

Liste der verwendeten Abkürzungen

Alkylarylstannyle	[(2,4,6,-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-2-methyl-3(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)propyl]stannyle
Ar	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
t-Bu	<i>tert</i> -Butyl
CI	chemische Ionisation
COLOC	<u>C</u> orrelated Spectroscopy for <u>L</u> ong Range <u>C</u> ouplings
COSY	<u>C</u> orrelated <u>S</u> pectroscopy
δ	chemische Verschiebung bezogen auf einen Standard
Dip	2,6-Diisopropylphenyl
d	Tage
Fp	Schmelzpunkt
h ν	Bestrahlung
IR	Infrarot
Kp	Siedepunkt
λ	Wellenlänge
m/z	Ionenmasse / Ionenladung
M	Molmasse
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
nm	Nanometer
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonanz
ppm	parts per <u>m</u> illion
Supermesityl	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
THF	Tetrahydrofuran
Tip	2,4,6-Triisopropylphenyl
UV/Vis	Ultra Violett/Visible

Zur Beschreibung der Kernresonanz-Spektren verwendete Abkürzungen:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
sept	Septett
m	Multiplett
Cp	primäres Kohlenstoffatom
Cs	sekundäres Kohlenstoffatom
Ct	tertiäres Kohlenstoffatom
Cq	quartäres Kohlenstoffatom

Die relative Intensität der Absorptionen in den IR-Spektren wurde wie folgt abgekürzt:

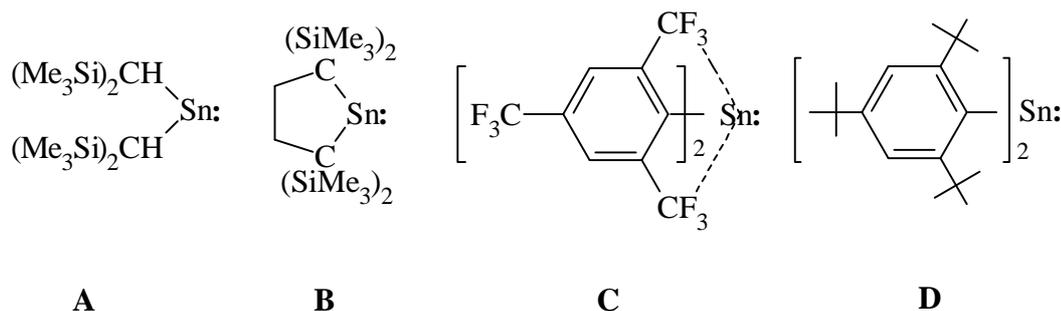
vs	sehr stark
s	stark
m	mittel
w	schwach
vw	sehr schwach

Anmerkung

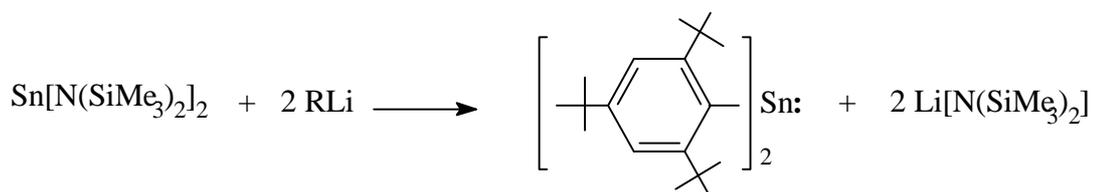
Anstelle der von der IUPAC vorgeschlagenen Bezeichnung „Stannandiy!“ wird im folgenden der allgemein gebräuchliche Begriff „Stannylene“ verwendet.

1 Einleitung

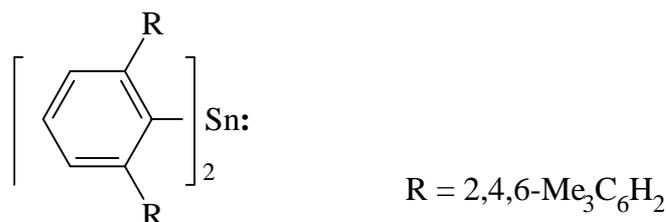
Obgleich das erste Dialkylstannylene **A** schon 1973 von Lappert et al.^[1] in Lösung nachgewiesen worden ist, sind strukturell charakterisierte Stannylene ohne intramolekulare Donorstabilisierung erst in den letzten Jahren bekannt geworden.



Dazu gehört das 1991 von Kira et al.^[2] beschriebene cyclische Stannylene **B**, das sich nur graduell von der Verbindung **A** unterscheidet. Zwar wurde schon 1991 über die Struktur des Diarylstannylen **C** berichtet^[3], welches zusätzlich eine zweite kristalline Form mit sehr schwachen Zinn-Zinn-Kontakten bildet^[4], aber aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den *ortho*- CF_3 -Fluoratomen und dem Zinnatom ist **C** eher den intramolekular donorstabilisierten Stannylenen zuzuordnen. Das erste Diarylstannylene ohne Donorstabilisierung **D** erhielt Schlaefke aus unserem Arbeitskreis^[5] durch Umsetzung eines Zinn(II)-amids^[6] mit Tri-*tert*-butylphenyllithium (RLi).

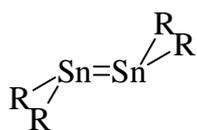


Kürzlich gelang Power et al.^[7] mit der sterisch extrem überladenen Verbindung **E** die Herstellung und Charakterisierung eines weiteren Diarylstannylen.

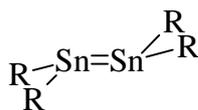


E

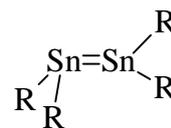
Ebenso selten sind Moleküle mit einer Zinn-Zinn-Doppelbindung. So wurde die erste Verbindung dieser Art **F** zwar schon 1976 von Lappert et al.^[8,9] hergestellt und vollständig charakterisiert, jedoch konnten diesem Molekül erst fast zwanzig Jahre später mit den Distannenen **G** und **H** zwei weitere Beispiele an die Seite gestellt werden.



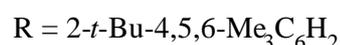
F



G



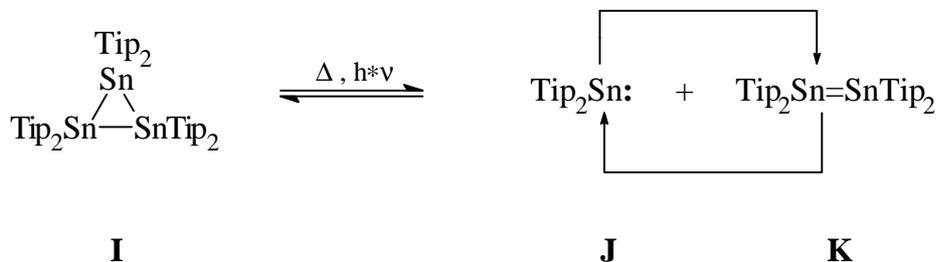
H



Alle drei Distannene unterscheiden sich stark in ihrem räumlichen Bau. Während die zentrosymmetrische Verbindung **F** mit einer *trans*-Abwinklung von 41° und einer Bindungslänge von $276,8(1)$ pm gut mit den von der Theorie errechneten Werten für die Stammverbindung Sn_2H_4 übereinstimmt, weicht **G** der durch die sperrigen Gruppen verursachten Spannung durch eine sehr starke Verdrillung der Doppelbindung von $63,2^\circ$ aus^[10]. Noch ungewöhnlicher verhält sich die von Kilian aus unserem Arbeitskreis synthetisierte Verbindung **H**, bei der ein Zinnatom eine außergewöhnlich große *trans*-Abwinklung der Substituenten von $64,4^\circ$ aufweist, während das zweite Zinnatom nahezu planar umgeben ist^[11].

Allen drei Distannenen und ebenso der kürzlich beschriebenen Verbindung $\text{RR}'\text{Sn}=\text{SnRR}'$, mit $R = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $R' = 2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ^[12] ist ihre Beständigkeit in festem Zustand gemeinsam, während sie in Lösung weitgehend in die entsprechend

substituierten Stannylene zerfallen. Eine Ausnahme bildet das zuerst von Masamune und Sita^[13] thermisch oder photolytisch aus dem Cyclotristannen **I** generierte Distannen **K**, das seine strukturelle Integrität auch in der Lösung beibehält.



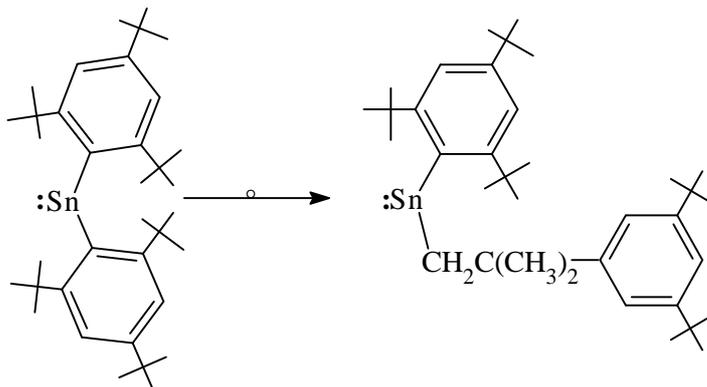
Schäfer aus unserem Arbeitskreis gelang es, neben der vereinfachten Synthese von **I** auch die Bruchstücke **J** und **K** durch Abfangprodukte zu charakterisieren und so ihre Existenz in der Lösung nachzuweisen^[14-16]. Eine Röntgenstrukturanalyse des Distannens **K** liegt bisher nicht vor, da dieses Teilchen im festen Zustand wieder vollständig in den Dreiring **I** übergeht.

Eine Besonderheit zeigt das Diarylstannylene **D**. Im festen Zustand ist es weitgehend stabil, in Lösung erfolgt hingegen eine Aryl/Alkyl-Isomerisierung zu einem heterolytischen Alkylarylstannylene. Entsprechend enthalten alle bisher vorgenommenen Abfangreaktionen von **D** eine Alkylarylstannylene-Gruppe im Molekül.

Aufgabe dieser Arbeit war es nun zu prüfen, ob Folgereaktionen von **D** mit geeigneten Substraten auch ohne eine Umlagerung möglich sind.

2 Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylene, das erste Diarylstannylene ohne intramolekulare Donorstabilisierung, ist im festen Zustand fast unbegrenzt haltbar, in Lösung tritt hingegen eine unterschiedlich schnell ablaufende Umlagerung einer Arylgruppe unter Bildung eines heterolytischen Alkylarylstannylens ein.

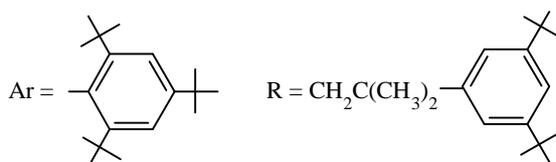
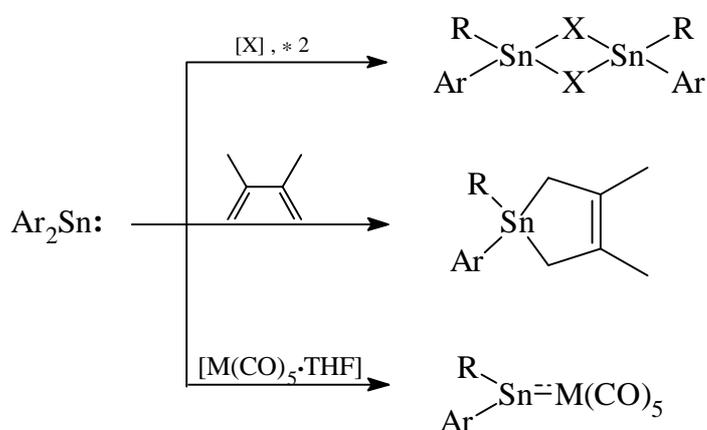


Wie in der vorangegangenen Diplomarbeit gezeigt werden konnte, verläuft diese Isomerisierung irreversibel zum Alkylarylstannylene. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird dabei stark von der Art des Lösungsmittels, der Temperatur und der Gegenwart anderer Substanzen beeinflusst. Einige Untersuchungen während meiner Diplomarbeit^[51] hatten ergeben, daß diese Umlagerung in Benzol als Lösungsmittel bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Wochen abgeschlossen ist. Als Sonden, um den Grad der Umlagerung zu verfolgen, können die NMR-Spektren aller drei im Molekül enthaltenen Kernsorten dienen. So zeigt im Protonenspektrum das Auftreten eines Dubletts bei 7,57 ppm und eines Triplettts bei 7,40 ppm, sowie im Bereich der aliphatischen Wasserstoffkerne ein Singulett bei 1,69 ppm das Vorliegen der zinngebundenen Alkylgruppe an. Ebenso charakteristisch ist im ¹³C-NMR-Spektrum das Auftreten eines Signals bei 62,52 ppm, welches der CH₂-Gruppe zuzuordnen ist. Noch eindeutiger sollte das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum sein, das für das Diarylstannylene ein Singulett bei 1105,0 ppm, für das Alkylarylstannylene hingegen eines bei 960,8 ppm liefert. Allerdings kann hierbei die lange Meßzeit das Ergebnis verfälschen.

Stilger^[17] aus unserem Arbeitskreis konnte zeigen, daß Donor-Solventien wie THF oder Diethylether die Umlagerung ebenso beschleunigen wie eine Temperaturerhöhung der Lösung. Auch schwache Lewis-Säuren, beispielsweise

Zinn(II)-chlorid, führen zu einer Erhöhung der Umwandlungsgeschwindigkeit. Der mechanistische Ablauf der Isomerisierung ist noch ungesichert. Allerdings deuten das Auftreten von Stannylkationen R_3Sn^+ im Massenspektrum, sowie der Nachweis von Stannylradikalen $R_3Sn\cdot$ ($R = \text{Alkyl}$ oder Aryl) in den ESR-Spektren dieser oder verwandter Verbindungen darauf hin, daß offensichtlich intermolekulare Übertragungsreaktionen an der Umlagerung beteiligt sind.

Alle bisher von Schlaefke^[5, 18] und Stilter^[19-22] vorgenommenen Abfangreaktionen mit schweren Chalkogenen, 1,3-Dienen oder Metallcarbonyl-Fragmenten lieferten ausschließlich Produkte mit einer umgelagerten Alkyl/Aryl-Gruppe.



In dieser Arbeit wurde nun der Frage nachgegangen, ob schnell ablaufende Reaktionen mit geeigneten Substraten oder Verbindungen, die durch end-on oder side-on Koordination des Diarylstannylen eine Stabilisierung bewirken, zu Produkten führen können, welche die intakte Diarylstannylen-Einheit enthalten.

2.1 Reaktionen von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit Aziden

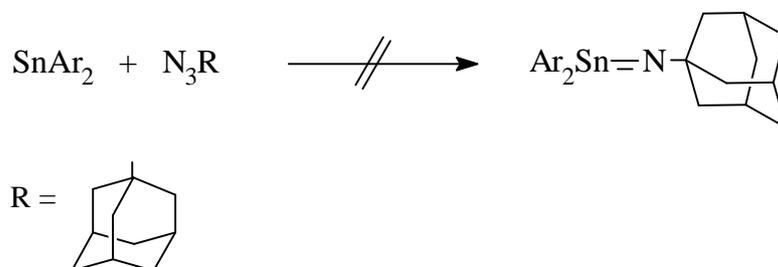
Um eine Zinn-Stickstoff-Doppelbindung sterisch zu stabilisieren, benötigen beide Atomsorten sterisch anspruchsvolle Reste, die gleichzeitig noch die Möglichkeit lassen, daß sich die jeweiligen Fragmente zur Bindungsknüpfung annähern können. Während meiner Diplomarbeit^[51] wurden Azide eingesetzt, welche Trimethylsilyl-, Tri-*tert*-butylsilyl- oder Azido(di-*tert*-butylsilyl)-Gruppen als Substituenten am Stickstoff trugen. Ein Produkt konnte nur im Fall der Umsetzung von Azidotrimethylsilan mit dem Diarylstannylen isoliert werden. Es bildete sich eine Verbindung mit einem 1,3-Diaza-2,4-distannacyclobutanring, welche wahrscheinlich durch Dimerisierung eines primär gebildeten Stannanimins entstand. Im Falle der Umsetzung des sterisch anspruchsvoller substituierten Azidotri-*tert*-butylsilans deuteten spektroskopische Daten auf die Bildung eines Stannanimins hin. Aus der Umsetzung des Diarylstannylen mit Diazidodi-*tert*-butylsilan konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden.

Meller et al.^[23] veröffentlichten 1993 die Umsetzung von 2,6-Diisopropylphenylazid mit Zinnbis[(trimethylsilyl)amid]. Meller erhielt bei einer 1:1-Umsetzung der Komponenten unterhalb von -30 °C ein Stannanimin als Reaktionsprodukt. In Lösung geht es oberhalb dieser Temperatur durch eine intramolekulare Addition einer C-H-Bindung einer der *ortho*-ständigen Isopropylgruppen an die Zinn-Stickstoff-Doppelbindung in ein Stannaindan über. Wurden die Komponenten im Verhältnis 2:1 bei -50 °C umgesetzt, so resultierte ein Tetrazastannolin, ein SnN₄-Fünfring. Diese Struktureinheit hatten Wiberg et al.^[24] bereits 1991 beschrieben. Der Aufbau dieses Moleküls konnte jedoch in keinem Fall durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Stannanimine sind in der Regel nicht stabil und können meist nur über ihr Dimerisationsprodukt^[24, 54-56] nachgewiesen werden.

2.1.1 Versuchte Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit 1-Azidoadamantan

Die Adamantylgruppe ist sterisch ein sehr großer, kompakter und unflexibler Rest. Mit ihr sollte nun versucht werden, eine chemisch beständige Zinn-Stickstoff-

Doppelbindung zu realisieren. Die Hoffnung schien nicht unbegründet, da die gegenüber dem Stannanimin von Meller^[23] geänderten sterischen und auch elektronischen Eigenschaften der Substituenten eine gut abgeschirmte Doppelbindung erwarten ließen.



Zu einer Lösung aus Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen in Toluol wurde in der Kälte ebenfalls in Toluol gelöstes 1-Azidoadamantan getropft. Beim Erwärmen der Lösung veränderte sich ihre Farbe von rot nach orange. Nach dem Einengen der Lösung bildete sich ein farbloser Niederschlag von 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol. Trotz mehrmaligen Austauschs des Lösungsmittels konnte in keinem Fall ein anderer Feststoff isoliert werden.

2.1.2 Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit 1-Azido-2,6-diisopropylbenzol

Die sterisch eher sphärische Adamantylgruppe erwies sich für eine Umsetzung zwischen dem Diarylstannylen und einer Azid-Funktion offensichtlich als ungeeignet. Daher wurde sie gegen die räumlich eher scheibenförmige Diisopropylphenylgruppe ausgetauscht.

Zu einer Lösung aus Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen in Toluol wurde bei -30 °C 1-Azido-2,6-diisopropylbenzol getropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine Gasentwicklung stattfand und ihre Farbe von rot nach gelb überging. Nach dem Einengen der Lösung erhielt man farblose, rechteckige Kristalle einer Verbindung, deren Elementaranalyse auf eine 1:1-Umsetzung der Edukte unter Abspaltung eines Stickstoffmoleküls schließen ließ.

Die Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren erwies sich als äußerst schwierig. Bei Raumtemperatur tritt eine Vielzahl von Rotationshinderungen auf. Diese sind besonders bei den *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppen am Phenylring, aber auch bei einer der Isopropylgruppen vorhanden. Zusätzlich fallen zwei Signale für eine *ortho*- und eine *para*-ständige *tert*-Butylgruppe zufällig zusammen. Die genaue Zuordnung der Signale konnte nur mit Hilfe der COSY-, DEPT-, und COLOC-Spektren erfolgen, welche sich im experimentellen Teil dieser Arbeit befinden.

Im Protonen-NMR-Spektrum sieht man bei 263 K für die *tert*-Butylgruppen vier Signale zwischen 0,87 und 1,62 ppm, wobei die *ortho*-ständigen Gruppen nicht äquivalent sind. Außerdem fallen zwei Signale für eine *ortho*- und eine *para*-ständige-*tert*-Butylgruppe zusammen. Ferner zeigen sich für die Methylprotonen der Diisopropylgruppen drei Signale zwischen 0,43 und 1,23 ppm (ein Multiplett und zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 6,3 Hz) sowie zwei Multipletts für die Methinprotonen der Diisopropylgruppen bei 2,24 und 2,45 ppm. Erste Hinweise auf die Konstitution der isolierten Verbindung lieferten zwei Singulets für Methylprotonen bei 1,53 bzw. 1,81 ppm sowie zwei Dubletts bei 1,80 bzw. 1,83 ppm für eine rotationsgehinderte CH₂-Gruppe. Das Singulett (1H) bei 2,86 ppm kann einem N-H-Proton zugeordnet werden. Vermutlich hat sich ein Stannaindan mit einer CH₂C(CH₃)₂-Einheit gebildet. Damit in Einklang treten ein doppeltes Dublett für das Proton am C(4)_{arom}-Kohlenstoffatom und zwei weitere Dubletts (Kopplungskonstante 7,3 Hz) für die C(3,5)_{arom}-Kohlenstoffe der am Stickstoff gebundenen Gruppe auf. Die restlichen Protonen an den Aromaten erscheinen alle als Singulets im Bereich zwischen 7,33 und 7,66 ppm.

Im Kohlenstoff-NMR-Spektrum liegen die Verschiebungen der primären aliphatischen Kohlenstoffatome zwischen 23,46 und 37,48 ppm, die der quartären zwischen 34,58 und 41,39 ppm. Das Kohlenstoffatom der CH₂-Gruppe wird bei 32,98 ppm beobachtet. Dieser Wert ist im Vergleich zu den von Stilter^[19-21] gefundenen Daten von Übergangsmetall-Stannylenkomplexen um ungefähr 27 ppm hochfeldverschoben. Die Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome liegen zwischen 119,34 und 158,81 ppm. Die Signale für die C(2,6)_{arom}-Kohlenstoffatome des stickstoffgebundenen Liganden sind nicht sichtbar. Sie befinden sich vermutlich unter den Signalen des Lösungsmittels.

Die Verschiebung im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum beträgt 6,1 ppm und spricht ebenfalls für ein vierwertiges Zinnatom.

Im Massenspektrum findet man das Molekülion zu 2% wieder, das Stannylenfragment bildet den Basispeak mit 100%. Im IR-Spektrum ist eine deutliche Bande bei 3358 cm^{-1} für eine N-H-Valenzschwingung^[37] zu erkennen.

Durch die Röntgenstrukturanalyse werden die aus den Spektrendaten abgeleiteten Vermutungen, daß ein Stannaindan mit einem vierfach koordinierten Zinnatom vorliegt, gesichert.

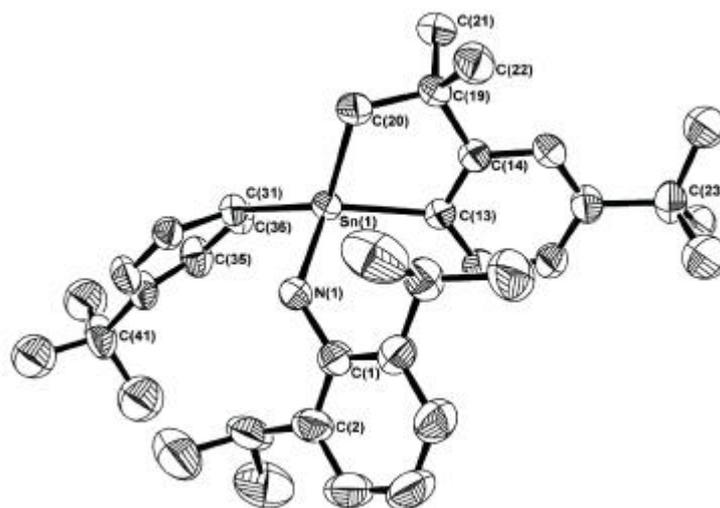


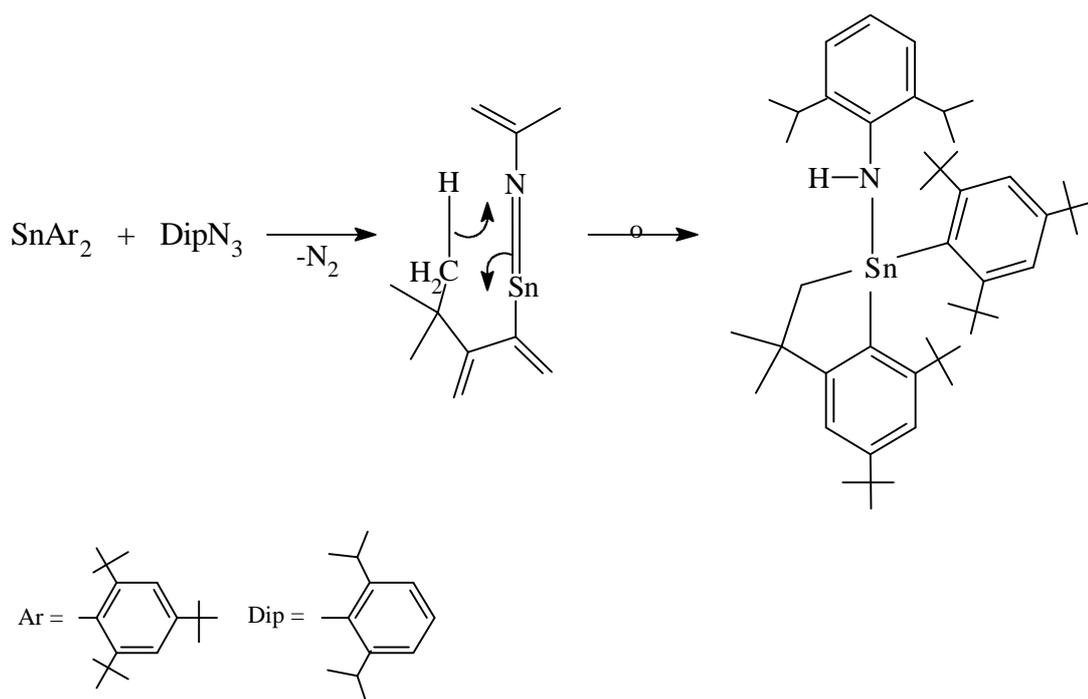
Abb. 1. Struktur von 2,6-Diisopropyl-(5,7-di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1-yl)-amin im Kristall, ohne Wasserstoffatome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die *ortho-tert*-Butylgruppen nicht mit dargestellt.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] mit Standardabweichungen

Sn-N	208,4(3)	N-Sn-C(13)	109,0(12)
Sn-C(13)	219,4(2)	N-Sn-C(31)	93,5(14)
Sn-C(20)	213,7(4)	Sn-C(13)-C(14)	106,9(2)
Sn-C(31)	218,8(4)	C(14)-C(13)-C(20)	111,9(3)
		C(20)-Sn-C(31)	121,0(2)
		C(13)-Sn-C(20)	85,80(13)
		C(13)-C(14)-C(19)	123,9(2)
		C(19)-C(20)-Sn	109,3(3)

Das Molekül hat keine Symmetrieelemente. Aufgrund seiner starken sterischen Überladung besitzt das vierfach koordinierte Zinnatom eine stark verzerrte Umgebung. Innerhalb des fünfgliedrigen Ringsystemes tritt der größte Winkel mit $123,9^\circ$ am Kohlenstoffatom 14, der kleinste mit $85,8^\circ$ am Zinnatom auf. Die Bindungslängen zwischen den Zinn- und Kohlenstoffatomen differieren um 6 pm (213,7-219,4 pm), wobei sie alle im Vergleich zur Ausgangsverbindung (226,7 pm) deutlich verkürzt sind. Die Zinn-Stickstoff-Bindung ist um 3 pm länger als eine normale Einfachbindung (205 pm)^[63].

Die Bildung des Stannaindans könnte mechanistisch dadurch erklärt werden, daß sich zuerst unter Stickstoffabspaltung ein Nitren bildet, das dann mit dem Diarylstannylen ein Stannanimin als Intermediat ergibt. Dieses Stannanimin ist jedoch nicht stabil, sondern liefert durch intramolekulare Addition einer C—H-Bindung von einer der *ortho-tert*-Butylgruppen an die Sn—N-Doppelbindung das isolierte Stannaindan-Derivat.

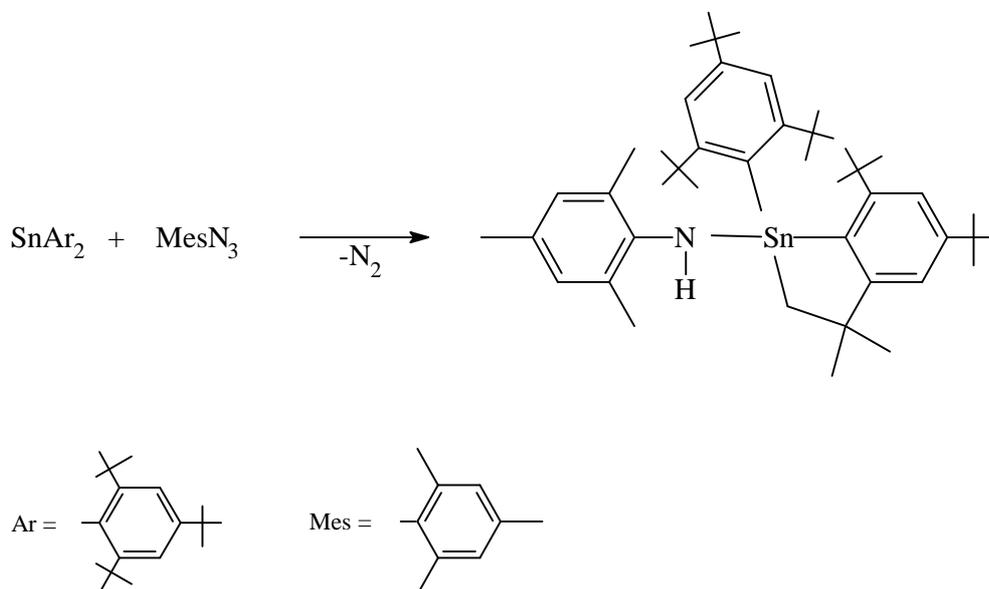


Ein ähnliches Verhalten war auch von Meller^[23] bei der thermischen Belastung seines Stannanimins beobachtet worden. Während bei diesem Autoren die C-H-Addition vom stickstoffgebundenen Substituenten ausging, erfolgt sie bei dieser Reaktion von einer der zinngebundenen Arylgruppen aus.

2.1.3 Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit 1-Azido-2,4,6-trimethylbenzol

Während 1-Adamantylazid keine Reaktion mit dem Diarylstannylen einging, wurde mit dem sterisch weniger anspruchsvollen 1-Azido-2,6-diisopropylbenzol ein Stannaindan-Derivat erhalten. Daraufhin wurde untersucht, ob durch weitere Reduzierung der Raumerfüllung der stickstoffgebundenen Arylgruppe ein ähnliches oder aber abweichendes Reaktionsverhalten eintreten würde. Dazu wurde auf die 2,4,6-Trimethylphenylgruppe zurückgegriffen.

Zu einer Lösung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen in *n*-Hexan wurde bei 0 °C 1-Azido-2,4,6-trimethylbenzol getropft. Die Reaktionslösung wurde langsam erwärmt, wobei eine schwache Gasentwicklung zu beobachten war und die Farbe von dunkelrot nach gelbbraun wechselte. Nach dem Einengen der Lösung bildete sich zuerst ein Niederschlag von 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol, der durch Filtration abgetrennt wurde. Danach wurden farblose Kristalle von 2,4,6-Trimethylphenyl-[5,7-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1-stannaindan-1-yl]-amin erhalten. Die Elementaranalyse bestätigt das Ergebnis.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten für die *tert*-Butylgruppen die erwarteten fünf Singulets im Bereich von 0,92 bis 1,62 ppm auf. In diesem Fall scheint keine Rotationshinderung vorzuliegen. Auch die *ortho*-ständigen Methylgruppen erscheinen als ein Signal bei 1,83 ppm. Nur die beiden Methylenprotonen des starren

Stannaindan-Ringsystemes sind magnetisch nicht äquivalent. Sie erscheinen als Dubletts bei 1,75 bzw. 1,89 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 13,3 Hz. Das stickstoffgebundene Proton tritt bei 2,70 ppm auf. Die Protonen an den Aromaten koppeln über den Ring miteinander, so daß sie als vier getrennte Dubletts zwischen 7,44 und 7,65 ppm erscheinen. Ihre Kopplungskonstanten betragen 1,85 bzw. 1,95 Hz.

Die Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe eines J-mod.-NMR-Spektrums. Die Zuordnung der *ipso*-Kohlenstoffatome konnte durch auftretende ^1J -Kopplungen mit dem Zinnatom erfolgen. Die Größenordnungen der Kopplungen betragen 32,2 bzw. 41,2 Hz. Die chemische Verschiebung des Zinnatoms weist einen Wert von 10,5 ppm auf und befindet sich somit im normalen Bereich für vierwertige Zinnverbindungen^[57]. Im Vergleich zur vorherigen Verbindung ist der Wert um 4 ppm tieffeldverschoben.

Im Massenspektrum ist das Molekülion nur zu 0,1% vorhanden, das Stannylenfragment zu 54% und das Trimethylanilinium zu 100%. Im IR-Spektrum sieht man eine Bande für die N-H-Valenzschwingung^[37] bei 3364 cm^{-1} .

Wahrscheinlich bildete sich auch bei dieser Umsetzung zuerst eine Zinn-Stickstoff-Doppelbindung, an die sich dann ebenfalls eine C—H-Bindung einer *tert*-Butylgruppe addierte, so daß sich ein Stannaindan-Fünfring und eine N—H-Bindung ausbildeten. Die spektroskopischen Daten und die Farbigekeit der Verbindung deuten darauf hin.

2.1.4 Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit 1-Azido-3,5-bis(trifluormethyl)benzol

Die bisher verwendeten Arylazide trugen in *ortho*-Stellung aliphatische Gruppen. Im folgenden wurde nun ein in den *meta*-Positionen substituiertes Arylazid, 1-Azido-3,5-bis(trifluormethyl)benzol, umgesetzt.

Im Verhältnis 1:2 wurde in Toluol gelöstes Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit 1-Azido-3,5-bis(trifluormethyl)benzol versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung ging dabei langsam von rotbraun nach gelbbraun über.

Zusätzlich wurde eine Gasentwicklung beobachtet, die eine Stickstoffabspaltung anzeigte. Beim Einengen der Lösung bildeten sich gelbe Kristalle, welche sich im Gegensatz zu den im vorigen beschriebenen Verbindungen beim Schmelzen unter Gasentwicklung zersetzten.

Bei Raumtemperatur sind im ^1H -NMR-Spektrum einige Signale im aliphatischen Bereich deutlich verbreitert, so daß eine variable Temperaturmessung vorgenommen wurde. Bei 0 °C werden im Bereich von 0,76 bis 1,34 ppm drei Singulets für sechs *tert*-Butylgruppen detektiert. Im Bereich von 7,36 bis 8,14 ppm sind vier Singulets für die aromatischen Protonen im Verhältnis 1:1:1:2 zu beobachten. Bei 50 °C sind im aliphatischen Bereich des Spektrums zwei der drei Singulets stark verbreitert, und im aromatischen Bereich sind nur noch drei Singulets im Verhältnis 2:1:2 zu erkennen. Leider konnte nicht bei noch höherer Temperatur gemessen werden, da die Probe sich zu zersetzen begann. Die Anzahl der Signale, ihre Intensitätsverhältnisse zueinander und die schon bei Raumtemperatur vorliegenden Rotationshinderungen deuten auf ein 2:1-Addukt zwischen dem Azid und dem Diarylstannolen hin, verbunden mit einer sterisch sehr anspruchsvollen Umgebung am Zinnatom. Die Elementaranalyse bestätigt eine 2:1-Umsetzung der Edukte unter Abspaltung von einem Molekül Stickstoff.

Im Massenspektrum ist das Molekülion nur zu 1% nachweisbar, 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol zu 100% und 3,5-Bis(trifluormethyl)anilin zu 84%. Die chemische Verschiebung im ^{119}Sn -NMR-Spektrum beträgt -275,0 ppm. Sie ist im Vergleich zu den vorherigen Azidumsetzungen ungewöhnlich stark hochfeldverschoben und deutet auf ein elektronenreiches, vierfach koordiniertes Zinnatom hin.

Die Röntgenstrukturanalyse der gelben Kristalle bestätigt die aus den analytischen Daten abgeleiteten Vermutungen. Es hat sich ein Tetrazastannolin-Ring gebildet.

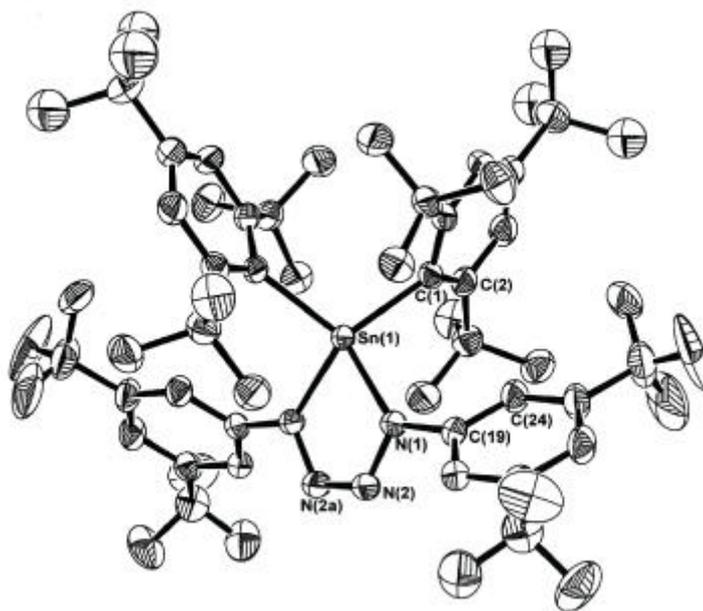


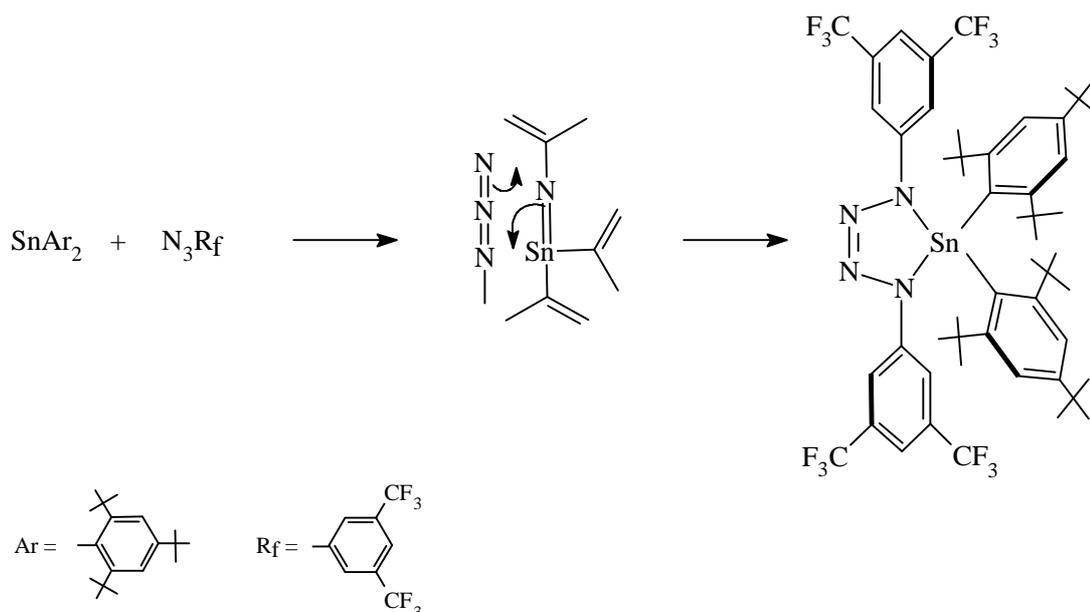
Abb. 2. Struktur von 5,5-Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,4-bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-4,5-dihydro-1H-[1,2,3,4,5]tetrazastannol im Kristall, ohne Wasserstoffatome

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] mit Standardabweichungen

Sn-C(1)	220,(2)5	N(1)-Sn-N(1a)	72,89(10)
Sn-N(1)	201,01(18)	C(1)-Sn-C(1a)	108,18(11)
N(1)-N(2)	138,0(3)	Sn-N(1)-N(2)	116,95(14)
N(2)-N(2a)	126,2(4)	N(1)-N(2)-N(2a)	116,48(12)

Das Zinnatom ist verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben. Das Molekül besitzt einen annähernd planaren Zinn-Stickstoff-Fünfring, dessen Winkelsumme $539,7^\circ$ beträgt. Der N-Sn-N-Bindungswinkel von $72,9^\circ$ ist wesentlich kleiner als in vergleichbaren Verbindungen. Die Sn—N-Bindung ist im Vergleich zu einer normalen Sn—N-Einfachbindung (205 pm)^[63] um 4 pm verkürzt. Die Werte der N(1)—N(2)-Einfach- und N(2)—N(2a)-Doppelbindungen liegen im normalen Bereich für diese Art von Bindungen^[58].

Kristallographisch charakterisierte Verbindungen dieser Art existieren bisher nur mit Silicium^[25, 26] und Germanium^[27, 28]. Mit einem Zinnatom, welches durch Bis(trimethylsilyl)amino- oder Methylgruppen substituiert ist, wurde die SnN₄-Einheit bereits von Meller et al.^[23] und Wiberg et al.^[24] beschrieben, konnte aber noch nicht strukturell charakterisiert werden.



Die Bildung des SnN₄-Ringsystems läßt sich mit Hilfe eines zweistufigen Mechanismus erklären. Unter Stickstoffabspaltung bildete sich zuerst eine Sn—N-Doppelbindung aus, welche dann durch eine [2+3]-Cycloaddition mit einem weiteren Azidmolekül den Fünfring bildete.

Die Farbigkeit der hellgelben Verbindung läßt sich durch einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang der Stickstoffelektronen erklären. Im Massenspektrum ist das Molekülion zu 1% nachweisbar, die Supermesitylengruppe zu 100% und ein Anilinfragment zu 84%. Im IR-Spektrum sieht man für die N=N-Valenzschwingung^[37] eine schwache Bande bei 1534 cm⁻¹.

Auch als die Edukte im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden, konnte nur die Tetrazastannolin-Verbindung isoliert werden. Wurde eine Lösung des Tetrazastannolins in Toluol mehrere Stunden auf 50 °C erwärmt, so fand eine Gasentwicklung statt und die Lösung trübte sich. Danach ließ sich spektroskopisch

kein Edukt mehr nachweisen. Lediglich 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol war als Zersetzungsprodukt zu beobachten.

2.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzungen mit Aziden

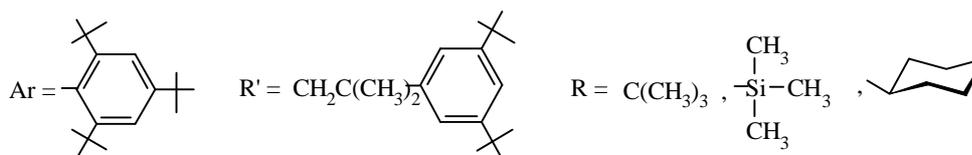
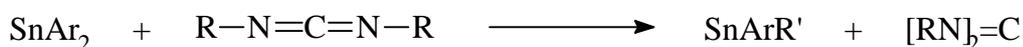
Es ist nun zum ersten Mal gelungen, ein Reaktionsprodukt des Diarylstannylens zu isolieren, in dem kein umgelagerter Supermesitylrest vorliegt. Im Falle der Umsetzungen des Diarylstannylens mit 1-Azido-2,4,6-trimethylbenzol bzw. mit 1-Azido-2,6-diisopropylbenzol konnten Produkte mit einer Stannaindan-Einheit und einer 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe am Zinnatom isoliert werden.

Bei allen Umsetzungen mußte zuerst das zweiwertige Zinnatom durch die freien Elektronenpaare am Stickstoff elektronisch stabilisiert werden, um eine mögliche Alkyl/Aryl-Isomerisierung seiner Substituenten zu verhindern. Unter Stickstoffabspaltung bildet sich dann eine labile Sn—N-Doppelbindung aus, welche anschließend auf verschiedene Arten weiter reagiert. Diese unterschiedlichen Reaktionsweisen können durch die sterischen Ansprüche der Substituenten am Stickstoffatom erklärt werden. Bei phenylsubstituierten Stickstoffatomen deutet alles darauf hin, daß die *ortho*-ständigen Substituenten eine Addition eines weiteren Moleküls verhindern. Statt dessen reagiert die Sn—N-Doppelbindung mit einer C—H-Bindung einer *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppe eines Supermesitylrestes, wobei ein Stannaindan gebildet wird. Wenn der stickstoffgebundene Phenylring Substituenten in *meta*-Position besitzt, wird ein zweites Azidmolekül durch eine [2+3]-Cycloaddition addiert, auch wenn beide Edukte im Verhältnis 1:1 vorgelegt werden. Es bildet sich ein Tetrastannolin.

2.2 Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit Carbodiimiden

Arylazide sind in der Lage, das Diarylstannylen unter primärer end-on oder side-on-Bindung in Lösung zu stabilisieren, an die sich die schnelle Ausbildung einer Zinn-Stickstoff-Doppelbindung unter Stickstoffabspaltung anschließt. Nun sollte untersucht werden, ob ein konjugiertes Doppelbindungssystem, wie es in Carbodiimiden vorliegt, ebenfalls die Umlagerung des Diarylstannylens in der Lösung verhindert, um dann Folgereaktionen mit ihm einzugehen.

Zu einer Lösung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen in Toluol wurde in der Kälte die äquimolare Menge eines Carbodiimids getropft. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur, bei manchen Umsetzungen auch darüber, und mehrtägigem Rühren, konnten in jedem Fall nur das eingesetzte Carbodiimid, das Alkyl/Aryl-isomerisierte Stannylen und 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol isoliert werden. Als Substituenten an den Stickstoffatomen wurden Cyclohexyl, *tert*-Butyl, und Trimethylsilyl gewählt.

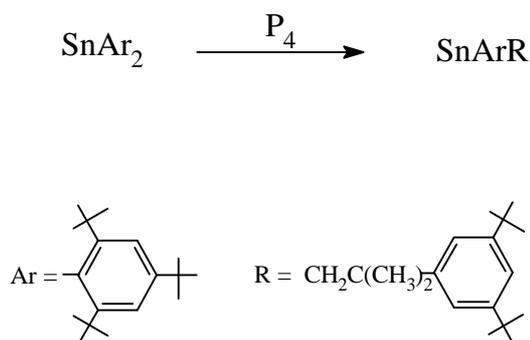


Die lineare NCN-Einheit mit je einem freien Elektronenpaar an den Stickstoffatomen ist nicht in der Lage, das Diarylstannylen zu stabilisieren. Sie scheint vielmehr die Alkyl/Aryl-Isomerisierung zu katalysieren, da diese in Toluol bereits nach zwei Tagen vollständig erfolgt ist. Wie schon gezeigt werden konnte, katalysieren Zinn(II)-chlorid oder Tetrahydrofuran ebenfalls diese Umlagerung^[17]. Beide Verbindungen besitzen ein freies Elektronenpaar, welches vermutlich noch leichter als bei den Carbodiimiden an das Stannylen-Zinnatom koordinieren kann.

2.3 Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit weißem Phosphor

Im weißen Phosphor liegen P₄-Tetraeder vor, wobei sich an jedem Phosphoratom noch ein freies Elektronenpaar befindet. Es sollte nun untersucht werden, ob eine Addition des Diarylstannylen an das Tetraeder stattfindet, oder ob es eine Isomerisierung katalysiert.

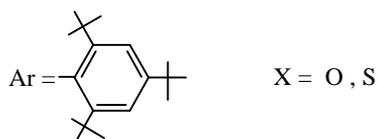
Zu dem in Toluol gelösten Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen wurde bei tiefer Temperatur ebenfalls in Toluol gelöster weißer Phosphor getropft. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie deutlich heller wurde. Nach dem Einengen der Reaktionslösung bildete sich in der Kälte zuerst ein Zinnniederschlag. Nach dessen Abtrennung konnte nur das Alkylarylstannylen isoliert werden. Die Molverhältnisse wurden von 2:1 über 4:1 bis zu 8:1 variiert, wobei als einziges Produkt das umgelagerte Stannylen nachgewiesen werden konnte.



Auch bei dieser Umsetzung scheint es so zu sein, daß die freien Elektronenpaare die Isomerisierung katalysieren, da diese bereits innerhalb weniger Stunden in der Kälte vollständig erfolgt ist. Eine Stabilisierung durch Insertion in eine der P—P-Bindungen scheint nicht möglich zu sein.

2.4 Versuchte Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit Kohlenstoffdioxid oder Kohlenstoffoxidsulfid

Ein weiteres System kumulierter Doppelbindungen mit endständigen freien Elektronenpaaren stellen die Verbindungen der Art XCO (X = O,S) dar.



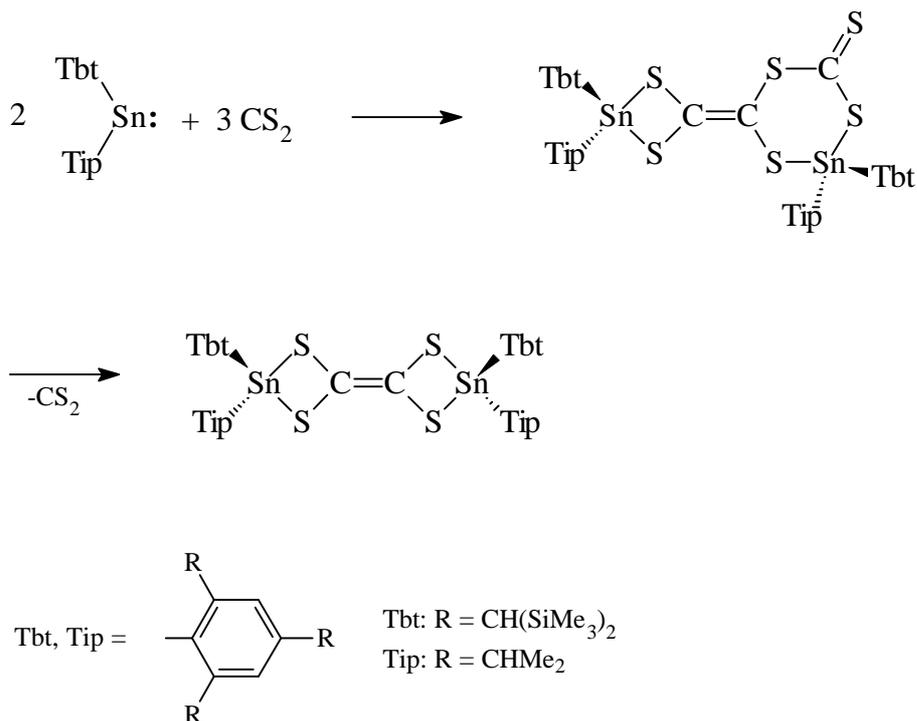
Durch eine Lösung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen in Toluol wurde gasförmiges Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlenstoffoxidsulfid geleitet, wobei sich die Lösung entfärbte. In einer nachgeschalteten Waschflasche mit Palladium(II)-acetat-Lösung zeigte ein schwarzer Niederschlag die Bildung von Kohlenmonoxid an. Es resultierte in beiden Fällen ein farbloser, amorpher, nicht wieder zu lösender Niederschlag. In der Lösung konnte nur 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Affinität des Zinns zum Sauerstoff scheint so groß zu sein, daß sich das Diarylstannylen unter Sauerstoff-Abstraktion sofort zu einem Zinn-Sauerstoff-Polymer zersetzt.

2.5 Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit Schwefelkohlenstoff

Die Umsetzungen von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit Kumulenen, die Sauerstoff enthalten, führten wahrscheinlich aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Zinns zu keinem Erfolg. Im folgenden wurden daher Umsetzungen mit Schwefelkohlenstoff durchgeführt.

Von Okazaki et al.^[29] war die Umsetzung eines nicht donorstabilisierten Diarylstannylen mit Schwefelkohlenstoff beschrieben worden, bei der eine 2:3 Umsetzung stattfindet. Dabei bilden sich ein SnSCS- und ein SnSCSCS-Ring aus, die über eine C—C-Doppelbindung miteinander verknüpft sind. Diese Verbindung besitzt keinerlei Stannylencharakter mehr. Bei ihrer Erwärmung spaltet sich ein CS₂-Molekül ab.



2.5.1 Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit Schwefelkohlenstoff im Verhältnis 1:1

Bei Raumtemperatur wurde zu einer Lösung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen in Toluol ein Überschuß an Schwefelkohlenstoff getropft. Diese Lösung wurde für einen Tag auf 60 °C erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen, filtriert und eingengt. Zuerst bildete sich ein Niederschlag von 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol, welcher abgetrennt wurde. Anschließend bildeten sich rote und orangefarbene

Kristalle, die durch manuelle Selektion voneinander getrennt werden konnten. Der orangefarbene Niederschlag wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Die Elementaranalyse der roten Kristalle weist auf eine Reaktion des Diarylstannylens mit einem Schwefelkohlenstoffmolekül hin. Im Protonen-NMR-Spektrum sieht man für die *tert*-Butylgruppen am Phenylring im Bereich von 1,23 bis 1,50 ppm vier Singulets und für die aromatischen Protonen zwei Singulets bei 7,45 bzw. 7,52 ppm.

Im Kohlenstoff-NMR-Spektrum sieht man im Bereich von 31,33 bis 33,99 ppm ebenfalls vier Signale für die primären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen und zwei Signale bei 123,25 bzw. 123,59 ppm für tertiäre Kohlenstoffatome. Das Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs tritt stark tieffeldverschoben bei 253,28 ppm auf.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum beträgt die chemische Verschiebung 652,0 ppm, welche im Vergleich zur Ausgangsverbindung um 453 ppm hochfeldverschoben ist. Sie liegt somit im Bereich zwischen zwei- und vierfach koordinierten Zinnverbindungen. Im Massenspektrum wird das Molekülion für ein 1:1 Addukt mit einer Intensität von 88% beobachtet. Als Bezugssignal diente das Supermesitylenion.

Im IR-Spektrum sieht man eine starke Bande bei 999 cm^{-1} , die einer CS-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die Bande bei 554 cm^{-1} entspricht einer CSC-Schwingung in einem SnSCS-Ringsystem^[30].

Die Röntgenstrukturanalyse der roten Kristalle ergab, daß in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten und denen der Elementaranalyse, eine CS₂-Insertion in eine der Sn—C-Bindungen stattgefunden hatte. In diesem Molekül besitzt das Zinnatom die seltene Koordinationszahl drei.

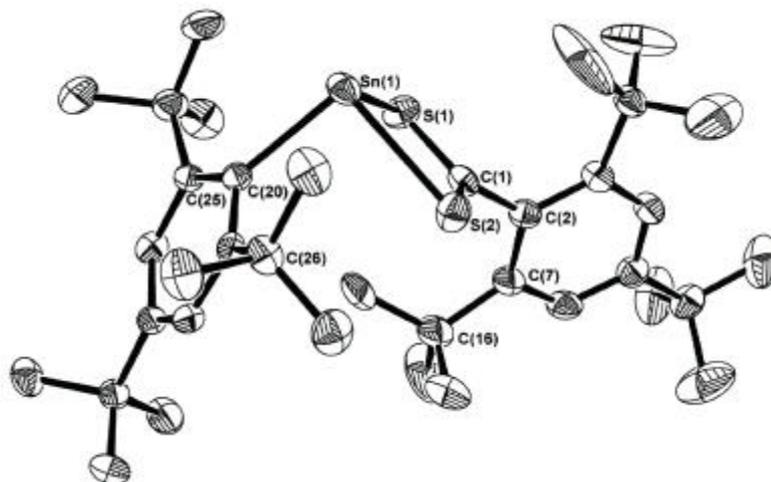


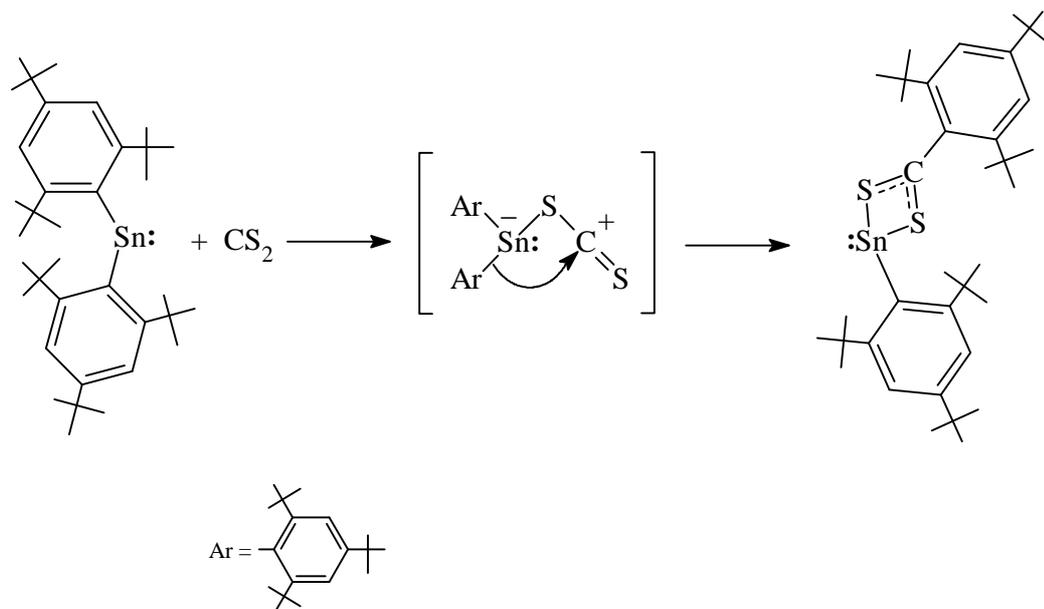
Abb. 3. Struktur von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzyl)dithiocarboxylat) im Kristall, ohne Wasserstoffatome

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] mit Standardabweichungen

Sn-S(1)	266,3(1)	S(1)-Sn-S(2)	66,24(3)
Sn-S(2)	264,4(1)	S(1)-C(1)-S(2)	119,4(2)
Sn-C(20)	222,4(3)	S(1)-Sn-C(20)	99,12(9)
S(1)-C(1)	168,7(3)	S(2)-Sn-C(20)	91,67(8)
S(2)-C(1)	167,9(4)		
C(1)-C(2)	148,7(4)		
C(7)-C(16)	156,3(6)		

Die Verbindung kristallisiert in zwei voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Die Bindungslängen und –winkel unterscheiden sich jedoch nicht signifikant, so daß hier nur ein Molekül besprochen wird.

Vermutlich koordinierte ein CS₂-Molekül zuerst end-on an das Zinnatom und insertierte anschließend in eine der Sn—C-Bindungen unter Ausbildung eines SnSCS-Vierringes.



Die noch erhaltene Sn—C-Bindung ist im Vergleich zum Ausgangsmolekül um 3 pm verkürzt. Die Sn—S-Bindungen unterscheiden sich in ihrer Länge lediglich um 2 pm, und die C—S-Bindungslängen sind im Rahmen der Standardabweichungen identisch. Im Vergleich zu den anderen C_{arom}—C_{aliph}-Einfachbindungen (156 pm) ist die Bindung C(1)—C(2) verkürzt (149 pm). Diese Strukturparameter sprechen für eine Elektronendelokalisierung innerhalb des viergliedrigen SnS₂C-Rings. Die trigonal-pyramidale Umgebung des Zinnatoms durch seine Substituenten macht deutlich, daß das freie Elektronenpaar in diesem ungewöhnlichen, dreifach koordinierten „Stannylen“ auch weiterhin sterisch aktiv ist.

2.5.2 Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit Schwefelkohlenstoff im Verhältnis 1:2

Die bei der vorherigen Umsetzung zwischen Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen und Schwefelkohlenstoff in geringer Menge mitgebildeten orangefarbenen Kristalle waren der Anlaß, die Reaktion mit einem Überangebot an Schwefelkohlenstoff und verlängerter Reaktionszeit zu wiederholen.

Zu einer Lösung aus Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen in Toluol wurde in großem Überschuß Schwefelkohlenstoff gegeben. Die Lösung wurde auf 60 °C erwärmt und sechs Tage gerührt. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen, filtriert und das Volumen um ein Drittel reduziert. Es bildeten sich gelborangefarbene Kristalle.

Die Werte der Elementaranalyse zeigen eine Umsetzung zwischen dem Diarylstannylen und Schwefelkohlenstoff im Verhältnis 1:2 an.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält nur wenige Signale. Im aliphatischen Bereich des Spektrums erscheinen zwei Singulets bei 1,28 bzw. 1,70 ppm im Verhältniss 1:2 für die *tert*-Butylgruppen. Im aromatischen Bereich sieht man lediglich ein Singulett bei 7,61 ppm.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum treten ebenfalls wenig Signale auf. Der Wert der chemischen Verschiebung für den schwefelgebundenen Kohlenstoff ist im Vergleich zu dem Monoinsertionsprodukt etwas tieffeldverschoben und beträgt 259,23 ppm.

Im $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum liegt die chemische Verschiebung bei 56,26 ppm und befindet sich somit im Bereich für vierfach koordinierte Zinnverbindungen^[57]. Im FT-IR-Spektrum treten eine starke Bande bei 995 cm^{-1} und zwei etwas schwächere bei 939 bzw. 926 cm^{-1} auf, welche unterschiedliche Bindungssituationen^[30] zwischen Kohlenstoff und Schwefel charakterisieren.

Im Massenspektrum wird das Molekülion des 1:2 Adduktes mit einer Intensität von 6% angezeigt.

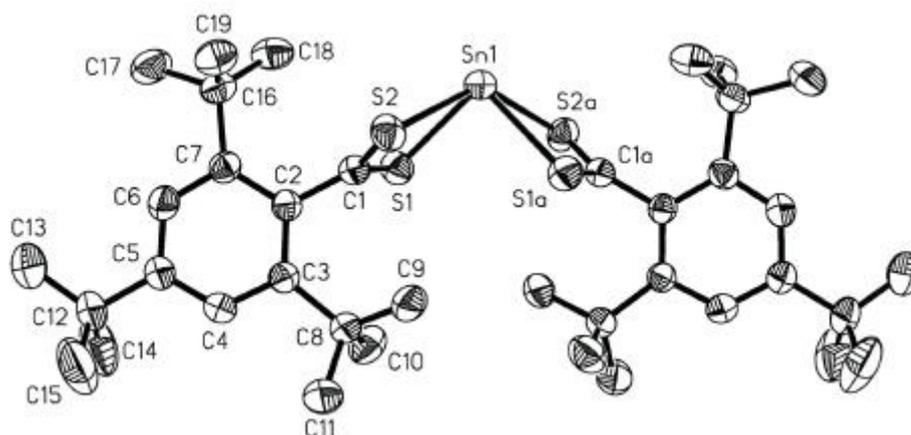
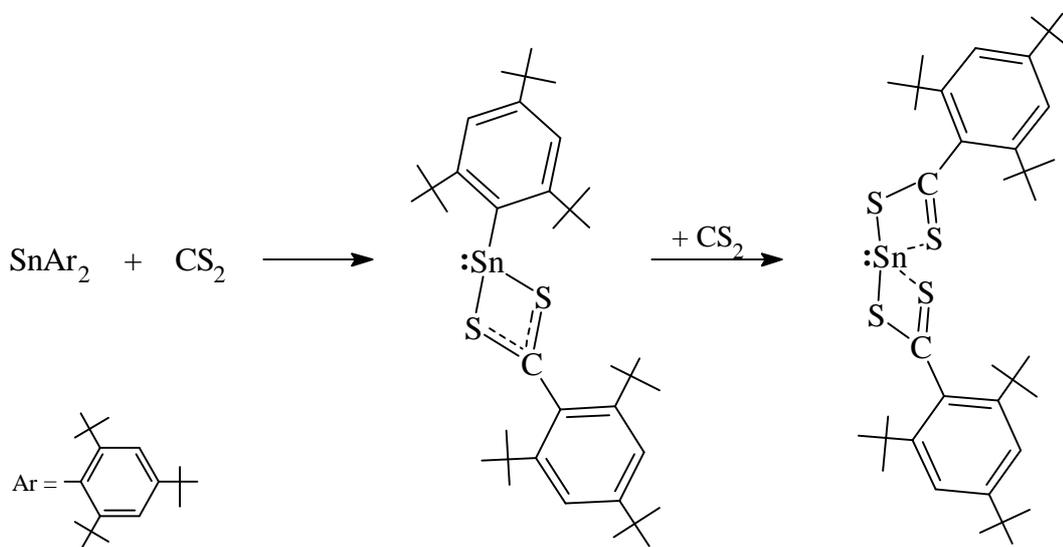


Abb. 4. Struktur von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) im Kristall, ohne Wasserstoffatome

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] mit Standardabweichungen

Sn-S(1)	256,7(1)	S(1)-Sn-S(2)	66,4(1)
Sn-S(2)	277,1(1)	S(1)-Sn-S(1a)	96,0(1)
S(1)-C(1)	169,8(2)	S(2)-Sn-S(2a)	138,6(1)
S(2)-C(1)	167,5(3)	S(2)-Sn-S(1a)	85,8(1)
C(1)-C(2)	149,7(4)	S(1)-C(1)-S(2)	120,4(2)

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Daten der Elementaranalyse und der NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Es hat eine Umsetzung der Edukte im Verhältnis 1:2 stattgefunden. Dabei bildete sich zuerst das Monoinsertionsprodukt, welches in einem Folgeschritt ein zweites Schwefelkohlenstoffmolekül anlagerte und dann formal ebenfalls in eine Sn—C_{arom}-Bindung insertierte.



Das Zinnatom befindet sich an der Spitze einer tetragonalen Pyramide, deren Grundfläche von vier Schwefelatomen aufgespannt wird. Durch ihre Grundfläche und Spitze verläuft eine C_2 -Achse. Die starke Abwinklung der Substituenten am Zinnatom wird durch das sterisch aktive Elektronenpaar hervorgerufen. In der SnS_4 -Einheit existieren zwei Paare von Sn—S-Bindungen, zwei Sn—S-Einfachbindungen mit je 256,7 pm und zwei um 21 pm längere Sn—S-Bindungen. Trotz der stark

unterschiedlichen Sn—S-Abstände sind die S—C-Bindungen nahezu gleich lang. Die C(1)—C(2)-Bindung ist mit 149,7 pm gegenüber den anderen C_{aliph}—C_{arom}-Abständen (156,1 pm) um 6 pm verkürzt. Das Zweifachinsertionsprodukt stellt den besonderen Fall eines vierfach koordinierten Stannylens dar.

Aus der Literatur^[52, 53] ist seit einigen Jahren bekannt, daß CS₂-Moleküle mit ungesättigten Verbindungen Addukte ausbilden, die sich anschließend durch Umlagerung ihrer Liganden stabilisieren können.

Okazaki et al.^[31] gelangen 1998 eine ähnliche Reaktion. Okazaki setzte ein Blei(II)-bis(arenthiolat) mit einem Überschuß an Schwefelkohlenstoff um. Dabei insertierte in jede Pb—S-Bindung ein CS₂-Molekül unter Ausbildung eines Blei(II)-bis(aryl-trithiocarbonats). Wie bei dem oben beschriebenen Diinsertionsprodukt weist auch diese Verbindung unterschiedliche Pb—S-Bindungslängen auf, und die Substituenten am Bleiatom sind infolge seines freien Elektronenpaares abgewinkelt. Okazaki formulierte ebenfalls einen zweistufigen Bildungsmechanismus, konnte jedoch nur das Diinsertionsprodukt, nicht aber das Monoinsertionsprodukt isolieren und charakterisieren.

Ähnliche Zinnverbindungen, aber auf gänzlich anderem Wege synthetisiert, wurden 1973 durch Potenza et al.^[32] und 1976 durch Harrison et al.^[33] beschrieben. Sie wurden aus den Umsetzungen von Zinn(II)-chlorid mit Kaliumdithiocarbonaten gewonnen, wobei sich jeweils Kaliumchlorid abspaltete.

2.5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzungen mit Schwefelkohlenstoff

Bei Raumtemperatur konnte keine Reaktion festgestellt werden. Erst bei Temperaturen oberhalb von 55 °C war NMR-spektroskopisch eine Umsetzung zu beobachten.

Die Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit Schwefelkohlenstoff läuft in zwei Schritten ab. Dabei lagert sich zuerst ein CS₂-Molekül vermutlich end-on an ein Zinnatom an, worauf eine Arylgruppenwanderung erfolgt, die zum Monoinsertionsprodukt führt. Diese Reaktionsfolge wiederholt sich ein zweites Mal.

Schlaefke aus unserem Arbeitskreis beschrieb, daß sich das Diarylstannylen in Toluol bei 60 °C innerhalb einer halben Stunde zersetzte. Somit konkurrieren Anlagerung und Insertion des CS₂-Moleküls mit der Zersetzung des Diarylstannylens und dessen Alkyl/Aryl-Isomerisierung. Auch die Menge an isolierbarem 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol ist ein eindeutiger Hinweis darauf.

Da kein Produkt mit einem umgelagerten Supermesitylrest nachgewiesen werden konnte, ist anzunehmen, daß das CS₂-Molekül zuerst das Diarylstannylen in Lösung stabilisiert und anschließend in eine, aufgrund der hohen Umlagerungstendenz des Diarylstannylens, eher schwache Sn—C_{arom}-Bindung insertiert.

Obwohl das Diinsertionsprodukt wesentlich stabiler ist, läuft die zweite Insertion eines Schwefelkohlenstoffmoleküls deutlich langsamer ab. Ein Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der höheren Abschirmung der Monoinsetionsverbindung gegenüber der des Diarylstannylens. Hinzu kommt noch, daß beim Übergang vom dreifach zum vierfach koordinierten Stannylen in der SnS₂C-Einheit eine Sn—S-Bindung stark gedehnt werden muß. Ein weiteres Merkmal für die größere Stabilität des Diinsertionsprodukts ist die Tatsache, daß sich bei der Umkristallisation der Monoinsetionsverbindung zusätzlich 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol und eine große Menge der Diinsertionsverbindung bilden.

2.6 Umsetzungen von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat)

2.6.1 Umsetzung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Schwefel

Um die Reaktionsweisen des neuen, dreifach koordinierten Stannylens zu untersuchen, wurde es mit Chalkogenen umgesetzt. Dabei war von Interesse, ob und wie es reagieren würde, und ob sich der noch an das Zinnatom gebundene Supermesitylrest bei einer Reaktion umlagern würde. Zuerst wurde eine Umsetzung mit elementarem Schwefel untersucht.

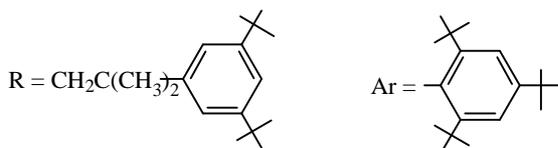
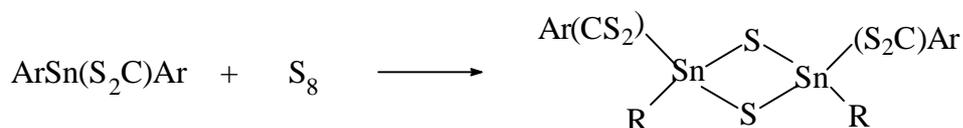
Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen bildet unter Alkyl/Aryl-Isomerisierung einer der Arylgruppen mit Schwefel ein 1,3-Dithiadistannetan^[18]. Okazaki^[62] hingegen konnte aus einer Umsetzung des sterisch sehr anspruchsvollen Tb(Tip)Sn mit Phenylthiiran ein in Lösung stabiles Stannanthion darstellen.

Zu einer Lösung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in Toluol wurde Schwefel im Überschuß gegeben und die Lösung einen Tag gerührt. Ihre Farbe ging dabei von rot nach gelb über. Die flüchtigen Bestandteile wurden anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand in Tetrahydrofuran aufgenommen. In der Kälte bildete sich ein hellgelber Feststoff. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Lösung und des Feststoffs erwiesen sich als äußerst schwierig, da sie aus einem Stoffgemisch bestanden und sich im Falle des Feststoffs nur teilweise in D₆-Benzol lösen ließen. Nach mehrmaligem Abtrennen des Gemisches konnte ein einheitlicher Feststoff isoliert werden.

Im Protonen-NMR-Spektrum sieht man für *ortho*- und *para*-ständige *tert*-Butylgruppen drei Singulettts zwischen 1,26 und 1,82 ppm, für vier magnetisch äquivalente Methylgruppen ein Singulett bei 1,93 ppm und ein weiteres Singulett für zwei Methylengruppen bei 2,57 ppm. Im aromatischen Bereich des Spektrums sieht man ein Triplett bei 7,44 ppm, ein Dublett bei 7,56 ppm und ein Singulett bei 7,61 ppm.

Im Kohlenstoff-NMR-Spektrum findet man das Signal der chemischen Verschiebung für die CH₂-Gruppe bei 51,46 ppm und für das schwefelgebundene Kohlenstoffatom bei 254,18 ppm.

Im Zinnspektrum liegt das Signal der chemischen Verschiebung bei -29,04 ppm.



Nach den spektroskopischen Daten zu urteilen hat eine Umsetzung des 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Schwefel im Verhältnis 1:1 stattgefunden. Dabei erfolgte eine Alkyl/Aryl-Isomerisierung der zinngebundenen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe.

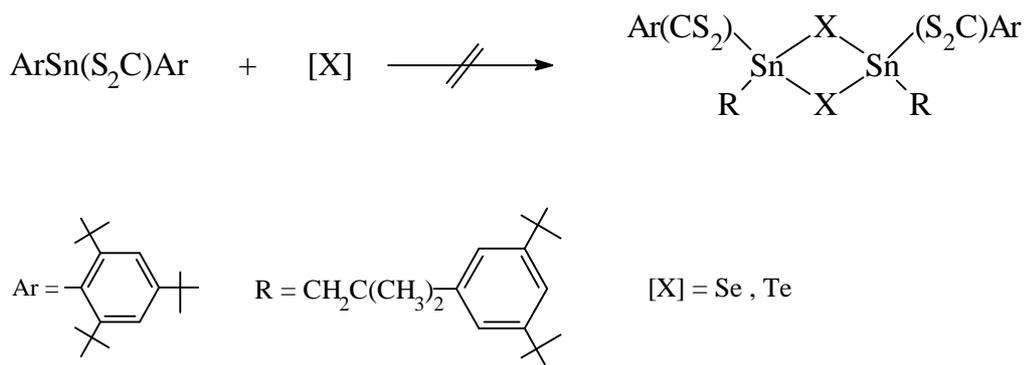
Im Massenspektrum (Feststoff-Cl/Isobutan) wird das um eine *tert*-Butylgruppe ärmere Molekülion mit einer Intensität von 0,5% detektiert.

Aufgrund der großen räumlichen Ansprüche der 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylatogruppe und der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe am Zinnatom ist der Zinn-Schwefel-Vierring, der sich vermutlich gebildet hat, sehr gespannt. Um dieser sterischen Spannung auszuweichen, könnte anschließend eine Alkyl/Aryl-Isomerisierung des Supermesitylrestes stattgefunden haben.

In diesem Fall scheint die direkt an das Zinnatom gebundene 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe wie im Diarylstannylen in der Lage zu sein, sich unter Alkyl/Aryl-Isomerisierung umzulagern.

2.6.2 Versuchte Umsetzungen von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Selen oder Tellur

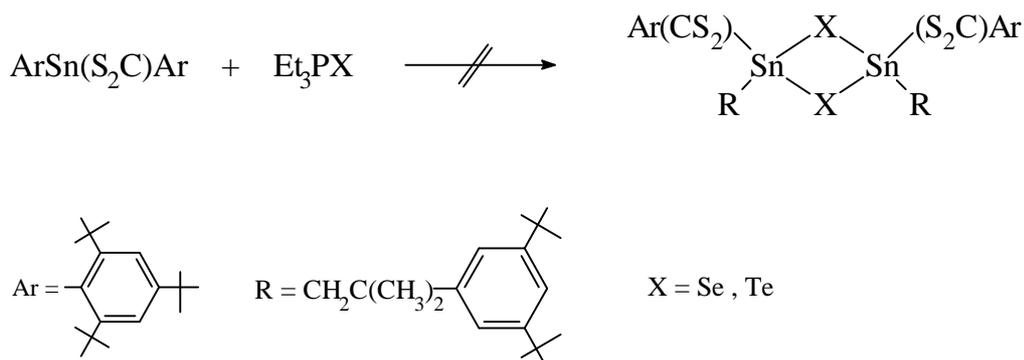
Da 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Schwefel reagierte, sollte nun versucht werden, es mit den schwereren Homologen Selen bzw. Tellur umzusetzen. Dazu wurden in zwei NMR-Probenröhrchen Lösungen des Stannylens in D₆-Benzol mit Selen oder Tellur versetzt und diese unter Vakuum verschlossen. Die Gemische wurden bei Raumtemperatur und später bei 60 °C aufbewahrt und regelmäßig NMR-spektroskopisch untersucht. Es war keine Umsetzung festzustellen. Lediglich das CS₂-Diinsertionsprodukt und 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol bildeten sich.



Als Begründung für das Ausbleiben einer Reaktion kann die im Vergleich zu Schwefel deutlich herabgesetzte Reaktivität von Selen und Tellur herangezogen werden. Auch die unterschiedlichen Löslichkeiten der schwereren Chalkogene könnten eine Rolle spielen, da Schwefel in D₆-Benzol gut, die anderen beiden Chalkogene jedoch extrem schwerlöslich sind.

2.6.3 Versuchte Umsetzungen von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Triethylphosphanselenid oder Triethylphosphantellurid

Anstelle der kaum löslichen Elemente wurde nun versucht, die wesentlich reaktiveren und gut löslichen Triethylphosphanverbindungen mit dem Stannylene umzusetzen. Dazu wurden in zwei NMR-Probenröhrchen jeweils Stannylene, Selen bzw. Tellur, Triethylphosphan und D₆-Benzol gegeben. Die unter Vakuum verschlossenen Röhrchen wurden bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß aufbewahrt. Nach einem Tag hatten sich das CS₂-Diinsertionsprodukt und 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol gebildet.

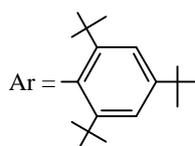


Offensichtlich verlaufen die Bildung des Diinsertionsproduktes und die Zersetzung der dreifach koordinierten Zinnverbindung schneller als die Reaktionen sowohl mit den Chalkogenen bzw. mit den Chalkogen-Überträgern.

2.7 Umsetzungen von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat)

2.7.1 Versuchte Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

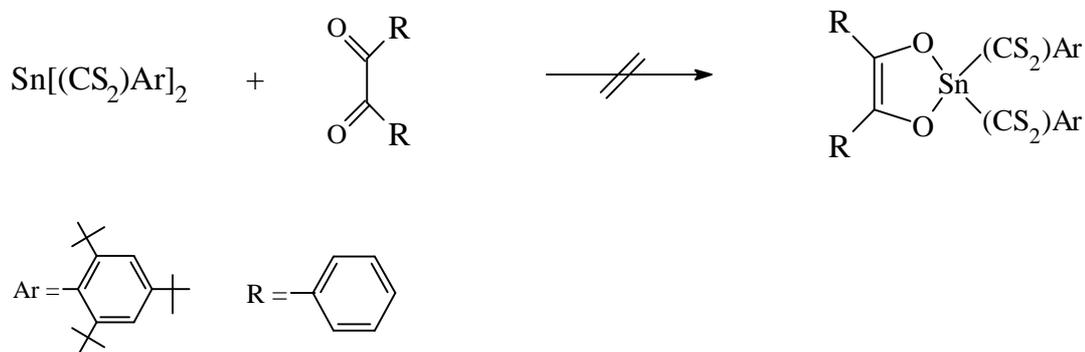
Eine typische Reaktionsart für Stannylene ist die Cycloaddition an Diene^[18,34]. Mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien sollte eine [1+4]-Cycloaddition stattfinden.



2,3-Dimethyl-1,3-butadien wurde zu einer Lösung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in Toluol getropft. Die Lösung wurde einen Tag gerührt, wobei keine Farbänderung zu beobachten war, und anschließend eingengt. Es konnte ein Feststoff isoliert werden, der lediglich aus 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol bestand. In der Lösung ließ sich NMR-spektroskopisch nur das Stannylene detektieren. Ein Reaktionsprodukt konnte nicht nachgewiesen werden. Es wurde nun versucht, das Stannylene mit einem eher elektronenarmen 1,4-Di-hetero-1,3-dien zur Umsetzung zu bringen.

2.7.2 Versuchte Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Benzil

Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Zinnatoms wurde eine Umsetzung mit Benzil versucht.

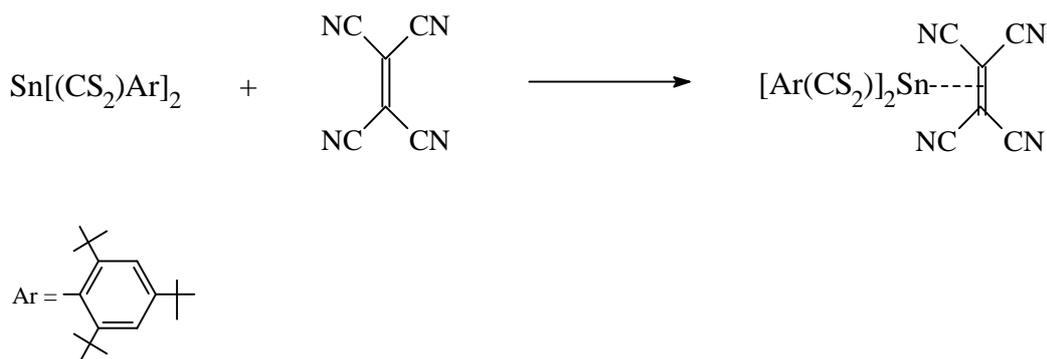


Benzil wurde in Toluol gelöst und zu einer Lösung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in Toluol getropft. Nach einem Tag zeigte die Lösung noch keine farbliche Veränderung, und die NMR-spektroskopische Untersuchung deutete ebenfalls auf kein Umsetzungsprodukt hin.

2.7.3 Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit 1,1,2,2-Tetracyanoethen

Da auch elektronenarme 1,3-Diene nicht mit dem Stannylen reagierten, wurde nun untersucht, ob ein extrem elektronenarmes Alken eine Umsetzung eingeht. Ausgewählt wurde Tetracyanoethen, ein System, das aufgrund seines Elektronenmangels aber auch seiner hohen Zahl an Mehrfachbindungen vielfältige Reaktionsmöglichkeiten^[65, 66] bietet.

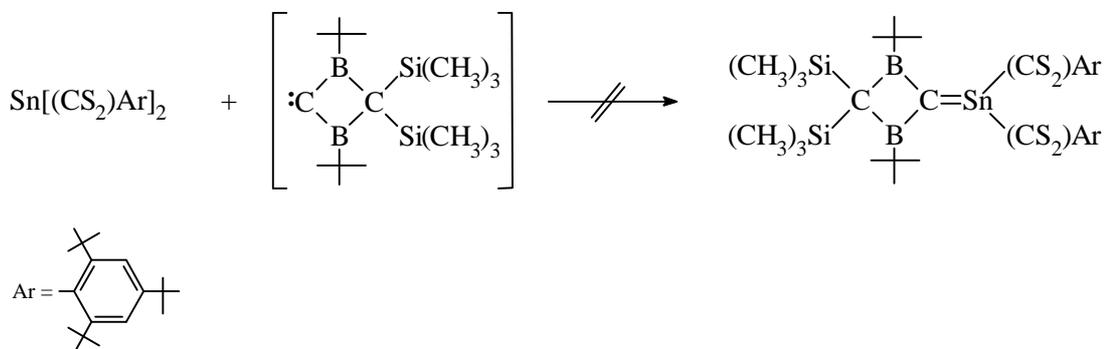
Zu einer Lösung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in Toluol wurde 1,1,2,2-Tetracyanoethen, ebenfalls in Toluol gelöst, getropft. Die Farbe der Lösung ging dabei von hell- nach dunkelgelb über. Im NMR-Spektrum sind nur die Signale der Edukte erkennbar, aber im UV/Vis-Spektrum nimmt die Intensität des zweiten Maximums bei 464 nm deutlich zu, ohne eine Feinstruktur zu zeigen.



Wahrscheinlich bildete sich ein lockeres Addukt zwischen dem Stannylen und dem Ethen aus, welches nur in Lösung vorzuliegen scheint, da man als Feststoff lediglich das reine Stannylen zurückgewinnen konnte.

2.7.4 Versuchte Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol-dithiocarboxylat) mit einem Kryptocarben, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{BtBu})_2\text{C}$:

Um herauszufinden, ob es sich bei dem neuen Stannylen um eine elektrophile oder eher nucleophile Spezies handelt, wurde es mit einem elektrophilen Kryptocarben^[44] umgesetzt. Als mögliches Reaktionsprodukt kam dabei ein Stannen in Frage, welches durch die Ausbildung einer Sn—C-Doppelbindung gekennzeichnet ist. In der Literatur sind erst seit 1987 wenige Beispiele^[67, 68] bekannt.



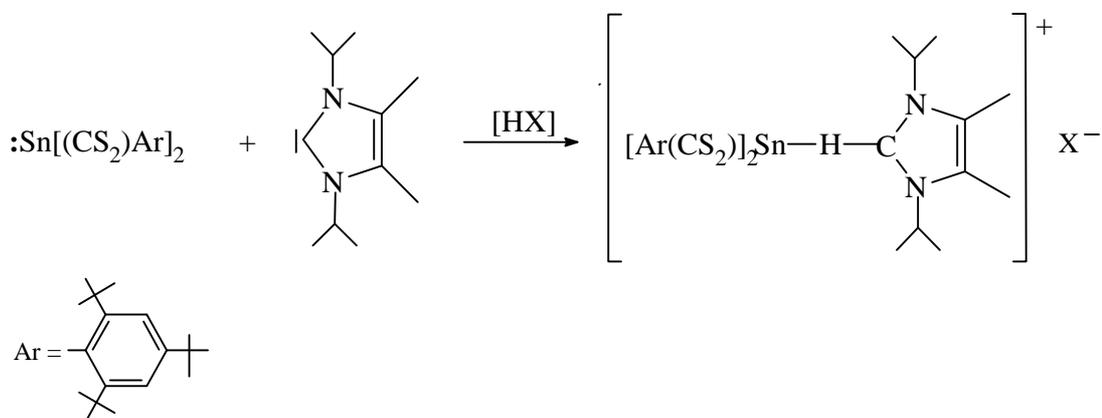
In der Kälte wurde zu einer Lösung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol-dithiocarboxylat) in Toluol das Kryptocarben $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{BtBu})_2\text{C}$: getropft.

Anschließend wurde die gelbe Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei keine Farbänderung beobachtet werden konnte. Nachdem das Volumen stark reduziert wurde, bildete sich ein amorpher Niederschlag, in dem, wie bereits in der Lösung, die Edukte nebeneinander vorlagen. Die Reaktionslösung wurde dann für mehrere Stunden bis zum Sieden erhitzt. Auch hierbei fand keine Umsetzung statt.

2.7.5 Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

Die Umsetzung des Stannylens mit einem elektrophilen Carben war nicht erfolgreich, weshalb nun versucht wurde, es mit einem nucleophilen Carben umzusetzen.

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden wurde in Toluol gelöst und in der Kälte zu einer Lösung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in Toluol getropft, wobei die Farbe von gelb nach rot umschlug. Die Lösung wurde auf 0 °C erwärmt und das Lösungsmittel gegen Dimethoxyethan ausgetauscht. Es bildete sich ein farbloser Feststoff, welcher nur verunreinigt anfiel. Dieser und die Mutterlauge wurden NMR-spektroskopisch untersucht. In beiden Phasen sind im ¹H-NMR-Spektrum Anzahl und Intensität der Signale identisch. Sogar die chemischen Verschiebungen sind nahezu gleich. Die Spektren deuten auf eine 1:1-Umsetzung hin, wobei, gegenüber den Edukten, ein zusätzliches Signal bei einer chemischen Verschiebung von 9,00 (9,22) ppm auftritt.



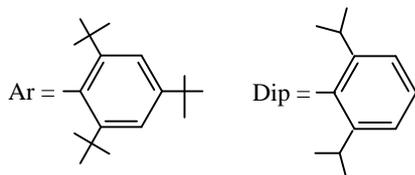
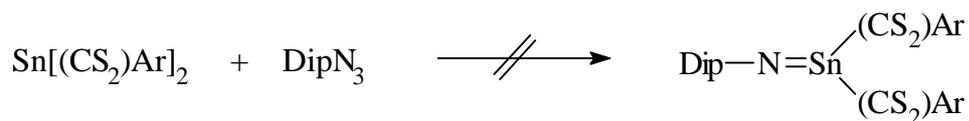
Von Arduengo et al.^[35] wurden 1995 eine Umsetzung von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolium-chlorid mit Silberhexafluorophosphat in THF beschrieben, aus welcher Arduengo ein farbloses Produkt isolieren konnte, welches formal als ein protoniertes Carben angesehen werden kann. Die chemische Verschiebung des Protons in D₈-THF wurde mit 9,20 ppm angegeben. Wurde dieses Produkt mit dem nichtprotonierten Carben umgesetzt, so entstand eine C—H—C-3-Zentren-4-Elektronen-Bindung. Die chemische Verschiebung des Protons in D₈-THF wurde mit 9,57 ppm angegeben, die des Kohlenstoffatoms mit 174,95 ppm.

Bei der Umsetzung des Stannylens mit dem Carben wird im ¹³C-NMR-Spektrum kein Signal um 170 ppm beobachtet. Aufgrund des Singulett im ¹H-NMR-Spektrum bei 9,22 (9,00) ppm und der Tatsache, daß alle Signale im Vergleich zu denen ihrer Edukte verschoben sind und ihre Anzahl gleich geblieben ist, könnte hier vielleicht eine Sn—H—C-3-Zentren-4-Elektronen-Bindung entstanden sein. Die Signale im ¹³C-NMR-Spektrum lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Auch ist es bisher nicht gelungen, die Verbindung rein zu isolieren oder gar Kristalle von ihr zu erhalten. Die rote Farbe der Lösung, die auch oberhalb der Raumtemperatur nicht verschwindet, deutet auf ein thermisch beständiges Produkt hin. Offen bleibt die Frage, woher das Proton stammen könnte, da nur getrocknetes Toluol als Lösungsmittel eingesetzt und das Carben vor der Umsetzung unter Schutzgas frisch sublimiert wurde.

Das Stannylen hat also mit einem nucleophilen Carben reagiert, allerdings unter zusätzlicher Addition eines Protons. Nach den Ergebnissen von Arduengo^[35] stellt das vermutlich gebildete Produkt die Verknüpfung zweier nucleophiler Moleküle, dem Carben und dem Stannylen über ein Proton, dar.

2.7.6 Versuchte Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit 1-Azido-2,6-diisopropylbenzol

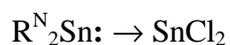
Die hohe sterische Abschirmung des Zinnatoms durch die Liganden und die chemische Stabilität der Verbindung ließen erhoffen, daß sich mit aromatischen Aziden eine stabile Zinn-Stickstoff-Doppelbindung bilden könnte.



Zu einer Lösung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in Toluol wurde 1-Azido-2,6-diisopropylbenzol getropft und das Gemisch anschließend mehrere Stunden erwärmt. Die Farbe der Reaktionslösung veränderte sich dabei nicht. Weder vor noch nach der Erwärmung war NMR-spektroskopisch eine Umsetzung erkennbar.

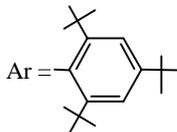
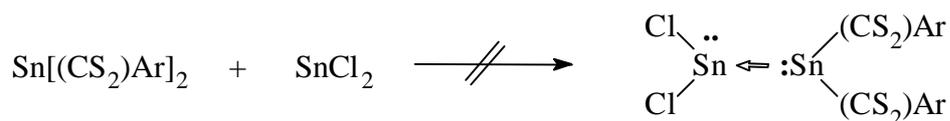
2.7.7 Versuchte Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Zinn(II)-chlorid

Aufgrund seines Elektronensextetts und seiner elektronegativen Substituenten sollte molekulares Zinn(II)-chlorid ein geeignetes Substrat sein, welches mit elektronenreichen Stannylene eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung eingehen könnte. Tatsächlich konnten kürzlich Leung et al.^[36] ein solches Addukt aus SnCl_2 und einem vierfach koordinierten Stannylene herstellen und vollständig charakterisieren.



Es lag nun auf der Hand, das ebenfalls vierfach koordinierte Stannylene mit seiner Schwefelumgebung in eine solche Reaktion einzusetzen.

Zinn(II)-chlorid wurde in THF gelöst und zu einer Lösung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in Toluol getropft. Die Lösung wurde jeweils einen Tag bei Raumtemperatur und bei 60 °C gerührt. In keinem Fall konnte eine Umsetzung nachgewiesen werden.



Offensichtlich ist das Donorvermögen dieses Stannylens nicht ausreichend, um mit Akzeptoren beständige Addukte zu bilden.

2.7.8 Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Sauerstoff

Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität von zweiwertigen Zinnverbindungen wurde das Stannylen mit elementarem Sauerstoff umgesetzt. Dazu wurde über eine Lösung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in Toluol ein Sauerstoffstrom geleitet. Eine sichtbare Reaktion trat nicht sofort, sondern erst nach einem Tag ein. Die Farbe der Lösung ging dabei von orangegelb nach gelbbraun über. Es bildeten sich ein farbloser und ein roter Feststoff, welche sich in ihren Löslichkeitsverhalten unterschieden. Während der farblose Niederschlag schwerlöslich war, ließ sich der rote Niederschlag minimal in THF und gut in Schwefelkohlenstoff lösen. Von der roten Verbindung konnte daher ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $\text{D}_6\text{-Benzol/CS}_2$ aufgenommen werden. Die Aufnahme eines $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums war aufgrund der Löslichkeitseigenschaften jedoch nicht möglich. Im aliphatischen Bereich des Spektrums treten bei 1,27 bzw. 1,52 ppm zwei Singulett im Verhältnis 1:2 auf, im aromatischen Bereich ein Singulett bei 7,45 ppm. Leider sind im Massenspektrum (Feststoff-Cl/Isobutan) weder ein Molekülion noch sonstige charakteristische Bruchstücke zu sehen. Die Struktur der Verbindung konnte daher nur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Es handelte sich hierbei um ein *trans*-Disulfid, welches vermutlich durch eine Herauslösung des Zinnatoms aus dem Stannylen entstanden ist.

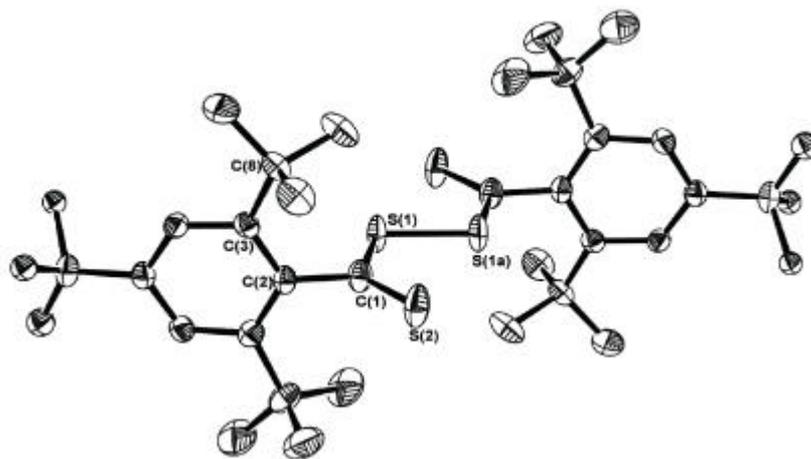


Abb. 5. Struktur von 2,2',4,4',6,6'-Hexa-*tert*-butyl-bis(thiobenzoyl)disulfid im Kristall, ohne Wasserstoffatome

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] mit Standardabweichung

S(1)-C(1)	174,3(3)	C(1)-S(1)-S(1a)	99,60(10)
S(1)-S(1a)	206,46(13)	S(2)-C(1)-S(1)	125,91(16)
S(2)-C(1)	162,4(3)	C(2)-C(1)-S(1)	106,20(19)
C(1)-C(2)	149,3(4)	C(7)-C(2)-C(1)	119,6(3)
C(3)-C(8)	155,6(4)		

Die Moleküle der Verbindung sind zentrosymmetrisch, wobei in der Mitte der S—S-Bindung ein Inversionszentrum liegt. Alle vier Schwefelatome und die Kohlenstoffatome C(1, 1a, 2, 2a) liegen in einer Ebene, die von den beiden parallel zueinander angeordneten Phenylringen senkrecht durchschnitten wird. Die doppelt gebundenen Schwefelatome stehen in *anti*-Stellung entlang der S—S-Einfachbindungsachse zueinander. Die S—S-Bindung liegt mit einer Länge von 206,5 pm im Rahmen einer normalen S—S-Einfachbindung, die C—S-Einfach- und Doppelbindungen mit Längen von 174,3 bzw. 162,4 pm befinden sich im Rahmen ihrer normalen Bindungslängen^[70, 71]. Die Bindung C(1)—C(2) (149,3 pm) ist im Verhältnis zu den anderen C—C-Einfachbindungen um 6 pm verkürzt. Man kann dieser Bindung somit einen geringen Doppelbindungscharakter zuschreiben, so daß die Delokalisierung der Elektronen über die SCS₂CS-Einheit hinausgehen kann. So

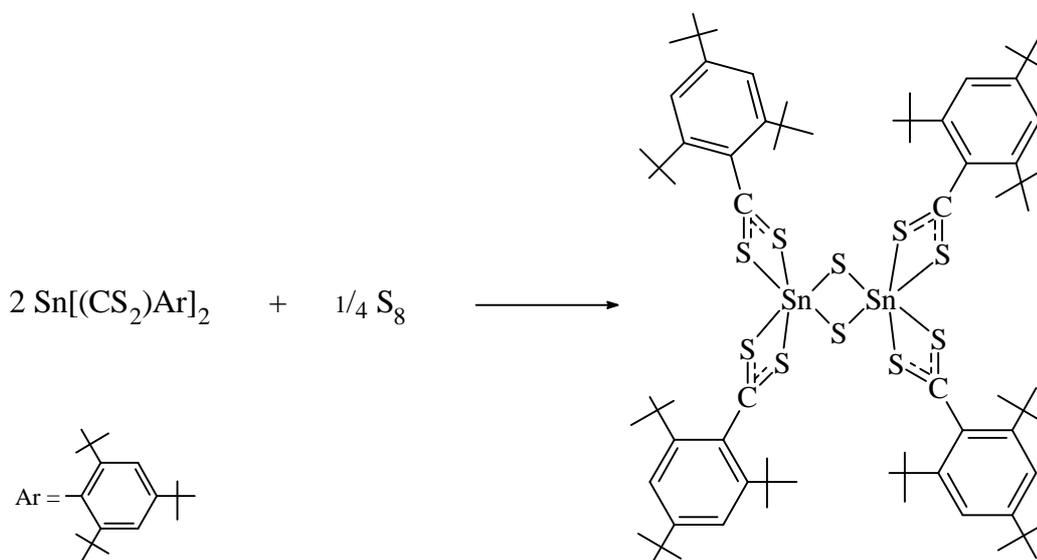
ist wohl auch die bathochrome Verschiebung (387 nm) des Absorptionsmaximums im Vergleich mit anderen Disulfiden zu erklären^[64].

Die sperrigen Gruppen scheinen vermutlich die *anti*-Stellung zu begünstigen, da bisher nur Beispiele^[59-61] für Disulfide mit einer *gauche*-Konformation bekannt sind.

2.7.9 Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Schwefel

Zur weiteren Charakterisierung des Stannylens sollte nun seine Reaktivität gegenüber den schwereren Chalkogenen untersucht werden. Zuerst wurde eine Umsetzung mit Schwefel vorgenommen.

Zu einer Lösung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in Toluol wurde Schwefel im Überschuß gegeben. Die klare Reaktionslösung wurde etwa drei Tage lang auf 60 °C erwärmt und anschließend eingengt. Man erhielt ein Gemisch aus hellgelben, rautenförmigen Schwefelkristallen und gelborangefarbenen, stäbchenförmigen Produktkristallen, welche durch manuelle Selektion getrennt werden konnten. Als problematisch erwies sich die Isolierung eines geeigneten Einkristalls für die Röntgenstrukturanalyse. In den Kristallen waren Lösungsmittelmoleküle eingeschlossen, welche sofort aus dem Kristallverband entwichen, sobald der Lösungsmitteldampfdruck abfiel.



Die Elementaranalyse ergab, daß sich die Komponenten im Verhältnis 1:1 miteinander umgesetzt hatten. Dafür sprach auch das Protonenspektrum der Verbindung. Es zeigt insgesamt drei Singulets, zwei bei 1,22 bzw. 1,84 ppm im Verhältnis 1:2 und eines bei 7,60 ppm. Damit sind die Anzahl und Intensitätsverhältnisse im Vergleich zum Eduktspektrum gleich geblieben. Diese Beobachtung trifft auch für das ^{13}C -NMR-Spektrum zu, wobei das schwefelgebundene Kohlenstoffatom geringfügig hochfeldverschoben (255,89 ppm) ist. Das Signal der chemischen Verschiebung im Zinnspektrum ist deutlich hochfeldverschoben und liegt bei -163 ppm. Im FT-IR-Spektrum deutet das Vorkommen von nur einer Bande bei 1052 cm^{-1} auf eine einheitliche Bindungssituation zwischen Kohlenstoff und Schwefel hin.

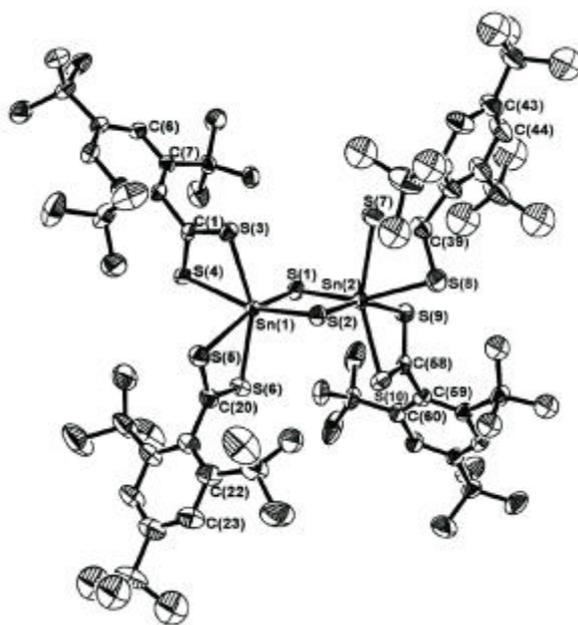


Abb. 6. Struktur des 1,3-Dithia-2,4-distannetans im Kristall, ohne Wasserstoffatome

Tab. 6. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] mit Standardabweichungen

Sn(1)-S(1)	242,25(14)	Sn(1)-S(5)	262,65(15)
Sn(1)-S(2)	243,88(13)	Sn(1)-S(6)	259,37(13)
Sn(1)-S(3)	258,28(13)	Sn(2)-S(7)	257,30(15)
Sn(1)-S(4)	266,19(12)	Sn(2)-S(8)	264,63(16)

Sn(2)-S(9)	266,65(15)	S(4)-C(1)	167,6(5)
Sn(2)-S(10)	257,16(13)	C(1)-C(2)	152,0(5)
S(3)-C(1)	168,8(4)		
S(1)-Sn(1)-S(2)	93,61(4)	C(1)-S(4)-Sn(1)	85,62(15)
S(1)-Sn(1)-S(3)	103,62(4)	S(3)-C(1)-S(4)	119,1(3)
S(1)-Sn(1)-S(4)	89,30(4)	C(2)-C(1)-S(3)	121,2(3)
S(3)-Sn(1)-S(4)	67,12(4)	Sn(1)-S(1)-Sn(2)	86,55(4)
C(1)-S(3)-Sn(1)	87,89(16)		

Die Röntgenstrukturanalyse der gelborangefarbenen Kristalle zeigt, daß sich ein Dithiadistannetan gebildet hat. In dieser Verbindung sind die Zinnatome jeweils verzerrt oktaedrisch von Schwefelatomen umgeben. Die zentrale Einheit bildet ein Sn₂S₂-Vierring. Innerhalb dieses Ringes betragen die Sn—S-Abstände 242 bzw. 244 pm. Sie sind aber vergleichbar mit den von Schlaefke^[18] gefundenen Bindungslängen. Sie beschrieb ein Adamantylgerüst dessen Ecken alternierend mit Zinn- und Schwefelatomen besetzt waren. Die Sn—S-Bindungsabstände betragen 240,0 bzw. 241,7 pm. In der hier vorliegenden Verbindung sind sie um 2 pm länger und somit noch im normalen Bereich.

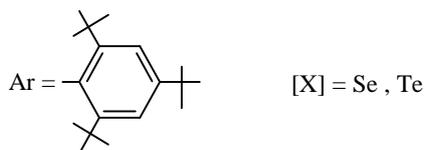
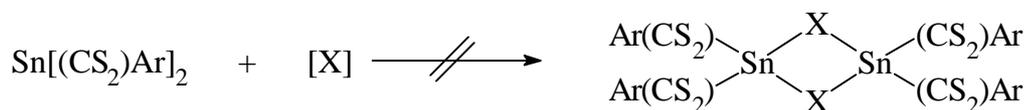
Außerhalb der Sn₂S₂-Einheit betragen die Sn—S-Abstände 257 bis 266 pm. Die längeren von ihnen sind im Vergleich zu den längeren Sn—S-Abständen der Ausgangsverbindung um 11 pm verkürzt, so daß man ihnen jetzt einen bindenden Charakter zuschreiben kann. Die kürzeren Sn—S-Bindungen sind im Vergleich zum Edukt geringfügig aufgeweitet.

Im Dithiadistannetan liegen die C_{arom}—C_{S-gebunden}-Abstände mit 152 pm im Bereich einer normalen C—C-Einfachbindung. Sie sind aber im Vergleich zur Ausgangsverbindung (148,4 pm) etwas gedehnt. Die S(3)-Sn(1)-S(4) und S(3)-C(1)-S(4) Winkel sind gleich groß geblieben.

In der Literatur wurde ein ähnliches Beispiel von Fabretti et al.^[38] formuliert. In der von ihm beschriebenen Verbindung bildete ein Sn₂S₂-Vierring die zentrale Einheit, in der jedes Zinnatom zusätzlich von zwei 4-Methylpiperidindithiocarbamatgruppen koordiniert wurde.

2.7.10 Versuchte Umsetzungen von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Selen oder Tellur

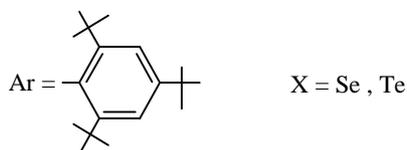
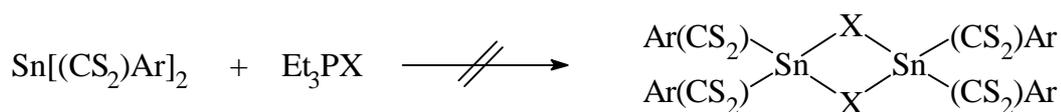
Nachdem die Umsetzung mit Schwefel erfolgreich verlaufen war, sollten nun auch die beiden schwereren Chalkogene eingesetzt werden.



Die Umsetzungen erfolgten in NMR-Probenröhrchen. Dazu wurden in jedes Röhrchen Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat), Selen bzw. Tellur und D₆-Benzol gefüllt. Nach dem Abschmelzen der Röhrchen wurden diese unter Lichtausschluß einen Tag bei Raumtemperatur und mehrere Tage bei 60 °C aufbewahrt. Die täglichen NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben keinerlei Hinweise auf eine Umsetzung der Reaktanden.

2.7.11 Versuchte Umsetzungen von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Triethylphosphanselenid oder -tellurid

Die Umsetzungen mit elementarem Selen und Tellur waren möglicherweise aufgrund der Schwerlöslichkeit der Elemente in organischen Lösungsmitteln nicht erfolgreich. Daher sollten nun mit Triethylphosphan als Lösungsvermittler die Umsetzung erneut versucht werden.



In NMR-Probenröhrchen wurden jeweils Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat), Selen bzw. Tellur, Triethylphosphan und D₆-Benzol gegeben. Unter der zuvor beschriebenen Vorgehensweise konnten auch hier keinerlei Anzeichen für eine Umsetzung der Reaktanden beobachtet werden.

2.7.12 Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Zirconocendichlorid

Bei den bisher durchgeführten Umsetzungen reagierte das Stannylen, bis auf wenige Ausnahmen, entweder gar nicht oder erst bei Temperaturerhöhung. Es schien daher vielversprechend, das Stannylen mit einer sehr reaktiven Verbindung umzusetzen.

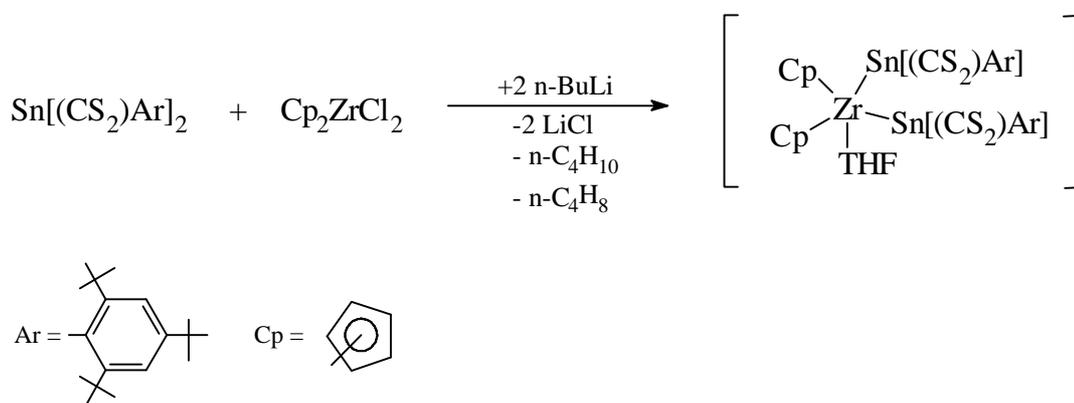
Piers et al.^[39] berichteten 1992 über ein Bis(stannylen)-Addukt aus 1,1'-Dimethylzirconocen und Lapperts Stannylen, Sn[CH(SiMe₃)₂]₂. Piers setzte dabei zuerst 1,1'-Dimethylzirconocendichlorid mit *n*-Butyllithium in der Kälte um und erhielt dabei einen sehr reaktiven Zirconocen-Buten-Komplex, welcher bei Zugabe der Stannylenlösung und anschließender Erwärmung, *n*-Buten gegen zwei Stannyleneinheiten austauschte.

Aufgrund der Sperrigkeit der 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylato-Substituenten am Zinnatom und deren Koordinationsvermögen wurde zunächst eine Umsetzung im Verhältnis 1:1 vorgenommen.

Zu einer Lösung von Zirconocendichlorid in Tetrahydrofuran wurde bei -78 °C *n*-Butyllithium getropft. Nach einer Stunde wurde dazu Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat), gelöst in Tetrahydrofuran, gegeben. Die hellgelbe

Reaktionslösung nahm bereits nach der Zugabe von wenigen Tropfen Stannylenlösung eine rote Farbe an. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C erwärmt, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol oder *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Bei dem ersten Reaktionsansatz wurde ein rotes Filtrat in Toluol erhalten. Nach der Entnahme einer Probe für NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde das Lösungsmittel entfernt. Danach ließ sich der Rückstand nur noch zu einem geringen Teil wieder in Lösung bringen. Aus ihr konnte das Stannylen in geringen Mengen zurück gewonnen werden.

Das Auftreten eines roten Filtrats ließ sich nicht reproduzieren. Bei jeder weiteren Umsetzung wurde lediglich ein gelbes Filtrat erhalten.



Im ¹H-NMR-Spektrum der roten Lösung sieht man im aliphatischen Bereich vier Singulets zwischen 1,29 und 1,78 ppm, die *tert*-Butylgruppen zugeordnet werden können. Im aromatischen Bereich werden drei Singulets beobachtet. Das bei 6,21 ppm entspricht den Cyclopentadienylwasserstoffatomen, die bei 7,61 bzw. 7,63 ppm den Protonen am Phenylring. Zusätzlich erscheinen noch zwei Multipletts für die Tetrahydrofuran-Protonen bei 1,39 bzw. 3,56 ppm. Das ¹³C-NMR-Spektrum ist nicht sehr aussagekräftig, da sich die Probe während der Messung teilweise zersetzte. Aus dem Protonenspektrum ergibt sich, daß sich wahrscheinlich ein lockeres 2:1 Addukt zwischen dem Stannylen und Zirconocen gebildet hat, an das noch ein THF-Molekül koordiniert ist.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der gelben Lösung und der daraus erhaltenen Niederschläge zeigen keine Umsetzung der Edukte an. Die Signale der chemischen Verschiebungen des Stannylens entsprechen hinsichtlich

Intensität und Lage denen des Edukts. Das Singulett der Cyclopentadienylwasserstoffe bei 6,21 ppm ist im Vergleich zum Edukt deutlich tieffeldverschoben, jedoch variiert die Intensität des Signals mit jeder Probe.

Es wurden auch Umsetzungen im Verhältnis 2:1 durchgeführt, die aber die gleichen Ergebnissen erbrachten.

Bei der Zugabe des Stannylens zum Zirconocen-Buten-Komplex verändert sich jeweils nach wenigen Tropfen die Farbe der Lösung von gelb nach rot. Diese Farbe bleibt auch bei Raumtemperatur erhalten. Sobald jedoch THF komplett entfernt ist, hat der Rückstand nur noch eine gelbe Farbe. Diese bleibt auch, wenn man den Rückstand nach der Filtration erneut in THF aufnimmt.

Es scheint sich ein lockeres Stannylen-Zirconocen-THF-Addukt zu bilden, welches beim Entfernen des THF im Vakuum irreversibel zerfällt.

3 Experimenteller Teil

3.1 Arbeitstechnik

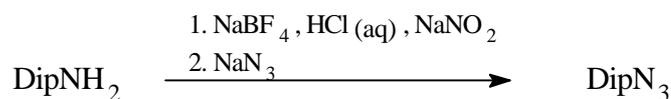
Alle nachfolgend beschriebenen chemischen Reaktionen wurden, soweit erforderlich, in getrockneten Apparaturen unter Schutzgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und unter Schutzgas (Stickstoff) frisch destilliert.

3.2 Ausgangsverbindungen

1-Azidoadamantan

1-Azidoadamantan wurde von der Firma Aldrich, Steinheim, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1-Azido-2,6-diisopropylbenzol^[40]



Dip = 2,6-Diisopropylphenyl

Zu einer Lösung von 9,36 g (85,3 mmol) Natriumtetrafluoroborat in 80 ml halbkonzentrierter Salzsäure gab man bei -20 °C unter ständigem Rühren tropfenweise eine Suspension aus 12,57 g (70,5 mmol) 2,6-Diisopropylanilin, 4,67 g (68,1 mmol) Natriumnitrit und 140 ml Wasser, wobei die Temperatur -10 °C nicht übersteigen durfte. Der feste Rückstand wurde abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen, an der Luft getrocknet und unter Rühren zu einer Lösung von 3,46 g (53,2 mmol) Natriumazid in 200 ml Eiswasser gegeben. Die Lösung wurde dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert.

Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 48 °C und 0,01 mbar über eine 25 cm lange, verspiegelte Kolonne destilliert.

Man erhielt 5,1 g (25 mmol) der hellgelben, öligen Verbindung.

Ausbeute: 35,5%

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

1,10 (d, 12 H)

3,33 (sept, 2H)

6,95 (t, 1 H)

7,01 (d, 2 H)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

22,91 C_q

23,52 C_p

27,35 C_q

29,13 C_p

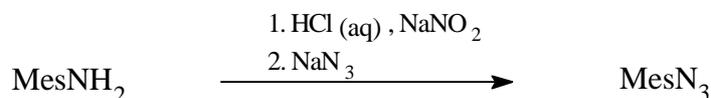
124,27 C_t

127,21 C_t

135,83 C_q

143,29 C_{ipso}

1-Azido-2,4,6-trimethylbenzol^[41]



Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl

Zu einer gerührten, eisgekühlten Suspension aus 10 g (74 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin und 210 ml halbkonzentrierter Salzsäure gab man tropfenweise 5,46 g (79 mmol) Natriumnitrit in 32 ml Wasser. Zu der mit Calciumcarbonat abgestumpften Lösung wurden tropfenweise 5,58 g (85,8 mmol) Natriumazid, gelöst in 20 ml Wasser, gegeben und die Gasentwicklung abgewartet. Anschließend wurde das Gemisch dreimal mit je 80 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten

Etherphasen mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 46 °C und 0,5 mbar destilliert. Man erhielt 9,13 g (56,6 mmol) des hellgelben, flüssigen Azids.

Ausbeute: 76,5%

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

2,03 (s, 3H)

2,12 (s, 6H)

6,54 (s, 2H)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

17,89 C_p

20,60 C_q

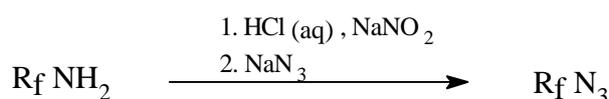
129,84 C_t

131,84 C_q

134,72 C_{ipso}

135,19 C_q

1-Azido-3,5-bis(trifluormethyl)benzol^[41]



R_f = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl

Man stellte aus 4,0 g (17,5 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)anilin und 50 ml halbkonzentrierter Salzsäure eine Suspension dar, zu der man bei Eiskühlung und unter starkem Rühren eine Lösung von 1,24 g (18 mmol) Natriumnitrit in 8 ml Wasser tropfte. Nachdem das Reaktionsgemisch mit Calciumcarbonat abgestumpft worden war, tropfte man 1,32 g (20,3 mmol) Natriumazid in 4 ml Wasser dazu und wusch mit Diethylether. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen, anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand über einen

Umfüllbogen in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben destilliert. Man erhielt 4,0 g (15,6 mmol) des farblosen, flüssigen Azids.

Ausbeute: 89%

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

6,84 (s, 2H)

7,36 (s, 1H)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

118,15 C_t

119,15 C_t

123,22 q, CF₃ ¹J_(F,C) = 273 Hz

133,14 q, C-CF₃ ²J_(F,C) = 34 Hz

142,47 C-N

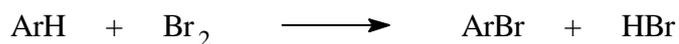
1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol

1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol wurde von der Firma Aldrich, Steinheim, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

***n*-Butyllithium**

n-Butyllithium wurde als 15%ige Lösung von der Firma Chemmetall GmbH, Frankfurt/Main, bezogen.

1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol^[42]



Ar = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl

1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol wurde nach einer modifizierten Literaturangabe hergestellt und aus Ethanol kristallisiert.

Ep.: 171 °C [Lit.: 171 °C]

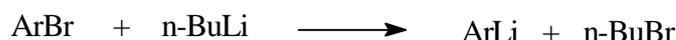
¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

1,25 (s, 9H)

1,36 (s, 18H)

7,55 (s, 2H)

2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyllithium^[43]



Ar = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl

1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol wurde mit *n*-Butyllithium entsprechend den Angaben von Kramer umgesetzt. Man erhielt eine Suspension von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyllithium in *n*-Hexan, die sofort weiter umgesetzt wurde.

Für die Umsetzung zum Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen wurden zunächst im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt, die farblose Aryllithiumverbindung in Toluol aufgenommen und sofort weiter umgesetzt.

N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, N,N'-Di-*tert*-butylcarbodiimid

N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid und N,N'-Di-*tert*-butylcarbodiimid wurden von der Firma Aldrich, Steinheim, bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

Bis(trimethylsilyl)carbodiimid

Bis(trimethylsilyl)carbodiimid wurde über die ABCR GmbH & Co., Karlsruhe, beschafft und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

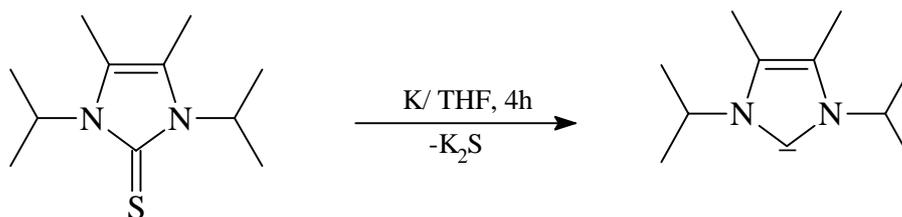
2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Dibenzoyl und Tetracyanoethen

2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Dibenzoyl und Tetracyanoethen wurden von der Firma Fluka Chemie AG, Buchs, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

2,4-Diboramethylenecyclopropan (Boriran-2-ylidenboran), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{B}t\text{Bu})_2\text{C}^{[44]}$

Dieses Kryptocarben wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. A. Bernd, Universität Marburg, zur Verfügung gestellt.

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden^[45]



1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden wurde entsprechend der Literaturangabe durch die Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2(3)thion mit einem Überschuß an Kalium in Tetrahydrofuran erhalten und aus *n*-Hexan bei -18 °C kristallisiert.

Ep.: 58 °C

¹H-NMR-Spektrum (C_6D_6): δ [ppm]

1,49 (d, 12H)

1,74 (s, 6H)

3,95 (sept, 2H)

1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan

Hexamethyldisilazan wurde von der Firma Aldrich Chemie, Steinheim, bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

Kohlenstoffoxidsulfid^[46a]

Zu einer Lösung von 20,8 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 g Wasser tropfte man 2 ml einer gesättigten Ammoniumthiocyanatlösung. Danach erwärmte man die

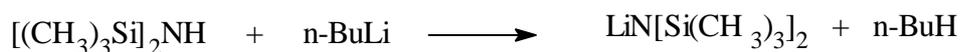
Lösung auf 30 °C und leitete das sich bildende Gas durch zwei Gaswaschflaschen mit Natronlauge, anschließend durch ein U-Rohr mit Sicapent und kondensierte es in einem Kolben bei -70 °C. Der Niederschlag wurde ein zweites Mal unter Schutzgas (Argon) umkondensiert und danach sofort eingesetzt. Man erhielt 0,15 g (2,5 mmol) Kohlenstoffoxidsulfid.

Kp.: -50,2 °C

Kohlenstoffdioxid

Kohlenstoffdioxid wurde zum Trocknen durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und anschließend unter Schutzgasatmosphäre umkondensiert.

Lithiumbis(trimethylsilyl)amid^[34, 47]



n-Butyllithium wurde entsprechend der Literatur mit Hexamethyldisilazan umgesetzt. Das entstandene Lithiumbis(trimethylsilyl)amid wurde im Hochvakuum getrocknet und sofort weiter umgesetzt.

Phosphorsäuretrimethylester

Phosphorsäuretrimethylester wurde von der Firma Aldrich Chemie, Steinheim, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

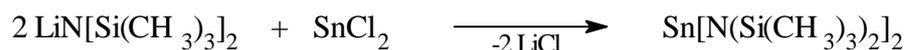
Schwefelkohlenstoff

Schwefelkohlenstoff wurde von der Firma Fluka Chemie AG, Buchs, bezogen. Die Verbindung wurde über Phosphorpentoxid getrocknet, destilliert und unter Lichtausschluß gelagert.

Triethylphosphan^[69]

Triethylphosphan war im Arbeitskreis vorhanden und wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Zinnbis[bis(trimethylsilyl)amid]^[61]



Zu 18 g (94 mmol) wasserfreiem Zinn(II)-chlorid, gelöst in 100 ml Tetrahydrofuran, wurden 30 g (180 mmol) Lithiumbis(trimethylsilyl)amid, gelöst in 150 ml Tetrahydrofuran, getropft. Dabei nahm die Lösung eine orange Farbe an. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 120 °C und 0,05 mbar destilliert. Es resultierten 34,3 g (77 mmol) Zinnbis[bis(trimethylsilyl)amid].

Ausbeute: 82% [Lit.: 84%]

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

0,28 (s, 36 H)

Zinn(II)-chlorid^[46b]

Zinn(II)-chlorid wurde mit Essigsäureanhydrid nach Literaturangabe entwässert und im Vakuum getrocknet.

Zirconocendichlorid^[46c]

Zirconocendichlorid war im Arbeitskreis vorhanden und wurde vor jeder Umsetzung frisch sublimiert.

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

5,89 (s)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

115,71 C_t

3.3 Analysemethoden

Elementaranalysen

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

Schmelzpunktbestimmungen

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde das Gerät „Mel-Temp“ der Firma Laboratory Devices, Cambridge, USA, verwendet.

Infrarotspektroskopie

Die Feststoffe wurden als KBr-Preßlinge, die Flüssigkeiten kapillar zwischen NaCl-Platten mit dem Gerät „FTS-7“ der Firma Bio-Rad infrarotspektroskopisch untersucht.

UV/Vis-Spektroskopie

Zur Messung der Elektronenanregungsspektren diente das Gerät „UV 260“ der Firma Shimadzu.

Kernresonanzspektroskopie

Die Messungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät „AM 300“ bzw. „AMX 500“ der Firma Bruker durchgeführt. Die Meßfrequenz der ^1H -NMR-Spektren betrug 300,13 MHz bzw. 500,14 MHz, die der ^{13}C -NMR-Spektren 75,47 MHz bzw. 125,77 MHz. Die Cosy- und Dept- Messungen wurden von Herrn Professor H. Marsmann in Paderborn auf dem Gerät „AMX 300“ der Firma Bruker aufgenommen.

Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt gemessen. Bei allen Messungen diente Tetramethylsilan als interner Standard. Sofern nicht anders angegeben betrug die Meßtemperatur 25 °C.

Massenspektrometrie

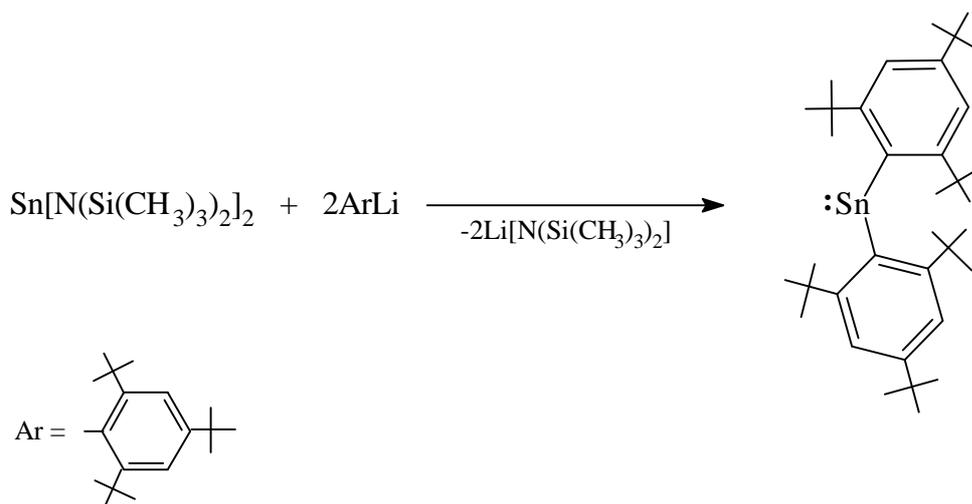
Die Aufnahme der CI-(Isobutan)-Massenspektren erfolgte mit dem Gerät „Varian-MAT 212“ der Firma Finnigan-MAT, Bremen, und dem Datensystem „DEC PDP/11“ bzw. „ICIS“. Die FD- und Feststoff-Massenspektren wurden auf dem Gerät „Finnigan-MAT 95“ aufgenommen.

Gilman-Farbttest^[48]

Zu 0,5 ml einer auf reaktive metallorganische Verbindungen zu prüfende Lösung wurde 1 ml einer 2 %igen Lösung von Michlers Keton in Toluol gegeben. Nach der Hydrolyse mit 1 ml Wasser wurde das Gemisch mit 1 ml Eisessig versetzt. Eine blaugrüne Färbung zeigte die Anwesenheit von reaktiven metallorganischen Verbindungen an.

3.4 Durchführung der Versuche

3.4.1 Darstellung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen^[19]



Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen wurde nach einer modifizierten Literaturangabe dargestellt. 20,2 g (80 mmol) 1-Lithium-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol wurden in 160 ml Toluol gelöst und bei 0 °C zu 17,88 g (40 mmol) Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in 100 ml Toluol getropft. Die dunkelrote Lösung wurde noch eine Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend auf 200 ml eingengt. Bei -28 °C erhielt man 10 g (16,4 mmol) dunkelrote Kristalle. Weitere 4 g (6,6 mmol) wurden nach dem Einengen der Mutterlauge auf 150 ml erhalten.

Ausbeute: 57% [Lit.: 64%]

Fp.: 125-130 °C

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

1,26 (s, 36H)

1,33 (s, 18H)

7,44 (s, 4H)

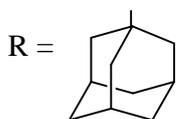
¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

31,53	C _p
32,91	C _q
34,75	C _p
39,43	C _q
122,91	C _t
148,70	C _q
158,63	C _q
178,21	C _{ipso}

Elementaranalyse: C₃₆H₅₈Sn (609,54 g/mol)

	% C	% H
Berechnet:	70,94	9,59
Gefunden:	70,67	9,72

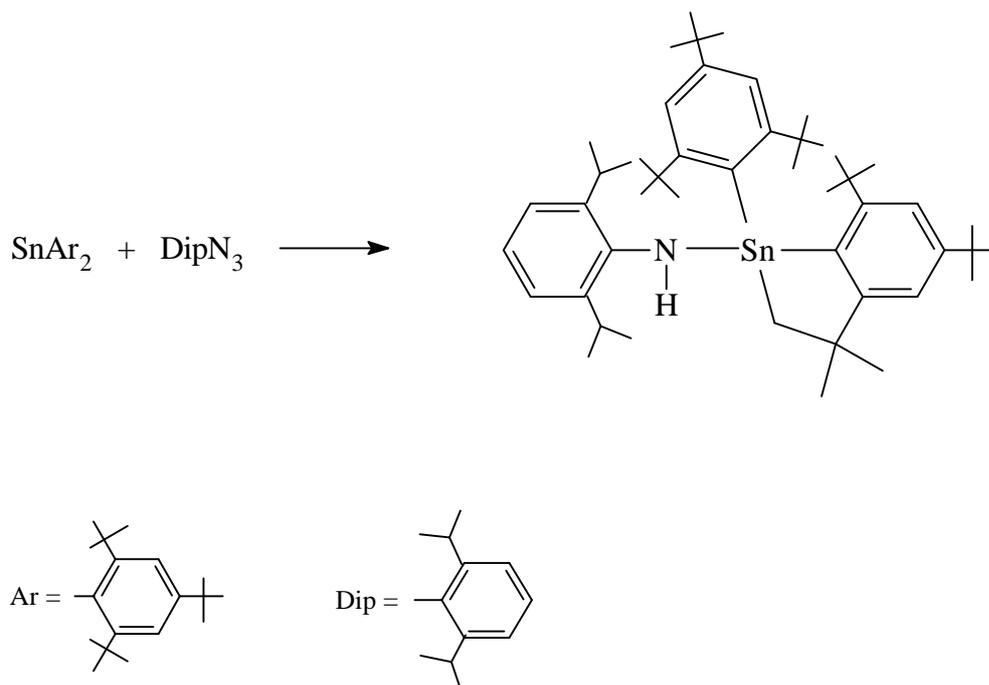
3.4.2 Versuchte Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen mit 1-Azidoadamantan



0,38 g (2,16 mmol) 1-Azidoadamantan, gelöst in 20 ml Toluol, wurden bei -20 °C unter Rühren zu einer Lösung von 1,32 g (2,16 mmol) Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen in 30 ml Toluol getropft. Die Farbe der Reaktionslösung ging bei Erwärmung auf 0 °C von rot nach orange über. Die Lösung wurde auf 30 ml eingengt und zuerst bei 4 °C und danach bei -28 °C aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde nacheinander durch *n*-Hexan, *n*-Pentan, Dimethoxyethan, Diethylether und

Tetrahydrofuran ausgetauscht, doch in keinem Fall konnte außer 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol ein Reaktionsprodukt isoliert werden.

3.4.3 Darstellung von 2,6-Diisopropylphenyl-(5,7-di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1-stannaindan-1-yl)-amin^[49]



Bei -30 °C wurden zu einer Lösung von 1,5 g (2,5 mmol) Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen in 50 ml Toluol unter Rühren 0,5 g (2,5 mmol) 1-Azido-2,6-diisopropylbenzol gegeben. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend auf 20 ml eingengt und bei 4 °C aufbewahrt. Es resultierte ein gelber Feststoff, welcher aus Toluol umkristallisiert wurde, wobei 0,9 g (1,1 mmol) farblose, rechteckige Kristalle resultierten.

Ausbeute: 44%

Fp.: 196 °C

Elementaranalyse: C₄₈H₇₅NSn (784,82 g/mol)

	% C	% H	% N
Berechnet:	73,46	9,63	1,78
Gefunden:	73,23	9,77	1,74

¹H-NMR-Spektrum (d₈-Toluol, 500 MHz): δ [ppm]

263 K		323 K	
0,43	(d, 3H) ³ J _(H,H) = 6,3 Hz CH(CH ₃) ₂		
0,87	(s, 9 H) <i>o</i> -C(CH ₃) ₃	0,77	(s, breit 6H)
1,13	(m, 6H) CH(CH ₃) ₂	0,86	(s, 9H)
1,23	(d, 3H) ³ J _(H,H) = 6,3 Hz CH(CH ₃) ₂	1,13	(d, 6H) ³ J _(H,H) = 6,6 Hz
1,26	(s, 18H) <i>p,o</i> - C(CH ₃) ₃	1,26	(s, verbreitert 18H)
1,36	(s, 9H) <i>o</i> - C(CH ₃) ₃	1,37	(s, 9H)
1,53	(s, 3H) CH ₂ C(CH ₃) ₂	1,51	(s, 3H)
1,62	(s, 9H) <i>p</i> - C(CH ₃) ₃	1,53	(s, breit 9H)
1,80	(d, 1H) ² J _(H,H) = 13,2 Hz CH ₂	1,75	(d, 1H) ² J _(H,H) = 13,2 Hz
1,81	(s, 3H) CH ₂ C(CH ₃) ₂	1,77	(s, 3H)
1,83	(d, 1H) ² J _(H,H) = 13,2 Hz CH ₂	1,86	(d, 1H) ² J _(H,H) = 13,2 Hz
2,24	(m, 1H) CH(CH ₃) ₂	2,39	(sept, 2H) ² J _(H,H) = 5,6 Hz
2,45	(m, 1H) CH(CH ₃) ₂		
2,86	(s, 1H) N-H	2,85	(s, 1H)
6,73	(dd, 1H) C(4)H [Dip]	6,65	(t, 1H) ³ J _(H,H) = 7,6 Hz
6,80	(d, 1H) ³ J _(H,H) = 7,3 Hz C _(3/5) H [Dip]	6,83	(d, 2H) ³ J _(H,H) = 7,4 Hz
6,97	(d, 1H) ³ J _(H,H) = 7,3 Hz C _(3/5) H [Dip]		
7,33	(s, 1H) C _(3/5) H [R]	7,33	(s, 1H)
7,44	(s, 1H) C _(3/5) H [Ar]	7,43	(s, breit 1H)
7,59	(s, 1H) C _(3/5) H [R]	7,55	(s, 1H)
7,66	(s, 1H) C _(3/5) H [Ar]	7,65	(s, breit 1H)

¹³C-NMR-Spektrum (d₈-Toluol, 298 K, 500 MHz): δ [ppm]

23,46	CH(CH ₃) ₂	119,34	C(4) _{arom}	[Dip]
31,39	<i>o,p</i> - C(CH ₃) ₃	121,59	C(3/5) _{arom}	[Ar]
31,52	<i>o</i> - C(CH ₃) ₃	121,82	C(3/5) _{arom}	[R]

32,21	<i>o</i> - C(<u>C</u> H ₃) ₃	123,18	C(3,5) _{arom}	[Dip]
32,98	<u>C</u> H ₂	123,31	C(3/5) _{arom}	[R]
33,74	<i>o,p</i> - C(<u>C</u> H ₃) ₃	123,94	C(3/5) _{arom}	[Ar]
34,35	<i>p</i> - C(<u>C</u> H ₃) ₃	135,82	C(6) _{arom}	[R]
34,58	<i>o</i> - <u>C</u> (CH ₃) ₃	137,81	C(1) _{arom} -N	² J _(Sn,C) = 12,2 Hz
34,83	<i>o,p</i> - <u>C</u> (CH ₃) ₃	145,90	C _{ipso}	[Ar] ¹ J _(Sn,C) = 35,2 Hz
35,78	CH ₂ C(<u>C</u> H ₃) ₂	150,32	C(2/6) _{arom}	[Ar] ² J _(Sn,C) = 17,4 Hz
36,57	<i>o,p</i> - <u>C</u> (CH ₃) ₃	151,33	C(2/6) _{arom}	[Ar] ² J _(Sn,C) = 11,9 Hz
37,48	CH ₂ C(<u>C</u> H ₃) ₂	154,21	C _{ipso}	[R] ¹ J _(Sn,C) = 41,2 Hz
39,66	<i>p,o</i> - <u>C</u> (CH ₃) ₃	158,16	C(2) _{arom}	[R]
40,38	<i>p</i> - <u>C</u> (CH ₃) ₃	158,23	C(4) _{arom}	[Ar/R]
41,39	CH ₂ <u>C</u> (CH ₃) ₂	158,81	C(4) _{arom}	[Ar/R]

Die Zuordnung der Signale erfolgte aus den ¹H,¹³C-COSY- und COLOC-NMR-Spektren.

¹H, ¹³C-COSY-NMR-Spektrum (d₈-Toluol, 298 K):

¹³ C	23,46	31,39	31,52	32,21	32,98	33,74	34,35	35,78	37,48
¹ H	C _p	C _p	C _p	C _p	C _s	C _p	C _p	C _p	C _p
0,87				K					
1,13	K								
1,26		K				K			
1,36			K						
1,53									K
1,62							K		
1,80					K				
1,81						K			
1,83									K

¹³ C	119,3	121,5	121,8	123,1	123,3	123,9
¹ H	C _t					
2,36						
2,86						
6,73	K					
6,84				K		

¹³ C	119,3	121,5	121,8	123,1	123,3	123,9
¹ H	C _t					
7,33					K	
7,44		K				
7,56			K			
7,66						K

Es tritt eine Vielzahl von Korrelationspeaks auf. Durch sie kann man sehr gut die Kopplungen zwischen Wasserstoff und den nicht quaternären Kohlenstoffatomen ablesen. In den aliphatischen Bereichen der Spektren kann man nun die primären Kohlenstoffe der *tert*-Butylgruppen von den primären Kohlenstoffen der Methylgruppen am Fünfring voneinander unterscheiden. Ebenso läßt sich jetzt die CH₂-Gruppe eindeutig bestimmen. Im aromatischen Bereich der Spektren kann man die tertiären Kohlenstoffe des stickstoffgebundenen Aromaten, die des direkt an das Zinn gebundenen Aromaten und die des über eine CH₂(CH₃)₂-Gruppe gebundenen Aromaten zuordnen. Es wird deutlich erkennbar, daß das Singulett bei 1,26 ppm im ¹H-NMR-Spektrum ein zufälliges Zusammenfallen von zwei unterschiedlichen *tert*-Butylgruppen darstellt, da zu zwei primären Kohlenstoffen Kopplungen auftreten. Auffällig ist, daß keine Korrelationen zwischen den Methinwasserstoffen der Isopropylgruppen (2,36 ppm) zu einem tertiären Kohlenstoff zu erkennen sind.

¹H, ¹³C-COLOC-NMR-Spektrum (d₈-Toluol, 298 K):

¹³ C	23,46	31,39	31,52	32,21	32,98	33,74	34,35	34,58	34,83	35,78	36,57
¹ H	C _p										
0,87											K
1,13											
1,26									K		
1,36								K			
1,53					K						
1,62											
1,80											
1,81					K						
1,83										K	
2,36	K										

¹³ C	37,48	39,66	40,38	41,39	119,3	121,5	121,8	123,1	123,3	123,9
¹ H	C _p	C _p	C _p	C _q	C _t					
0,87										
1,13										
1,26		K								
1,36										
1,53				K						
1,62			K							
1,80										
1,81				K						
1,83	K									
2,36										
2,86										
6,73					K					
6,84										
7,33							K			
7,44						K				
7,56									K	
7,65										K

¹³ C	135,8	137,8	145,9	150,3	151,3	154,2	158,1	158,2	158,8
¹ H	C _q								
0,87						K			
1,13		K							
1,26					K				K
1,36				K					
1,53							K		
1,62								K	
1,80									
1,81							K		
1,83									
2,36									
2,86		K							
6,73		K							
6,84			K						
7,33	K								

Diese Messung dient zum Nachweis von Fernkopplungen (correlated spectroscopy for long range coupling). Anhand der Korrelationspeaks kann man den primären und sekundären Kohlenstoffen die zugehörigen quartären, sowohl im aliphatischen als auch im aromatischen Bereich der Spektren, zuordnen. Ebenso kann man nun auch die *ipso*-Kohlenstoffe den verschiedenen aromatischen Ringsystemen zuordnen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich keine Signale für die Kohlenstoffe zwei und sechs des Diisopropylphenyl-Liganden am Stickstoff erkennen (sie liegen vermutlich unter den Signalen für das Lösungsmittel).

^{119}Sn -NMR-Spektrum (C_6D_6):

$$\delta [\text{ppm}] = 6,13$$

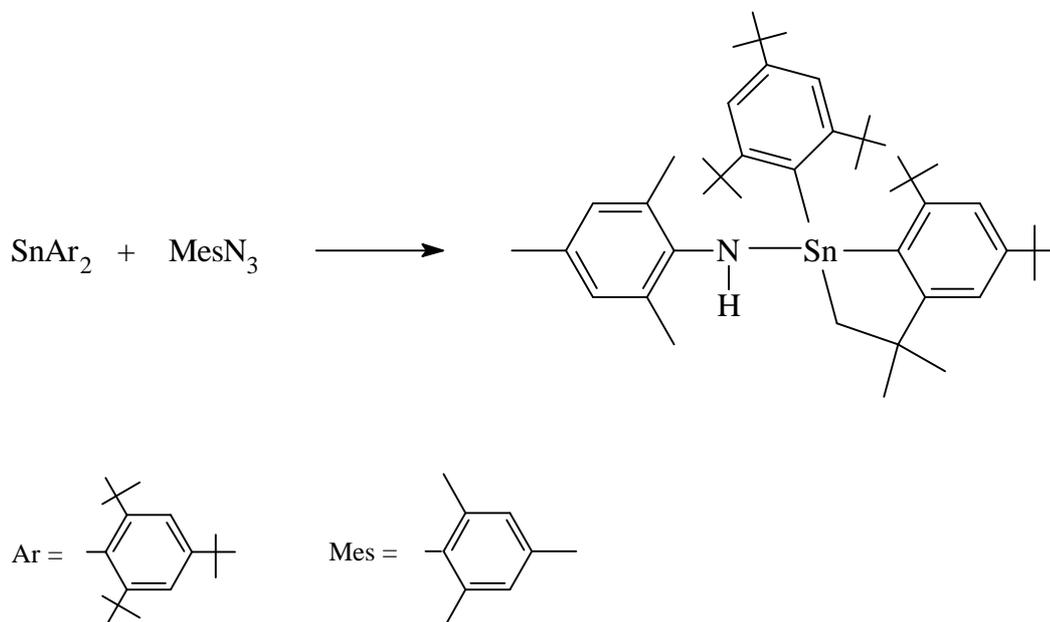
Massenspektrum (CI / Isobutan):

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität
609	SnAr_2^+	100 %
786	MH^+	2 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling; cm^{-1}):

3358 (m), 3061 (w), 2955 (vs), 2905 (s), 2864 (s), 1589 (m), 1532 (vw), 1481 (m), 1460 (s), 1429 (s), 1391 (m), 1379 (m), 1362 (m), 1343 w), 1329 (m), 1248 (s), 1206 (m), 1175 (w), 1125 (m), 1096 (vw), 1044 (w), 1022 (vw), 939 (vw), 928 (w), 878 (m), 843 (m), 804 (vw), 791 (w), 748 (s), 740 (m), 681 (m), 669 (w), 648 (w), 565 (m), 552 (w), 527 (vw), 476 (w), 399 (w), 370 (w).

3.4.4 Darstellung von 2,4,6-Trimethylphenyl-(5,7-di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1-stannaindan-1-yl)-amin



Zu einer Lösung von 1,3 g (2,13 mmol) Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylene in 50 ml *n*-Hexan wurden innerhalb einer Stunde unter Rühren bei 0 °C mit einer Spritze 0,34 g (2,13 mmol) 1-Azido-2,4,6-trimethylbenzol durch ein Septum getropft. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt, wobei die Farbe der Lösung von dunkelrot nach gelbbraun überging. Die Mutterlauge wurde auf 30 ml eingengt und bei 4 °C aufbewahrt. Es bildete sich zuerst ein gelber Niederschlag der stark durch 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol verunreinigt war. Nach Kristallisation aus Toluol erhielt man 0,6 g (0,8 mmol) farblose, rechteckige Plättchen.

Ausbeute: 38%

Ep: 179°C

Elementaranalyse: C₄₅H₆₈NSn (741,73 g/mol)

	% C	% H	% N
Berechnet:	72,87	9,24	1,89
Gefunden:	72,68	9,40	1,86

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

0,92 (s, 9H)	2,08 (s, 3H)
1,20 (s, 9H)	2,70 (s, 1H) <u>N-H</u>
1,23 (s, 9H)	6,55 (s, 2H) <u>H-Mes</u>
1,34 (s, 9H)	7,44 (d, 1H) $^4J_{(\text{H,H})} = 1,85 \text{ Hz}$
1,62 (s, 9H)	7,46 (d, 1H) $^4J_{(\text{H,H})} = 1,95 \text{ Hz}$
1,63 (s, 3H)	7,61 (d, 1H) $^4J_{(\text{H,H})} = 1,95 \text{ Hz}$
1,75 (d, 1H) $^2J_{(\text{H,H})} = 13,3 \text{ Hz}$	7,65 (d, 1H) $^4J_{(\text{H,H})} = 1,85 \text{ Hz}$
1,76 (s, 3H)	
1,83 (s, 6H)	
1,89 (d, 1H) $^2J_{(\text{H,H})} = 13,3 \text{ Hz}$	

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

20,17 <u>o-CH₃-Mes</u>	121,37 C_t
20,48 <u>p-CH₃-Mes</u>	122,23 C_t
31,38 <u>CH₂</u>	123,34 C_t
31,42 C_p	123,92 C_t
32,08 C_p	126,33 C_q
33,75 C_p	126,37 C_q
34,04 C_p	128,29 C_t
34,57 C_q	129,49 C_t
34,84 C_q	135,47 C_q
36,59 C_p	137,14 C_q
36,78 C_q	146,64 C_{ipso} $^1J_{(\text{Sn,C})} = 32,2 \text{ Hz}$
36,82 C_p	150,25 C_q
39,28 C_q	151,97 C_q
40,12 C_q	154,51 C_{ipso} $^1J_{(\text{Sn,C})} = 41,2 \text{ Hz}$
41,46 C_q	158,12 C_q
	158,56 C_q
	159,11 C_q

$^{119}\text{Sn-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6):

δ [ppm] = 10,5

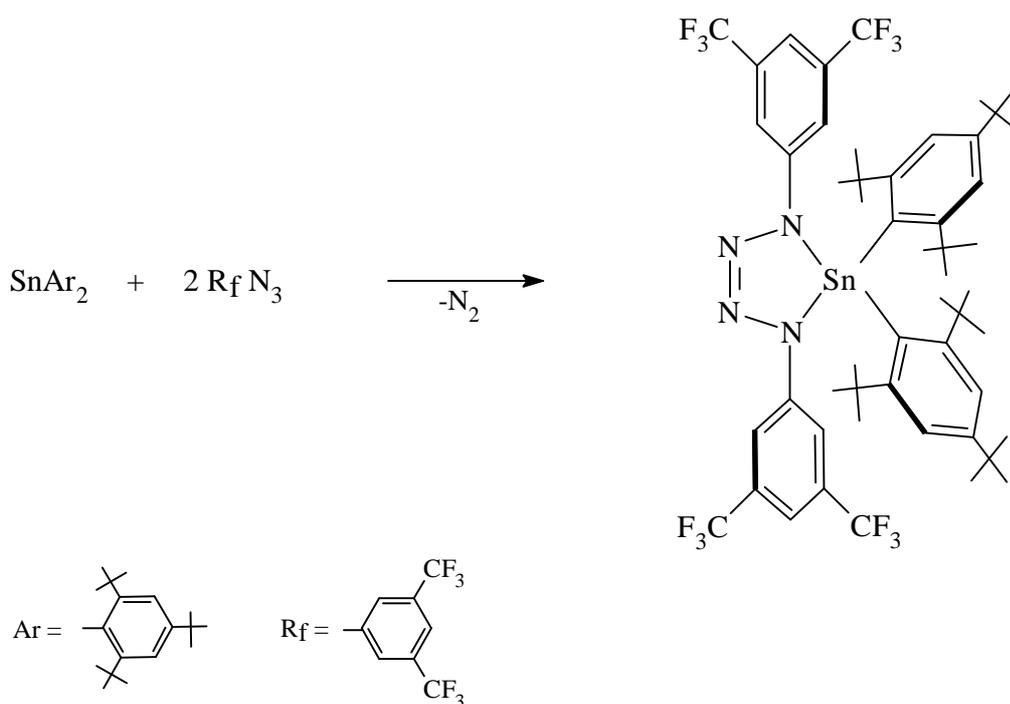
Massenspektrum (Feststoff-Cl/Isobutan):

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität
136	MesNH ₂ ⁺	100 %
247	ArH ⁺	35 %
609	SnAr ₂ ⁺	54 %
741	M ⁺	0,1 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling; cm⁻¹):

3364 (m), 3042 (w), 2959 (vs), 2905 (s), 2866 (s), 1613 (w), 1589 (m), 1580 (m), 1530 (w), 1483 (s), 1464 (s), 1441 (m), 1391 (m), 1362 (s), 1302 (m), 1240 (s), 1209 (m), 1159 (m), 1125 (m), 1092 (vw), 1020 (w), 963 (vw), 932 (w), 893 (w), 880 (m), 853 (m), 804 (m), 741 (m), 714 (vw), 681 (m), 669 (w), 652 (w), 581 (vw), 565 (m), 556 (m), 521 (w), 476 (w), 446 (w), 411 (vw), 388 (w), 363 (vw).

3.4.5 Darstellung von 5,5-Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,4-bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]-4,5-dihydro-1H-[1,2,3,4,5]tetrazastannol^[49]



Zu einer Lösung von 1,27 g (2,1 mmol) Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylene in 40 ml Toluol wurden bei -40 °C 1,06 g (4,2 mmol) 1-Azido-3,5-bis(trifluormethyl)-benzol getropft. Die Lösung wurde innerhalb von zweieinhalb Stunden auf 0 °C erwärmt, wobei ein Farbwechsel von rotbraun nach gelbbraun zu beobachten war. Anschließend wurde die Lösung auf 30 ml eingeengt und bei 4 °C aufbewahrt. Es bildeten sich 1,2 g (1,1 mmol) hellgelbe, rautenförmige Kristalle.

Ausbeute: 52%

Fp: 135 °C (Zersetzung, Gasentwicklung)

Elementaranalyse: C₅₂H₆₄F₁₂N₄Sn (1091,77 g/mol)

	% C	% H	% N
Berechnet:	57,21	5,91	5,13
Gefunden:	57,32	5,82	5,11

¹H-NMR-Spektrum (d₈-Toluol, 500 MHz): δ [ppm]

273 K			323 K		
0,76	(s, 18H)	<i>o</i> -C(CH ₃) ₃	0,83	(s, breit, 18H)	<i>o</i> -C(CH ₃) ₃
1,16	(s, 18H)	<i>p</i> -C(CH ₃) ₃	1,19	(s, 18H)	<i>p</i> -C(CH ₃) ₃
1,34	(s, 18H)	<i>o</i> -C(CH ₃) ₃	1,32	(m, breit, 18H)	<i>o</i> -C(CH ₃) ₃
7,36	(s, 2H)	<i>m</i> -CH in Ar	7,48	(breit, 4H)	<i>m</i> -CH in Ar
7,53	(s, 2H)	<i>m</i> -CH in Ar	7,58	(s, 2H)	<i>p</i> -CH in R _F
7,55	(s, 2H)	<i>p</i> -CH in R _F	8,08	(s, 4H)	<i>o</i> -CH in R _F
8,14	(s, 4H)	<i>o</i> -CH in R _F			

¹³C-NMR-Spektrum (d₈-Toluol, 298 K, 500 MHz): δ [ppm]

30,90	C _p	<i>p</i> -C(CH ₃) ₃	126,51	C _t
32,68	C _p	<i>o</i> -C(CH ₃) ₃	129,28	C _t
33,12	C _p	<i>o</i> -C(CH ₃) ₃	132,31	C _q ² J _(F,C) = 32,95 Hz
34,66	C _q	<i>p</i> -C(CH ₃) ₃	140,67	C _q
37,94	C _q	<i>o</i> -C(CH ₃) ₃	150,79	C _q
39,20	C _q	<i>o</i> -C(CH ₃) ₃	152,10	C _q

117,98	C _t	154,76	C _q
123,83	C _q	¹ J _(F,C) = 272,77 Hz	156,01
125,92	C _t		C _q

¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum (C₆D₆):

δ [ppm] = -275,0

UV/Vis-Spektrum (n-Hexan):

λ_{max} (ε): 296 (22440) nm

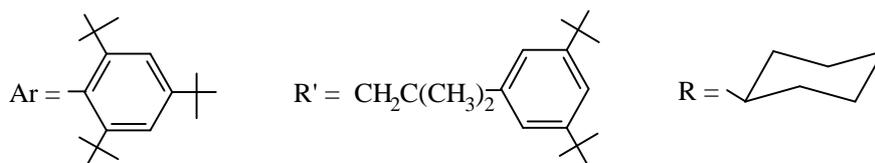
Massenspektrum (CI/Isobutan):

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität
231	R _f NH ₃ ⁺	84 %
245	ArH ⁺	100 %
609	SnAr ₂ ⁺	7 %
1093	MH ⁺	1 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling; cm⁻¹):

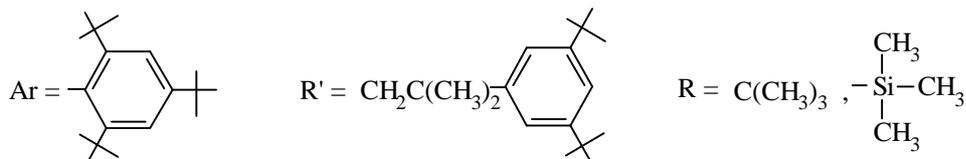
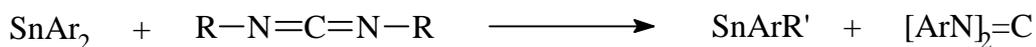
3098 (vw), 2965 (s), 2911 (s), 2872 (m), 1794 (vw), 1618 (m), 1607 (m), 1595 (m), 1534 (w), 1479 (m), 1466 (s), 1424 (w), 1397 (m), 1375 (vs), 1279 (vs), 1244 (w), 1211 (w), 1182 (vs), 1169 (s), 1128 (vs), 1042 (m), 976 (vs), 951 (s), 887 (vs), 845 (m), 824 (w), 739 (w), 721 (s), 705 (s), 683 (vs), 646 (w), 571 (w), 554 (w), 490 (vw), 473 (vw), 432 (w), 422 (s), 405 (w), 390 (w), 339 (m), 299 (vw).

3.4.6 Umsetzung von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid mit Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen



Zu der dunkelroten Lösung von 1,9 g (3,2 mmol) Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen in 30 ml Toluol gab man unter Rühren bei -50 °C tropfenweise 0,64 g (3,1 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 20 ml Toluol. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 40 °C erwärmt, wobei ein Farbumschlag von rot nach gelb zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der gelbbraune, ölige Rückstand in 20 ml Dimethoxyethan aufgenommen und bei 4 °C aufbewahrt. Man erhielt einen hellgelben Niederschlag der aus N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol und Alkylarylstannylen bestand.

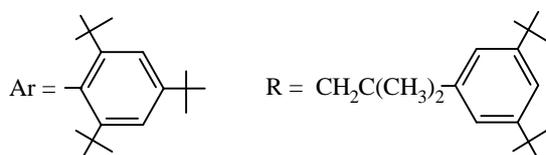
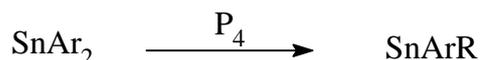
3.4.7 Umsetzung von N,N'-Di-*tert*-butylcarbodiimid / N,N'-Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid mit Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen



Bei $-55\text{ }^\circ\text{C}$ wurden unter Rühren zu einer dunkelroten Lösung von 1,0 g (1,64 mmol) Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen in 30 ml Toluol 0,25 g (1,64 mmol) N,N'-Di-*tert*-butylcarbodiimid mit einer Spritze zugetropft. Das Kältebad wurde entfernt und die Lösung bei Raumtemperatur 48 Stunden gerührt, wobei sie sich langsam entfärbte. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand in Toluol aufgenommen und die Lösung bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Es bildete sich ein amorpher Niederschlag von 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol und Alkylarylstannylen.

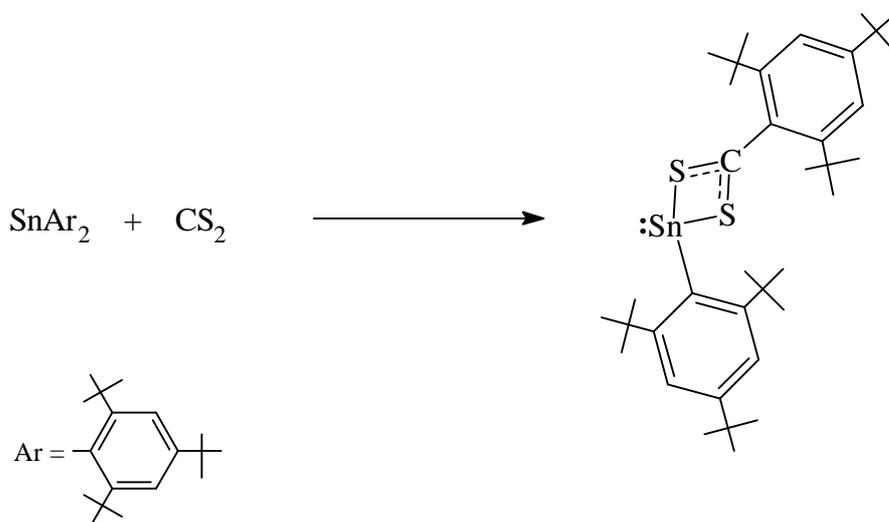
Die Umsetzung und Aufarbeitung von N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen erfolgte unter den gleichen Bedingungen und Molverhältnissen und lieferte das gleiche Ergebnis.

3.4.8 Umsetzung von weißem Phosphor mit Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen



Die Umsetzung mit Kohlenstoffoxidsulfid erfolgte nach gleichem Versuchsaufbau und unter gleichen Reaktionsbedingungen. Obwohl sich die Reaktionslösung nicht vollständig entfärbte, ließ sich kein anderes Reaktionsprodukt isolieren.

3.4.10 Darstellung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat)^[50]



Zu einer dunkelroten Lösung von 2,9 g (4,8 mmol) Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-stannylene in 45 ml Toluol gab man unter Rühren bei Raumtemperatur 2,9 ml (47,6 mmol) Kohlenstoffdisulfid und erwärmte auf 60 °C. Nach 24 Stunden wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in 45 ml Toluol aufgenommen, filtriert, auf 20 ml eingengt und bei 4 °C aufbewahrt. Zuerst bildete sich ein Niederschlag, der hauptsächlich aus 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol bestand, und abfiltriert wurde. Anschließend bildeten sich 1,3 g (1,9 mmol) große hellrote Kristalle, die durch manuelle Selektion abgetrennt werden konnten, und ein Teppich aus kleinen orangefarbenen Kristallen, die sich als das im folgenden Abschnitt beschriebene zweifache CS₂-Insertionsprodukt erwiesen.

Ausbeute: 40%

Fp: 225 °C

Elementaranalyse: C₃₇H₅₈S₂Sn (685,68 g/mol)

	% C	% H	% S
Berechnet:	64,81	8,52	9,35
Gefunden:	64,65	8,59	9,40

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

1,23	(s, 9H)
1,35	(s, 9H)
1,47	(s, 18H)
1,50	(s, 18H)
7,45	(s, 2H)
7,52	(s, 2H)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

31,33	C _p (<i>p-t</i> -Bu)	123,25	C _t
31,60	C _p (<i>p-t</i> -Bu)	123,59	C _t
33,40	C _p (<i>o-t</i> -Bu)	145,29	C _q
33,99	C _p (<i>o-t</i> -Bu)	146,97	C _q
34,62	C _q	148,77	C _q
35,00	C _q	149,61	C _q
39,04	C _q	151,88	C _q
41,03	C _q	159,12	C _{ipso}
		253,28	<u>C</u> S ₂

¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum (C₆D₆):

δ [ppm] = 652,0

UV/Vis-Spektrum (n-Hexan):

λ_{max} (ε): 468 (1530) nm

Massenspektrum (Feststoff-Cl/Isobutan):

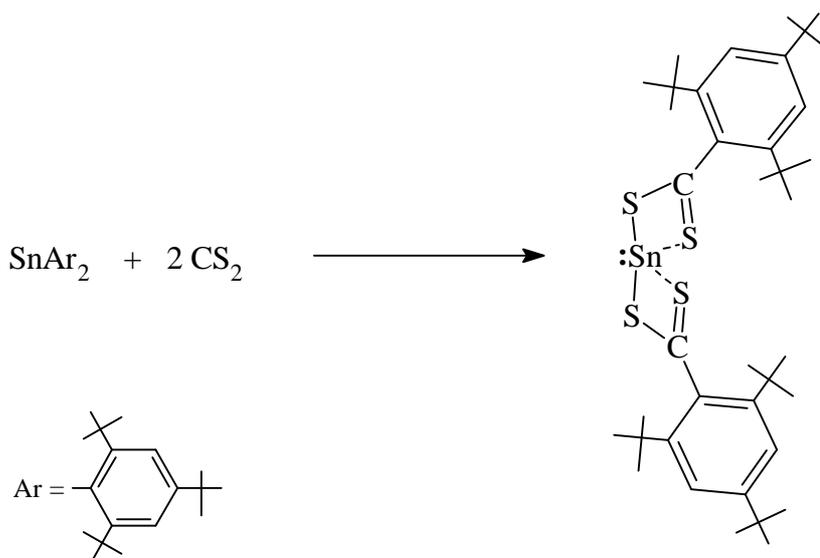
m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität
247	ArH ⁺	100
289	ArCS ⁺	60
441	ArCS ₂ SnH ⁺	20
687	MH ⁺	88
743	MH ⁺ C ₄ H ₉	18

Das Molekülion zeigte ein korrektes Isotopenmuster.

IR-Spektrum (KBr-Pressling; cm⁻¹):

3071 (vw), 3011 (vw), 2959 (vs), 2903 (s), 2864 (s), 2077 (vw), 1773 (vw), 1599 (m), 1588 (m), 1545 (w), 1526 (w), 1478 (s), 1467 (s), 1445 (m), 1389 (s), 1362 (s), 1348 (s), 1242 (m), 1211 (m), 1200 (m), 1185 (w), 1140 (w), 1125 (m), 1017 (vw), 999 (vs), 939 (m), 892 (w), 878 (s), 760 (m), 737 (m), 644 (w), 554 (w), 465 (w), 432 (vw), 372 (vw).

3.4.11 Darstellung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarbonylat)^[50]



4,0 ml (67 mmol) Kohlenstoffdisulfid wurden zu einer Lösung von 4,0 g (6,7 ml) Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen in 60 ml Toluol bei Raumtemperatur

getropft. Die Reaktionslösung wurde sechs Tage bei 60 °C gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand erneut in 60 ml Toluol aufgenommen, filtriert, auf 40 ml eingengt und bei 4 °C aufbewahrt. Man erhielt 2,0 g (2,62 mmol) des gelborangefarbenen Produkts.

Ausbeute: 40%

Fp: 248 °C

Alternativ erhält man neben mitgebildetem 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol das zweifach-insertierte Produkt auch, wenn man die monoinsetierte Verbindung 12 Stunden auf 60 °C erwärmt.

Elementaranalyse: C₃₈H₅₈S₄Sn (761,81 g/mol)

	% C	% H	% S
Berechnet:	59,91	7,67	16,83
Gefunden:	60,06	7,84	16,69

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

1,28 (s, 18H)

1,70 (s, 36H)

7,61 (s, 4H)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

31,35	C _p	123,86	C _t
34,25	C _p	145,05	C _q
35,04	C _q	147,24	C _q
39,27	C _q	149,77	C _q
		259,23	<u>CS</u> ₂

¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum (C₆D₆):

δ [ppm] = 56,26

UV/Vis-Spektren (n-Hexan):

λ_{\max} (ϵ): 464 (1080) nm

$\lambda_{\max 2}$ (ϵ): 364 (9720) nm

Massenspektrum (Feststoff-Cl/Isobutan):

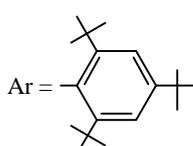
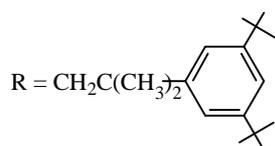
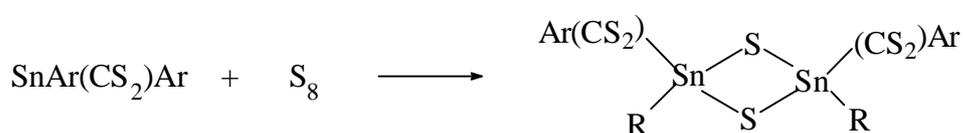
m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität
290	ArCSH ⁺	100 %
763	MH ⁺	6 %
820	MH ⁺ ·C ₄ H ₉	5 %

Das Molekülion zeigte ein korrektes Isotopenmuster.

IR-Spektrum (KBr-Pressling; cm⁻¹):

3106 (vw), 3000 (w), 2961 (vs), 2907 (s), 2866 (s), 1763 (vw), 1601 (m), 1549 (w), 1532 (vw), 1490 (m), 1479 (m), 1468 (s), 1449 (m), 1408 (w), 1393 (m), 1377 (vw), 1362 (s), 1281 (vw), 1260 (w), 1240 (m), 1213 (m), 1196 (w), 1142 (w), 1123 (w), 1028 (w), 995 (vs), 939 (m), 926 (m), 897 (vw), 874 (s), 841 (vw), 818 (vw), 808 (vw), 760 (s), 714 (w), 644 (w), 581 (vw), 556 (vw), 471 (vw), 434 (vw), 419 (vw), 378 (w).

3.4.12 Umsetzung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Schwefel



Bei Raumtemperatur wurden 50 mg (0,2 mmol) Schwefel zu einer Lösung von 120 mg (0,16 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in 30 ml Toluol gegeben. Die rote Lösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung von rot nach gelb zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und bei -28 °C aufbewahrt. Es bildete sich zuerst ein Feststoffgemisch, welches abgetrennt wurde. Anschließend erhielt man einen Niederschlag von 30 mg (0,02 mmol) eines 1,3-Dithia-2,4-distannetans in Form stäbchenförmiger, hellorangefarbener Kristalle.

Ausbeute: 13%

Ep: 105 °C

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

1,26	(s, 18H)	7,44	(t, 2H)
1,39	(s, 36H)	7,56	(d, 4H) ² J _(H,H) = 1,52 Hz
1,82	(s, 36H)	7,61	(s, 4H)
1,93	(s, 12H)		
2,57	(s, 4H)		

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

21,34	C _p	120,84	C _t
32,22	C _p	124,13	C _t
31,85	C _p	125,64	C _t
34,39	C _p	137,83	C _q
34,70	C _q	141,82	C _q
35,23	C _q	145,16	C _q
39,42	C _q	148,50	C _q
40,28	C _q	149,91	C _q
51,46	<u>CH</u> ₂	254,18	<u>CS</u> ₂

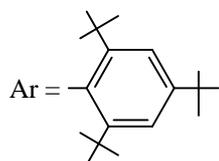
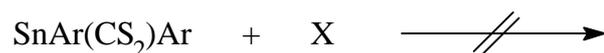
^{119}Sn -NMR-Spektrum ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$):

δ [ppm] = -29,04

Massenspektrum (Feststoff-Cl/Isobutan):

m/z	versuchte Zuordnung	rel. Intensität
290	ArCSH^+	100 %
1379	$\text{MH}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$	0,5 %

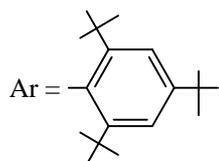
3.4.13 Versuchte Umsetzungen von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Selen oder Tellur



X = Se, Te

Die Reaktionen wurden in NMR-Probenröhrchen unter Lichtausschluß durchgeführt. Man gab zu 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) gepulvertes Selen bzw. Tellur sowie deuteriertes Benzol und bewahrte die Proben mehrere Tage sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60 °C auf. In beiden Fällen war keine Reaktion ^1H -NMR-spektroskopisch zu beobachten.

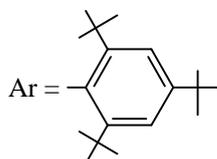
3.4.14 Versuchte Umsetzungen von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Triethylphospharselenid oder Triethylphosphantellurid



X = Se, Te

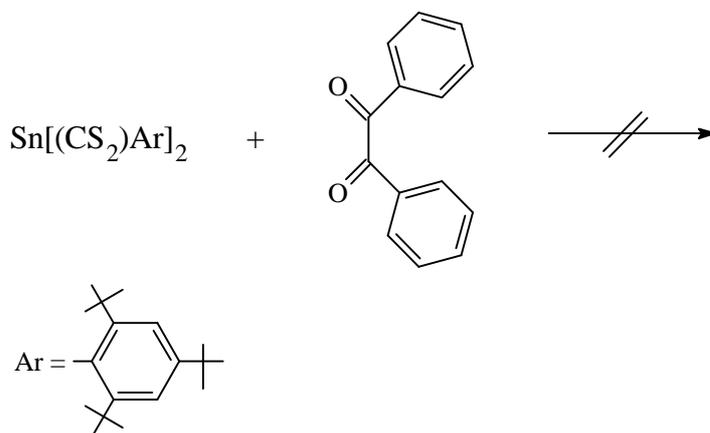
Die Reaktionen wurden in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt, welche zur Lichtabschirmung in Aluminiumfolie gewickelt waren. Zu 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) wurden elementares Selen oder Tellur, ein Tropfen Triethylphosphan und deuteriertes Benzol gegeben. Direkt nach dem Abfüllen der Proben wurden die Lösungen ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht und danach 24 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Eine erneute ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß sich Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) und 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol gebildet hatten.

3.4.15 Versuchte Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien



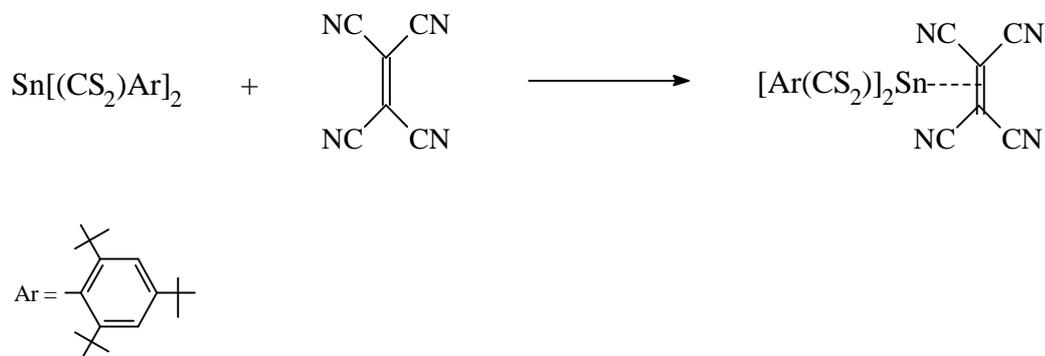
Zu einer Lösung von 300 mg (0,39 mmol) Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in 20 ml Toluol tropfte man unter Rühren bei Raumtemperatur 0,04 ml (0,39 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien. Die Lösung wurde 24 Stunden gerührt und anschließend im Vakuum auf 10 ml eingengt. Es bildete sich bei 4 °C ein farbloser Feststoff der aus 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol bestand. In der Lösung konnte NMR-spektroskopisch nur das Stannylen nachgewiesen werden.

3.4.16 Versuchte Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Benzil



Zu einer Lösung von 350 mg (0,46 mmol) Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat)stannylen in 30 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 100 mg (0,47 mmol) Benzil in 5 ml Toluol getropft. Nach 24 Stunden zeigte die Lösung noch keine farbliche Veränderung. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte nur Signale für das nicht umgesetzte Stannylen.

3.4.17 Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit 1,1,2,2-Tetracyanoethen



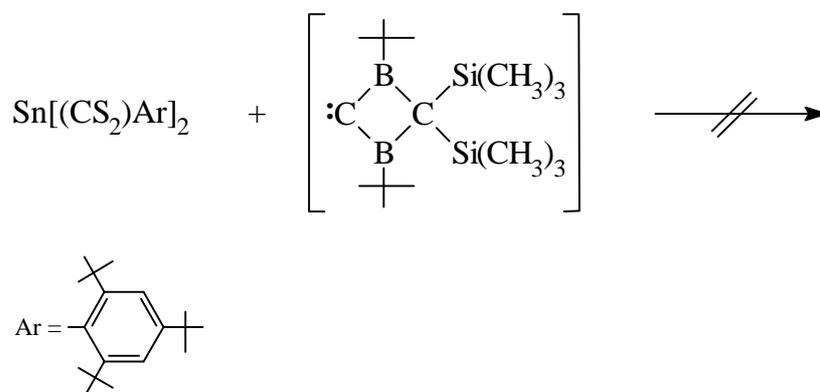
25 mg (0,19 mmol) 1,1,2,2-Tetracyanoethen wurden in 10 ml Toluol gelöst und unter Rühren bei -10 °C zu einer Lösung von 150 mg (0,19 mmol) Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in 10 ml Toluol getropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ihre Farbe von hellgelb nach dunkelgelb veränderte. Nach dem Einengen der Lösung im Vakuum auf 10 ml wurde sie bei -28 °C aufbewahrt. Es bildeten sich gelbe Kristalle, die sich anhand ihres NMR-Spektrums als reines Stannylen erwiesen. Von der dunkelgelben Lösung wurde ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen.

UV/Vis-Spektrum (Toluol):

λ_{max} (ϵ): 364 (6880) nm

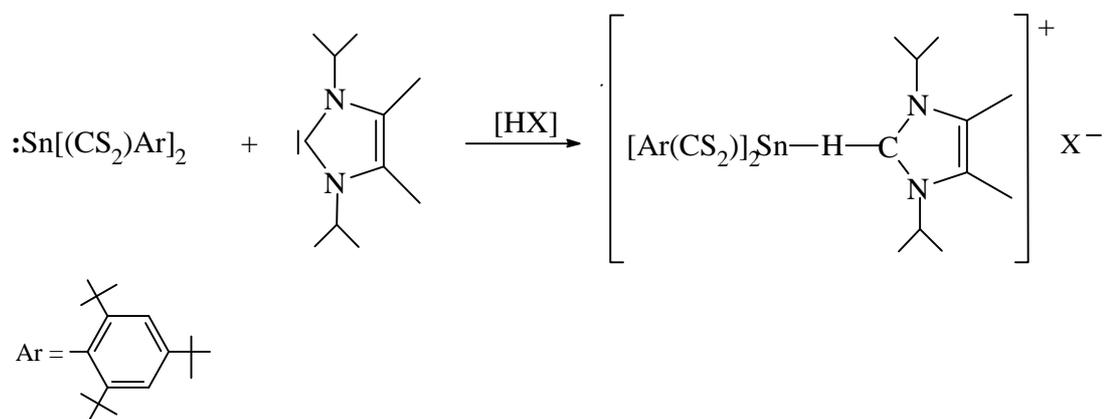
Breite Schulter von 400 bis 530 nm

3.4.18 Versuchte Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit einem Kryptocarbon, (Me₃Si)₂C(BtBu)₂C:



Zu einer gelben Lösung von 100 mg (0,13 mmol) Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in 20 ml Toluol wurden bei -30 °C mit Hilfe einer Spritze 80 mg (0,16 mmol) des Kryptocarbens getropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei keine Farbänderung zu beobachten war, und anschließend auf 10 ml eingengt. Bei 4 °C bildete sich ein gelber amorpher Niederschlag, der aus den Edukten bestand. Die Reaktionslösung wurde nun vier Stunden zum Sieden erhitzt, ohne dass eine Reaktion zwischen den beiden Reaktanden nachzuweisen war.

3.4.19 Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden



94 mg (0,5 mmol) 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden wurden in 10 ml Toluol gelöst und bei -35 °C unter Rühren zu einer Lösung von 400 mg (0,5 mmol) Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in 50 ml Toluol getropft. Dabei schlug die Farbe der Lösung sofort von gelb nach rot um. Die Lösung wurde innerhalb von zweieinhalb Stunden auf 0 °C erwärmt, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dimethoxyethan aufgenommen und bei 4 °C aufbewahrt. Es bildete sich ein farbloser, amorpher Feststoff, der im NMR-Spektrum die gleichen, etwas hochfeldverschobenen Signale wie die rote Mutterlauge zeigte.

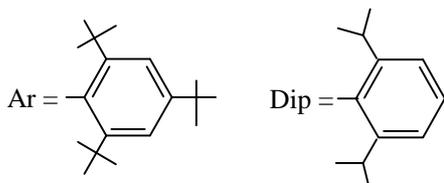
¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

rote Lösung			farbloser Feststoff		
1,19	(d, 12H)	³ J _(H,H) = 6,6 Hz	1,14	(d, 12H)	³ J _(H,H) = 6,8 Hz
1,34	(s, 18H)		1,32	(s, 18H)	
1,51	(s, 6H)		1,38	(s, 6H)	
1,93	(s, 36H)		1,91	(s, 36H)	
3,85	(m, 2H)		3,75	(m, 2H)	
7,63	(s, 4H)		7,64	(s, 4H)	
9,22	(s, 1H)		9,00	(s, 1H)	

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

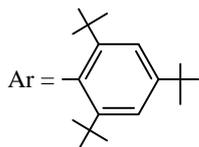
rote Lösung					
8,36	C _p	C=C- <u>C</u> H ₃	126,22	C _t	
21,37	C _q		128,79	C _t	
22,52	C _p		129,28	C _t	
31,67	C _p		131,37	C _t	
34,61	C _p		137,84	C _q	
34,88	C _q		143,75	C _t	
39,42	C _q		147,10	C _q	
51,09	C _t	<u>C</u> H(CH ₃) ₂	151,19	C _{ipso}	
123,58	C _t		259,86	C _q	<u>C</u> S ₂
125,66	C=C				

3.4.20 Versuchte Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithio-carboxylat) mit 1-Azido-2,6-diisopropylbenzol



0,05 ml (0,26 mmol) 1-Azido-2,6-diisopropylbenzol wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 200 mg (0,26 mmol) Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithio-carboxylat) in 30 ml Toluol getropft. Die Lösung wurde 24 Stunden gerührt und eine NMR-Probe entnommen. Für weitere fünf Stunden wurde sie unter Sieden erhitzt und anschließend erneut eine Probe für NMR-spektroskopische Untersuchungen entnommen. In keiner der Proben wurde ein Reaktionsprodukt beobachtet. Die Edukte lagen weiterhin nebeneinander vor.

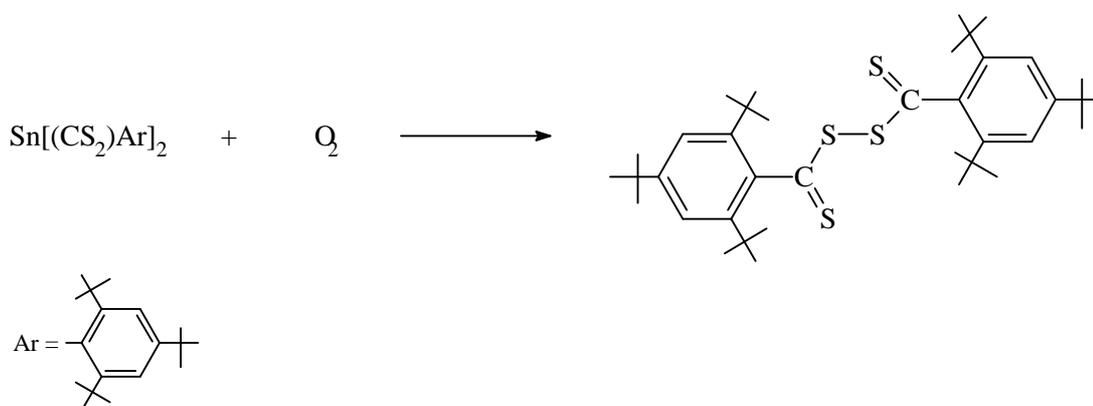
3.4.21 Versuchte Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithio-carboxylat) mit Zinn(II)-chlorid



Zu einer Lösung von 340 mg (0,45 mmol) Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithio-carboxylat) in 40 ml Toluol wurden bei -20 °C 85 mg (0,45 mmol) Zinn(II)-chlorid in 10 ml Tetrahydrofuran getropft. Die Lösung wurde innerhalb von zwei

Stunden auf Raumtemperatur gebracht und noch weitere 24 Stunden gerührt. Die Farbe der gelben Lösung änderte sich während der Umsetzung nicht und auch im ^1H -NMR-Spektrum waren nur die Signale des Edukts zu erkennen. Die Reaktionslösung wurde anschließend für 24 Stunden auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Auch jetzt konnten keine Reaktionsprodukte detektiert werden.

3.4.22 Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Sauerstoff



In eine Lösung von 200 mg (0,26 mmol) Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in 50 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur für 15 Minuten Sauerstoff eingeleitet. Die Lösung wurde noch 24 Stunden gerührt, wobei sich ein farbloser und ein roter Feststoff bildeten. Der farblose Feststoff war schwerlöslich, der rote ließ sich hingegen gut in Schwefelkohlenstoff und minimal in Tetrahydrofuran lösen. Der rote Feststoff bestand aus 2,2',4,4',6,6'-Hexa-*tert*-butyl-bis(thiobenzoyl)disulfid.

Ausbeute: 120 mg (71%)

Ep: 251-253 $^\circ\text{C}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{S}_4$ (643,12 g/mol)

	% C	% H
Berechnet:	70,97	9,09
Gefunden:	68,98	8,79

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆/CS₂): δ [ppm]

1,27 (s, 18H)

1,52 (s, 36H)

7,45 (s, 4H)

Ein ¹³C-NMR-Spektrum konnte nicht aufgenommen werden, da die Substanz nur in Schwefelkohlenstoff gut löslich ist.

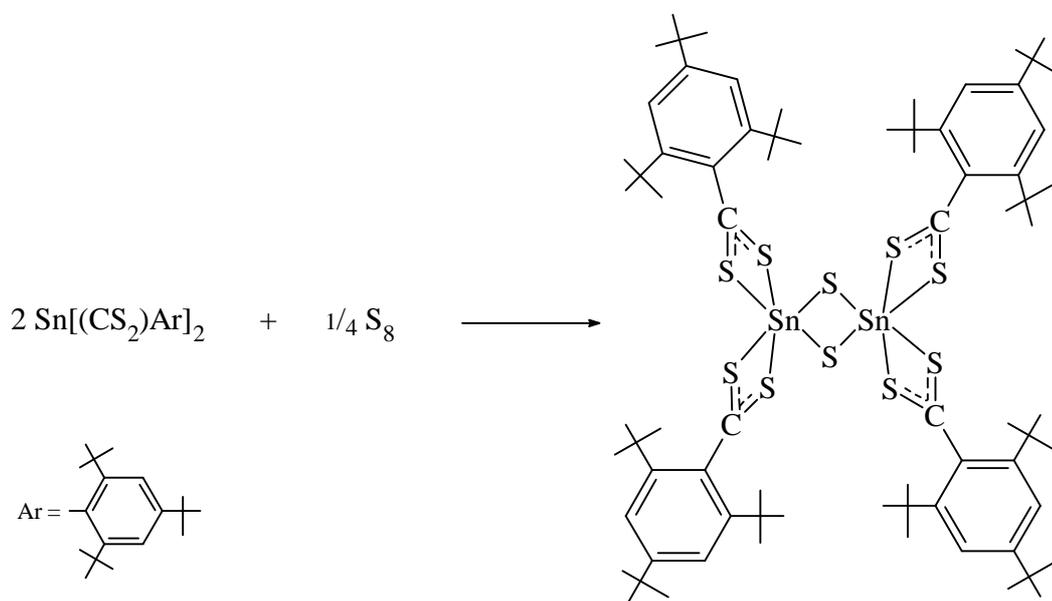
UV/Vis-Spektrum (CS₂):

λ_{max} (ε): 387 (7529) nm

IR-Spektrum (KBr-Pressling; cm⁻¹):

3005 (w), 2961 (s), 2922 (m), 2866 (m), 1696 (w), 1597 (m), 1549 (vw), 1490 (w), 1468 (m), 1445 (w), 1412 (w), 1395 (w), 1362 (s), 1262 (s), 1242 (m), 1213 (m), 1201 (m), 1148 (w), 1110 (m), 1098 (m), 1024 (s), 925 (vw), 910 (w), 878 (m), 841 (m), 818 (m), 802 (m), 739 (m), 600-240 (vw).

3.4.23 Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Schwefel



Zu einer Lösung von 200 mg (0,26 mmol) Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in 30 ml Toluol wurden 250 mg (1,0 mmol) Schwefel gegeben und das Gemisch unter Rühren 68 Stunden auf 60 °C erwärmt. Die Lösung wurde auf 15 ml eingengt und bei 4 °C aufbewahrt. Es resultierte ein Gemisch aus hellgelbem, rautenförmigem Schwefel und gelborangefarbenen, stäbchenförmigen Kristallen, welches durch manuelle Selektion getrennt werden konnte.

Ausbeute: 180 mg (87%)

Fp : 215-217 °C

Elementaranalyse: C₇₆H₁₁₆S₁₀Sn₂ (1587,73 g/mol)

	% C	% H	% S
Berechnet:	57,49	7,36	20,19
Gefunden:	57,64	7,51	19,93

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

1,22 (s, 18H)

1,84 (s, 36H)

7,60 (s, 4H)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆): δ [ppm]

31,26	C _p	124,06	C _t
34,72	C _p	137,00	C _p
34,99	C _q	146,41	C _p
39,67	C _q	150,45	C _p
		255,89	<u>CS</u> ₂

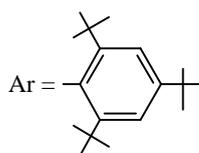
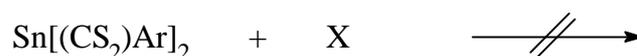
¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum (C₆D₆):

δ [ppm] = -163

IR-Spektrum (KBr-Pressling; cm^{-1}):

3016 (vw), 2963 (s), 2909 (m), 2868 (m), 1663 (w), 1601 (m), 1470 (s), 1411 (vw), 1395 (w), 1385 (m), 1364 (m), 1333 (w), 1262 (s), 1237 (m), 1211 (w), 1188 (m), 1141 (w), 1121 (m), 1107 (w), 1066 (w), 1052 (s), 1022 (m), 999 (s), 943 (w), 876 (m), 849 (m), 797 (s), 758 (w), 692 (s), 619 (w), 580 (vw), 556 (vw), 507 (w), 453 (w), 410 (w), 384 (m), 346 (w), 305 (m).

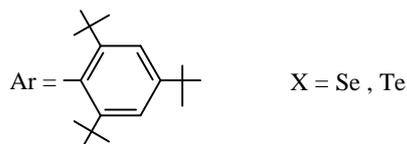
3.4.24 Versuchte Umsetzungen von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Selen oder Tellur



X = Se, Te

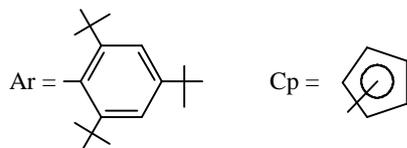
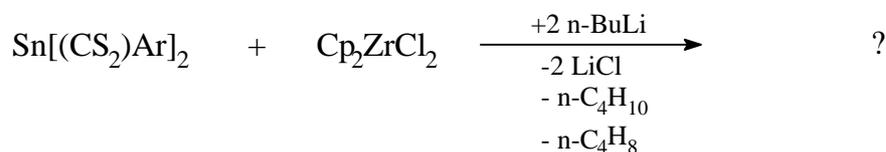
Die Umsetzungen von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Selen bzw. Tellur wurden jeweils in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen in deuteriertem Benzol durchgeführt. Die Röhrchen waren in Aluminiumfolie eingewickelt. Direkt nach dem Abschmelzen der Proben wurden ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Anschließend wurden die Röhrchen mehrere Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt und jeden Tag NMR-spektroskopisch untersucht. Nachdem sich keine Umsetzung beobachten ließ, wurden die Proben mehrere Tage auf 60 °C erwärmt und ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Auch in diesem Fall ließ sich keine Reaktion beobachten.

3.4.25 Versuchte Umsetzungen von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Triethylphosphanselenid oder -tellurid



Die Umsetzungen wurden in NMR-Röhrchen, welche in Aluminiumfolie eingewickelt waren, durchgeführt. Zu Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) gab man das jeweilige Element, Triethylphosphan und deuteriertes Benzol. Von den eingeschmolzenen Proben wurden sofort ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Die Lösungen wurden mehrere Tage sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei 60 °C aufbewahrt und währenddessen täglich NMR-spektroskopisch untersucht. Es ließ sich in keinem Fall eine Umsetzung zwischen den Reaktanden erkennen.

3.4.26 Umsetzung von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) mit Zirconocendichlorid



Zu einer Lösung von 96 mg (0,3 mmol) Zirconocendichlorid in 20 ml Tetrahydrofuran wurden bei -78 °C unter starkem Rühren 0,41 ml (0,7 mmol) *n*-Butyllithium in

10 ml Tetrahydrofuran getropft. Die Lösung wurde eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend mit 250 mg (0,3 mmol) Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat) in 20 ml Tetrahydrofuran tropfenweise versetzt. Die hellgelbe Lösung nahm dabei bereits nach Zugabe weniger Tropfen Stannylenslösung eine rote Farbe an. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von drei Stunden auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand entweder in 50 ml Toluol oder in 50 ml *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Bei der ersten Umsetzung erhielt man ein rotes Filtrat, welches ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Dabei zersetzte sich die Probe langsam. Bei allen anderen Umsetzungen hatte das Filtrat eine gelbe Farbe und die gebildeten Niederschläge besaßen einen unterschiedlichen Anteil an Cyclopentadienylwasserstoffatomen. Auch Umsetzungen im Verhältnis 1:2 lieferten kein anderes Ergebnis.

^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6): δ [ppm]

rote Lösung		gelbe Lösung	
1,29	(s, 9H)	1,28	(s, 36H)
1,30	(s, 9H)	1,69	(s, 72H)
1,39	(m, 4H, THF)	6,21	(s, 10H)
1,74	(s, 18H)	7,61	(s, 8H)
1,78	(s, 18H)		
3,56	(m, 4H, THF)		
6,21	(s, 10H)		
7,61	(s, 4H)		
7,63	(s, 4H)		

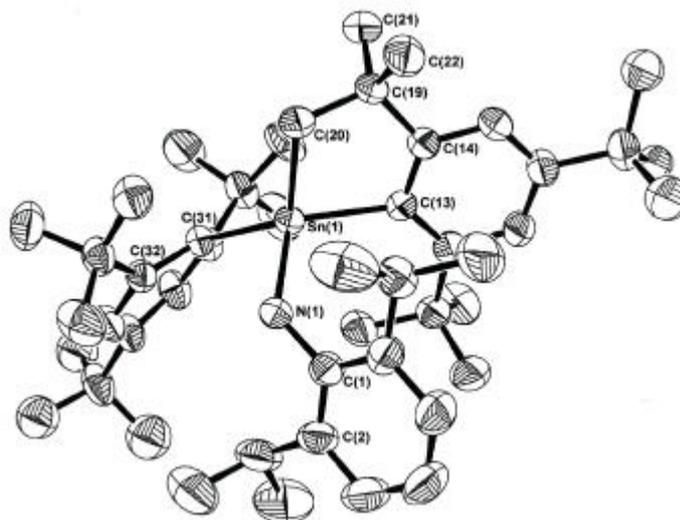
^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6): δ [ppm]

rote Lösung		gelbe Lösung	
21,85	77,32	21,35	C_p
22,99	77,57	31,33	C_p
25,71	80,62	34,23	C_p
27,19	90,73	35,03	C_q

29,52	108,14	39,25	C _p
31,90	110,61	41,66	C _q
33,37	111,16	110,63	C _t
34,08	111,42	111,16	C _t
34,34	111,64	111,63	C _t
34,93	123,59	123,86	C _t
39,10	126,37	125,64	C _t
39,25	128,77	128,84	C _q
42,79	141,30	129,28	C _q
67,47	144,53	132,57	C _q
70,63	144,83	133,13	C _q
73,51	148,80	145,03	C _q
74,60	149,47	149,76	C _q
77,07	259,02	259,26	CS ₂

3.5 Kristall- und Meßdaten sowie Orts- und Auslenkungsparameter zu den Röntgenstrukturanalysen^[72]

3.5.1 Kristall- und Meßdaten von 2,6-Diisopropyl-(5,7-di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1-yl)-amin



Summenformel	$C_{48}H_{75}NSn$
Molmasse	784,78 g/mol
Meßtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 1308,10(10)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $b = 1673,8(2)$ pm $\beta = 90,26(2)^\circ$ $c = 2130,2(2)$ pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4,6640(8)$ nm ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	$1,118$ Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	$0,577$ mm ⁻¹

F(000)	1680
Kristallgröße	0,610 x 0,420 x 0,320 mm
Gemessener θ -Bereich	1,55 bis 24,98 °
Indexbereich	-15 \leq h \leq 15, 0 \leq k \leq 19, 0 \leq l \leq 25
Messmethode	ω scan
Unabhängige Reflexe	8199 ($R_{\text{int}} = 0,0000$)
Beobachtete Reflexe	6604 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	Keine
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	8163 / 0 / 433
Goodness-of-Fit an F^2	1,167
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0449; wR2 = 0,1045
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0653; wR2 = 0,1296
Größtes Maximum und Minimum	778 und -525 e.nm ⁻³

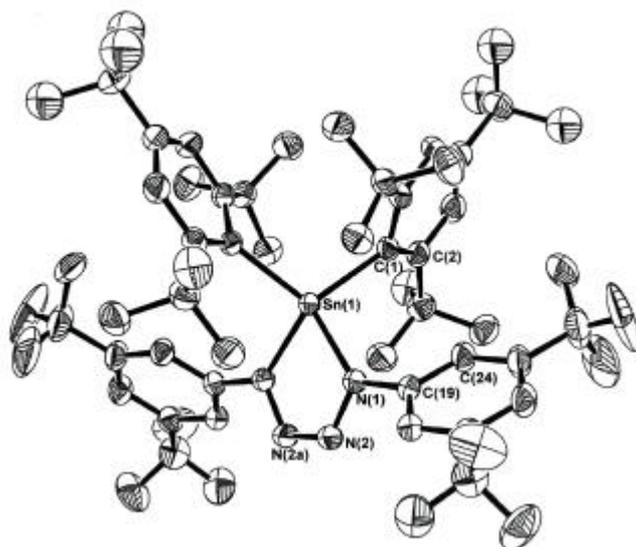
3.5.1.1 Ortsparameter ($\times 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) mit Standardabweichungen von 2,6-Diisopropyl-(5,7-di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1-yl)-amin

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sn(1)	1361(1)	1553(1)	1698(1)	34(1)
N(1)	2544(2)	2301(2)	1989(2)	42(1)
C(1)	2915(2)	3030(1)	1738(1)	43(1)
C(2)	3905(2)	3077(2)	1507(2)	54(1)
C(3)	4284(2)	3802(2)	1292(2)	74(2)
C(4)	3672(3)	4481(2)	1307(2)	80(2)
C(5)	2682(3)	4434(1)	1537(2)	67(1)
C(6)	2303(2)	3709(2)	1753(2)	49(1)
C(7)	4637(4)	2363(4)	1473(3)	68(2)
C(8)	5282(5)	2319(5)	870(4)	109(3)
C(9)	5348(5)	2346(5)	2052(4)	102(2)
C(10)	1224(4)	3697(3)	2028(2)	54(1)

C(11)	1281(5)	3772(5)	2740(3)	98(2)
C(12)	497(5)	4301(4)	1740(4)	105(3)
C(13)	524(2)	2130(2)	927(1)	37(1)
C(14)	-460(2)	2276(2)	1141(1)	40(1)
C(15)	-1138(2)	2720(2)	777(1)	49(1)
C(16)	-831(2)	3018(2)	199(1)	49(1)
C(17)	153(2)	2871(2)	-16(1)	49(1)
C(18)	831(2)	2427(2)	348(1)	43(1)
C(19)	-885(3)	1954(3)	1777(2)	43(1)
C(20)	-22(3)	1672(3)	2219(2)	47(1)
C(21)	-1604(4)	1254(3)	1625(3)	61(1)
C(22)	-1500(4)	2601(3)	2127(2)	60(1)
C(23)	-1564(4)	3571(3)	-193(3)	61(1)
C(24A)	-1563(13)	3463(12)	-836(8)	49(4)
C(25A)	-2704(13)	3593(11)	84(9)	63(5)
C(26A)	-1200(18)	4472(14)	-101(11)	70(7)
C(24B)	-1147(18)	3715(13)	-844(11)	68(6)
C(25B)	-2656(12)	3318(11)	-141(9)	48(4)
C(26B)	-1380(19)	4457(13)	68(11)	52(5)
C(24C)	-1238(17)	3478(14)	-971(9)	51(4)
C(25C)	-2601(17)	3028(15)	-314(11)	88(7)
C(26C)	-1773(17)	4288(13)	91(11)	77(6)
C(27)	1883(3)	2292(3)	23(2)	47(1)
C(28)	716(4)	1929(4)	-632(2)	70(2)
C(29)	2591(3)	1737(3)	386(2)	54(1)
C(30)	2419(4)	3109(4)	-36(3)	67(1)
C(31)	2297(3)	473(2)	1770(2)	37(1)
C(32)	3070(3)	448(3)	2243(2)	40(1)
C(33)	4008(3)	96(3)	2106(2)	50(1)
C(34)	4208(3)	-278(3)	1540(2)	51(1)
C(35)	3382(3)	-387(3)	1145(2)	52(1)
C(36)	2433(3)	-48(3)	1249(2)	43(1)
C(37)	2900(3)	644(3)	2950(2)	49(1)
C(38)	1858(4)	994(3)	3116(2)	59(1)

C(39)	3727(4)	1203(4)	3220(2)	76(2)
C(40)	2971(5)	-169(4)	3289(3)	75(2)
C(41)	5267(4)	-626(4)	1379(2)	68(2)
C(42A)	5742(11)	-98(9)	871(7)	90(4)
C(43A)	6002(10)	-632(9)	1925(6)	78(3)
C(44A)	5136(10)	-1522(7)	1164(6)	82(3)
C(42B)	5507(13)	-520(11)	725(7)	106(5)
C(43B)	6146(15)	-77(13)	1695(9)	136(7)
C(44B)	5507(17)	-1294(14)	1777(11)	153(8)
C(45)	1530(4)	-403(3)	861(2)	51(1)
C(46)	1766(5)	-490(4)	160(3)	86(2)
C(47)	1375(5)	-1250(3)	1141(3)	82(2)
C(48)	522(4)	27(3)	928(3)	67(2)

3.5.2 Kristall- und Meßdaten von 5,5-Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,4-bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-4,5-dihydro-1H-[1,2,3,4,5]tetraza-stannol



Summenformel

$C_{52}H_{64}F_{12}N_4Sn$

Molmasse

1091,77 g/mol

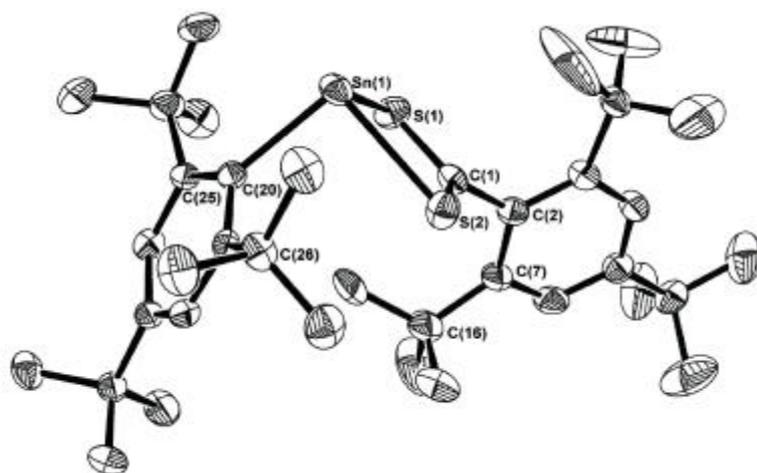
Meßtemperatur	213(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	a = 2129,65(10) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 1000,24(4) pm $\beta = 107,14(4)^\circ$ c = 2617,06(8) pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5,3271(4) nm ³
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte	1,043 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,524 mm ⁻¹
F(000)	1744
Kristallgröße	0,70 x 0,68 x 0,50 mm
Gemessener θ -Bereich	2,31 bis 26,01 °
Indexbereich	-26 ≤ h ≤ 26, -12 ≤ k ≤ 12, -28 ≤ l ≤ 29
Anzahl der gemessenen Reflexe	19458
Unabhängige Reflexe	4916 ($R_{\text{int}} = 0,0390$)
Beobachtete Reflexe	4493 (I > 2 σ (I))
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. transmission	0,7795 und 0,7104
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	4916 / 0 / 417
Goodness-of-Fit an F ²	1,086
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0303; wR2 = 0,0769
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0351; wR2 = 0,0811
Größtes Maximum und Minimum	621 und -532 e.nm ³

3.5.2.1 Ortsparameter ($\times 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) mit Standardabweichungen von 5,5-Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,4-bis[3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl]-4,5-dihydro-1H-[1,2,3,4,5]tetrazastannol

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sn(1)	0	4527(1)	2500	27(1)
N(1)	-5(1)	2838(2)	2022(1)	34(1)
N(2)	13(1)	1606(2)	2262(1)	39(1)
F(1A)	1255(13)	220(3)	1046(7)	68(7)
F(2A)	618(13)	40(3)	270(10)	78(7)
F(3A)	1306(16)	1642(16)	476(19)	82(7)
F(4A)	-1575(16)	3370(4)	39(13)	126(19)
F(5A)	-907(15)	4280(4)	-289(8)	126(12)
F(6A)	-1142(17)	5300(3)	316(17)	70(7)
F(1B)	1082(15)	-130(2)	912(14)	71(7)
F(2B)	778(14)	730(6)	134(6)	101(6)
F(3B)	1508(8)	1630(2)	766(18)	79(7)
F(4B)	-1452(19)	3390(3)	-177(13)	92(15)
F(5B)	-690(2)	4810(4)	-178(16)	85(6)
F(6B)	-1307(13)	4910(2)	339(12)	69(9)
F(1C)	740(2)	-130(2)	520(3)	133(14)
F(2C)	1048(18)	1620(4)	218(12)	84(7)
F(3C)	1482(12)	1070(7)	1015(7)	117(8)
F(4C)	-1310(18)	3140(5)	-263(16)	95(9)
F(5C)	-830(2)	4910(5)	-84(15)	152(19)
F(6C)	-1527(13)	4400(4)	306(12)	132(16)
C(1)	-699(1)	5820(2)	1920(1)	30(1)
C(2)	-1391(1)	5768(2)	1815(1)	36(1)
C(3)	-1757(1)	6870(3)	1558(1)	44(1)
C(4)	-1488(1)	8013(2)	1420(1)	44(1)
C(5)	-823(1)	8005(2)	1498(1)	41(1)
C(6)	-421(1)	6924(2)	1717(1)	34(1)
C(7)	-1828(1)	4592(3)	1903(1)	44(1)

C(8)	-1471(1)	3388(3)	2216(1)	51(1)
C(9)	-2217(1)	4070(3)	1343(1)	54(1)
C(10)	-2316(1)	5085(4)	2194(1)	61(1)
C(11)	-1915(2)	9200(3)	1150(1)	58(1)
C(12A)	-2276(2)	8751(5)	566(2)	67(1)
C(13A)	-1487(2)	10425(4)	1072(2)	67(1)
C(14A)	-2358(3)	9625(6)	1437(3)	83(2)
C(14B)	-2699(6)	9038(13)	1237(5)	57(3)
C(12B)	-1950(11)	9470(2)	641(9)	100(6)
C(13B)	-1759(8)	10360(14)	1586(7)	74(4)
C(15)	279(1)	7083(2)	1657(1)	38(1)
C(16)	203(2)	7388(3)	1063(1)	56(1)
C(17)	710(1)	5838(3)	1779(1)	42(1)
C(18)	649(1)	8237(3)	2008(1)	49(1)
C(19)	-13(1)	2722(2)	1484(1)	33(1)
C(20)	438(1)	1917(2)	1333(1)	34(1)
C(21)	415(1)	1833(2)	803(1)	37(1)
C(22)	-48(1)	2528(3)	409(1)	43(1)
C(23)	-495(1)	3317(3)	562(1)	43(1)
C(24)	-482(1)	3413(2)	1089(1)	39(1)
C(25)	914(1)	1009(3)	642(1)	54(1)
C(26)	-1017(2)	4055(4)	141(1)	66(1)

3.5.3 Kristall- und Meßdaten von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat)



Summenformel	$C_{37}H_{58}S_2Sn$
Molmasse	685,64 g/mol
Meßtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	$a = 1432,70(18)$ pm $\alpha = 112,112(14)^\circ$ $b = 1564,4(2)$ pm $\beta = 104,402(15)^\circ$ $c = 1856,8(2)$ pm $\gamma = 95,141(15)^\circ$
Zellvolumen	$3,6557(8)$ nm ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	$1,246$ Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	$0,835$ mm ⁻¹
F(000)	1448
Kristallgröße	0,52 x 0,27 x 0,26 mm
Gemessener θ -Bereich	2,03 bis 25,89 °
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$, $-19 \leq k \leq 19$, $-22 \leq l \leq 22$
Anzahl der gemessenen Reflexe	31389
Unabhängige Reflexe	13175 ($R_{int} = 0,0518$)
Beobachtete Reflexe	9379 ($I > 2\sigma(I)$)

Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	3175 / 0 / 721
Goodness-of-Fit an F^2	0,909
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0363; wR2 = 0,0821
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0603; wR2 = 0,0905
Größtes Maximum und Minimum	961 und -1065 e.nm ⁻³

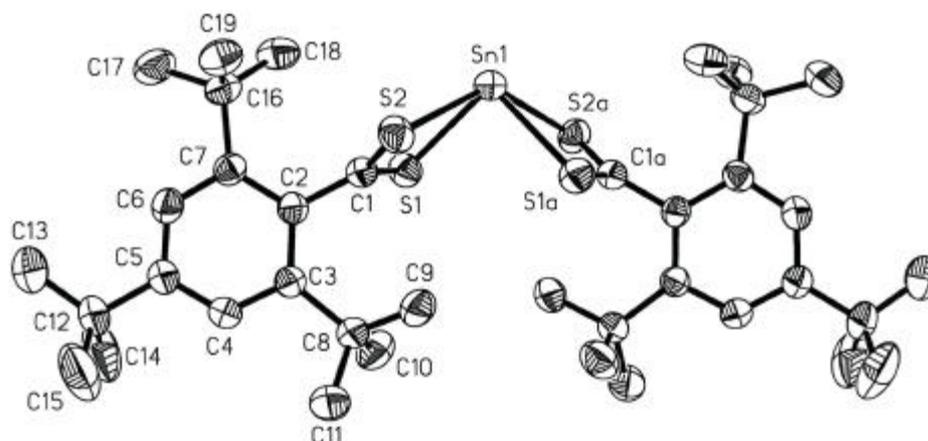
3.5.3.1 Ortsparameter ($\times 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) mit Standardabweichungen von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylzinn(II)-(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sn(1)	4175(1)	4409(1)	1348(1)	30(1)
S(1)	2741(1)	3852(1)	1849(1)	35(1)
S(2)	4428(1)	5360(1)	2928(1)	36(1)
C(1)	3427(3)	4608(2)	2801(2)	28(1)
C(2)	3138(3)	603(2)	3515(2)	29(1)
C(3)	3460(3)	3986(3)	3872(2)	29(1)
C(4)	3136(3)	3992(3)	4525(2)	32(1)
C(5)	2536(3)	4575(3)	4842(2)	33(1)
C(6)	2252(3)	5167(3)	4481(2)	38(1)
C(7)	2519(3)	5218(3)	3829(2)	33(1)
C(8)	4139(3)	3280(3)	3634(2)	32(1)
C(9)	4978(5)	3443(6)	4383(3)	109(3)
C(10)	3561(5)	2296(4)	3316(4)	91(2)
C(11)	4618(6)	3247(6)	2993(5)	134(4)
C(12)	2208(3)	4568(3)	5565(2)	38(1)
C(13)	2514(5)	5565(4)	6254(3)	87(2)
C(14)	2687(4)	3922(4)	5925(3)	67(2)
C(15)	1100(3)	4249(5)	5306(3)	74(2)
C(16)	2180(3)	6000(3)	3554(2)	45(1)

C(17)	2999(5)	6877(3)	4032(3)	83(2)
C(18)	1926(4)	5776(3)	2647(3)	51(1)
C(19)	1232(5)	6240(6)	3774(4)	103(3)
C(20)	3588(2)	5550(2)	1060(2)	24(1)
C(21)	4121(2)	6492(2)	1488(2)	24(1)
C(22)	3619(3)	7230(2)	1572(2)	26(1)
C(23)	2615(3)	7101(2)	1243(2)	25(1)
C(24)	2122(2)	6174(3)	750(2)	27(1)
C(25)	2572(2)	5409(2)	626(2)	25(1)
C(26)	5259(2)	6795(3)	1834(2)	30(1)
C(27)	5813(3)	5997(3)	1695(2)	41(1)
C(28)	5584(3)	7420(3)	2759(2)	43(1)
C(29)	5599(3)	7377(3)	1401(2)	45(1)
C(30)	2054(3)	7899(3)	1390(2)	29(1)
C(31)	1376(3)	7793(3)	1884(2)	45(1)
C(32)	2740(3)	8870(3)	1859(2)	41(1)
C(33)	1424(3)	7873(3)	574(2)	38(1)
C(34)	1923(3)	4463(3)	-44(2)	35(1)
C(35)	2473(3)	3650(3)	-245(2)	45(1)
C(36)	1038(3)	4163(3)	193(3)	48(1)
C(37)	1553(4)	4605(3)	-837(2)	55(1)
Sn(2)	9878(1)	10108(1)	1841(1)	27(1)
S(3)	8428(1)	8950(1)	1881(1)	29(1)
S(4)	9383(1)	10789(1)	3194(1)	31(1)
C(38)	8609(2)	9746(2)	2840(2)	26(1)
C(39)	8088(2)	9577(2)	3396(2)	24(1)
C(40)	8467(2)	9061(2)	3855(2)	25(1)
C(41)	8038(3)	9046(3)	4447(2)	29(1)
C(42)	7294(3)	9510(3)	4620(2)	29(1)
C(43)	6920(3)	9963(3)	4133(2)	32(1)
C(44)	7271(3)	10005(3)	3510(2)	29(1)
C(45)	9275(3)	8472(3)	3728(2)	29(1)
C(46)	8802(3)	7522(3)	2987(2)	39(1)
C(47)	9698(3)	8246(3)	4466(2)	47(1)

C(48)	10175(3)	8952(3)	3617(2)	39(1)
C(49)	6855(3)	9497(3)	5290(2)	36(1)
C(50)	6631(5)	10450(4)	5737(3)	71(2)
C(51)	5918(4)	8744(4)	4897(3)	70(2)
C(52)	7567(4)	9280(4)	5932(2)	56(1)
C(53)	6739(3)	10543(3)	3037(2)	39(1)
C(54)	7160(4)	11601(3)	3529(3)	62(1)
C(55)	6774(3)	10267(3)	2162(2)	43(1)
C(56)	5624(4)	10359(5)	2942(3)	68(2)
C(57)	8871(2)	10818(2)	1242(2)	21(1)
C(58)	8895(2)	11797(2)	1668(2)	24(1)
C(59)	8068(3)	12151(2)	1481(2)	28(1)
C(60)	7205(2)	11617(2)	863(2)	25(1)
C(61)	7236(2)	10702(2)	394(2)	25(1)
C(62)	8043(2)	10293(2)	553(2)	22(1)
C(63)	9829(3)	12552(3)	2277(2)	33(1)
C(64)	9650(3)	13131(3)	3088(2)	51(1)
C(65)	10044(3)	13214(3)	1866(3)	48(1)
C(66)	10765(3)	12185(3)	2470(2)	40(1)
C(67)	6299(3)	12051(3)	714(2)	32(1)
C(68)	6575(3)	12999(3)	670(3)	46(1)
C(69)	5870(3)	12230(3)	1427(2)	45(1)
C(70)	5495(3)	11410(3)	-78(2)	43(1)
C(71)	7965(3)	9293(2)	-100(2)	27(1)
C(72)	8876(3)	8867(3)	32(2)	33(1)
C(73)	7080(3)	8607(3)	-178(2)	35(1)
C(74)	7823(3)	9373(3)	-923(2)	38(1)

3.5.4 Kristall- und Meßdaten von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithio-carboxylat)



Summenformel	$C_{38}H_{58}S_4Sn$
Molmasse	761,82 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zelldimensionen	$a = 3462,4(3) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 992,2(1) \text{ pm}$ $\beta = 101,408(6)$ $c = 1170,0(1) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3,9401(5) \text{ nm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	$1,248 \text{ Mg/m}^3$
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	Mo K_α
Monochromator	Graphit
Kristallgröße	0,3 x 0,2 x 0,2 mm
Gemessener θ -Bereich	1,75 bis $27,5^\circ$
Indexbereich	$0 \leq h \leq 44, -12 \leq k \leq 0, -15 \leq l \leq 14$
Meßmethode	ω -scan
Anzahl der gemessenen Reflexe	4869
Unabhängige Reflexe	4527
Beobachtete Reflexe [$F > 3\sigma(F)$]	3855

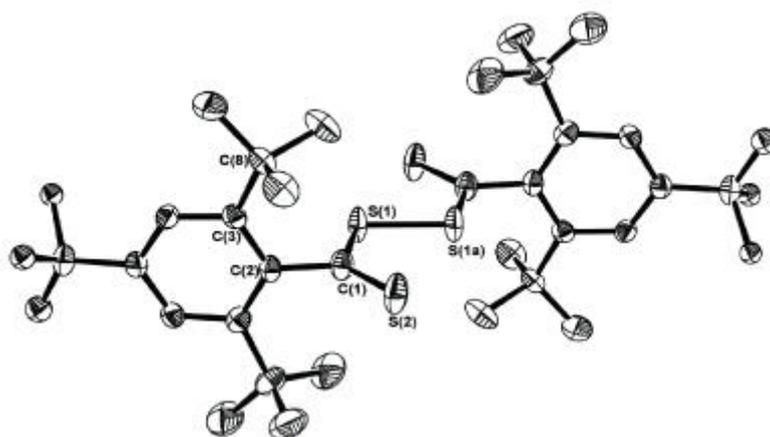
Linearer Absorptionskoeffizient	0,88
F _o /Parameter-Verhältnis	19,77
Lösungsmethode	Siemens SHELXTL PLUS
R, R _w	0,038; 0,039
Größtes Maximum und Minimum	0,43 und 0,62 e.nm ⁻³

3.5.4.1 Ortsparameter (x 10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (pm² x 10⁻¹) mit Standardabweichungen von Zinn(II)-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoldithiocarboxylat)

Atom	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	0	962(1)	2500	54(1)
S(1)	275(1)	2693(1)	1239(1)	47(1)
S(2)	736(1)	1948(1)	3527(1)	49(1)
C(1)	705(1)	2707(2)	2234(2)	39(1)
C(2)	1049(1)	3433(2)	1927(2)	37(1)
C(3)	1074(1)	4864(2)	2013(2)	38(1)
C(4)	1383(1)	5492(3)	1618(2)	44(1)
C(5)	1678(1)	4817(3)	1223(2)	43(1)
C(6)	1656(1)	3426(3)	1203(2)	47(1)
C(7)	1349(1)	2693(3)	1519(2)	40(1)
C(8)	784(1)	5835(2)	2475(2)	43(1)
C(9)	578(1)	52255(3)	3414(3)	56(1)
C(10)	475(1)	6329(3)	1433(3)	61(1)
C(11)	1007(1)	7080(3)	3058(3)	67(1)
C(12)	2014(1)	5592(3)	833(3)	54(1)
C(13)	2331(1)	4707(4)	539(4)	97(2)
C(14)	1842(1)	6450(5)	-212(4)	104(2)
C(15)	2211(1)	6538(5)	1813(4)	106(2)
C(16)	1381(1)	1127(3)	1436(2)	47(1)
C(17)	1656(1)	712(3)	608(3)	68(1)

C(18)	993(1)	397(3)	963(3)	59(1)
C(19)	1568(1)	566(3)	2640(3)	57(1)

3.5.5 Kristall- und Meßdaten von 2,2',4,4',6,6'-Hexa-*tert*-butyl-bis(thio-benzoyl)disulfid



Summenformel	$C_{38}H_{58}S_4$
Molmasse	643,08 g/mol
Meßtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	$a = 1002,76(12)$ pm $\alpha = 65,912(14)^\circ$ $b = 1025,11(12)$ pm $\beta = 67,497(14)^\circ$ $c = 1108,12(15)$ pm $\gamma = 69,877(13)^\circ$
Zellvolumen	$0,9366(2)$ nm ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	1
Berechnete Dichte	$1,140$ Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	$0,278$ mm ⁻¹
F(000)	350
Kristallgröße	$1,70 \times 0,28 \times 0,19$ mm

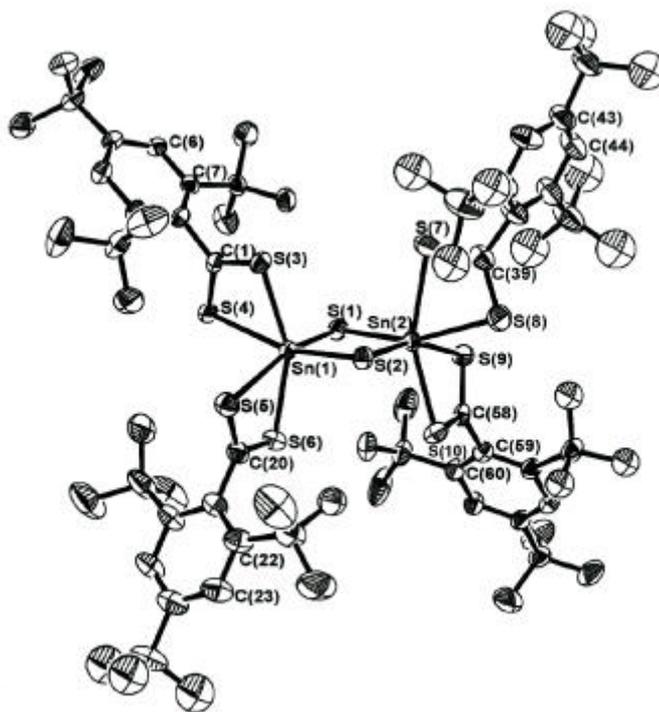
Gemessener θ -Bereich	2,10 bis 26,09 °
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 12$, $-13 \leq l \leq 13$
Anzahl der gemessenen Reflexe	11433
Unabhängige Reflexe	3409 ($R_{\text{int}} = 0,0469$)
Beobachtete Reflexe	2640 ($I > 2\sigma(I)$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	3409 / 0 / 187
Goodness-of-Fit an F^2	1,085
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0590$; $wR_2 = 0,1694$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0750$; $wR_2 = 0,1820$
Größtes Maximum und Minimum	774 und -484 e.nm ⁻³

3.5.5.1 Ortsparameter ($\times 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) mit Standardabweichungen von 2,2',4,4',6,6'-Hexa-*tert*-butyl-bis(thio-benzoyl)disulfid

Atom	x	y	z	U_{eq}
S(1)	920(1)	9162(1)	4863(1)	35(1)
S(2)	735(1)	11161(1)	2035(1)	47(1)
C(1)	1523(3)	9713(3)	3068(3)	31(1)
C(2)	2890(3)	8598(3)	2697(3)	24(1)
C(3)	4282(3)	8763(3)	2607(3)	25(1)
C(4)	5480(3)	7576(3)	2502(3)	26(1)
C(5)	5384(3)	6282(3)	2465(3)	27(1)
C(6)	4038(3)	6203(3)	2459(3)	27(1)
C(7)	2767(3)	7320(3)	2571(3)	27(1)
C(8)	4618(3)	10187(3)	2497(3)	30(1)
C(9)	4584(4)	11294(4)	1075(3)	46(1)
C(10)	6182(4)	9912(4)	2606(4)	49(1)
C(11)	3564(5)	10912(4)	3607(4)	51(1)
C(12)	6732(3)	4997(3)	2414(3)	35(1)
C(13A)	8001(6)	5506(6)	1099(5)	26(1)

C(14A)	7343(6)	4650(6)	3655(5)	23(1)
C(15A)	6488(7)	3657(6)	2468(6)	32(1)
C(13B)	7916(17)	5007(18)	2677(17)	123(5)
C(14B)	6229(13)	3559(12)	3385(13)	89(3)
C(15B)	6992(18)	4667(18)	1074(17)	124(5)
C(16)	1372(3)	7103(4)	2441(3)	39(1)
C(17)	1198(5)	8069(5)	1005(4)	59(1)
C(18)	1553(5)	5512(5)	2536(5)	65(1)
C(19)	-81(4)	7432(5)	3543(5)	61(1)

3.5.6 Kristall- und Meßdaten des 1,3-Dithia-2,4-distannetans



Summenformel	$C_{76}H_{116}S_{10}Sn_2 + 3/2 C_7H_8$
Molmasse	1587,73 g/mol
Meßtemperatur	213(2) K
Wellenlänge	71,073 pm
Kristallsystem	triklin

Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	a = 1457,6(2) pm $\alpha = 119,423(13)^\circ$ b = 2029,7(2) pm $\beta = 104,981(15)^\circ$ c = 2033,1(3) pm $\gamma = 90,845(15)^\circ$
Zellvolumen	4,9886(11) nm ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	2
Berechnete Dichte	1,149 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0,746 mm ⁻¹
F(000)	1813
Kristallgröße	0,60 x 0,48 x 0,27 mm
Gemessener θ -Bereich	2,17 bis 26,01 °
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -24 ≤ k ≤ 24, -25 ≤ l ≤ 25
Anzahl der gemessenen Reflexe	60958
Unabhängige Reflexe	18190 ($R_{\text{int}} = 0,0455$)
Beobachtete Reflexe	14668 ($I > 2\sigma(I)$)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	18190 / 69 / 729
Goodness-of-Fit an F^2	0,986
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0579; wR2 = 0,1666
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0709; wR2 = 0,1790
Größtes Maximum und Minimum	1990 and -988 e.nm ⁻³

3.5.6.1 Ortsparameter ($\times 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) mit Standardabweichungen des 1,3-Dithia-2,4-distannetans

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sn(1)	2868(1)	1646(1)	-477(1)	26(1)
Sn(2)	3260(1)	3553(1)	539(1)	27(1)
S(1)	1877(1)	2592(1)	89(1)	30(1)
S(2)	4289(1)	2608(1)	37(1)	31(1)
S(3)	3499(1)	1258(1)	572(1)	31(1)
S(4)	1622(1)	581(1)	-614(1)	31(1)

S(5)	3495(1)	567(1)	-1570(1)	39(1)
S(6)	2038(1)	1408(1)	-1885(1)	38(1)
S(7)	3634(1)	3875(1)	1982(1)	53(1)
S(8)	4677(1)	4726(1)	1543(1)	50(1)
S(9)	2074(1)	4563(1)	638(1)	36(1)
S(10)	2999(1)	3848(1)	-584(1)	36(1)
C(1)	2432(3)	671(3)	191(3)	26(1)
C(2)	2206(2)	214(2)	555(2)	27(1)
C(3)	2515(2)	-488(2)	343(2)	31(1)
C(4)	2237(2)	-939(1)	620(2)	33(1)
C(5)	1650(2)	-688(2)	1108(2)	28(1)
C(6)	1341(2)	13(2)	1320(2)	28(1)
C(7)	1619(2)	464(1)	1043(2)	26(1)
C(8)	3217(5)	-850(4)	-173(4)	48(1)
C(9)	3091(6)	-746(4)	-867(4)	60(2)
C(10)	3190(8)	-1700(4)	-470(6)	88(3)
C(11)	4265(5)	-464(6)	393(5)	72(2)
C(12)	1324(4)	-1227(3)	1372(3)	35(1)
C(13)	2205(4)	-1375(4)	1844(4)	47(1)
C(14)	654(5)	-905(4)	1868(4)	56(2)
C(15)	788(5)	-2002(4)	633(4)	52(2)
C(16)	1204(4)	1248(3)	1361(3)	31(1)
C(17)	987(6)	1482(4)	2139(4)	55(2)
C(18)	1883(4)	1936(3)	1538(3)	42(1)
C(19)	238(4)	1129(4)	746(4)	51(2)
C(20)	2750(4)	750(3)	-2219(3)	36(1)
C(21)	2705(2)	336(2)	-3082(1)	38(1)
C(22)	3383(2)	578(2)	-3323(2)	45(1)
C(23)	3330(3)	202(2)	-4120(2)	53(2)
C(24)	2599(3)	-417(3)	-4675(1)	55(2)
C(25)	1921(3)	-659(2)	-4434(2)	51(2)
C(26)	1974(2)	-283(2)	-3637(2)	44(1)
C(27)	4253(5)	1270(4)	-2788(4)	59(2)
C(28)	4604(8)	1559(6)	-3252(5)	104(4)

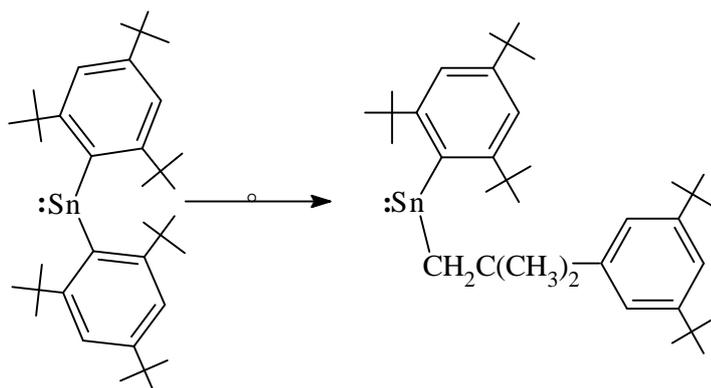
C(29)	4049(5)	1976(4)	-2111(4)	60(2)
C(30)	5096(5)	987(6)	-2423(6)	95(3)
C(31)	2510(1)	-835(1)	-5580(2)	72(2)
C(32A)	3386(2)	-1219(2)	-5763(5)	102(3)
C(33A)	1582(2)	-1434(2)	-6098(5)	102(3)
C(34A)	2463(6)	-182(3)	-5763(5)	102(3)
C(32B)	2488(4)	-1695(1)	-5872(7)	102(3)
C(33B)	1576(2)	-724(4)	-6052(6)	102(3)
C(34B)	3382(3)	-527(6)	-5705(7)	102(3)
C(35)	1118(5)	-617(4)	-3487(4)	65(2)
C(36)	288(5)	-178(6)	-3564(5)	92(3)
C(37)	1331(6)	-576(5)	-2703(4)	74(2)
C(38)	722(8)	-1454(6)	-4127(5)	108(4)
C(39)	4516(4)	4571(3)	2241(3)	41(1)
C(40)	5129(3)	5033(2)	3109(1)	48(1)
C(41)	5882(3)	4733(2)	3388(2)	55(2)
C(42)	6347(3)	5085(2)	4198(2)	57(2)
C(43)	6059(3)	5735(2)	4728(1)	55(2)
C(44)	5306(3)	6034(2)	4448(2)	61(2)
C(45)	4841(3)	5683(2)	3639(2)	55(2)
C(46)	6373(2)	4028(1)	2876(2)	73(2)
C(47A)	5984(3)	3354(2)	2934(3)	90(2)
C(48A)	6160(5)	3783(4)	1998(2)	90(2)
C(49A)	7470(2)	4252(4)	3286(4)	90(2)
C(47B)	5618(3)	3326(2)	2204(4)	90(2)
C(48B)	6876(8)	4385(3)	2518(5)	90(2)
C(49B)	7127(6)	3773(4)	3353(4)	90(2)
C(50)	6535(1)	6102(1)	5639(2)	69(2)
C(51A)	7248(1)	5645(1)	5872(3)	95(2)
C(52A)	5713(2)	6171(1)	6004(3)	95(2)
C(53A)	7065(1)	6910(1)	5953(2)	95(2)
C(51B)	6541(1)	5454(1)	5828(2)	95(2)
C(52B)	6016(1)	6723(1)	6144(2)	95(2)
C(53B)	7579(1)	6459(1)	5835(2)	95(2)

C(54)	4029(1)	6126(2)	3434(1)	78(3)
C(55A)	3169(3)	5614(4)	2692(2)	111(3)
C(56A)	4497(3)	6741(4)	3332(5)	111(3)
C(57A)	3674(4)	6520(5)	4167(2)	111(3)
C(55B)	3071(3)	5569(3)	2898(5)	111(3)
C(56B)	4435(4)	6389(9)	2957(7)	111(3)
C(57B)	3853(6)	6829(6)	4146(5)	111(3)
C(58)	2228(3)	4429(3)	-205(3)	29(1)
C(59)	1690(2)	4823(2)	-621(2)	31(1)
C(60)	770(2)	4487(2)	-1154(2)	34(1)
C(61)	292(2)	4837(2)	-1551(2)	36(1)
C(62)	732(2)	5524(2)	-1415(2)	33(1)
C(63)	1652(2)	5859(2)	-882(2)	35(1)
C(64)	2131(2)	5509(2)	-485(2)	32(1)
C(65)	136(4)	3726(3)	-1350(3)	41(1)
C(66)	-731(6)	3436(5)	-2089(6)	100(4)
C(67)	685(5)	3071(3)	-1460(4)	50(1)
C(68)	-288(5)	3928(4)	-663(5)	67(2)
C(69)	171(4)	5899(3)	-1870(3)	39(1)
C(70)	-91(7)	5337(5)	-2762(4)	77(2)
C(71)	-748(6)	6086(5)	-1648(6)	72(2)
C(72)	752(6)	6638(4)	-1681(4)	61(2)
C(73)	3168(1)	6011(1)	142(1)	42(1)
C(74A)	3842(2)	5620(2)	-356(3)	57(1)
C(75A)	3471(5)	5977(3)	907(2)	57(1)
C(76A)	3239(5)	6855(1)	358(3)	57(1)
C(74B)	4001(2)	5561(2)	183(4)	57(1)
C(75B)	2933(4)	6379(5)	933(2)	57(1)
C(76B)	3469(5)	6645(4)	-6(5)	57(1)
C(77)	1808(9)	2044(6)	-3847(6)	99(2)
C(78)	2044(10)	2766(6)	-3164(6)	99(2)
C(79)	2550(10)	3372(6)	-3133(7)	99(2)
C(80)	2821(10)	3255(7)	-3785(8)	99(2)
C(81)	2585(10)	2533(8)	-4468(7)	99(2)

C(82)	2079(10)	1927(6)	-4499(6)	99(2)
C(83)	1181(14)	1389(8)	-3904(10)	99(2)
C(84)	4647(8)	8645(9)	6774(8)	116(3)
C(85)	4613(9)	8659(10)	6091(7)	116(3)
C(86)	5460(11)	8840(10)	5977(8)	116(3)
C(87)	6340(9)	9008(9)	6545(10)	116(3)
C(88)	6374(7)	8994(10)	7228(9)	116(3)
C(89)	5527(9)	8813(9)	7342(7)	116(3)
C(90)	3714(9)	8399(14)	6878(12)	116(3)
C(91)	-260(14)	3906(12)	-5039(12)	190(6)
C(92)	371(14)	3632(13)	-4626(14)	190(6)
C(93)	40(2)	3313(13)	-4246(14)	190(6)
C(94)	-930(2)	3269(13)	-4278(14)	190(6)
C(95)	-1558(15)	3542(15)	-4691(15)	190(6)
C(96)	-1224(13)	3861(14)	-5071(14)	190(6)
C(97)	130(2)	4321(18)	-5400(18)	190(6)

4 Zusammenfassung

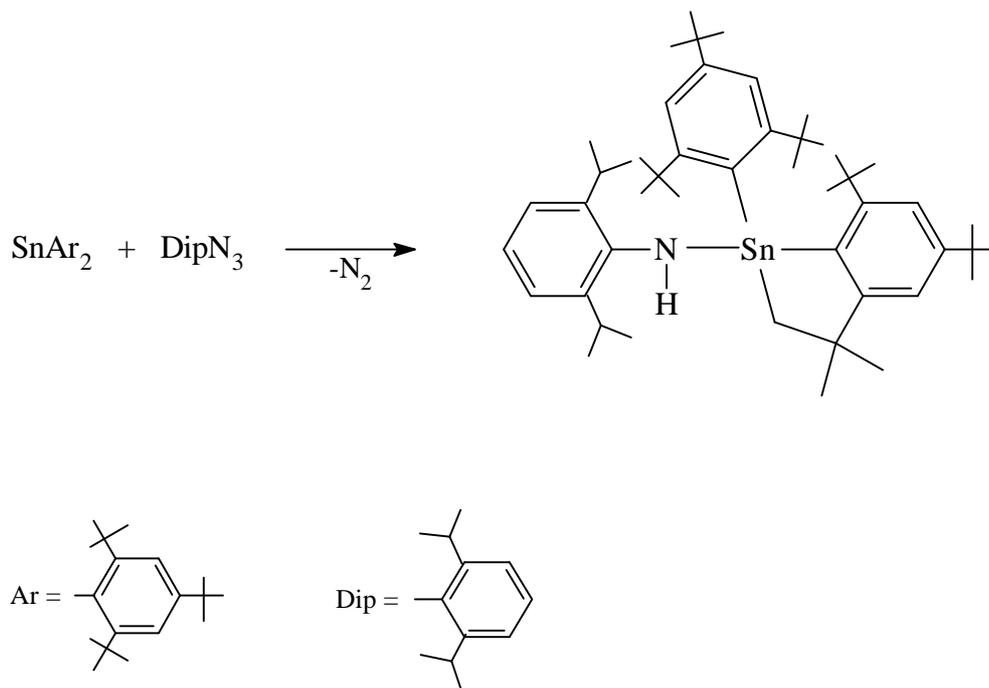
1994 gelang Schlaefke aus unserem Arbeitskreis mit Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannylen die Synthese und Charakterisierung des ersten nicht donorstabilisierten Diarylstannylen. Dieses ist im festen Zustand stabil, in Lösung hingegen unterliegt es einer langsamen, irreversiblen Alkyl/Aryl-Isomerisierung zu einem Alkylarylstannylen.



Da bisher nur Abfangprodukte mit einer umgelagerten 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe am Zinnatom isoliert werden konnten, bestand meine Aufgabe zunächst darin, Substrate zu finden, die in der Lage sind, das elektrophile Diarylstannylene in Lösung zu stabilisieren und Addukte ohne isomerisierte Arylgruppen zu isolieren.

Geeignete Reaktionspartner schienen aufgrund ihres Elektronenreichtums, der Elektronendelokalisierung entlang der funktionellen Gruppe und der leichten Abspaltbarkeit von Stickstoff-Molekülen, Azide zu sein. Ausgewählt wurden Organylazide mit unterschiedlichem Raumanspruch der Substituenten.

Das Diarylstannylene wurde zuerst mit 1-Azidoadamantan umgesetzt, wobei allerdings keine Reaktion eintrat. Mit dem sterisch anspruchsloseren 1-Azido-2,6-diisopropylbenzol bildete sich unter Stickstoffabspaltung vermutlich zunächst ein Stannanimin.



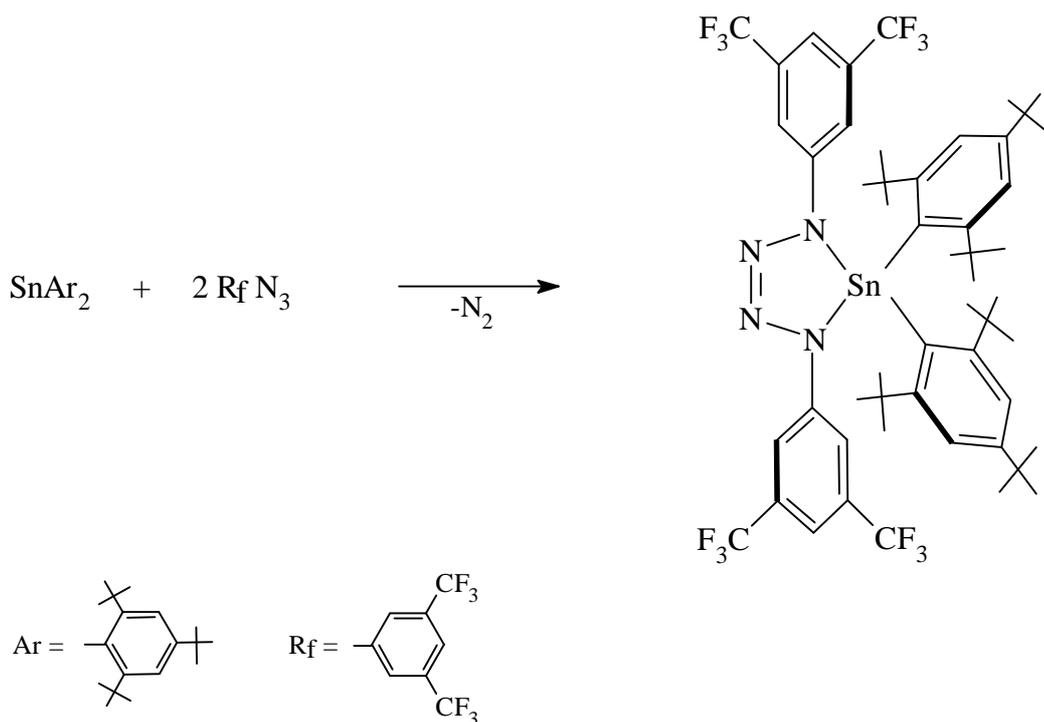
An die primär ausgebildete Sn—N-Doppelbindung addierte sich eine C—H-Bindung einer *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppe, unter Ausbildung eines SnC₄-Fünfrings, eines Stannaindans.

Mit dieser Verbindung konnte nun erstmals ein Abfangprodukt des Diarylstannylen isoliert werden, in welchem beide Sn—C_{arom}-Bindungen erhalten geblieben sind.

Ebenfalls ein Stannaindan bildet sich bei der Umsetzung des Diarylstannylen mit 1-Azido-2,4,6-trimethylbenzol.

Offensichtlich reagieren in *ortho*-Stellung substituierte Arylazide mit dem Diarylstannylen bevorzugt zu einem Stannaindan. Zum Vergleich wurde das in den *meta*-Positionen substituierte 1-Azido-3,5-bis(trifluormethyl)benzol mit dem Diarylstannylen umgesetzt.

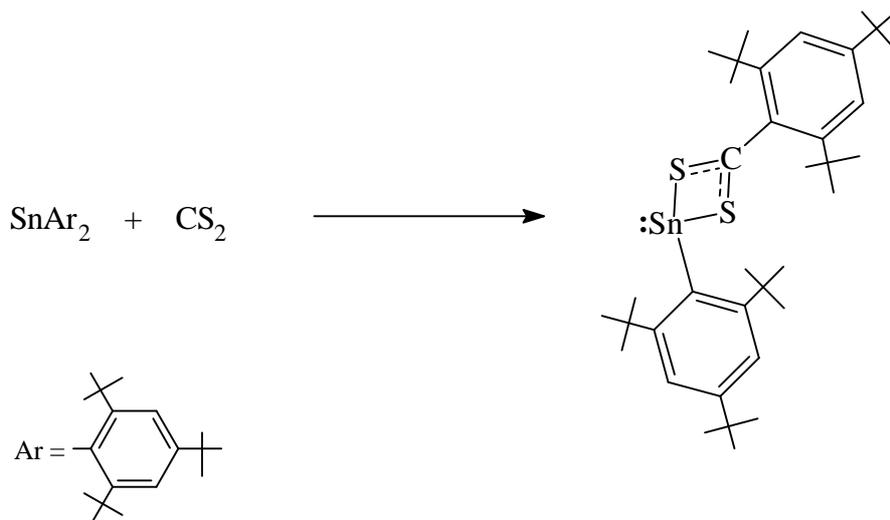
Im ersten Schritt bildete sich auch hier unter Stickstoffabspaltung eine Sn—N-Doppelbindung aus. Im zweiten Schritt wurde dann allerdings ein weiteres Azidmolekül addiert. Es bildete sich ein SnN₄-Fünfring, ein Tetrazastannolin.



In dieser Verbindung ist zum ersten Mal das komplette Diarylstannylene-Fragment abgefangen worden. Sie liefert somit einen weiteren Beweis für die Existenz des Diarylstannylens in Lösung.

Da Arylazide in der Lage sind, die Umlagerung einer der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppen am Zinnatom des Diarylstannylens zu unterbinden, wurden daraufhin Reaktionen mit anderen kumulierten Doppelbindungssystemen untersucht.

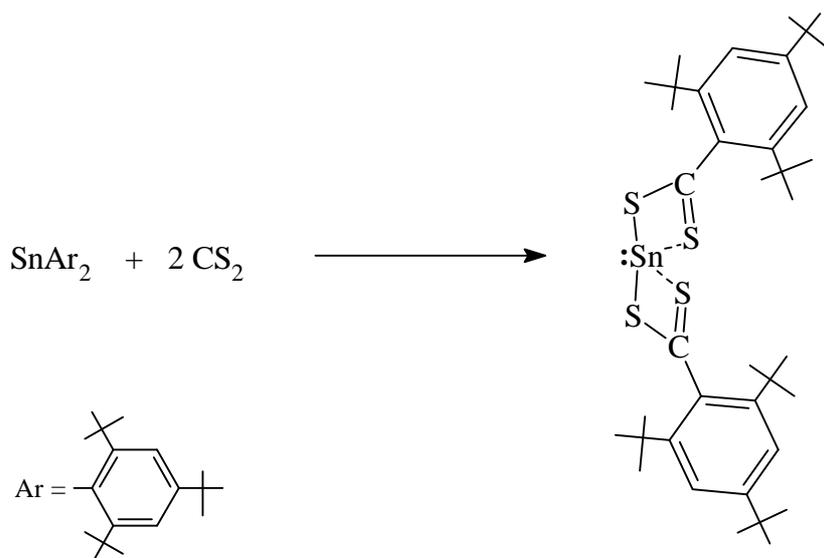
Bei der schrittweisen Umsetzung des Diarylstannylens mit Schwefelkohlenstoff konnte als Primärprodukt ein Stannylene isoliert werden, welches die seltene Koordinationszahl drei besitzt.



Bei seiner Bildung lagert sich zuerst ein Schwefelkohlenstoffmolekül end-on oder side-on an das Zinnatom an. Anschließend wandert ein Arylrestes an das schwefelgebundene Kohlenstoffatom, unter Ausbildung eines SnS_2C -Vierrings.

Die Substituenten am Zinnatom sind aufgrund der sterischen Aktivität des freien Elektronenpaares abgewinkelt. Auch bei dieser Reaktion hat keine Alkyl/Aryl-Isomerisierung stattgefunden. Im Produktmolekül ist noch eine $\text{Sn}-\text{C}_{\text{arom}}$ -Bindung des Diarylstannylen erhalten.

Bei verlängerter Reaktionszeit bildet sich das CS_2 -Diinsertionsprodukt. Auch dieses ist ein Stannylen, diesmal mit der ungewöhnlichen Koordinationszahl vier.



In den resultierenden SnS_2C -Einheiten wird das Zinnatom jeweils von einem Schwefelatom gebunden und durch ein freies Elektronenpaar des zweiten

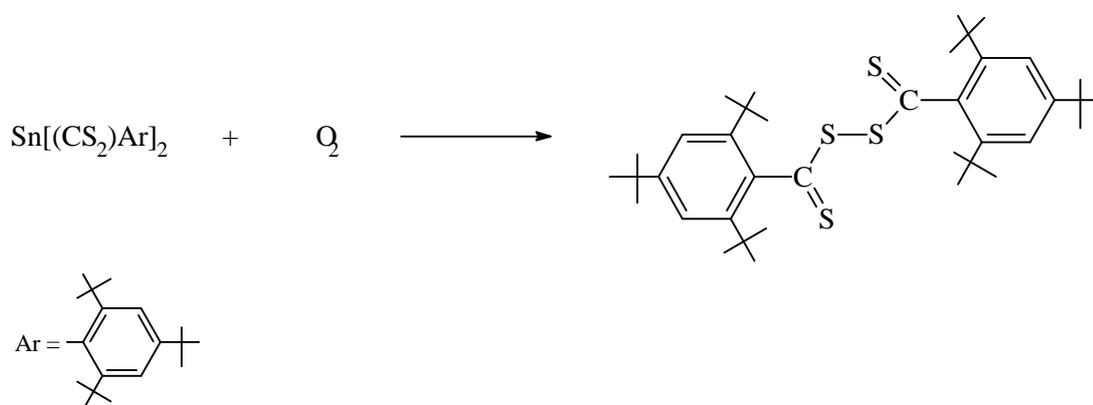
Schwefelatoms koordiniert. Die Sn—S-Bindungsseparierungen unterscheiden sich dabei um 20 pm. Auch in dieser Verbindung sind die Substituenten am Zinnatom stark abgewinkelt, was wiederum bedeutet, daß das freie Elektronenpaar am Zinnatom weiterhin sterisch aktiv ist.

Das Vorliegen drei- bzw. vierfach koordinierter Stannylene wird durch die chemischen Verschiebungen in den ^{119}Sn -NMR-Spektren untermauert. Der Wert des Diarylstannylen beträgt 1105,0 ppm, der des Monoinsetionsproduktes 652,0 ppm und der des Diinsetionsproduktes 56,26 ppm. Diese Werte liegen damit in den bekannten Bereichen für zwei-, drei- und vierfach koordinierte Zinnatome.

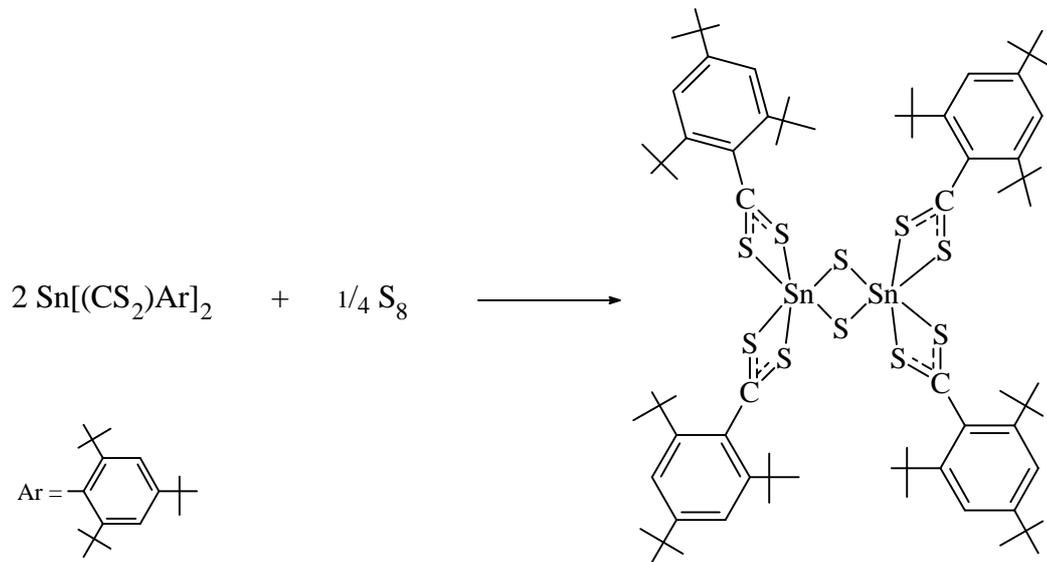
Beide Schwefelkohlenstoffinsetionsprodukte stellen ebenso wie das Tetrazastannolin Verbindungen dar, in denen keine Alkyl/Aryl-Isomerisierungen stattgefunden haben. Vermutlich wird das Diarylstannylene, sowohl bei den Arylaziden, als auch beim Schwefelkohlenstoff, zuerst durch eine side-on bzw. end-on Koordination der Substrate stabilisiert. Anschließend reagiert es dann unter Stickstoffabspaltung oder CS_2 -Insertion in eine Sn-C-Bindung weiter, ohne daß eine 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe umgelagert wird.

Aus Umsetzungen des CS_2 -Monoinsetionsproduktes mit Schwefel wurden bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen Hinweise darauf erhalten, daß eine Alkyl/Aryl-Isomerisierung stattgefunden hat.

Das CS_2 -Diinsetionsprodukt reagiert mit Sauerstoff auf ungewöhnliche Weise. Es bildet sich ein zentrosymmetrisches *trans*-Disulfid, welches vermutlich durch Herauslösung des Zinnatoms aus dem Stannylene gebildet wird.



Aus der Umsetzung mit Schwefel wurde eine Verbindung mit einer zentralen Sn_2S_2 -Einheit isoliert.



In diesem Molekül wird das Zinnatom sechsfach von Schwefelatomen koordiniert.

5 Literaturverzeichnis

- [1] P. J. Davidson, A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc., chem. Commun.*, (1973) 829.
- [2] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7785.
- [3] H. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics*, 10 (1991) 23.
- [4] U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 260.
- [5] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1938.
- [6] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, R. Rivère-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977) 2004.
- [7] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics*, 16 (1997) 1920.
- [8] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 261.
- [9] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1986) 2387.
- [10] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 1448.
- [11] M. Weidenbruch, H. Kilian, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 983.
- [12] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* 110 (1998) 114.
- [13] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6390.
- [14] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 873.
- [15] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 978.
- [16] M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 563.
- [17] A. Stilter, Dissertation, Universität Oldenburg, 1998.

- [18] J. Schlaefke, Dissertation, Universität Oldenburg, 1994.
- [19] M. Weidenbruch, A. Stilter, J. Schlaefke, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 501 (1995) 67.
- [20] M. Weidenbruch, A. Stilter, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996) 534.
- [21] M. Weidenbruch, A. Stilter, W. Saak, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* 560 (1998) 125.
- [22] A. Stilter, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 1995.
- [23] G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 497.
- [24] N. Wiberg, S.-K. Vasisht, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 105.
- [25] G. A. Miller, S. W. Lee, W. C. Trogler, *Organometallics* 8 (1989) 738.
- [26] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.*, 521 (1996) 191.
- [27] M. Veith, E. Werle, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 641.
- [28] J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 245.
- [29] M. Saito, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics*, 14 (1995) 3620.
- [30] A. Benedetti, A. C. Fabretti, C. Preti, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 18 (1989) 685.
- [31] N. Kano, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics*, 17 (1998) 1241.
- [32] J. Potenza, D. Mastropaolo, *Acta Crystallogr.*, B 29 (1973) 1830.
- [33] P. F. R. Ewings, P. G. Harrison, T. J. King, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1399.
- [34] E. H. Amonoo-Neizer, R. A. Shaw, D. O. Skovolin, B. C. Smith, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 19.
- [35] A. J. Arduengo, III, S. F. Gamper, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Craig, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 572.
- [36] W.-P. Leung, W.-H. Kwok, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 1145.
- [37] Autorenkollektiv, *Organikum*, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 86 ff.
- [38] C. Fabretti, C. Preti, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 19 (1989) 957.

- [39] W. E. Piers, R. M. Whittall, G. Ferguson, J. F. Gallagher, R. D. J. Froese, H. J. Stonks, P. H. Krygsman, *Organometallics*, 11 (1992) 4015.
- [40] D. L. Herring, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3998.
- [41] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.*, 91 (1959) 2330.
- [42] D. E. Pearson, H. G. Frazer, V. S. Frazer, L. C. Washburn, *Synthesis* (1976) 621.
- [43] M. Weidenbruch, K. Kramer, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 159.
- [44] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 895.
- [45] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, 6 (1993) 561.
- [46] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. II, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981 a) S. 625; b) S. 753; c) S. 1395.
- [47] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 571, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540.
- [48] H. Gilman, S. M. Spatz, *J. Org. Chem.* 16 (1977) 1485.
- [49] U. Fooker, W. Saak, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.*, in press.
- [50] M. Weidenbruch, U. Grobecker, W. Saak, E.-M. Peters, K. Peters, *Organometallics*, 17 (1998) 5206.
- [51] U. Grobecker, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 1995.
- [52] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 463 (1980) 144.
- [53] G. Becker, O. Mundt, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 517 (1984) 89.
- [54] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 976.
- [55] W. P. Neumann, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 311.
- [56] A. M. Khmaruk, A. M. Pinchuk, *Zh. Org. Khim.*, 19 (1983) 883.
- [57] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. on NMR Spec.*, 16 (1985) 73 und hierin zit. Lit..
- [58] H. Puff, D. Hänsgen, N. Beckermann, A. Roloff, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 37.
- [59] H. Gilman, J. Robinson, N. J. Beaber, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 2715.
- [60] S. Kato, M. Goto, R. Hattori, K. Nishiwaki, M. Mizuta, M. Ishida, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1668.
- [61] S. Kato, Y. Ono, K. Miyagawa, T. Murai, M. Ishida, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 4595.
- [62] N. Tokitoh, M. Saito, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 2065.
- [63] P. G. Harrison, *Chemistry of Tin*, Blackie, Glasgow and London, 1989.

- [64] E. L. Eliel, H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1994, 1016.
- [65] A. J. Fatiadi, *Synthesis*, 9 (1987) 749.
- [66] A. J. Fatiadi, *Synthesis*, 11 (1987) 959.
- [67] H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 559.
- [68] M. Weidenbruch, H. Kilian, M. Stürmann, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, D. Steiner, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.*, 530 (1997) 255.
- [69] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, E. Müller, Tübingen, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Band 12/1, S. 33.
- [70] G. A. Williams, J. R. Statham, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 36 (1983) 1371.
- [71] N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, *Z. Naturforsch., Teil B*, 49 (1994) 1473.
- [72] G. M. Sheldrick, SHELXL 93, University of Göttingen, Germany, 1993.

Danksagungen

Diese Arbeit entstand im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch in der Abteilung Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie in der Zeit von Dezember 1995 bis Januar 1999.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch für die interessante Themenstellung, seine stete Bereitschaft zur Diskussion und die Förderung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Uhl möchte ich für die freundliche Übernahme des Zweitreferats danken.

Bei Frau Dr. Anne Schäfer möchte ich mich für die vielen klärenden Gespräche und ihre Bereitschaft zur Diskussion bedanken.

Ich danke Herrn Dipl. Chem. Wolfgang Saak und Herrn Dipl. Ing. Detlev Haase für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Dr. K. Peters aus Stuttgart.

für die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

Ferner gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. H. Marsmann aus Paderborn für die Anfertigung der COSY-, COLOC- und DEPT-NMR-Spektren.

Marlies Rundshagen, Dieter Neemeyer und Dipl. Chem. Andreas Grybat danke ich für die Aufnahme von Kernresonanz-Spektren.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Karl-Heinz Plate für die Aufnahme der Massenspektren.

Rainer Schmidt danke ich für die GC- und UV/Vis-Messungen.

Für die ständige Hilfsbereitschaft und Unterstützung möchte ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Weidenbruch bedanken, insbesondere bei meinen Kollegen Dr. Artur Stilter Dr. S. Willms und bei Dipl. Chem. Andreas Grybat.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Ulrike Fooken, geb. Grobecker
Geburtstag 22.07.1969
Geburtsort Bremen
Familienstand verheiratet

Schulbildung

1975-1981 Grundschule und Orientierungsstufe Stuhr/Moordeich
1981-1988 Gymnasialzweig der KGS-Stuhr/Brinkum
1988-1995 Studium der Chemie an der Universität Oldenburg
02/92 Diplomchemiker-Vorprüfung
11/95 Diplomchemiker-Hauptprüfung
seit 12/95 Promotion im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Weidenbruch

Berufstätigkeit

12/95-02/99 Wissenschaftliche Mitarbeiterin der Universität Oldenburg im
Fachbereich Chemie, im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr.
M. Weidenbruch

Ulrike Fooken

Oldenburg, im Februar 1999

Hiermit erkläre ich, daß diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen
als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden.