	
Zellvolumen [Å ³]	8308,4(6)		
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4		
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1,288		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,227		
F(000)	3320		
Kristallgröße [mm ³]	0,36 x 0,26 x 0,20		
Θ-Bereich zur Datenerhebung [°]	2,07 bis 26,12		
Indexbereiche	-24 ≤ h ≤ 24, -25 ≤ k ≤ 25, -25 ≤ l ≤ 25		
Anzahl der gemessenen Reflexe	86848		
Unabhängige Reflexe	8244 [R(int) = 0,0568]		
Beobachtete Reflexe	6220 [I > 2σ(I)]		
Vollständigkeit für Θ = 26,12° [%]	99,7		
Absorptionskorrektur	numerisch		
Max. und min. Transmission	0,7914 und 0,6664		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F ²		
Daten / Einschränkungen / Parameter	8244 / 0 / 393		
Goodness-of-fit an F ²	0,909		
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0240, wR2 = 0,0555		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0391, wR2 = 0,0591		
Max. / min. Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	1,239 / -0,368		

Ortskoordinaten [*10⁴] und isotrope Auslenkungsparameter [Å²*10³]

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	5757(1)	359(1)	5416(1)	19(1)
Sn(2)	5028(1)	793(1)	4281(1)	18(1)
C(1)	6604(1)	-137(1)	4908(1)	22(1)
C(2)	7303(1)	-52(1)	5041(1)	25(1)
C(3)	7759(1)	-443(1)	4688(2)	34(1)
C(4)	7553(2)	-882(2)	4225(2)	35(1)
C(5)	6868(1)	-961(1)	4070(1)	27(1)
C(6)	6410(1)	-583(1)	4424(1)	23(1)
C(7)	7575(1)	435(1)	5551(1)	32(1)

C(8)	7331(2)	1130(1)	5401(2)	39(1)
C(9)	7338(2)	236(2)	6234(2)	45(1)
C(10)	8355(2)	460(2)	5560(2)	47(1)
C(11)	6654(2)	-1439(1)	3535(2)	35(1)
C(12)	5892(2)	-1412(2)	3406(2)	50(1)
C(13)	7022(2)	-1257(2)	2908(2)	70(1)
C(14)	6837(2)	-2135(2)	3741(2)	60(1)
C(15)	4668(1)	1781(1)	4502(1)	24(1)
C(16)	4126(2)	2151(1)	4252(2)	33(1)
C(17)	4038(2)	2774(2)	4522(2)	49(1)
C(18)	4449(2)	3033(1)	4996(2)	46(1)
C(19)	4992(2)	2682(1)	5242(2)	33(1)
C(20)	5081(1)	2057(1)	4987(1)	27(1)
C(21A)	3550(3)	1916(2)	3787(3)	28(1)
C(22A)	2879(3)	1801(3)	4147(3)	48(1)
C(24A)	3743(3)	1286(2)	3421(3)	37(1)
C(23A)	3445(3)	2446(3)	3273(3)	46(1)
C(21B)	3746(4)	1968(3)	3615(4)	25(2)
C(22B)	4182(4)	1991(4)	3012(4)	44(2)
C(23B)	3137(5)	2427(4)	3518(4)	42(2)
C(24B)	3464(4)	1286(3)	3699(4)	34(2)
C(25)	5452(2)	2973(2)	5770(2)	42(1)
C(26)	5811(2)	3575(2)	5508(2)	66(1)
C(27)	5014(2)	3180(2)	6361(2)	62(1)
C(28)	5962(2)	2487(2)	6024(2)	61(1)
C(29)	5411(1)	623(1)	3293(1)	25(1)
C(30)	6021(1)	813(1)	2985(1)	27(1)
C(31)	6133(2)	552(2)	2368(2)	37(1)
C(32)	5675(2)	155(2)	2049(1)	41(1)
C(33)	5062(2)	-14(1)	2329(1)	32(1)
C(34)	4959(2)	217(1)	2960(1)	27(1)
C(35)	6564(1)	1286(2)	3247(1)	33(1)
C(36)	6670(2)	1838(2)	2755(2)	51(1)
C(37)	6373(2)	1605(2)	3887(2)	41(1)
C(38)	7237(2)	913(2)	3345(2)	54(1)
C(39)	4507(2)	-420(2)	1983(2)	45(1)
C(40)	3850(2)	12(3)	1936(3)	89(2)

C(41)	4692(3)	-601(4)	1312(3)	146(4)
C(42)	4297(3)	-991(2)	2378(2)	86(2)

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Sn(1)-C(1)	2,217(3)	C(18)-C(19)	1,385(4)
Sn(1)-Sn(2)	2,8828(2)	C(19)-C(20)	1,395(4)
Sn(1)-Sn(2)#1	2,8890(2)	C(19)-C(25)	1,536(4)
Sn(2)-C(15)	2,193(2)	C(21A)-C(23A)	1,528(8)
Sn(2)-C(29)	2,195(3)	C(21A)-C(22A)	1,534(8)
Sn(2)-Sn(1)#1	2,8890(2)	C(21A)-C(24A)	1,543(7)
C(1)-C(6)	1,403(4)	C(21B)-C(22B)	1,510(12)
C(1)-C(2)	1,415(3)	C(21B)-C(24B)	1,512(10)
C(2)-C(3)	1,407(4)	C(21B)-C(23B)	1,539(11)
C(2)-C(7)	1,545(4)	C(25)-C(28)	1,506(5)
C(3)-C(4)	1,370(4)	C(25)-C(26)	1,521(5)
C(4)-C(5)	1,397(4)	C(25)-C(27)	1,551(5)
C(5)-C(6)	1,393(4)	C(29)-C(34)	1,397(4)
C(5)-C(11)	1,532(4)	C(29)-C(30)	1,414(4)
C(7)-C(8)	1,535(4)	C(30)-C(31)	1,396(4)
C(7)-C(9)	1,536(4)	C(30)-C(35)	1,542(4)
C(7)-C(10)	1,539(4)	C(31)-C(32)	1,381(5)
C(11)-C(12)	1,526(5)	C(32)-C(33)	1,383(4)
C(11)-C(13)	1,527(5)	C(33)-C(34)	1,397(4)
C(11)-C(14)	1,531(4)	C(33)-C(39)	1,549(4)
C(15)-C(16)	1,406(4)	C(35)-C(37)	1,516(4)
C(15)-C(20)	1,406(4)	C(35)-C(36)	1,531(4)
C(16)-C(17)	1,402(4)	C(35)-C(38)	1,544(4)
C(16)-C(21B)	1,558(8)	C(39)-C(41)	1,475(6)
C(16)-C(21A)	1,562(6)	C(39)-C(42)	1,483(6)
C(17)-C(18)	1,373(5)	C(39)-C(40)	1,570(6)
C(1)-Sn(1)-Sn(2)	97,77(6)	C(15)-Sn(2)-Sn(1)#1	122,34(7)
C(1)-Sn(1)-Sn(2)#1	97,56(6)	C(29)-Sn(2)-Sn(1)#1	104,78(7)
Sn(2)-Sn(1)-Sn(2)#1	99,158(7)	Sn(1)-Sn(2)-Sn(1)#1	80,842(7)
C(15)-Sn(2)-C(29)	116,72(10)	C(6)-C(1)-C(2)	118,9(2)
C(15)-Sn(2)-Sn(1)	106,14(7)	C(6)-C(1)-Sn(1)	115,29(17)
C(29)-Sn(2)-Sn(1)	121,95(7)	C(2)-C(1)-Sn(1)	125,84(19)

C(3)-C(2)-C(1)	116,9(2)	C(22A)-C(21A)-C(24A)	108,6(4)
C(3)-C(2)-C(7)	119,8(2)	C(23A)-C(21A)-C(16)	107,7(4)
C(1)-C(2)-C(7)	123,3(2)	C(22A)-C(21A)-C(16)	112,3(4)
C(4)-C(3)-C(2)	122,8(3)	C(24A)-C(21A)-C(16)	112,1(4)
C(3)-C(4)-C(5)	121,4(3)	C(22B)-C(21B)-C(24B)	109,4(6)
C(6)-C(5)-C(4)	116,3(3)	C(22B)-C(21B)-C(23B)	108,6(7)
C(6)-C(5)-C(11)	123,5(2)	C(24B)-C(21B)-C(23B)	107,0(7)
C(4)-C(5)-C(11)	120,3(3)	C(22B)-C(21B)-C(16)	114,2(6)
C(5)-C(6)-C(1)	123,7(2)	C(24B)-C(21B)-C(16)	107,6(6)
C(8)-C(7)-C(9)	109,6(3)	C(23B)-C(21B)-C(16)	109,7(6)
C(8)-C(7)-C(10)	106,5(2)	C(28)-C(25)-C(26)	110,4(3)
C(9)-C(7)-C(10)	107,6(3)	C(28)-C(25)-C(19)	112,6(3)
C(8)-C(7)-C(2)	110,7(2)	C(26)-C(25)-C(19)	109,8(3)
C(9)-C(7)-C(2)	110,2(2)	C(28)-C(25)-C(27)	106,3(3)
C(10)-C(7)-C(2)	112,1(3)	C(26)-C(25)-C(27)	108,3(3)
C(12)-C(11)-C(13)	108,2(3)	C(19)-C(25)-C(27)	109,3(3)
C(12)-C(11)-C(14)	108,3(3)	C(34)-C(29)-C(30)	119,1(2)
C(13)-C(11)-C(14)	110,4(3)	C(34)-C(29)-Sn(2)	109,21(18)
C(12)-C(11)-C(5)	112,0(2)	C(30)-C(29)-Sn(2)	131,6(2)
C(13)-C(11)-C(5)	108,7(3)	C(31)-C(30)-C(29)	115,9(3)
C(14)-C(11)-C(5)	109,3(3)	C(31)-C(30)-C(35)	116,6(2)
C(16)-C(15)-C(20)	118,8(2)	C(29)-C(30)-C(35)	127,4(2)
C(16)-C(15)-Sn(2)	131,9(2)	C(32)-C(31)-C(30)	123,6(3)
C(20)-C(15)-Sn(2)	109,26(18)	C(31)-C(32)-C(33)	121,4(3)
C(17)-C(16)-C(15)	116,1(3)	C(32)-C(33)-C(34)	115,4(3)
C(17)-C(16)-C(21B)	119,6(4)	C(32)-C(33)-C(39)	124,1(3)
C(15)-C(16)-C(21B)	122,9(4)	C(34)-C(33)-C(39)	120,5(3)
C(17)-C(16)-C(21A)	115,6(3)	C(33)-C(34)-C(29)	124,4(3)
C(15)-C(16)-C(21A)	127,6(3)	C(37)-C(35)-C(36)	106,9(3)
C(18)-C(17)-C(16)	124,0(3)	C(37)-C(35)-C(30)	113,7(2)
C(17)-C(18)-C(19)	121,0(3)	C(36)-C(35)-C(30)	109,1(2)
C(18)-C(19)-C(20)	115,8(3)	C(37)-C(35)-C(38)	108,2(3)
C(18)-C(19)-C(25)	121,0(3)	C(36)-C(35)-C(38)	109,5(3)
C(20)-C(19)-C(25)	123,2(3)	C(30)-C(35)-C(38)	109,4(3)
C(19)-C(20)-C(15)	124,2(3)	C(41)-C(39)-C(42)	112,5(5)
C(23A)-C(21A)-C(22A)	109,1(5)	C(41)-C(39)-C(33)	113,0(3)
C(23A)-C(21A)-C(24A)	106,9(5)	C(42)-C(39)-C(33)	111,6(3)

C(41)-C(39)-C(40)	106,8(5)	C(33)-C(39)-C(40)	108,0(3)
C(42)-C(39)-C(40)	104,3(4)		

5.2 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Ad	Adamantyl
ar	aromatisch
Ar	Aryl
c	cyclo
Fp.	Schmelzpunkt
GC	Gaschromatographie
iPr	Isopropyl
Kp.	Siedepunkt
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
[M] ⁺	Molekülion
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
MS	Massenspektrum
<i>n</i>	normal
Naph	Naphthyl
OMe	Methoxy
Ph	Phenyl
R	Rest
rel. Int.	Relative Intensität
RT	Raumtemperatur
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultraviolett/Visible
δ	chemische Verschiebung
Δ	Erhitzen
ϵ	molare Extinktion
λ_{\max}	Absorptionsmaximum
$h\nu$	photolytisch

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2004 bis Dezember 2006 im Fachbereich Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Prof. Dr. Manfred Weidenbruch.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Manfred Weidenbruch für die interessante Themenstellung sowie für seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Mathias Wickleder danke ich besonders für die freundliche Übernahme des Zweitreferats.

Herrn Prof. Dr. Thomas Müller möchte ich für die Weiterbeschäftigung in seiner Arbeitsgruppe und die damit verbundene finanzielle Unterstützung in der Endphase meiner Promotion danken.

Herrn Rainer Schmidt danke ich für die gaschromatographischen Untersuchungen und für die Messungen der UV/Vis-Spektren.

Bei Herrn Dipl.-Chem. Wolfgang Saak bedanke ich mich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und für die spannenden Geschichten im Röntgenraum. Herrn Dipl.-Ing. Detlev Haase gilt mein Dank für die Berechnung der Strukturen.

Frau Marlies Rundshagen und Herrn Dieter Neemeyer danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Ich bedanke mich bei Frau Maria Ahrnsen für ihre beispiellose Hilfsbereitschaft und ihre liebenswerte Art. Bei Michaela Schwarting bedanke ich mich für die angenehmen Gespräche in der Analytischen Ausgabe. Frau Dr. Annemarie Schäfer danke ich für die vielen praktischen Tipps und ihre stete Diskussionsbereitschaft. Für die Erledigung der vielen kleinen organisatorischen Angelegenheiten möchte ich mich bei Frau Petra Rösner herzlich bedanken.

Bei den Auszubildenden Frau Sarah Einert und Frau Sonja Scholz bedanke ich mich für die Unterstützung bei der praktischen Arbeit.

Ich danke allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Dr. Mathias Wickleder sowie Herrn Prof. Dr. Thomas Müller für die vielen angenehmen Stunden auch außerhalb des Büroalltags.

Herrn Dipl.-Chem. Björn Pampuch, Frau Dipl.-Chem. Annika Schöpfer und Frau Dipl.-Chem. Peggy Kalina danke ich besonders herzlich für die jahrelange angenehme Zusammenarbeit, für die netten Gespräche, für die unterhaltsamen Kaffeepausen und für das Korrekturlesen.

Mein herzlichster Dank gilt meiner lieben Freundin Eva, die mich durch die vielen kleinen Höhen und Tiefen des Alltags begleitet und mich mit all ihrer Geduld und Liebe unterstützt hat.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Jörg Rembielewski
Anschrift	Hunteweg 26 26203 Wardenburg
Telefon	(0170) 1 98 83 71
E-mail	j.rem@gmx.de
Geburtsdatum	22.01.1975
Geburtsort	Oldenburg
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung & Wehrdienst

1981 - 1995	Schulbildung
05/1995	Schulabschluss: Abitur
07/1995 - 06/1996	Grundwehrdienst

Hochschulausbildung

10/1996	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Oldenburg
12/1998	Diplom-Chemiker-Vorprüfung abgeschlossen
08/2003	Mündliche Diplomprüfungen abgeschlossen
09/2003 - 03/2004	Diplomarbeit bei Prof. Dr. Manfred Weidenbruch, Fachbereich Anorganische Chemie, Universität Oldenburg
seit 04/2004	Promotion bei Prof. Dr. Manfred Weidenbruch, Fachbereich Anorganische Chemie, Universität Oldenburg

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, Juli 2007