

Universität Dortmund  
Fachbereich Chemie  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II

# **Diplomarbeit**

**Stannyloligosilane –  
Untersuchungen zu Reaktivität  
und Polymerisationsverhalten**

Uwe Hermann  
geb. 18.10.1970

Dortmund, September 1997

# Inhaltsverzeichnis

<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>4</b>
<b>1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>5</b>
<b>2 GRUNDLAGEN UND METHODEN</b>	<b>8</b>
2.1 Darstellung von Undecamethylcyclohexasilyl-substituierten Elementorganyle der 14. Gruppe	8
2.1.1 Darstellung neuer Verbindungen mit Undecamethylcyclohexasilylsubstituenten	9
2.1.2 Darstellung weiterer Undecamethylcyclohexasilylsubstituierter Verbindungen	11
2.2 Synthese von Di- <sup>t</sup> butyl-hydridostannyloligosilanen	15
2.3 Ausblick	20
<b>3 ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>21</b>
<b>4 EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>23</b>
4.1 Allgemeines	23
4.2 Herstellung der Edukte	24
4.2.1 Darstellung und Funktionalisierung von Dodecamethylcyclohexasilan	24
4.2.1.1 Dodecamethylcyclohexasilan	24
4.2.1.2 Umsetzung mit Kalium-tert.-butylat	24
4.2.1.3 Umsetzung mit Phosphorpentachlorid	25

---

<b>4.2.2</b>	<b>Herstellung von Di-<sup>t</sup>Butylzinndichlorid</b>	<b>25</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Herstellung von Di-<sup>t</sup>Butylzinndihydrid</b>	<b>25</b>
<b>4.3</b>	<b>Darstellung der Zielverbindungen</b>	<b>27</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 4, 5, 7 und 8</b>	<b>27</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Spaltung von 8 mit Butyllithium</b>	<b>28</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Darstellung der <math>\alpha,\omega</math>-Bis(di-<sup>t</sup>butyl-stannyl)oligosilane 10a - 10e</b>	<b>28</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Chlorierung der <math>\alpha,\omega</math>-Bis(di-<sup>t</sup>butylhydridostannyl)oligosilane zu 11a und 11b</b>	<b>30</b>
<b>4.3.5</b>	<b>Versuchte Polymerisierung der <math>\alpha,\omega</math>-Bis(di-<sup>t</sup>butylhydridostannyl)- oligosilane</b>	<b>30</b>
<b>4.3.6</b>	<b>Synthese von Di-<sup>t</sup>butyl(undecamethylcyclohexasilyl)hydrido- stannan 3</b>	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>VERZEICHNIS DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN</b>	<b>32</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>33</b>
	<b>DANKSAGUNG</b>	<b>35</b>
	<b>ANHANG - ZUSÄTZLICHE DATEN UND TABELLEN</b>	<b>37</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Bu	Butyl
CHS	Abkürzung für Undecamethylcyclohexasilyl-Rest
CVD	Chemical Vapour Deposition
d. Th.	der Theorie
EDXRFs	Energy Dispersive X-Ray-Fluorescence Spectroscopy
Fp	Festpunkt
GC-MS	Gaschromatographie mit massenspektrometrischem Detektor
Hz	Hertz
<sup>i</sup> Pr	Isopropyl
i. Vak.	im Vakuum
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
n. gef.	nicht gefunden
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
<sup>t</sup> Bu	tertiär-Butyl
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
z.B.	zum Beispiel

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Einer der industriell am intensivsten genutzten Zweige der Organoelementchemie ist die Chemie der 14. Gruppe, insbesondere die des Siliciums und des Zinns. Die interessanten Stoffeigenschaften der Organoverbindungen dieser Elemente bewirkten eine umfassende Untersuchung ihrer Derivate.

Organosiliciumverbindungen wurden bereits 1863 von Friedel und Crafts [1] synthetisiert. Sie gewannen in jüngerer Zeit besonders durch ihre Anwendbarkeit in der Siliconchemie und der Halbleitertechnik an Bedeutung. Das Ziel ist beispielsweise die Darstellung von Silicium-Metallphasen mit definierter Zusammensetzung und speziellen elektrischen Eigenschaften mittels „Chemical Vapour Deposition“-Verfahren (CVD). Ein anderes Anwendungsgebiet sind Keramiken auf Siliciumcarbidbasis [2]. Siliciumcarbid findet aufgrund seiner hohen Härte und seiner elektrischen Eigenschaften auch in anderen Gebieten Verwendung (z. B. als Schleifmittel oder in elektronischen Bauteilen [3]). Die Sauerstoffderivate der Organosiliciumverbindungen sind in Form von Siliconölen als Dichtmassen und Isolierstoffe interessant [4], außerdem werden Siliconkautschuke als Implantate in der plastischen Chirurgie eingesetzt [5]. In der organischen Chemie bieten Siliciumorganyle sich als Alkylierungsmittel an, darüber hinaus können sie als Schutzgruppe Verwendung finden [6].

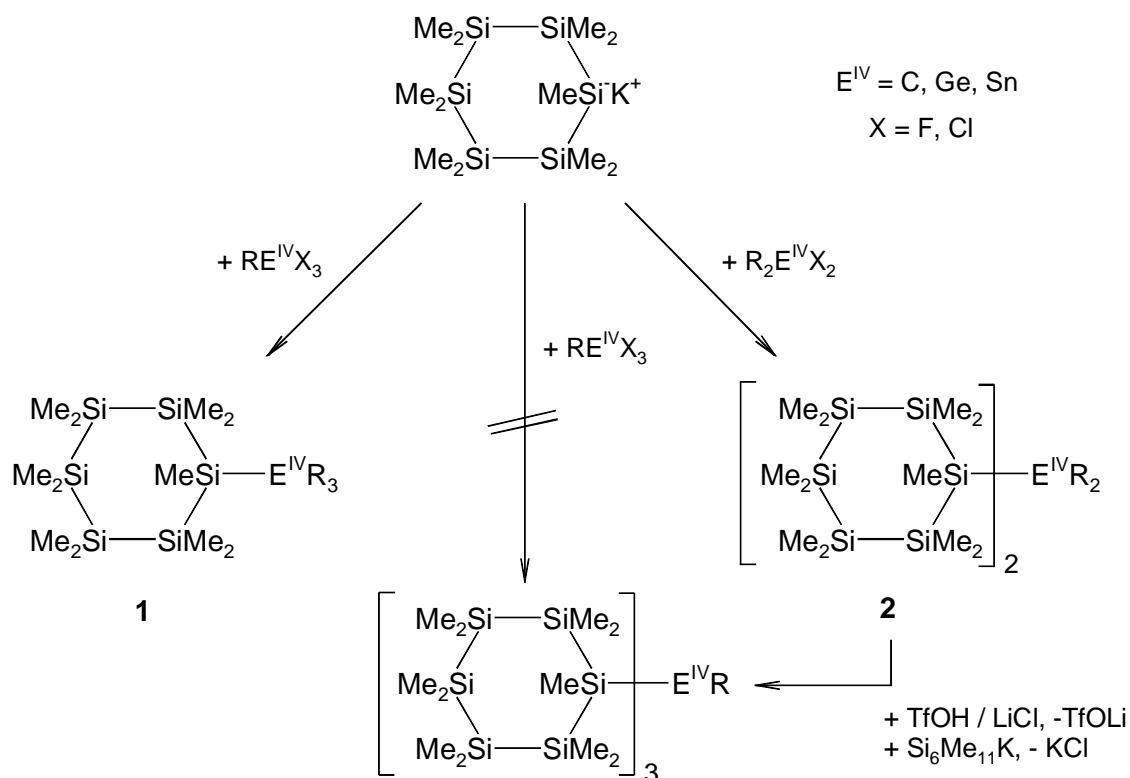
Die Synthese der ersten Organozinnverbindung reicht sogar noch weiter zurück; die ersten Derivate wurden von Frankland 1859 dargestellt [1]. Nachdem van der Kerk [7] 1959 ihre biozide Wirkung entdeckte, finden diese Verbindungen breiten Gebrauch in Holz- und Pflanzenschutzmitteln [8,9] und als algenabweisender Schutzanstrich („Antifouling“-farbe) für Wasserfahrzeuge [10]. In der Kunststoffindustrie finden Zinnorganyle Verwendung als Katalysatoren [11] und Stabilisatoren [12], außerdem werden sie zur Hydrophobierung von Textilien und zur Beschichtung von Gläsern benutzt [3].

Erstmals zusammengeführt wurden diese beiden Gebiete der Organometallchemie durch Kraus [13], der 1933 die erste Verbindung mit einer Zinn-Silicium-Bindung herstellte. Jedoch beschränkt sich das Wissen über diesen Verbindungstyp weitestgehend auf monomere Organostannylsilane ( $R_3Sn-SiR'_3$ ), die inzwischen vielfältig in der organischen Synthese eingesetzt werden.

Neueste Entwicklungen zeigen eine enorme Nachfrage nach Siliciumverbindungen auf dem Gebiet der Polymerchemie [14].

Da Stannylsilane mit längeren Siliciumketten viele Eigenschaften von reinen Siliciumverbindungen mit einer besseren Funktionalisierbarkeit kombinieren, könnten sich auch Stannyloligosilane als geeignete Grundmaterialien für Fasern oder andere auf Polymeren basierende Materialien erweisen.

Aufbauend auf Untersuchungen von F. Uhlig [15] gelang bereits in meiner Wahlpraktikumsarbeit [16] die Synthese von bis dahin unbekannten Zinnderivaten, die als Substituenten eine oder mehrere Undecamethylcyclohexasilylgruppen aufweisen (Schema 1). Da diese Verbindungen sterisch recht anspruchsvoll sind, schienen die so zugänglichen Verbindungen vielfältige synthetische Anwendungsmöglichkeiten anzubieten.

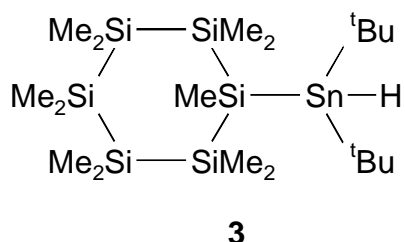


**Schema 1** Reaktion von Undecamethylcyclohexasilylkalium mit Organoelementhalogeniden der 14. Gruppe.

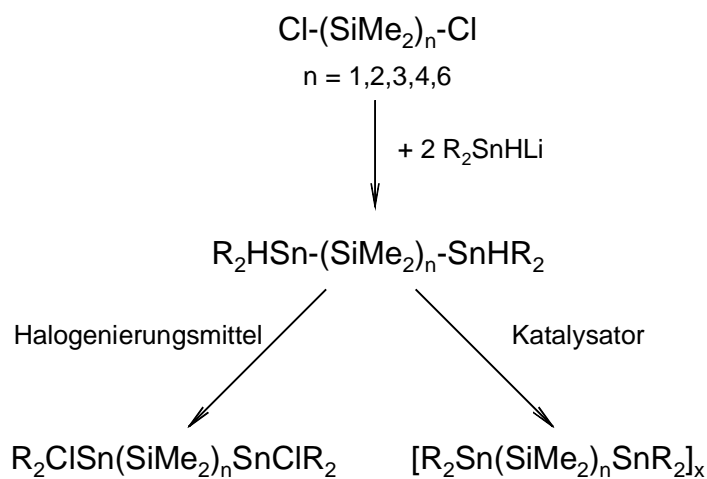
Die so gewonnenen Erkenntnisse über die Umsetzung von Undecamethylcyclohexasilylkalium mit Organozinnhalogeniden sollten im Rahmen dieser Arbeit vertieft

werden. Auch sollte die Möglichkeit untersucht werden, andere Undecamethycyclohexasilyl-Element<sup>IV</sup>-Verbindungen ( $E^{IV} = C, Ge$ ) darzustellen (Schema 1).

Statt entsprechender triorganosubstituierter Verbindungen **1** sollte auch die Möglichkeit betrachtet werden, Sn-H-substituierte Stannylsilane **3** darzustellen. Diese sollten aufgrund ihrer Sn-H-Funktion besonders für weitere Reaktionen geeignet sein.



Als Modellsubstanzen für entsprechende cyclische Systeme sollten  $\alpha,\omega$ -Stannylsilane mit Siliciumkettenlängen von 1 bis 6 dienen. Die Hydridfunktion am Zinn sollte es einerseits ermöglichen, die Stannylsilane zu Polymeren zu vernetzen; andererseits sollten sich diese Verbindungen leichter am Zinn funktionalisieren lassen als entsprechende Triorganostannylsilane ( $\sim R_2Si-SnR'_3$ ). Dadurch eröffnen sich wiederum neue synthetische Möglichkeiten (Schema 2).



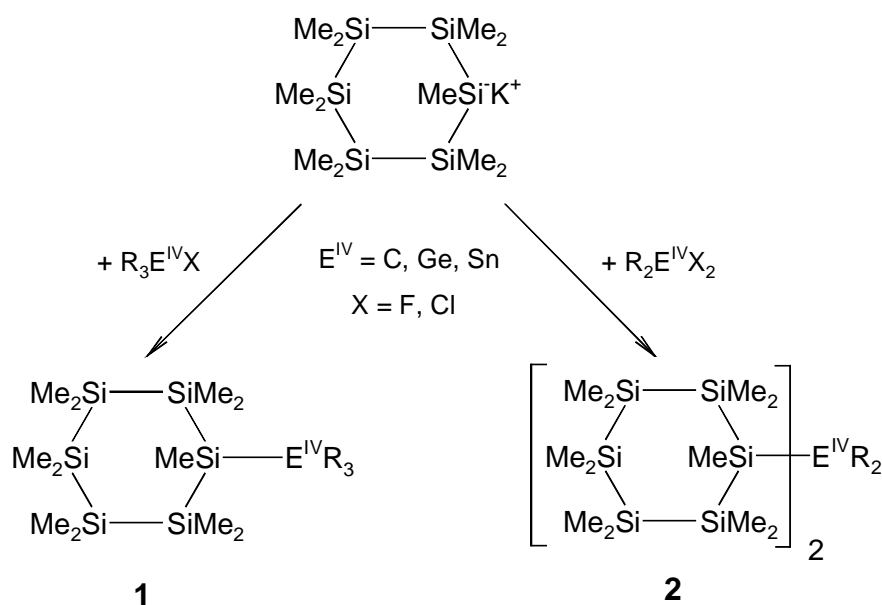
**Schema 2** Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Hydridostannylsilanen und deren Polymerisation bzw. Funktionalisierung

## 2 Grundlagen und Methoden

Organostannylsilane werden meist durch Metathesereaktionen dargestellt. Dabei hat man die Wahl zwischen zwei grundlegenden Synthesewegen. Im ersten Fall setzt man ein Alkali- oder Erdalkalimetallsilanid mit einem Organostannylhalogenid um. Der zweite Weg besteht darin, ein Alkali/Erdalkalimetallstannid mit einem Organochlorsilan umzusetzen.

### 2.1 Darstellung von Undecamethylcyclohexasilyl-substituierten Elementorganylanen der 14. Gruppe

In diesem Falle wurde der oben erwähnte erste Weg gewählt; allerdings wurden nicht nur in bekannter Weise Organostannylhalogenide umgesetzt [16,17,18], sondern auch das Reaktionsverhalten anderer halogenerter Organylverbindungen der 14. Gruppe betrachtet. Als zweite Komponente dient das aus Dodecamethylcyclohexasilan relativ leicht zugängliche Undecamethylcyclohexasilylkalium, das mit Organoelementchloriden der Elemente der 14. Gruppe des Periodensystems in der oben genannten Metathesereaktion zur Reaktion gebracht wurde.

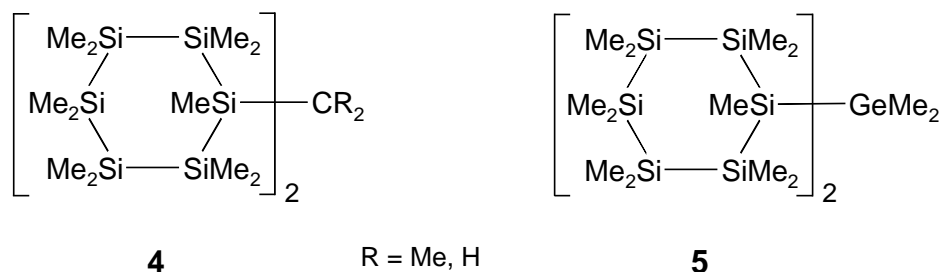


**Schema 3** Reaktion von Undecamethylcyclohexasilylkalium mit Elementen der 14. Gruppe



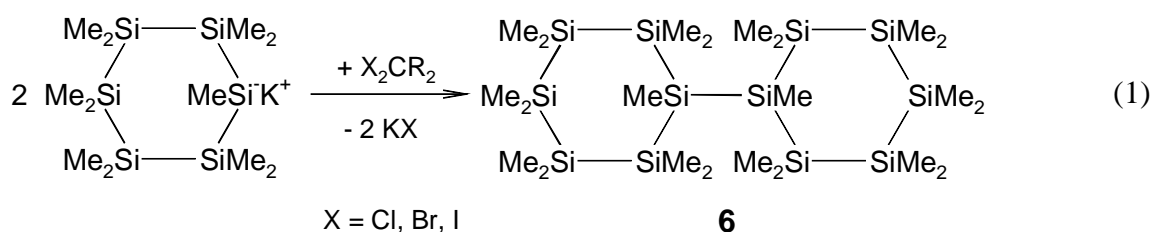
## 2.1.1 Darstellung neuer Verbindungen mit Undecamethylcyclohexasilylsubstituenten

In Ergänzung vorangegangener Untersuchungen sollten Bis(undecamethylcyclohexasilyl)-substituierte C- und Ge-Derivate dargestellt werden:



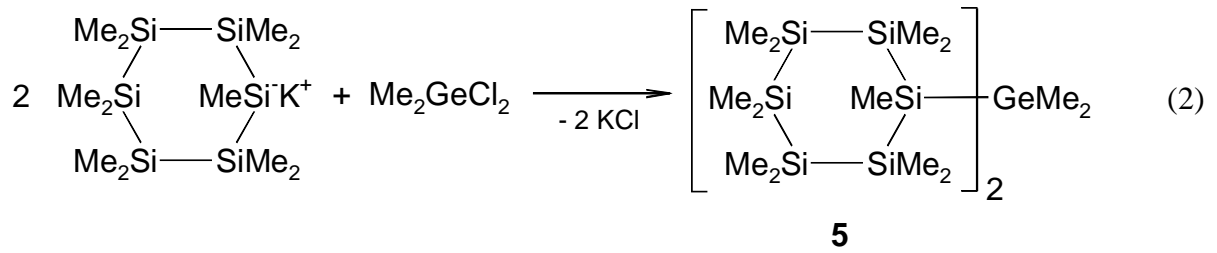
Verbindung **4** konnte bis jetzt trotz wiederholter Versuche nicht dargestellt werden, da Ummetallierungsreaktionen am Kohlenstoff gegenüber einer C-Si-Bindungsknüpfung überwiegen.

Als C<sub>1</sub>-Ausgangsbaustein wurden 2,2-Dichlorpropan, Bromchlormethan, Dichlormethan und Diiodmethan eingesetzt. Bei der Umsetzung der Reaktanden entsteht jedoch nicht das gewünschte Produkt **4**, sondern es findet in jedem Fall nahezu quantitativ eine Ummetallierung statt, bei der sich Bis(undecamethylcyclohexasilyl) **6** bildet (Gl. (1)).



Die erhaltenen <sup>29</sup>Si-Spektren der Reaktionslösungen zeigten neben den Signalen für das Bis(undecamethylcyclohexasilyl) **6** keine weiteren Produkte. Auch im <sup>13</sup>C-Spektrum wurden keine Signale in dem Verschiebungsbereich für die verbrückenden C-Atome gefunden. Variationen der Reaktionsbedingungen brachten bislang keine Änderung dieses Befundes.

Die Germanium-Verbindung **5** ließ sich dagegen analog zu den Zinnderivaten synthetisieren. Zwei Äquivalente Undecamethylcyclohexasilylkalium werden mit einem Äquivalent Dimethyldichlorgerman bei -45 °C umgesetzt und reagieren unter Bildung von Kaliumchlorid zum Bis(undecamethylcyclohexasilyl)dimethylgerman (Gl. (2)). **5** ist ein farbloser, kristalliner Feststoff:

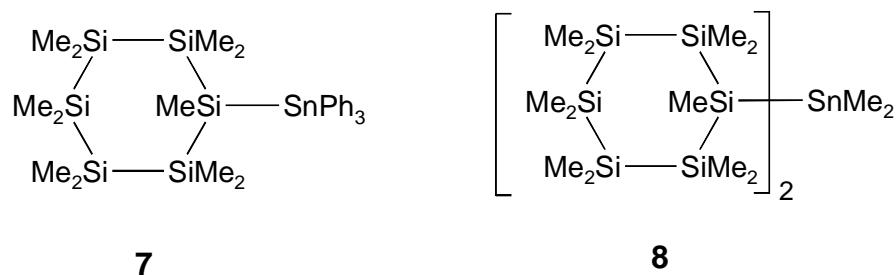


Um sicher zu bestimmen, ob es sich bei **5** um die entsprechende Ge-Verbindung handelt, wurde eine Elementaranalyse der schwereren Elemente mittels EDXRFS-Untersuchung durchgeführt. Das Verhältnis von Ge zu Si konnte hierbei bestimmt werden. Das Ergebnis der Analyse bestätigte im Rahmen der Fehlergrenze die theoretisch vorhandenen Elementanteile von Germanium und Silicium.

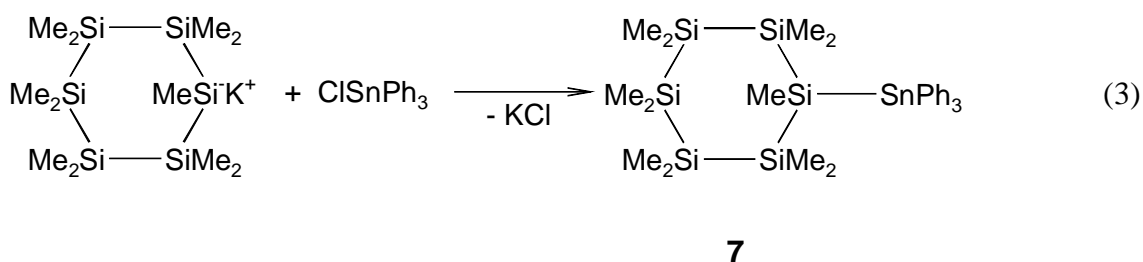
Diese neue Verbindung stellt die erste Spezies von zweifach Undecamethylcyclohexasilyl-substituierten Germaniumverbindungen dar und schließt die Lücke innerhalb der 14. Gruppe zwischen den entsprechenden schon bekannten Silicium- und Zinnderivaten.

## 2.1.2 Darstellung weiterer Undecamethylcyclohexasilyl-substituierter Verbindungen

Zur Durchführung weiterführender Betrachtungen wurden einige der im Rahmen meines Wahlpflichtpraktikums synthetisierten Verbindungen noch einmal hergestellt (**7** und **8**), um Kristalle für eine Strukturbestimmung zu erhalten und Untersuchungen zu Eigenschaften und Reaktivität durchzuführen.



Zur Synthese von **7** wurde in bekannter Weise Undecamethylcyclohexasilylkalium mit Triphenylzinnchlorid umgesetzt (Gl. (3)).

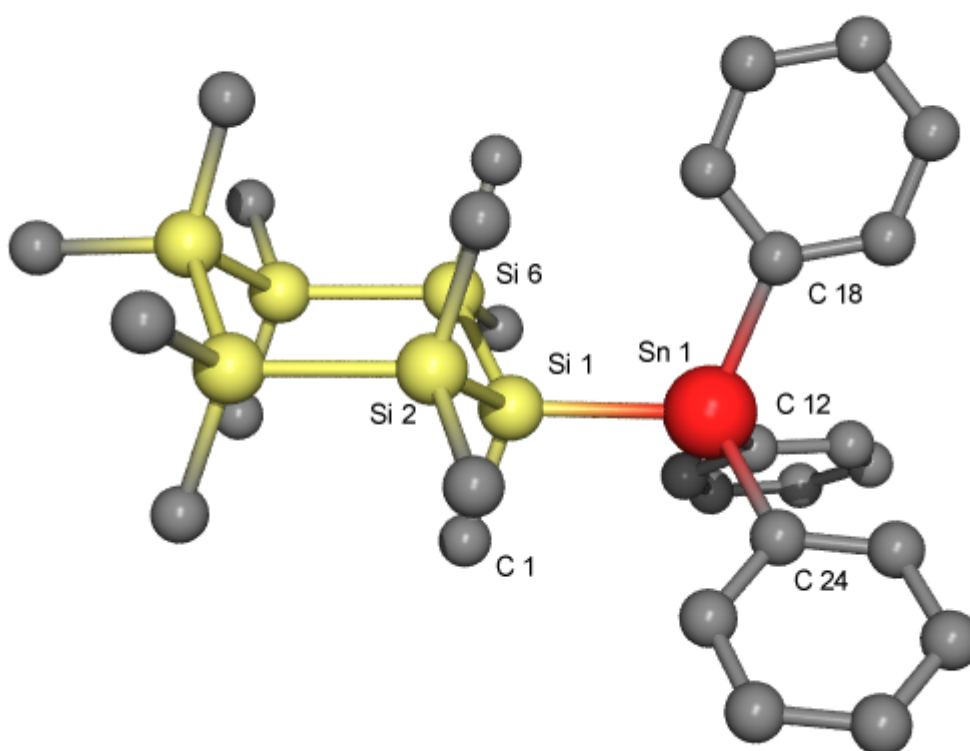


Der bei der Umsetzung erhaltene Feststoff wurde aus Aceton umkristallisiert und ergab dabei farblose, stabförmige Kristalle, die die röntgenographische Untersuchung dieser Verbindung ermöglichten. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **7**. Es handelt sich dabei um die erste bekannte Struktur eines Triorganozinnderivats mit nur einem Cyclohexasilan-Substituenten.

Verbindung **7** kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$ ; pro Elementarzelle sind zwei Moleküle vorhanden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die vollständigen Parameter und Daten befinden sich im Anhang A.3.

Atome	Bindungslänge / Å	Atome	Bindungswinkel / °
Sn(1)-Si(1)	2,5932(11)	Si(1)-Sn(1)-C(12)	112,26(10)
Sn(1)-C(12)	2,156(4)	C(18)-Sn(1)-C(24)	105,5(14)
Si(1)-Si(6)	2,347(2)	C(1)-Si(1)-Sn(1)	105,1(2)
Si(1)-C(1)	1,901(4)	Si(2)-Si(1)-Si(6)	110,80(6)

**Tabelle 1** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **7**

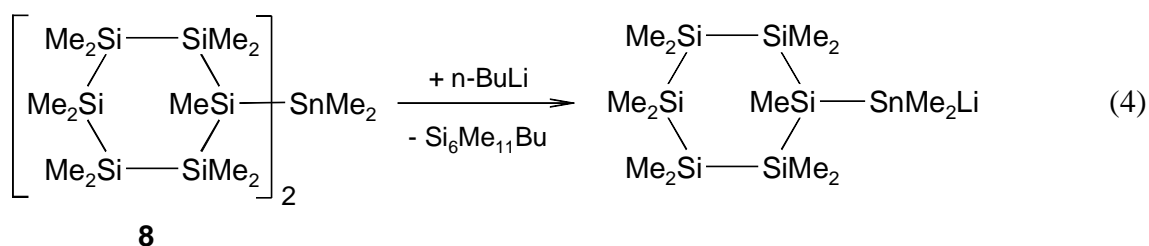


**Abbildung 1** Struktur von  $(\text{Si}_6\text{Me}_{11})\text{SnPh}_3$  (POV-Ray-Grafik)

Wie erwartet befindet sich der Silicium-Sechsring in der thermodynamisch stabileren Sesselkonformation. Alle Si-Si-Bindungslängen liegen zwischen 2,340 und 2,349 Å; die Si-Si-Si-Bindungswinkel betragen zwischen 110,80 und 112,68 Grad. Das Zinnatom ist leicht tetraedrisch verzerrt von seinen Liganden umgeben. Der Si-Sn-Abstand liegt mit 2,5932 Å im

Erwartungsbereich. Für analoge Verbindungen wurde von F. Uhlig et al. [15] Werte zwischen 2,54 und 2,6 Å gefunden.

Verbindung **8** wurde ebenfalls schon während meines Praktikums hergestellt, sollte jedoch zur weiteren Untersuchung und Umsetzung noch einmal synthetisiert werden. Von Interesse ist insbesondere, ob sich selektiv ein Si-Sechsring abspalten läßt, da es sich bei dem resultierenden Lithiumstannylsilan um eine reaktive Zwischenstufe handelt, die Zugang zu weiteren Reaktionen bietet (Gl. (4)).



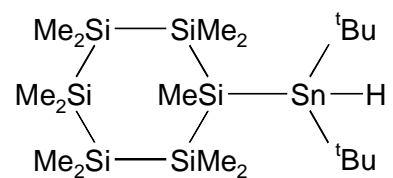
Erste Untersuchungen zu dieser Reaktion brachten jedoch keine eindeutigen Ergebnisse. Offenbar erfolgt nicht nur Si-Sn-Bindungsspaltung im gezeigten Sinne (Gl. (4)), sondern auch Abspaltung des zweiten Cyclohexasilylrestes, wobei auch Dibutyldimethylstannan als Produkt gefunden wird. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurden keine Hinweise auf Lithiumstannidverbindungen gefunden, so daß zu dieser Reaktion weitere Betrachtungen geboten sind.

Erste Raman-Experimente an Proben von **8** zeigten, daß diese fluoreszieren. Um zu klären, ob diese optische Eigenschaft auf **8** oder auf im Reaktionsprodukt vorhandene Verunreinigungen zurückzuführen ist, wurde das Bis(undecamethylcyclohexasilyl)-dimethylstannan 5x aus Aceton umkristallisiert. Das so gereinigte Produkt wird wieder durch Raman-Spektroskopie untersucht; die Ergebnisse dieser Untersuchungen lagen jedoch zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit noch nicht vor.

Die Verbindungen **5**, **7** und **8** stellen interessante Spezies dar, die z. B. als sterisch anspruchsvoller Ligand an Übergangsmetallkomplexen oder als Monomere zur Polymerisation eingesetzt werden könnten. Allerdings müßten **5**, **7** und **8** sich zur Verwirklichung dieser Perspektiven am Zinn funktionalisieren lassen; dies gelang bisher nur in eingeschränktem Maße. Ein anderer Weg wäre, leichter funktionalisierbare Zinnkomponenten darzustellen. Wie in [19] gezeigt wurde, eignen sich hierzu besonders Zinnhydride vom Typ  $\text{R}_2\text{Sn}^{\text{IV}}\text{H}_2$ , da man

eine Hydridfunktion zur Kopplung mit dem entsprechenden Silan nutzen kann, während die andere für weitere Umsetzungen frei bleibt.

Ziel der im folgenden Abschnitt beschriebenen Arbeiten sollte es sein, einen 6-Ring mit einer  $\text{SnR}_2(\text{H})$ -Gruppe als exocyclischen Substituenten darzustellen:

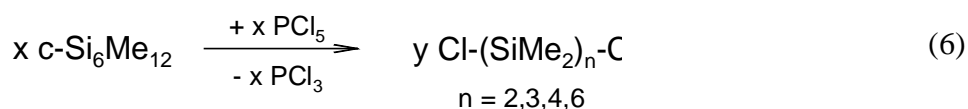
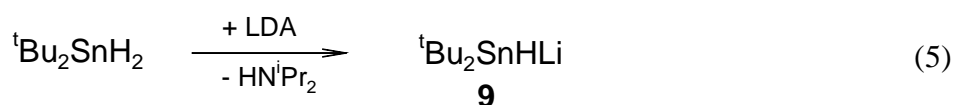


**3**

## 2.2 Synthese von Di-<sup>t</sup>butyl-hydridostannyloligosilanen

Als Modellsubstanzen zur Darstellung von **3** sollten dabei zunächst „einfachere“  $\alpha,\omega$ -Hydridostannyloligosilane des Typs  ${}^t\text{Bu}_2(\text{H})\text{Sn}-(\text{SiMe}_2)_n-\text{Sn}(\text{H}){}^t\text{Bu}_2$  ( $n=1,2,3,4,6$ ) dienen. Aus ersten Untersuchungen von Kayser [18] war bekannt, daß zur Erzeugung stabiler, funktionalisierbarer  $\alpha,\omega$ -Zinnhydrid-substituierter Oligosilanverbindungen sterisch anspruchsvollere Substituenten als die von Kayser eingesetzten Phenyl- oder n-Alkyl-Reste am Sn-Atom nötig sein sollten.

Die folgenden Gleichungen (5) und (6) verdeutlichen die eingeschlagenen Wege zur Darstellung der Ausgangsstoffe.



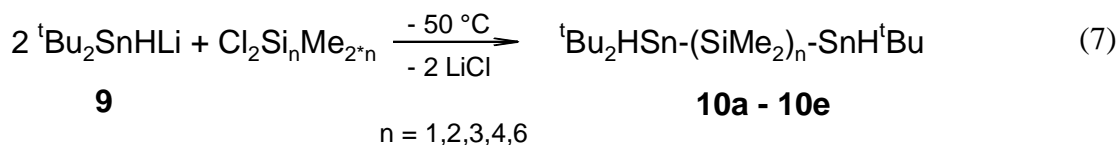
Das Dodecamethylcyclohexasilan wurde nach [20] mit einer modifizierten Vorschrift hergestellt und dann nach [21] mit Phosphorpentachlorid gespalten. Die Spaltprodukte sind  $\alpha,\omega$ -Dichloroligosilane mit einer Kettenlänge von  $n=2,3,4,6$  Siliciumatomen. Diese werden durch mehrfache fraktionierende Destillation getrennt.

Die Darstellung des Di-<sup>t</sup>butylzinndihydrids erfolgte durch Umsetzung von Di-<sup>t</sup>butylzinndichlorid mit Lithiumalanat  $\text{LiAlH}_4$  nach [22]. Da das Zinnhydrid sehr licht- und hydrolyseempfindlich ist, wurde jeweils nur eine kleine Menge hergestellt und vor der Reaktion destillativ gereinigt.

Das bei der Lithierung des Zinnhydrides hergestellte Di-<sup>t</sup>butylhydridostannyllithium **9** ist in der Literatur noch nicht bekannt und wurde gemäß Gl. (5) hergestellt. **9** wurde allerdings ausschließlich als Intermediat erhalten und konnte daher nur anhand der Reaktion mit den  $\alpha,\omega$ -chlorierten Siliciumketten charakterisiert werden. Dies gelang aber zweifelsfrei.

Die Umsetzung mit den Chlorsilanen gemäß Gl. (7) erfolgte analog zu den von Kayser [18] während seiner Diplomarbeit synthetisierten  $\alpha,\omega$ -Bis(diphenylhydridostannyloligosilanen. Auf diese Weise waren die gewünschten Produkte allerdings nur in nicht reproduzierbaren

Ausbeuten erhältlich. Erst eine Modifikation der Darstellungsvorschrift machte die Stannylsilane **10a** bis **10e** in besseren und konstanten Ausbeuten zugänglich.



Hierzu ist es notwendig, das Di-<sup>t</sup>butylzinndihydrid vor jedem Ansatz frisch zu destillieren, und es erwies sich als vorteilhaft, das für die Lithiierung der Zinnverbindung benötigte Lithiumdiisopropylamid (LDA) für jede Reaktion jeweils frisch herzustellen. Außerdem wird die Zahl der Nebenreaktionen verringert, indem die LDA-Lösung zu einer Lösung der Zinnverbindung in THF gegeben wird. Die Verbindungen **10a** bis **10e** konnten in Ausbeuten von 80 bis 90% isoliert werden.

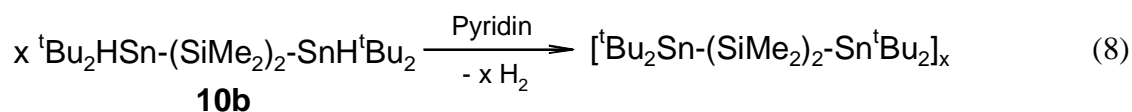
Anzumerken bleibt allerdings, daß die Reaktionsbedingungen zur Einführung von Diorganozinnhydrid-Substituenten in Organosilansysteme offensichtlich jeweils für verschiedene Organosubstituenten am Zinn immer neu definiert werden müssen.

Die hergestellten  $\alpha,\omega$ -Bis(di-<sup>t</sup>butyldihydridostannyl)oligosilane **10a** bis **10e** (n=1,2,3,4,6) können aufgrund ihrer <sup>29</sup>Si- und <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden, da für alle Produkte die erwarteten <sup>x</sup>J(<sup>29</sup>Si-<sup>119/117</sup>Sn)-Kopplungen zu beobachten sind. Zur weiteren Verifizierung der Struktur wurden <sup>1</sup>H-gekoppelte <sup>119</sup>Sn-Spektren aufgenommen, in denen man theoretisch für die Zielverbindungen ein Dublett eines Nonadezetts sehen sollte. Hierbei sind allerdings nur die Protonen berücksichtigt, die sich direkt am Zinn oder an den <sup>t</sup>Butylgruppen befinden. Wie schon beim Edukt <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>SnH<sub>2</sub> **9**, konnte man sehr gut die <sup>1</sup>J(<sup>119/117</sup>Sn-<sup>1</sup>H)-Kopplung beobachten; diese lag für **9** bei 1556,6 Hz, bei den Produkten **10a** bis **10e** hingegen zwischen 1195 und 1288 Hz. Alle Verbindungen des Typs <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>HSn(SiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SnH<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> wurden außerdem durch <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR-, Massen- und IR-Spektren charakterisiert. In den Infrarot-Spektren findet man für **10a** bis **10e** jeweils eine charakteristische Bande bei 1767 bis 1771 cm<sup>-1</sup>, die der Sn-H-Streckschwingung entspricht.

Um Aussagen zur Reaktivität der so erhaltenen Verbindungen zu erhalten, wurden Versuche zur Polymerisation der Stannylsilane über die H-Funktion unternommen. Durch die Abstraktion des am Zinn befindlichen Hydridwasserstoffs sollten sich Stannylsilan-

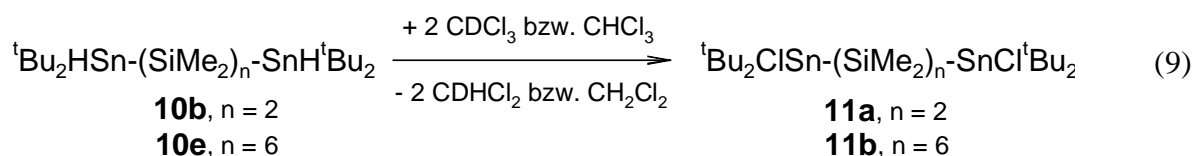


Polymerketten mit hohen Molekulargewichten synthetisieren lassen. Zur Untersuchung dieser Möglichkeit wurde Verbindung **10b** mit Pyridin umgesetzt (Gl. (8)):



Ein nach Zugabe der Pyridin/THF-Lösung zu **10b** und mehrstündigem Rühren aufgenommenes  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum war gegenüber dem Edukt unverändert. Daraufhin wurde der Ansatz mehrere Stunden auf ca. 50 bis 60 °C erhitzt. Aus der Lösung fiel ein farbloser Feststoff aus, der teilweise in THF löslich war. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Substanz zeigte jedoch, daß nicht das gewünschte Polymer erhalten wurde, da die Verschiebung im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum bei 48,8 ppm liegt. Dies ist nicht der Bereich, in dem man das Signal für eine Spezies mit einer Sn-Sn-Bindung (mit dem vorliegenden Substitutionsmuster) erwartet, sondern der Verschiebungsbereich für eine Sn-O-Bindung. Als Vergleichswert kann das  $^t\text{Bu}_3\text{Sn-Sn}^t\text{Bu}_3$  dienen  $\{\delta(^{119}\text{Sn}) = -3,4 \text{ ppm [23]}\}$ . Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebungen von silylsubstituierten Di- $^t$ butylzinnverbindungen sollten erfahrungsgemäß noch weiter Hochfeld-verschoben sein. Entweder hat das Polymer mit dem Sauerstoff des Lösungsmittels (THF) reagiert, oder aber es wurden trotz inerte Arbeitsweise Sauerstoffspuren eingeschleppt, die eine Zersetzung des Feststoffs hervorgerufen haben. Bestätigt wird eine Reaktion mit Sauerstoff ebenfalls durch das Auftreten von Si-Signalen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum, die auf das Vorhandensein von Siloxanen hinweisen (+10 bis +15 ppm). Weitere Untersuchungen zu dieser Reaktion sind geboten, zumal die Umsetzung bisher nur im NMR-Maßstab vorgenommen wurde.

Zur Charakterisierung der Reaktivität der Verbindungen **10a** bis **10e** wurde versucht, die Hydridfunktion am Zinn gegen einen anderen Substituenten auszutauschen. Hierzu bietet sich eine Chlorierung an, da die so erhältlichen Chlorstannyl-Verbindungen weitere Synthesen auf Basis von Metathese-Reaktionen ermöglichen. Als Edukt wurden 1,2-Bis(di- $^t$ butylhydridostannyl)tetramethyldisilan (**10b**,  $n=2$ ) und 1,6-Bis(di- $^t$ butylhydridostannyl)dodecamethylhexasilan (**10e**,  $n=6$ ) gewählt und im NMR-Maßstab (10 mm-NMR-Röhrchen, ca. 3 ml Reaktionslösung) unter Eiskühlung zur Reaktion mit  $\text{CDCl}_3$  bzw. mit einem Gemisch aus  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CHCl}_3$  gebracht (Gl. (9)):



**10b** und **10e** reagieren in der Kälte (0 °C) mit CDCl<sub>3</sub> bzw. CHCl<sub>3</sub> zu den α,ω-dichlorsubstituierten Stannylogosilanen **11a** und **11b**. Der Umsatz von **10b**, **10e** zu **11a**, **11b** erfolgt quantitativ ohne Nebenprodukte. Verbindung **11a** zeigt mit einer Verschiebung von 114 ppm und Verbindung **11b** mit einem Wert von 105 ppm im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum eine Verschiebung, die im Erwartungsbereich für Chlorstannylogosilane liegt. Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum sind die erhaltenen Chlorverbindungen wiederum anhand Ihrer chemischen Verschiebungen und ihrer Kopplungskonstanten eindeutig identifizierbar.

Die <sup>1</sup>J(Sn-X)-Kopplungskonstanten (X = <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si) nehmen bei di-<sup>t</sup>butyl-substituierten Verbindungen vom Chlorid zum Hydrid zu (Tabelle 2). So sind die <sup>1</sup>J(Si-Sn)-Kopplungen der Chlorstannane **11** im Vergleich mit den hydrierten Verbindungen **10** um 100 bis 120 Hz geringer. Dies steht im Gegensatz zum Gang der Kopplungskonstanten bei trimethylsubstituierten Stannanen. Möglicherweise ist dies auf eine größere Veränderung des s-Anteils in den <sup>1</sup>J(Sn-X)-Kopplungskonstanten zurückzuführen. Für genauere Aussagen müssen allerdings noch weitere Verbindungen hergestellt und vermessen werden. Tabelle 2 soll daher nur als Denkanstoß dienen.

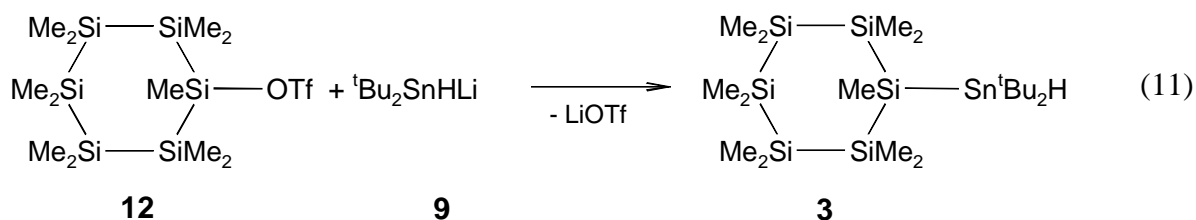
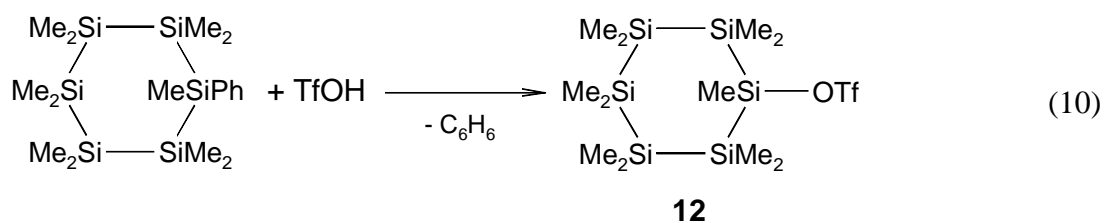
Verb.	d(Sn-C-Me <sub>3</sub> ) / ppm	d(Sn-C-Me <sub>3</sub> ) / ppm	<sup>1</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn) / Hz	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>119/117</sup> Sn) / Hz
<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	44,9	29,1	-	396/380
<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub>	27,4	32,8	-	408/389
<b>11b</b>	39,6	30,4	231/221	270/256
<b>10e</b>	29,0	34,0	345/330	300/287
<b>11a</b>	38,2	29,9	240/230	n. gef.
<b>10b</b>	29,8	34,0	342/327	288/274

**Tabelle 2** Ausgewählte <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen und <sup>1</sup>J(Sn-X)-Kopplungskonstanten von di-<sup>t</sup>butylsubstituierten Stannanen

Da durch Umsetzung gemäß Gl. (9) erstmals eine gezielte Funktionalisierung am Zinn möglich ist, ohne die Si-Sn-Bindung dabei zu spalten [18,24], können die so dargestellten Verbindungen **11** in weiteren Synthesen verwendet werden. Denkbar sind inter- und

intramolekulare Wurtzkupplungs-Reaktionen oder die Einführung anderer Substituenten am Zinn.

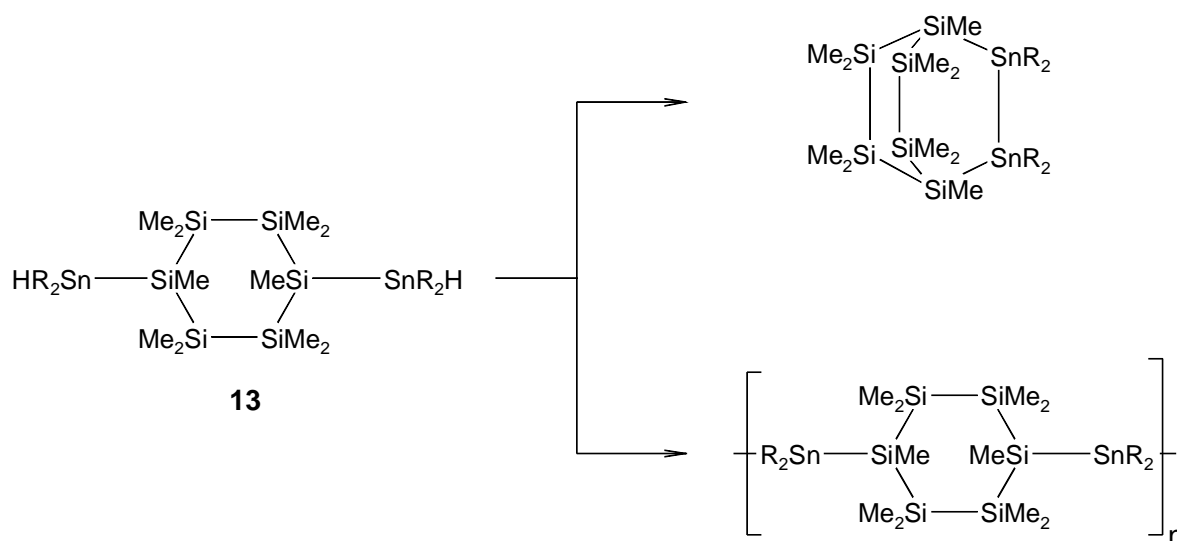
Um die so erhaltenen Ergebnisse der  $\alpha,\omega$ -Bis(di-<sup>t</sup>butylhydridostannyl)oligosilane auf die Zielverbindung  $(\text{Si}_6\text{Me}_{11})\text{Sn}^t\text{Bu}_2\text{H}$  **3** zu übertragen, wurde die Lithiumverbindung **9** mit Undecamethylcyclohexasilyltriflat **12** umgesetzt (Gl. (11)):



Letzteres wird durch Umsetzung des Undecamethylphenylcyclohexasilans mit Trifluormethansulfonsäure erhalten (Gl. (10)). Bei dieser Reaktion bildet sich ein Feststoff, der NMR-spektroskopisch anhand des  $^{29}\text{Si}$ - $^{119/117}\text{Sn}$ -Kopplungsmusters als **3** identifiziert werden kann.

## 2.3 Ausblick

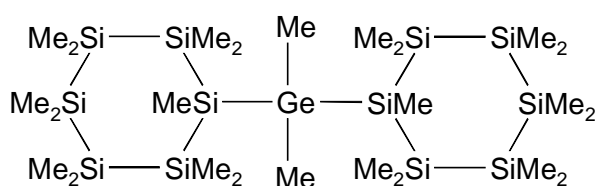
**3** kann nunmehr den Ausgangspunkt zu weiteren Untersuchungen mit Undecamethylcyclohexasilyl-substituierten Sn-H-Verbindungen bilden. Nächstes Ziel von Arbeiten auf diesem Gebiet ist die Synthese des 1,4-R<sub>2</sub>SnH-substituierten Silicium-Sechsrings **13**. Dieser könnte einen möglichen Ausgangsbaustein zur Synthese von bicyclischen Stannyloligosilanen darstellen [15] oder direkt zu Polymeren mit Cyclohexasilan-Einheiten führen (Schema 4).



**Schema 4** Weitere Synthesemöglichkeiten

### 3 Zusammenfassung

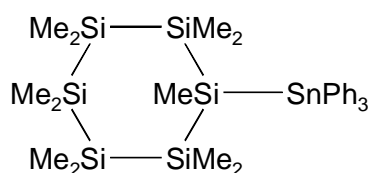
Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Synthese der Germaniumverbindung **5** beschrieben. Diese erste Undecamethylcyclohexasilyl-substituierte Germanium-Spezies schließt die Lücke zwischen den schon bekannten Silicium- und Zinnanaloga.



**5**

Versuche zur Synthese des Kohlenstoffanalogons **4** waren erfolglos. Die Entstehung von Bis(undecamethylcyclohexasilyl) ist offensichtlich gegenüber der gewünschten Reaktion stark begünstigt.

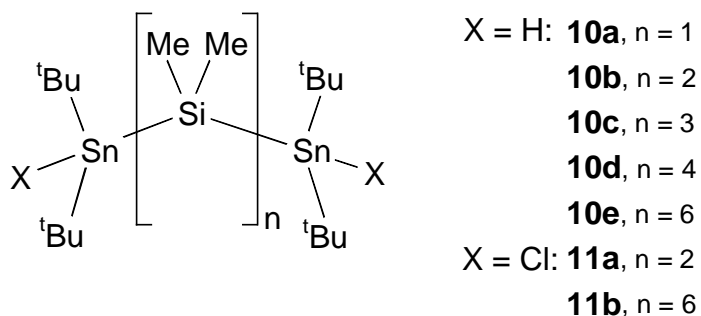
Bei der Herstellung von **7** fielen Kristalle an, die einer röntgenographischen Untersuchung zugänglich waren. Dies ergab die erste bekannte Kristallstruktur einer Undecamethylcyclohexasilyl-substituierten Triorganozinnverbindung.



**7**

Der zweite Aufgabenteil beinhaltete die Synthese von permethylierten  $\alpha,\omega$ -Bis(di-<sup>t</sup>butylhydridostannyl)oligosilanen. Hier gelang die Synthese der Verbindungen **10a** bis **10e** (Schema 5). Diese waren bislang noch nicht bekannt und stellen aufgrund der sperrigen <sup>t</sup>Butyl-Substituenten am Zinn potentielle Ausgangsbausteine für Substitutionsreaktionen dar.

So lassen sich aus **10** in einfacher Weise die Dichlorverbindungen **11** darstellen. Mit der Synthese der Verbindungen **11** erfolgte ein Durchbruch, da nun erstmals stabile Halogenfunktionalisierte Stannylsilane zugänglich sind. Dies eröffnet neue Möglichkeiten zur Synthese von cyclischen oder polymeren Stannylsilanen via Metathese-Reaktionen.



**Schema 5** Synthetisierte  $\alpha,\omega$ -Bis(di-<sup>t</sup>butylhydridostannyl)oligosilane

Die Umsetzung der so gewonnenen Kenntnisse auf Si-Ringsysteme gelang anhand der Verbindung **3** ( $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{-SnH}^t\text{Bu}_2$ ). Das Produkt konnte synthetisiert und anhand von NMR-Spektren einwandfrei charakterisiert werden, was den Ausblick auf entsprechende disubstituierte Verbindungen eröffnet.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit Multikernspektrometern DRX 300 ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) und DPX 400 ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) der Firma Bruker bei Raumtemperatur. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht der verwendeten Meßgeräte und -frequenzen.

Kern	Meßfrequenz DRX 300 MHz	Meßfrequenz DPX 400 MHz	Standard
$^1\text{H}$	-	400.15	$\text{Me}_4\text{Si}$
$^{13}\text{C}$	-	100.63	$\text{Me}_4\text{Si}$
$^{29}\text{Si}$	59.63	79.49	$\text{Me}_4\text{Si}$
$^{119}\text{Sn}$	111.92	149.21	$\text{Me}_4\text{Sn}$

**Tabelle 3** Übersicht der verwendeten NMR-Geräte und der entsprechenden Parameter

Für die Durchführung der übrigen Untersuchungen und Analysen wurden folgende Geräte verwendet:

IR:	Bruker IFS 28
MS:	MAT 8200
GC-MS:	HP 5890 II / HP 5971
EDXRFS:	Cambridge Stereoscan 360
Kristallstrukturen:	Siemens SMART CCD

In diesem Abschnitt nicht erwähnte Lösungsmittel und Reagenzien waren handelsübliche Chemikalien, die in Abhängigkeit von ihrem Reinheitsgrad und Einsatzzweck nach den üblichen Methoden gereinigt wurden [25]. Arbeiten mit hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Substanzen wurden unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt.

## 4.2 Herstellung der Edukte

### 4.2.1 Darstellung und Funktionalisierung von Dodecamethylcyclohexasilan

#### 4.2.1.1 Dodecamethylcyclohexasilan (modifiziert nach [20])

185 g (4,60 mol) Kalium und 80 g (3,70 mol) Natrium werden in einem 4-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter zu einer Na/K-Legierung geschmolzen. Nach Zugabe von 2 l Tetrahydrofuran wird unter Rühren bis zum Rückfluß erhitzt und dann 449,4 g (3,48 mol, 420 ml) Dimethyldichlorsilan so zugetropft, daß das Reaktionsgemisch ohne Heizen im Rückfluß siedet. Nach beendeter Zugabe wird 24 h unter Rückfluß gekocht. Man gibt 10 g (0,08 mol) Naphthalin hinzu und erhitzt nochmals 24 h bei Siedetemperatur des THF. Reste von überschüssiger Na/K-Legierung werden unter Eiskühlung des Kolbens mit 1,5 l 1-molarer HCl vorsichtig hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, die Wäßrige mit 3 x 200 ml Petrolether 40-60 gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand aus heißem Aceton umkristallisiert.

Ausb.: 165 g (82% d. Th.)  
Fp.: 260 °C  
NMR: <sup>1</sup>H: 0,1 ppm (m)  
<sup>29</sup>Si: -41,8 ppm (s)

#### 4.2.1.2 Umsetzung mit Kalium-tert.-butylat

5,00 g (0,014 mol) Dodecamethylcyclohexasilan werden mit 1,61 g (0,014 mol) Kalium-tert.-butylat in einem evakuierten und ausgeheizten Schlenkgefäß eingewogen und ca. 40 ml Diethylenglykoldimethylether aufdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur eine Woche gerührt.

Ausb.: ca. 85 %  
<sup>29</sup>Si-NMR: -30,9 ppm (s)  
-36,6 ppm (s)  
-37,7 ppm (s)  
-105,0 ppm (s)



#### 4.2.1.3 Umsetzung mit Phosphorpentachlorid [21]

80 g (0,23 mol) Dodecamethylcyclohexasilan werden in einem 1-l-Zweihalskolben in 400 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter heftigem Rühren vorsichtig mit 85 g (0,41 mol) Phosphorpentachlorid versetzt. Der Ansatz wird unter Rückfluß 24 h gekocht. Anschließend wird entstandenes  $\text{PCl}_3$  im Vakuum zusammen mit dem Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand fraktionierend destilliert. Sobald sich in der Vorlage ein Feststoff abscheidet, kann die Destillierapparatur durch eine Kondensationsbrücke ersetzt werden und das verbleibende 1,6-Dichlordodecamethylcyclohexasilan wird abdestilliert.

Produkte:

Verbindung	Ausbeute	$^{29}\text{Si}$ -NMR / ppm
$\text{Cl}-(\text{SiMe}_2)_2-\text{Cl}$	13,95 g (17,4 %)	17,4 (s)
$\text{Cl}-(\text{SiMe}_2)_3-\text{Cl}$	19,22 g (34,1 %)	24,8 (s) -43,9 (s)
$\text{Cl}-(\text{SiMe}_2)_4-\text{Cl}$	6,86 g (10,0 %)	26,2 (s) -42,8 (s)
$\text{Cl}-(\text{SiMe}_2)_6-\text{Cl}$	27,19 g (28,2 %)	27,2 (s) -39,8 (s) -41,0 (s)

**Tabelle 4** Ausbeuten und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der chlorierten Oligosilane

#### 4.2.2 Herstellung von Di-<sup>t</sup>Butylzinndichlorid

Siehe Lit. [26].

#### 4.2.3 Herstellung von Di-<sup>t</sup>Butylzinndihydrid [22]

4 g (0,11 mol) Lithiumalanat werden in 200 ml Diethylether suspendiert. Zu dieser Suspension tropft man unter Eiskühlung innerhalb einer Stunde eine Lösung von 25,44 g (0,084 mol) Di-<sup>t</sup>Butylzinndichlorid in 50 ml Diethylether. Nach Beenden des Zutropfens wird 12 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend mit 100 ml Sauerstoff-freiem  $\text{H}_2\text{O}$

vorsichtig unter Eiskühlung hydrolysiert. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt, die wäßrige Phase einmal mit 50 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit dreimal 20 ml 15%iger Seignette-Salzlösung gewaschen. Man trocknet über vorher i. Vak. ausgeheiztem und mit N<sub>2</sub> belüftetem CaCl<sub>2</sub> und kondensiert nach Filtration über eine Rohrfritte den Diethylether i. Vak. ab. Destillation des Rückstandes bei 38 Torr ergibt eine klare, farblose und leicht bewegliche Flüssigkeit.

Ausb.:	14,2 g (72 % d. Th)
Sdp.:	66 °C / 38 Torr
NMR:	<sup>119</sup> Sn{ <sup>1</sup> H}: -116,4 ppm (m)
	<sup>1</sup> J( <sup>119</sup> Sn- <sup>1</sup> H): 1556,6 Hz
	<sup>3</sup> J( <sup>119</sup> Sn- <sup>1</sup> H): 69,4 Hz

## 4.3 Darstellung der Zielverbindungen

### 4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 4, 5, 7 und 8

12,5 mmol der Organohalogenverbindung  $R_nE^{IV}X_{4-n}$  ( $n = 2,3$ ) werden in ein Schlenkgefäß mit Magnetrührkern eingewogen und ca. 20 ml THF aufdestilliert. Die Lösung wird auf die angegebene Temperatur gebracht und n mmol der Undecamethylcyclohexasilylkalium-Lösung portionsweise über einen Krümmer so zugefügt, daß die Lösung sich zwischen der Zugabe der einzelnen Portionen wieder entfärbt (ca. 1 h). Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und kondensiert i. Vak. das THF ab. 30 bis 40 ml Hexan werden aufdestilliert und von den ausfallenden Salzen über eine Rohrfritte (G4) filtriert. Nach Abkondensieren des Hexans im Vakuum fällt im verbleibenden Diethylen glykoldimethylether das Produkt als Feststoff aus. Nach Filtration kann zur Erhöhung der Ausbeute weiteres Produkt durch Zufügen von Ethanol gefällt werden. Die Undecamethylcyclohexasilylderivate werden aus etwa 80 bis 100 ml Aceton umkristallisiert. Verringert man die Lösungsmittelmenge oder lagert die Lösung längere Zeit bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ , so fällt weiteres Produkt.

Die folgende Tabelle listet Edukte und Reaktionsbedingungen auf, die für die verschiedenen Produkte vonnöten sind:

Verb. Nr.	Edukt	n/mmol	R	E	Umsetzungstemperatur
4	2,2-Dichlorpropan	25	Me	C	$-30\text{ }^\circ\text{C}$
4	Bromchlormethan	25	H	C	$-50\text{ }^\circ\text{C}$
4	Dichlormethan	25	H	C	$-50\text{ }^\circ\text{C}$
4	Diiodmethan	25	H	C	$-30\text{ }^\circ\text{C}$
5	Dimethyldichlorgerman	25	Me	Ge	$-45\text{ }^\circ\text{C}$
7	Triphenylchlorstannan	12,5	Ph	Sn	$-50\text{ }^\circ\text{C}$
8	Dimethyldichlorstannan	25	Me	Sn	$-50\text{ }^\circ\text{C}$

**Tabelle 5** Ansätze und Umsetzungstemperaturen

Tabelle 6 enthält ausgewählte spektroskopische Daten der erhaltenen Verbindungen; die vollständigen Daten sowie detaillierte Angaben zur Kristallstruktur von **7** befinden sich im Anhang.

Verb. Nr.	Ausbeute / %	Fp. / °C	$\delta$ ( $^{29}\text{Si-NMR}$ ) / ppm	$\delta$ ( $^{119}\text{Sn-NMR}$ ) / ppm
<b>5</b>	85 %	140-150	-76,9 (s) -41,9 (s) -39,6 (s) -34,0 (s)	-
<b>6</b>	> 95 %	135-140	-68,7 (s) -42,6 (s) -39,6 (s) -36,3 (s)	-
<b>7</b>	77 %	118	-69,1 (s) $^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 314/300 \text{ Hz}$ -36,7 (s) $^2\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 69/66 \text{ Hz}$ -39,9 (s) $^3\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 9 \text{ Hz}$ -41,3 (s) $^4\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 6 \text{ Hz}$	-149,5 (s)
<b>8</b>	82 %	145-153	-70,4 (s) $^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 203,8/194,0 \text{ Hz}$ -40,2 (s) $^2\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 50,5 \text{ Hz}$ -35,8 (s) $^3\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 10,1 \text{ Hz}$ -42,0 (s)	-206,3 (s)

**Tabelle 6** Ausgewählte Daten zu Verb. **5** bis **8**

### 4.3.2 Spaltung von **8** mit Butyllithium

0,5 g (0,6 mmol) **8** werden in einem 10 mm-NMR-Röhrchen in 2,5 ml Hexan gelöst und unter Eiskühlung mit 0,6 ml 1 M BuLi/Hexan-Lösung versetzt.

NMR:  $^{29}\text{Si}$  (ppm): 13 Signale im Bereich von -37 bis -43; -71,3; -70,6

$^{119}\text{Sn}$  (ppm): -1,5; -0,5; -95,0

### 4.3.3 Darstellung der $\alpha,\omega$ -Bis(di- $^t$ butyl-stannyl)oligosilane **10a** - **10e**

Auf 0,43 g (4,3 mmol) Diisopropylamin in einem Schlenkgefäß mit Magnetührkern werden in 10 ml THF und 10 ml Hexan aufdestilliert und die Lösung auf -75 °C abgekühlt. Das Gefäß wird mit einem Septum versehen und mit einer Spritze 4,3 mmol n-Butyllithium in Hexan portionsweise zugegeben. Nach 10 min. wird das Schlenkgefäß in ein Eisbad gestellt

und für eine halbe Stunde bei 0 °C nachgerührt. Diese LDA-Lösung wird wiederum auf 65 °C abgekühlt und zu einer Lösung von 1 g (4,3 mmol) Di-<sup>t</sup>butylzinndihydrid in 10 ml THF innerhalb von ½ Stunde zugegeben. Man läßt auf -50 °C erwärmen und fügt 2,15 mmol des  $\alpha,\omega$ -Dichlorsilans in einer Portion hinzu. Es wird nachgerührt, bis die Lösung auf -30 °C erwärmt ist und gibt 20 ml Petrolether hinzu. Bei 0°C werden mit 5 ml Sauerstoff-freiem H<sub>2</sub>O Reste von LDA und BuLi hydrolysiert. Die organische Phase wird sofort abgetrennt und über Nacht über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Danach wird über eine Rohrfritte G4 filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abkondensiert. Die Produkte bleiben als farblose bis gelbliche Öle zurück, aus denen sich im Falle von **10e** nach mehreren Tagen ein farbloser Feststoff abscheidet.

Tabelle 7 vermittelt ausgewählte charakterisierende Daten der gewonnenen Verbindungen; die vollständige Auflistung befindet sich im Anhang A 2.

Verb. Nr.	Formel	Ausbeute %	$\delta$ ( <sup>29</sup> Si-NMR) / ppm <sup>X</sup> J in Hz	$\delta$ ( <sup>119</sup> Sn-NMR) / ppm <sup>X</sup> J in Hz
<b>10a</b>	<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> HSn-SiMe <sub>2</sub> -SnH <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>	83	-34,9 (s) <sup>1</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 347/331 <sup>1</sup> J(Si-C): 36	-111,3 (m) <sup>1</sup> J( <sup>119</sup> Sn- <sup>1</sup> H): 1280 <sup>3</sup> J( <sup>119</sup> Sn- <sup>1</sup> H): 31,3
<b>10b</b>	<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> HSn-(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -SnH <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>	85	-30,8 (s) <sup>1</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 343/328 <sup>2</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 42,7	-123,6 (m) <sup>1</sup> J( <sup>119</sup> Sn- <sup>1</sup> H): 1282 <sup>3</sup> J( <sup>119</sup> Sn- <sup>1</sup> H): 32,5
<b>10c</b>	<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> HSn-(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -SnH <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>	82	-31,1 (s) <sup>1</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 340/324 <sup>3</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 25 -36,9 (s) <sup>2</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 40	-120,4 (m) <sup>1</sup> J( <sup>119</sup> Sn- <sup>1</sup> H): 1195 <sup>3</sup> J( <sup>119</sup> Sn- <sup>1</sup> H): 30,0
<b>10d</b>	<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> HSn-(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SnH <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>	80	-31,5 (s) <sup>1</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 346/331 -37,2 (s) <sup>2</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 38,8 <sup>3</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 24,2	-122,2 (m) <sup>1</sup> J( <sup>119</sup> Sn- <sup>1</sup> H): 1288 <sup>3</sup> J( <sup>119</sup> Sn- <sup>1</sup> H): 31,3
<b>10e</b>	<sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> HSn-(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -SnH <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>	89	-31,3 (s) <sup>1</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 344/330 -37,2 (s) -37,4 (s) <sup>2</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 43,6	-121,7 (m) <sup>1</sup> J( <sup>119</sup> Sn- <sup>1</sup> H): 1203 <sup>3</sup> J( <sup>119</sup> Sn- <sup>1</sup> H): 31,3

**Tabelle 7** Ausgewählte Daten zu **10a** bis **10e**

### 4.3.4 Chlorierung der $\alpha,\omega$ -Bis(di-<sup>t</sup>butylhydridostannyl)oligosilane zu 11a und 11b

0,25 g (**10b**: 0,43 mmol, **10e**: 0,31 mmol) des Stannylsilanes werden in einem Schlenkgefäß auf 0 °C gekühlt und vorsichtig mit 1 ml CDCl<sub>3</sub> oder 1 ml eines 1:1-Gemisches aus CHCl<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> versetzt. Nach ½ Stunde wird das Lösungsmittel i. Vak. abkondensiert. Das  $\alpha,\omega$ -Bis(di-<sup>t</sup>butylchlorostannyl)oligosilan bleibt als farbloser Feststoff zurück. Dieser wurde NMR-spektroskopisch vermessen.

Verb.	$\delta$ ( <sup>13</sup> C-NMR) / ppm	$\delta$ ( <sup>29</sup> Si-NMR) / ppm	$\delta$ ( <sup>119</sup> Sn-NMR) / ppm
<b>11a</b>	29,9 (s)	-19,9 (s) <sup>1</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 240/230 Hz <sup>2</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 51,4 Hz	114,1 (s)
	Sn-C-Me <sub>3</sub>		
	38,2 (s) <sup>1)</sup>		
	Sn-C-Me <sub>3</sub>		
	-4,2 (s)		
	SiMe		
<b>11b</b>	30,4 (s)	-36,7 (s) -36,3 (s) -19,5 (s) <sup>1</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn): 231/221 Hz	100,5 (s)
	Sn-C-Me <sub>3</sub>		
	39,6 (s)		
	Sn-C-Me <sub>3</sub>		
	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>119/117</sup> Sn): 270/256 Hz		
	-6,0 (s)		
	Si <sub>A</sub> Me		
	-6,2 (s)		
	Si <sub>B</sub> Me		
-6,3 (s)			
	Si <sub>C</sub> Me		

<sup>1)</sup>Qualität des Spektrums nicht ausreichend zur Bestimmung der Kopplungskonstanten

**Tabelle 8** NMR-Daten der chlorierten Stannyloligosilane **11a** und **11b**

### 4.3.5 Versuchte Polymerisierung der $\alpha,\omega$ -Bis(di-<sup>t</sup>butylhydridostannyl)-oligosilane

Das Stannylsilan wird in wenig THF gelöst und mit 0,5 ml einer Lösung von 1 ml Pyridin in 9 ml THF versetzt.

a) 5 Stunden rühren bei Raumtemperatur

<sup>29</sup>Si-NMR: -30,6 ppm (s)

<sup>119</sup>Sn-NMR: -123,8 ppm (s)

b) Zum initiieren der Polymerisation wird 4 h auf ca. 50 °C erhitzt.

<sup>119</sup>Sn-NMR: 48,8 ppm (s)

### 4.3.6 Synthese von Di-<sup>t</sup>butyl(undecamethylcyclohexasilyl)hydridostannan 3

**Lösung A:** Zu einer Lösung von 5,88 g (14,3 mmol) Undecamethylphenylcyclohexasilan in 40 ml Toluol werden mit einer Spritze bei -20 °C 2,15 g (14,3 mmol; 1,25 ml) Trifluormethansulfonsäure in zwei Portionen zugegeben. Man rührt ½ Stunde bei dieser Temperatur, dann eine weitere halbe Stunde bei Raumtemperatur und destilliert 30 ml Diethylether auf.

**Lösung B:** 1,43 g (14,3 mmol) Diisopropylamin werden in 30 ml THF und 30 ml Hexan gelöst und auf -75 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung gibt man 14,3 mmol (14,3 ml 1M BuLi-Hexan-Lösung) Butyllithium in 1-ml-Portionen innerhalb von 15 min. zu. Die entstehende Lösung wird ½ Stunde bei 0 °C gerührt, dann auf -65 °C abgekühlt und zu einer auf -65 °C temperierten Lösung von 3,33 g (14,3 mmol) Di-<sup>t</sup>butylzinndihydrid in 30 ml THF portionsweise zugegeben (½ Stunde).

Beide Lösungen werden auf -50 °C temperiert und dann Lösung A zu Lösung B in kleinen Portionen über einen Zeitraum von einer halben Stunde zugegeben. Die resultierende Lösung läßt man innerhalb mehrerer Stunden auf Raumtemperatur erwärmen und kondensiert die leicht flüchtigen Lösungsmittel bei ca. 36 Torr ab. Das ausfallende Lithiumtriflat wird abgesaugt und das Filtrat mit 20 ml Sauerstoff-freiem Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abdekantiert, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und zur Trockne eingengt. Das Produkt fällt als farbloser, lichtempfindlicher Feststoff an.

Ausbeute: 5,0 g (78 % d. Th)

NMR-Daten: <sup>29</sup>Si-NMR: -70,5 ppm (s), <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si-<sup>119/117</sup>Sn): 185/177 Hz  
-38,2 ppm (s)  
-40,6 ppm (s), <sup>3</sup>J(<sup>29</sup>Si-<sup>119/117</sup>Sn): 35 Hz  
-42,8 ppm (s)  
<sup>119</sup>Sn-NMR: -118,2 ppm (s)

## 5 Verzeichnis der dargestellten Verbindungen

- 3** Di-<sup>t</sup>butyl(undecamethylcyclohexasilyl)hydridostannan
- 5** Bis(undecamethylcyclohexasilyl)dimethylgerman
- 6** Bis(undecamethylcyclohexasilyl)
- 7** Undecamethylcyclohexasilyltriphenylstannan
- 8** Bis(undecamethylcyclohexasilyl)dimethylstannan
- 9** Di-<sup>t</sup>butylhydridostannyllithium
- 10a** Bis(di-<sup>t</sup>butylhydridostannyl)dimethylsilan
- 10b** 1,2-Bis(di-<sup>t</sup>butylhydridostannyl)tetramethyldisilan
- 10c** 1,3-Bis(di-<sup>t</sup>butylhydridostannyl)hexamethyltrisilan
- 10d** 1,4-Bis(di-<sup>t</sup>butylhydridostannyl)octamethyltetrasilan
- 10e** 1,6-Bis(di-<sup>t</sup>butylhydridostannyl)dodecamethylhexasilan
- 11a** 1,2-Bis(di-<sup>t</sup>butylchlorostannyl)tetramethyldisilan
- 11b** 1,6-Bis(di-<sup>t</sup>butylchlorostannyl)dodecamethylhexasilan
- 12** Undecamethylcyclohexasilyltriflat



## 6 Literaturverzeichnis

- [1] J. S. Thayer: *Adv. Organomet. Chem.* **13**, 1 (1975).
- [2] S. Yajima: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 62 (1983).
- [3] Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1995.
- [4] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1977, Bd 21, Siliciumverbindungen.
- [5] B. Arkles: *Chem. Tech.* 542 (1983).
- [6] C. A. Pearce: Silicon Chemistry and Applications, *Chem. Soc.* 20 (1972).
- [7] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten: *J. appl. Chem.* 6 (1956).
- [8] T. Hof, J. G. A. Luijten: *J. Soc. Dyers Colourists* **74**, 476 (1958).
- [9] S. C. Britlen: *Tin and its Uses* **36**, 10 (1956).
- [10] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1983, Bd 24, 641-679.
- [11] B. F. Müller: Zinn-Taschenbuch, Metall Verlag Berlin, 1975.
- [12] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Organotin Compounds Part 11-17, Springer Verlag 1984-1989.
- [13] C. A. Kraus, H. Eathough: *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 5008 (1933).
- [14] I. Manners: *Angew. Chem.* **108**, 1712 (1996).
- [15] F. Uhlig: Privatmitteilung.
- [16] U. Hermann: Wahlpflichtpraktikums-Protokoll, Oktober 1995.
- [17] U. Hermann, F. Uhlig in: Organosilicon Chemistry III, im Druck.
- [18] C. Kayser: Diplomarbeit März 1997.
- [19] M. F. Connil, B. Jousseau, M. Pereyre: *Organometallics* **15**, 4469 (1996).
- [20] E. Hengge, R. Janoschek: *Chem. Rev.* **95**, 1495 (1995).
- [21] H. Gilman, R. L. Harell: *J. Organomet. Chem.* **14**, 317 (1966).

- 
- [22] Houben, Weyl: „Methoden der organischen Chemie“, G. Thieme Verlag Stuttgart 1959, Bd. 1 / 2.
- [23] T. N. Mitchell, G. Walter: *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 1842 (1977).
- [24] I. Prass: Diplomarbeit September 1996.
- [25] W. Bunge in: Houben, Weyl: Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1959, Bd. 1 / 2.
- [26] S. A. Kandil, A. L. Allred: *J. Chem. Soc. (A)* 2987 (1970).
- [27] SMART Software Reference Manual (1994). Siemens Analytical X-ray instruments, 6300 Enterprise Dr., Madison, WI 53719-1173, USA.
- [28] SAINT Version 4 Software Reference Manual (1995). Siemens Analytical X-ray instruments, 6300 Enterprise Dr., Madison, WI 53719-1173, USA.
- [29] G. M. Sheldrick (1994). SHELXTL Version 5 Reference Manual. Siemens Analytical X-ray instruments, 6300 Enterprise Dr., Madison, WI 53719-1173, USA.
- [30] International Tables for Crystallography, Vol C, Tables 6.1.1.4, 4.2.6.8, and 4.2.4.2, Kluwer: Boston.

# Danksagung

Ich möchte mich hiermit bei folgenden Personen bedanken:

Herrn Dr. Frank Uhlig

für die interessante Aufgabenstellung sowie die intensive Betreuung,

Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat

für die Übernahme der Leitung der Diplomarbeit,

Herrn Prof. Dr. H. Jacobs

für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Außerdem bedanke ich mich beim technischen Personal der Universität Dortmund für die Anfertigung von Spektren und Analysen.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises Jurkschat, im besonderen Herrn Dipl.-Chem. Ingo Prass, gilt mein Dank für die stets hervorragende Zusammenarbeit und das sehr gute Arbeitsklima.

Zusätzlich danke ich Frau Prof. Dr. K. Ruhlandt-Senge und Herrn Dr. K. English vom Department of Inorganic Chemistry der University of Syracuse, USA, für die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse und dem Personal des Lehrstuhls für Anorganische Chemie der T.U. Graz für die Durchführung der GC-MS-Analysen.

Ich erkläre, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Die Diplomarbeit wurde bisher an keiner anderen Universität oder Hochschule vorgelegt.

Dortmund, im September 1997

## Anhang - Zusätzliche Daten und Tabellen

### A 1 Analytische Daten zu den Verbindungen 5 bis 8

#### A 1.1 NMR-spektroskopische Daten

Verb. Nr.	<sup>1</sup> H-NMR ppm	<sup>13</sup> C-NMR ppm	<sup>29</sup> Si-NMR / ppm <sup>x</sup> J( <sup>29</sup> Si- <sup>119/117</sup> Sn) / Hz	<sup>119</sup> Sn-NMR ppm
5	0,13-0,24 (m)	-8,7 (s) , GeMe <sub>2</sub>	-76,9 (s)	-
	22 x SiMe	-6,9 (s) , SiMe	-41,9 (s)	
	1,23 (s)	-4,7 (s) , SiMe	-39,6 (s)	
	2 x GeMe	-4,3 (s) , SiMe	-34,0 (s)	
		-2,6 (s) , SiMe		
6	0,01-0,25 (m)	-6,9 (s) , SiMe	-68,7 (s)	-
	22 x SiMe	-4,7 (s) , SiMe	-42,6 (s)	
		-4,3 (s) , SiMe	-39,6 (s)	
		-2,6 (s) , SiMe	-36,3 (s)	
7	0,11-0,55 (m)	140,2 (s) C <sub>i</sub>	-69,1 (s)	-149,5 (s)
	11 x SiMe	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>119/117</sup> Sn): 398/380 Hz	<sup>1</sup> J: 314/300	
	7,22-7,53 (m)	137,9 (s) C <sub>o</sub>	-36,7 (s)	
	3 x Ph	<sup>2</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>119/117</sup> Sn): 40 Hz	<sup>2</sup> J: 69/66	
		127,8 (s) C <sub>m</sub>	-39,9 (s)	
		<sup>3</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>119/117</sup> Sn): 44 Hz	<sup>3</sup> J: 9	
		127,7 (s) C <sub>p</sub>	-41,3 (s)	
		-7,5 SiMe <sub>2</sub>	<sup>4</sup> J: 6	
8	0,11-0,30 (m)	-7,8 (s) , SnMe <sub>2</sub>	-70,4 (s)	-206,3 (s)
	22 x SiMe	-6,7 (s) , SiMe	<sup>1</sup> J: 203,8/194,0	
	1,15 (s)	-5,0 (s) , SiMe	-40,2 (s)	
	2 x SnMe	-4,4 (s) , SiMe	<sup>2</sup> J: 50,5	
		-3,1 (s) , SiMe	-35,8 (s)	
			<sup>3</sup> J: 10,1	
		-42,0 (s)		

## A 1.2 Sonstige Daten

Verb. Nr.	Ausbeute %	Fp. °C	Ausgewählte MS-Daten M/z, Intensität
<b>5<sup>a)</sup></b>	85	140-150	73 (SiMe <sub>4</sub> ) 5 %, 334 (Si <sub>6</sub> Me <sub>11</sub> ) 20 % 753 (M+ -Me) 30 %, 768 (M+) 3 %
<b>6</b>	> 95	135-140	73 (SiMe <sub>4</sub> ) 8 %, 317 (Si <sub>6</sub> C <sub>10</sub> H <sub>29</sub> ) 10 %, 334 (Si <sub>6</sub> Me <sub>11</sub> ) 30 %, 667 (M+) 10 %
<b>7</b>	77	118	73 (SiMe <sub>4</sub> ) 6 %, 273 (SnPh <sub>2</sub> ) 15 %, 334 (Si <sub>6</sub> Me <sub>11</sub> ) 20 % 350 (SnPh <sub>3</sub> ) 17 %, 684 (M+) 10 %
<b>8</b>	82	145-153	73 (SiMe <sub>4</sub> ) 5 %, 334 (Si <sub>6</sub> Me <sub>11</sub> ) 20 % 468 (Si <sub>6</sub> Me <sub>11</sub> -SnMe) 30 %, 800 (M+ -Me) 10 %, 815 (M+) 8 %

## Elementaranalysen

Verbindung	Summenformel	Elementanteile
<b>5<sup>a)</sup></b>	C <sub>24</sub> H <sub>72</sub> Ge <sub>1</sub> Si <sub>12</sub>	Si: 88,6 (92,3)%; Ge: 11,4 (7,7)%
<b>7</b>	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> Si <sub>6</sub> Sn <sub>1</sub>	C: 38,8 (35,34)%; H: 9,2 (8,83)%
<b>8</b>	C <sub>24</sub> H <sub>72</sub> Si <sub>12</sub> Sn <sub>1</sub>	C: 49,0 (50,98)%; H: 6,9 (7,02)%

<sup>a)</sup> durch EDXRFS bestimmt

## A 2 Analytische Daten zu den Verbindungen 10a bis 10e

### A 2.1 NMR-spektroskopische Daten

Verb. Nr.	$\delta$ ( $^1\text{H-NMR}$ ) ppm	$\delta$ ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) ppm	$\delta$ ( $^{29}\text{Si-NMR}$ ) / ppm $^X\text{J}$ in Hz	$\delta$ ( $^{119}\text{Sn-NMR}$ ) / ppm $^X\text{J}$ in Hz
<b>10a</b>	0,2 (s) 2 x <u>SnH</u> 1,3 (s) 2 x <u>SiMe</u> 1,45 (s) 4 x <u>CMe<sub>3</sub></u>	2,5 (s) 2 x <u>SiMe</u> 31,1 (s) $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}): 275/262$ 2 x <u>SnCMe<sub>3</sub></u> 34,0 (s) 2 x <u>CMe<sub>3</sub></u>	-34,9 (s) $^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 331/347$ $^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}): 36$	-111,3 (m) <sup>1)</sup> $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}): 1280$ $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}): 31,3$
<b>10b</b>	0,24 (s) 2 x <u>SnH</u> 1,05-1,15 (m) 4 x <u>SiMe</u> 1,23 (s) 4 x <u>CMe<sub>3</sub></u>	0 (s) 2 x <u>SiMe</u> 29,8 (s) $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}): 288/274$ 2 x <u>SnCMe<sub>3</sub></u> 34,6 (s) 2 x <u>CMe<sub>3</sub></u>	-30,8 (s) $^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 341/329$ $^2\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 42,7$	-123,6 (m) <sup>1)</sup> $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}): 1282$ $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}): 32,5$
<b>10c</b>	0,1-0,16 (m) 2 x <u>SnH</u> 0,26 (s) 2 x <u>SiMe</u> 0,38 (s) 2 x <u>SiMe</u> 1,24 (s) 4 x <u>CMe<sub>3</sub></u>	-3,14 (s) 2 x <u>SiMe</u> 0 (s) 2 x <u>SiMe</u> 29,4 (s) $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}): 285/272$ 2 x <u>SnCMe<sub>3</sub></u> 34,4 (s) 2 x <u>CMe<sub>3</sub></u>	-31,1 (s) $^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 340/328$ $^3\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 25$ -36,9 (s) $^2\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 40$	-120,4 (m) <sup>1)</sup> $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}): 1195$ $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}): 30,0$
<b>10d</b>	0,25 bis 0,65 (m) 8 x <u>SiMe</u> 1,3 (s) 2 x <u>SnH</u> 1,45 (s) 4 x <u>CMe<sub>3</sub></u>	-3 bis 1 (m) 8 x <u>SiMe</u> 29,1 (s) 2 x <u>SnCMe<sub>3</sub></u> 34,1 (s) 2 x <u>CMe<sub>3</sub></u>	-31,5 (s) $^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 331/346$ -37,2 (s) $^2\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 38,8$ $^3\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 24,2$	-122,2 (m) <sup>1)</sup> $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}): 1288$ $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}): 31,3$
<b>10e</b>	0,2-0,5 (m) 12x <u>SiMe</u> , 2x <u>SnH</u> 1,42 (s) 4 x <u>CMe<sub>3</sub></u>	-3,29 (s) 2 x <u>SiMe</u> -3,15 (s) 2 x <u>SiMe</u> -0,5 (s) 2 x <u>SiMe</u> 29,0 (s) $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}): 300/287$ 2 x <u>SnCMe<sub>3</sub></u> 34,0 (s) 2 x <u>CMe<sub>3</sub></u>	-31,3 (s) $^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 330/344$ -37,2 (s) -37,4 (s) $^2\text{J}(^{29}\text{Si}-^{119/117}\text{Sn}): 43,6$	-121,7 (m) <sup>1)</sup> $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}): 1203$ $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}): 31,3$

<sup>1)</sup> Aufspaltung aufgrund der Meßmethode ( $^1\text{H}$ -gekoppelt)

## A 2.2 Sonstige Daten<sup>d)</sup>

Verb. Nr.	IR (für Sn-H) cm <sup>-1</sup>	ausgewählte MS-Daten M/z, Intensität
<b>10a</b>	1771	298 (M+ - 4x <sup>t</sup> Bu) 15 %, 355 (M+ - 3x <sup>t</sup> Bu) 95 %, 524 (M+) 35 %
<b>10b</b>	1769	352 (M+ - 4x <sup>t</sup> Bu) 10 %, 410 (M+ - 3x <sup>t</sup> Bu) 100 %, 582 (M+) 30 %
<b>10c</b>	1767	294 (SnSi <sub>4</sub> Me <sub>8</sub> ) 100 %, 353 (SnSi <sub>4</sub> Me <sub>8</sub> <sup>t</sup> Bu) 80 %, 408 (M+ - 4x <sup>t</sup> Bu), 465 (M+ - 3x <sup>t</sup> Bu) 20 %, 640 (M+) 2 %
<b>10d</b>	1770	248 (Si <sub>4</sub> Me <sub>8</sub> O) 100 %, 295 (SnSi <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu) 30 %, 641 (M+ - <sup>t</sup> Bu) 5 % <sup>b)</sup> , 682 (M+ - Me) 3 % <sup>b)</sup> , 698 (M+) < 1 %
<b>10e<sup>a)</sup></b>	1771	584 (M+ - 4x <sup>t</sup> Bu) 10 %, 643 (M+ - 3x <sup>t</sup> Bu) 5 %, 350 ( <sup>t</sup> BuSnSi <sub>3</sub> Me <sub>6</sub> ) 20 % <sup>c)</sup>

a) Fp.: 71-74 °C

b) Isotopenverteilung für 2 Sn

c) kein M+ Signal

d) von einigen Verb. sollen Si-Analysen angefertigt werden. Die Elementaranalysen werden deshalb an der T.U. Graz vorgenommen



## A 3 Daten und Angaben zur Molekülstruktur von 7

Lit. [27,28,29,30]

### Kristalldaten

Empirische Formel	$C_{58}H_{96}Si_{12}Sn_2$
Kristallfarbe, -form	farblos, stabförmig
Kristallgröße	0.4 x 0.15 x 0.05 mm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Dimensionen der Einheitszelle	$a = 8.6924(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 76.6480(10)^\circ$ $b = 18.0195(5) \text{ \AA}$ $\beta = 80.6010(10)^\circ$ $c = 24.9916(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 88.4050(10)^\circ$
Volumen der Einheitszelle	$3757.4(2) \text{ \AA}^3$
Signale zur Zellbestimmung	6677
Temperatur	150(1) K
Wellenlänge	0.71073 $\text{\AA}$
Z	2
Formelgewicht	1367.81
Dichte (berechnet)	1.209 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.887 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1424

### Datensammlung

Diffraktometer	Siemens SMART CCD
Winkelbereich für Datensammlung	1. 16° bis 28. 27°
Indexbereiche	$-10 \leq h \leq 11, -19 \leq k \leq 23, -31 \leq l \leq 33$
Scantyp	$\omega$
Scanzeit	10 sek. / Aufnahme
Scanbereich	0.3° in $\omega$

Detektor-Proben-Abstand:	4.925 cm
Gesammelte Reflexe:	23906
Unabhängige Reflexe	16414 ( $R_{\text{int}} = 0.0270$ )
Absorptionskorrektur:	SADABS
Max. und min. Transmission:	0.76 und 0.94

Die Datensammlung umfaßte eine Hemisphäre. Eine Absorptionskorrektur wurde unter Zuhilfenahme des Programms SADABS durchgeführt.

### Lösung und Verfeinerung

Lösung	Direktmethoden
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate in $F^2$
Wasserstoffatome	Reiter-Modell

Wasserstoffatome wurden geometrisch plaziert und mit einem Reiter-Modell verfeinert (inklusive freier Rotation um die C-C-Bindung von Methylgruppen).  $U_{\text{iso}}$  wurde auf 1,2 (1,5 für Methylgruppen) mal  $U_{\text{eq}}$  des Trägeratoms beschränkt.

Gewichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2 (F_0^2) + (0.00P)^2 + 5.8366P]$ mit $P = [F_0^2 + 2F_C^2] / 3$
Daten/Einschränkungen/Parameter	16411 / 0 / 649
Anpassungsgenauigkeit für $F^2$	1,123
R-Indizes (Ende) [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0527, wR2 = 0.0878
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0772, wR2 = 0.0975
Beobachtete Daten [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	12919
Größte diff. Spitzen und Senken	0.731 und -0.580 $e\text{Å}^3$
Größte und durchschn. $\Delta$ / esd	-0.002 und 0.000

$$wr2 = [\Sigma[w(F_0^2 - F_C^2)^2] / \Sigma[w(F_0^2)^2]]^{1/2}$$

$$R1 = \Sigma | |F_0| - |F_c| | / \Sigma |F_0|$$

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ].  $U(\text{eq})$  ist als 1/3 des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	8396(1)	3038(1)	6553(1)	22(1)
Si(1)	8592(1)	2764(1)	7604(1)	22(1)
Si(2)	10595(1)	3487(1)	7769(1)	33(1)
Si(3)	10944(1)	3147(1)	8703(1)	30(1)
Si(4)	11412(1)	1840(1)	9005(1)	30(1)
Si(5)	9414(1)	1107(1)	8849(1)	28(1)
Si(6)	9016(1)	1454(1)	7916(1)	27(1)
C(1)	6651(5)	3078(3)	7951(2)	38(1)
C(2)	12486(6)	3361(4)	7313(2)	82(2)
C(3)	10037(9)	4526(3)	7629(3)	99(3)
c(4)	12636(6)	3732(3)	8772(2)	51(1)
C(5)	9152(6)	3399(3)	9162(2)	57(2)
C(6)	11587(6)	1612(3)	9764(2)	52(1)
C(7)	13300(5)	1558(3)	8627(2)	48(1)
C(8)	7530(5)	1169(3)	9332(2)	50(1)
C(9)	10063(6)	75(3)	8982(2)	49(1)
C(10)	7324(6)	872(3)	7841(2)	50(1)
C(11)	10813(6)	1208(3)	7461(2)	54(1)
C(12)	7227(4)	2129(2)	6344(2)	24(1)
C(13)	5717(5)	1897(2)	6603(2)	31(1)
C(14)	4962(5)	1306(2)	6471(2)	36(1)
C(15)	5705(6)	932(3)	6088(2)	44(1)
C(16)	7207(6)	1149(3)	5823(2)	47(1)
C(17)	7950(5)	1744(2)	5951(2)	35(1)
C(18)	10531(4)	3268(2)	5962(2)	24(1)
C(19)	11752(5)	2744(2)	5962(2)	30(1)
C(20)	13101(5)	2910(2)	5569(2)	32(1)
C(21)	13259(5)	3593(2)	5177(2)	33(1)
C(22)	12071(5)	4112(2)	5172(2)	34(1)
C(23)	10712(5)	3953(2)	5560(2)	30(1)
C(24)	7006(4)	4041(2)	6368(2)	23(1)
C(25)	5633(5)	4047(2)	6156(2)	32(1)
C(26)	4727(5)	4699(3)	6060(2)	37(1)
C(27)	5192(5)	5362(2)	6171(2)	36(1)
C(28)	6575(6)	5379(2)	6371(2)	45(1)
C(29)	7478(5)	4729(2)	6466(2)	39(1)
Sn(2)	3934(1)	8031(1)	6499(1)	23(1)
Si(7)	3701(1)	7653(1)	7574(1)	24(1)
Si(8)	4849(1)	8594(1)	7902(1)	27(1)
Si(9)	4531(1)	8241(1)	8881(1)	29(1)
Si(10)	5750(1)	7078(1)	9190(1)	31(1)
Si(11)	4876(2)	6125(1)	8806(1)	34(1)
Si(12)	4985(1)	6489(1)	7833(1)	29(1)
C(30)	1540(5)	7548(3)	7875(2)	40(1)
C(31)	7006(5)	8704(3)	7622(2)	45(1)
C(32)	3872(6)	9539(2)	7698(2)	45(1)
C(33)	5388(6)	9026(3)	9130(2)	51(1)
C(34)	2404(5)	8136(3)	9201(2)	41(1)
C(35)	5181(6)	6772(3)	9972(2)	50(1)
C(36)	7933(5)	7177(3)	9017(2)	54(1)
C(37)	6135(7)	5254(3)	8961(2)	61(2)

C(38)	2821(6)	5853(3)	9158(2)	55(1)
	x	y	z	U(eq)
C(39)	3978(6)	5710(2)	7626(2)	43(1)
C(40)	7095(5)	6576(3)	7485(2)	42(1)
C(41)	2852(4)	7228(2)	6151(2)	24(1)
C(42)	1750(5)	6682(2)	6476(2)	34(1)
C(43)	1056(6)	6184(3)	6241(2)	44(1)
C(44)	1421(6)	6207(3)	5682(2)	44(1)
C(45)	2486(5)	6743(3)	5347(2)	40(1)
C(46)	3183(5)	7250(2)	5581(2)	30(1)
C(47)	6315(5)	8142(2)	6086(2)	26(1)
C(48)	7007(5)	7594(2)	5806(2)	33(1)
C(49)	8551(5)	7655(3)	5554(2)	44(1)
C(50)	9449(5)	8261(3)	5576(2)	45(1)
C(51)	8805(5)	8808(3)	5843(2)	45(1)
C(52)	7244(5)	8754(3)	6096(2)	35(1)
C(53)	2923(5)	9123(2)	6186(2)	28(1)
C(54)	3332(5)	9466(2)	5623(2)	35(1)
C(55)	2704(6)	10160(3)	5388(2)	46(1)
C(56)	1658(6)	10518(3)	5716(2)	53(1)
C(57)	1223(6)	10191(3)	6272(2)	50(1)
C(58)	1852(5)	9492(3)	6508(2)	39(1)

## Bindungslängen [Å]

Sn(1)-C(24)	2.150(4)	Sn(1)-C(12)	2.156(4)
Sn(1)-C(18)	2.159(4)	Sn(1)-Si(1)	2.593(1)
Si(1)-C(1)	1.901(4)	Si(1)-Si(2)	2.346(2)
Si(1)-Si(6)	2.347(2)	Si(2)-C(2)	1.882(5)
Si(2)-C(3)	1.888(6)	Si(2)-Si(3)	2.340(2)
Si(3)-C(4)	1.887(5)	Si(3)-C(5)	1.890(5)
Si(3)-Si(4)	2.346(2)	Si(4)-C(7)	1.873(5)
Si(4)-C(6)	1.878(5)	Si(4)-Si(5)	2.345(2)
Si(5)-C(8)	1.886(5)	Si(5)-C(9)	1.899(5)
Si(5)-Si(6)	2.349(2)	Si(6)-C(11)	1.884(5)
Si(6)-C(10)	1.889(5)	C(12)-C(17)	1.388(5)
C(12)-C(13)	1.395(5)	C(13)-C(14)	1.395(6)
C(14)-C(15)	1.363(6)	C(15)-C(16)	1.387(7)
C(16)-C(17)	1.390(6)	C(18)-C(23)	1.395(5)
C(18)-C(19)	1.401(5)	C(19)-C(20)	1.391(5)
C(20)-C(21)	1.379(6)	C(21)-C(22)	1.374(6)
C(22)-C(23)	1.390(5)	C(24)-C(25)	1.382(5)
C(24)-C(29)	1.401(5)	C(25)-C(26)	1.392(6)
C(26)-C(27)	1.373(6)	C(27)-C(28)	1.378(6)
C(28)-C(29)	1.389(6)	Sn(2)-C(47)	2.149(4)
Sn(2)-C(41)	2.160(4)	Sn(2)-C(53)	2.162(4)
Sn(2)-Si(7)	2.589(2)	Si(7)-C(30)	1.903(4)
Si(7)-Si(12)	2.354(2)	Si(7)-Si(8)	2.355(2)
Si(8)-C(32)	1.881(4)	Si(8)-C(31)	1.890(5)
Si(8)-Si(9)	2.354(2)	Si(9)-C(34)	1.887(4)
Si(9)-C(33)	1.888(5)	Si(9)-Si(10)	2.346(2)
Si(10)-C(36)	1.880(5)	Si(10)-C(35)	1.890(4)
Si(10)-Si(11)	2.350(2)	Si(11)-C(38)	1.882(5)
Si(11)-C(37)	1.891(5)	Si(11)-Si(12)	2.354(2)
Si(12)-C(39)	1.886(4)	Si(12)-C(40)	1.891(5)
C(41)-C(46)	1.398(5)	C(41)-C(42)	1.405(5)
C(42)-C(43)	1.379(6)	C(43)-C(44)	1.374(7)

C(44)-C(45)	1.384(7)	C(45)-C(46)	1.391(6)
C(47)-C(52)	1.393(6)	C(47)-C(48)	1.405(5)
C(48)-C(49)	1.383(6)	C(49)-C(50)	1.376(7)
C(50)-C(51)	1.371(7)	C(51)-C(52)	1.396(6)
C(53)-C(58)	1.387(6)	C(53)-C(54)	1.391(6)
C(54)-C(55)	1.391(6)	C(55)-C(56)	1.373(7)
C(56)-C(57)	1.373(7)	C(57)-C(58)	1.399(6)

## Bindungswinkel [°]

C(24)-Sn(1)-C(12)	106.97(14)
C(24)-Sn(1)-C(18)	105.50(14)
C(12)-Sn(1)-C(18)	106.19(14)
C(24)-Sn(1)-Si(1)	107.39(10)
C(12)-Sn(1)-Si(1)	112.26(10)
C(18)-Sn(1)-Si(1)	117.87(10)
C(1)-Si(1)-Si(2)	108.7(2)
C(1)-Si(1)-Si(6)	112.39(14)
Si(2)-Si(1)-Si(6)	110.80(6)
C(1)-Si(1)-Sn(1)	105.1(2)
Si(2)-Si(1)-Sn(1)	111.39(5)
Si(6)-Si(1)-Sn(1)	108.38(5)
C(2)-Si(2)-C(3)	109.9(3)
C(2)-Si(2)-Si(3)	109.1(2)
C(3)-Si(2)-Si(3)	106.2(2)
C(2)-Si(2)-Si(1)	110.8(2)
C(3)-Si(2)-Si(1)	109.3(2)
Si(3)-Si(2)-Si(1)	111.37(6)
C(4)-Si(3)-C(5)	108.2(3)
C(4)-Si(3)-Si(2)	107.1(2)
C(5)-Si(3)-Si(2)	109.9(2)
C(4)-Si(3)-Si(4)	110.6(2)
C(5)-Si(3)-Si(4)	108.3(2)
Si(2)-Si(3)-Si(4)	112.68(6)
C(7)-Si(4)-C(6)	106.6(2)
C(7)-Si(4)-Si(5)	107.9(2)
C(6)-Si(4)-Si(5)	110.4(2)
C(7)-Si(4)-Si(3)	111.4(2)
C(6)-Si(4)-Si(3)	109.7(2)
Si(5)-Si(4)-Si(3)	110.75(6)
C(8)-Si(5)-C(9)	108.4(2)
C(8)-Si(5)-Si(4)	112.1(2)
C(9)-Si(5)-Si(4)	107.7(2)
C(8)-Si(5)-Si(6)	110.3(2)
C(9)-Si(5)-Si(6)	106.8(2)
Si(4)-Si(5)-Si(6)	111.31(6)
C(11)-Si(6)-C(10)	108.4(3)
C(11)-Si(6)-Si(1)	107.1(2)
C(10)-Si(6)-Si(1)	111.0(2)
C(11)-Si(6)-Si(5)	108.6(2)
C(10)-Si(6)-Si(5)	108.2(2)
Si(1)-Si(6)-Si(5)	113.43(6)
C(17)-C(12)-C(13)	117.2(4)
C(17)-C(12)-Sn(1)	121.5(3)
C(13)-C(12)-Sn(1)	121.3(3)
C(12)-C(13)-C(14)	121.4(4)
C(15)-C(14)-C(13)	120.2(4)
C(14)-C(15)-C(16)	119.8(4)

---

C(15)– C(16)-C(17)	119.9(4)
C(12)-C(17)-C(16)	121.6(4)
C(23)-C(18)-C(19)	118.1(4)
C(23)-C(18)-Sn(1)	119.8(3)
C(19)-C(18)-Sn(1)	122.1(3)
C(20)-C(19)-C(18)	120.3(4)
C(21)-C(20)-C(19)	120.6(4)
C(22)-C(21)-C(20)	119.7(4)
C(21)– C(22)– C(23)	120.4(4)
C(22)-C(23)– C(18)	120.8(4)
C(25)-C(24)– C(29)	117.1(4)
C(25)-C(24)-Sn(1)	122.9(3)
C(29)-C(24)-Sn(1)	119.9(3)
C(24)-C(25)– C(26)	121.7(4)
C(27)-C(26)– C(25)	120.2(4)
C(26)– C(27)– C(28)	119.4(4)
C(27)– C(28)– C(29)	120.3(4)
C(28)-C(29)-C(24)	121.2(4)
C(47)-Sn(2)-C(41)	105.67(14)
C(47)-Sn(2)-C(53)	104.1(2)
C(41)-Sn(2)-C(53)	105.47(14)
C(47)-Sn(2)-Si(7)	112.63(10)
C(41)-Sn(2)-Si(7)	114.07(10)
C(53)-Sn(2)-Si(7)	113.98(11)
C(30)-Si(7)-Si(12)	110.4(2)
C(30)-Si(7)-Si(8)	110.1(2)
Si(12)-Si(7)-Si(8)	109.03(6)
C(30)-Si(7)-Sn(2)	107.49(14)
Si(12)-Si(7)-Sn(2)	109.14(5)
Si(8)-Si(7)-Sn(2)	110.62(5)
C(32)-Si(8)-C(31)	109.2(2)
C(32)-Si(8)-Si(9)	108.1(2)
C(31)-Si(8)-Si(9)	108.3(2)
C(32)-Si(8)-Si(7)	110.6(2)
C(31)-Si(8)-Si(7)	111.5(2)
Si(9)-Si(8)-Si(7)	109.16(6)
C(34)-Si(9)-C(33)	107.7(2)
C(34)-Si(9)-Si(10)	107.9(2)
C(33)-Si(9)-Si(10)	110.4(2)
C(34)-Si(9)-Si(8)	111.4(2)
C(33)-Si(9)-Si(8)	108.0(2)
Si(10)-Si(9)-Si(8)	111.43(6)
C(36)-Si(10)-C(35)	108.6(2)
C(36)-Si(10)-Si(9)	111.3(2)
C(35)-Si(10)-Si(9)	108.2(2)
C(36)-Si(10)-Si(11)	110.4(2)
C(35)-Si(10)-Si(11)	107.5(2)
Si(9)-Si(10)-Si(11)	110.65(6)
C(38)-Si(11)-C(37)	108.0(3)
C(38)-Si(11)-Si(10)	108.2(2)
C(37)-Si(11)-Si(10)	109.0(2)
C(38)-Si(11)-Si(12)	110.2(2)
C(37)-Si(11)-Si(12)	107.6(2)
Si(10)-Si(11)-Si(12)	113.67(6)
C(39)-Si(12)-C(40)	110.0(2)
C(39)-Si(12)-Si(11)	106.8(2)
C(40)-Si(12)-Si(11)	109.2(2)
C(39)-Si(12)-Si(7)	109.7(2)
C(40)-Si(12)-Si(7)	110.2(2)

---

Si(11)-Si(12)-Si(7)	111.02(6)
C(46)-C(41)-C(42)	116.9(4)
C(46)-C(41)-Sn(2)	120.8(3)
C(42)-C(41)-Sn(2)	122.2(3)
C(43)-C(42)-C(41)	121.1(4)
C(44)-C(43)-C(42)	121.0(4)
C(43)-C(44)-C(45)	119.6(4)
C(44)-C(45)-C(46)	119.7(4)
C(45)-C(46)-C(41)	121.7(4)
C(52)-C(47)-C(48)	117.3(4)
C(52)-C(47)-Sn(2)	121.0(3)
C(48)-C(47)-Sn(2)	121.6(3)
C(49)-C(48)-C(47)	121.5(4)
C(50)-C(49)-C(48)	120.0(5)
C(51)-C(50)-C(49)	119.9(4)
C(50)-C(51)-C(52)	120.6(4)
C(47)-C(52)-C(51)	120.7(4)
C(58)-C(53)-C(54)	117.8(4)
C(58)-C(53)-Sn(2)	124.1(3)
C(54)-C(53)-Sn(2)	118.0(3)
C(53)-C(54)-C(55)	121.5(4)
C(56)-C(55)-C(54)	119.6(5)
C(55)-C(56)-C(57)	120.2(4)
C(56)-C(57)-C(58)	120.0(5)
C(53)-C(58)-C(57)	120.8(4)

Anisotrope Verschiebungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ].

Der Exponent des anisotropen Verschiebungsfaktors hat die Form

$$-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	23(1)	19(1)	24(1)	-5(1)	-6(1)	0(1)
Si(1)	25(1)	18(1)	23(1)	-3(1)	-5(1)	-2(1)
Si(2)	38(1)	30(1)	30(1)	4(1)	-15(1)	-14(1)
Si(3)	36(1)	28(1)	28(1)	-6(1)	-11(1)	-1(1)
Si(4)	30(1)	29(1)	29(1)	2(1)	-9(1)	-4(1)
Si(5)	32(1)	24(1)	25(1)	0(1)	-4(1)	-4(1)
Si(6)	38(1)	18(1)	27(1)	-5(1)	-8(1)	0(1)
C(1)	34(2)	37(3)	40(3)	-8(2)	-1(2)	1(2)
C(2)	47(3)	168(7)	30(3)	-18(4)	5(2)	-48(4)
C(3)	161(7)	28(3)	125(6)	14(3)	-113(6)	-24(4)
C(4)	65(3)	39(3)	55(3)	-6(2)	-31(3)	-11(2)
C(5)	64(4)	58(4)	50(3)	-22(3)	1(3)	15(3)
C(6)	64(3)	52(3)	38(3)	7(2)	-23(2)	-17(3)
C(7)	37(3)	42(3)	63(3)	-3(2)	-9(2)	1(2)
C(8)	43(3)	66(4)	39(3)	-14(3)	3(2)	-14(3)
C(9)	63(3)	28(2)	50(3)	6(2)	-17(3)	-5(2)
C(10)	69(4)	30(3)	52(3)	-2(2)	-24(3)	-13(2)
C(11)	78(4)	45(3)	35(3)	-1(2)	-2(3)	23(3)
C(12)	24(2)	24(2)	28(2)	-7(2)	-9(2)	2(2)
C(13)	30(2)	25(2)	38(2)	-7(2)	-9(2)	-1(2)
C(14)	28(2)	28(2)	51(3)	-3(2)	-1(2)	-4(2)
C(15)	49(3)	29(2)	60(3)	-11(2)	-20(2)	-7(2)
C(16)	59(3)	35(3)	54(3)	-24(2)	-6(3)	-4(2)
C(17)	35(2)	34(2)	37(2)	-14(2)	-1(2)	-5(2)
C(18)	27(2)	22(2)	25(2)	-6(2)	-5(2)	-3(2)

C(19)	35(2)	30(2)	23(2)	-3(2)	-5(2)	1(2)
C(20)	27(2)	36(2)	32(2)	-6(2)	-3(2)	8(2)
C(21)	28(2)	41(3)	32(2)	-1(2)	-2(2)	-1(2)
C(22)	35(2)	31(2)	32(2)	0(2)	-2(2)	-2(2)
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(23)	28(2)	30(2)	32(2)	-6(2)	-6(2)	2(2)
C(24)	28(2)	22(2)	18(2)	-3(2)	-3(2)	0(2)
C(25)	32(2)	27(2)	40(2)	-1(2)	-9(2)	-5(2)
C(26)	29(2)	39(3)	43(3)	-3(2)	-12(2)	6(2)
C(27)	46(3)	31(2)	31(2)	-5(2)	-6(2)	14(2)
C(28)	67(3)	22(2)	53(3)	-17(2)	-24(3)	9(2)
C(29)	45(3)	27(2)	52(3)	-13(2)	-24(2)	3(2)
Sn(2)	27(1)	20(1)	22(1)	-4(1)	-5(1)	0(1)
Si(7)	28(1)	23(1)	21(1)	-4(1)	-4(1)	-2(1)
Si(8)	37(1)	22(1)	23(1)	-4(1)	-8(1)	-1(1)
Si(9)	39(1)	27(1)	24(1)	-7(1)	-7(1)	-1(1)
Si(10)	33(1)	34(1)	24(1)	-3(1)	-8(1)	0(1)
Si(11)	50(1)	24(1)	28(1)	0(1)	-9(1)	2(1)
Si(12)	39(1)	22(1)	26(1)	-4(1)	-8(1)	0(1)
C(30)	32(2)	52(3)	35(2)	-12(2)	-2(2)	-6(2)
C(31)	44(3)	51(3)	41(3)	-13(2)	-2(2)	-16(2)
C(32)	66(3)	26(2)	48(3)	-9(2)	-25(2)	5(2)
C(33)	78(4)	42(3)	42(3)	-17(2)	-21(3)	-9(3)
C(34)	39(3)	47(3)	36(3)	-12(2)	0(2)	9(2)
C(35)	65(4)	54(3)	28(2)	0(2)	-13(2)	-6(3)
C(36)	40(3)	67(4)	57(3)	-16(3)	-12(2)	4(3)
C(37)	94(5)	33(3)	57(3)	-2(2)	-30(3)	17(3)
C(38)	76(4)	44(3)	42(3)	-7(2)	-1(3)	-23(3)
C(39)	61(3)	31(2)	38(3)	-8(2)	-13(2)	-8(2)
C(40)	42(3)	39(3)	44(3)	-13(2)	-7(2)	7(2)
C(41)	27(2)	21(2)	24(2)	-4(2)	-9(2)	4(2)
C(42)	38(3)	33(2)	31(2)	-3(2)	-8(2)	-4(2)
C(43)	49(3)	34(3)	50(3)	-2(2)	-20(2)	-11(2)
C(44)	49(3)	33(3)	64(3)	-19(2)	-33(3)	3(2)
C(45)	44(3)	42(3)	41(3)	-20(2)	-17(2)	16(2)
C(46)	30(2)	29(2)	32(2)	-8(2)	-5(2)	4(2)
C(47)	31(2)	25(2)	21(2)	-3(2)	-8(2)	-2(2)
C(48)	32(2)	28(2)	38(2)	-5(2)	-4(2)	3(2)
C(49)	34(3)	51(3)	45(3)	-9(2)	-7(2)	12(2)
C(50)	26(2)	66(4)	37(3)	-1(2)	-7(2)	1(2)
C(51)	39(3)	54(3)	40(3)	0(2)	-11(2)	-17(2)
C(52)	39(3)	38(3)	30(2)	-9(2)	-11(2)	-2(2)
C(53)	32(2)	23(2)	32(2)	-8(2)	-14(2)	2(2)
C(54)	34(2)	36(2)	35(2)	-2(2)	-9(2)	0(2)
C(55)	48(3)	37(3)	49(3)	1(2)	-20(2)	-4(2)
C(56)	68(4)	24(2)	76(4)	-7(2)	-44(3)	7(2)
C(57)	61(3)	41(3)	68(4)	-36(3)	-36(3)	24(2)
C(58)	53(3)	37(3)	36(2)	-16(2)	-22(2)	16(2)



Wasserstoffkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5821(5)	2786(3)	7887(2)	57
H(1B)	6503(5)	3610(3)	7797(2)	57
H(1C)	6648(5)	2997(3)	8345(2)	57
H(2A)	12762(6)	2832(4)	7386(2)	124
H(2B)	13293(6)	3654(4)	7391(2)	124
H(2C)	12369(6)	3533(4)	6928(2)	124
H(3A)	9072(9)	4586(3)	7863(3)	149
H(3B)	9917(9)	4700(3)	7245(3)	149
H(3C)	10840(9)	4821(3)	7708(3)	149
H(4A)	13560(6)	3613(3)	8541(2)	76
H(4B)	12796(6)	3618(3)	9153(2)	76
H(4C)	12412(6)	4265(3)	8657(2)	76
H(5A)	8276(6)	3106(3)	9133(2)	86
H(5B)	8943(6)	3933(3)	9045(2)	86
H(5C)	9326(6)	3285(3)	9542(2)	86
H(6A)	10640(6)	1748(3)	9975(2)	78
H(6B)	12444(6)	1895(3)	9819(2)	78
H(6C)	11765(6)	1076(3)	9887(2)	78
H(7A)	13263(5)	1665(3)	8235(2)	73
H(7B)	13462(5)	1023(3)	8761(2)	73
H(7C)	14141(5)	1842(3)	8692(2)	73
H(8A)	7186(5)	1688(3)	9271(2)	75
H(8B)	7695(5)	997(3)	9712(2)	75
H(8C)	6752(5)	853(3)	9261(2)	75
H(9A)	11022(6)	34(3)	8738(2)	73
H(9B)	9276(6)	-237(3)	8911(2)	73
H(9C)	10220(6)	-93(3)	9362(2)	73
H(10B)	6397(6)	991(3)	8070(2)	74
H(10C)	7545(6)	339(3)	7954(2)	74
H(10D)	7171(6)	990(3)	7458(2)	74
H(11A)	11685(6)	1499(3)	7494(2)	81
H(11B)	10647(6)	1325(3)	7080(2)	81
H(11C)	11021(6)	673(3)	7576(2)	81
H(13D)	5203(5)	2141(2)	6870(2)	37
H(14B)	3949(5)	1166(2)	6645(2)	43
H(15B)	5206(6)	533(3)	6005(2)	53
H(16A)	7717(6)	897(3)	5561(2)	57
H(17A)	8954(5)	1888(2)	5769(2)	42
H(19A)	11661(5)	2283(2)	6225(2)	36
H(20D)	13902(5)	2557(2)	5571(2)	38
H(21B)	14166(5)	3701(2)	4917(2)	40
H(22A)	12177(5)	4573(2)	4908(2)	41
H(23A)	9914(5)	4308(2)	5551(2)	36
H(25D)	5307(5)	3604(2)	6075(2)	38
H(26A)	3802(5)	4685(3)	5920(2)	45
H(27A)	4579(5)	5795(2)	6113(2)	44
H(28B)	6904(6)	5828(2)	6441(2)	54
H(29B)	8414(5)	4750(2)	6597(2)	47
H(30A)	1033(5)	8026(3)	7766(2)	60
H(30B)	1416(5)	7398(3)	8274(2)	60
H(30C)	1082(5)	7166(3)	7736(2)	60
H(31A)	7509(5)	8223(3)	7725(2)	68
H(31B)	7448(5)	9075(3)	7776(2)	68

H(31C)	7157(5)	8871(3)	7224(2)	68
	x	y	z	U(eq)
H(32A)	2776(6)	9485(2)	7,840(2)	68
H(32B)	4026(6)	9704(2)	7300(2)	68
H(32C)	4317(6)	9909(2)	7852(2)	68
H(33A)	6473(6)	9093(3)	8974(2)	77
H(33B)	5278(6)	8893(3)	9530(2)	77
H(33C)	4848(6)	9493(3)	9015(2)	77
H(34A)	1938(5)	7739(3)	9081(2)	62
H(34B)	1881(5)	8608(3)	9085(2)	62
H(34C)	2311(5)	8007(3)	9600(2)	62
H(35A)	4067(6)	6719(3)	10066(2)	75
H(35B)	5532(6)	7149(3)	10142(2)	75
H(35C)	5655(6)	6291(3)	10106(2)	75
H(36A)	8238(5)	7333(3)	8621(2)	81
H(36B)	8399(5)	6696(3)	9154(2)	81
H(36C)	8277(5)	7553(3)	9190(2)	81
H(37A)	7192(7)	5380(3)	8785(2)	92
H(37B)	5755(7)	4853(3)	8820(2)	92
H(37C)	6099(7)	5086(3)	9357(2)	92
H(38A)	2159(6)	6287(3)	9084(2)	83
H(38B)	2800(6)	5682(3)	9552(2)	83
H(38C)	2456(6)	5450(3)	9016(2)	83
H(39A)	2908(6)	5670(2)	7804(2)	64
H(39B)	4489(6)	5234(2)	7740(2)	64
H(39C)	4023(6)	5830(2)	7229(2)	64
H(40A)	7599(5)	6973(3)	7593(2)	62
H(40B)	7146(5)	6697(3)	7088(2)	62
H(40C)	7612(5)	6101(3)	7599(2)	62
H(42A)	1483(5)	6656(2)	6856(2)	41
H(43A)	331(6)	5827(3)	6465(2)	52
H(44A)	954(6)	5865(3)	5529(2)	53
H(45A)	2736(5)	6764(3)	4967(2)	47
H(46A)	3886(5)	7613(2)	5352(2)	36
H(48A)	6413(5)	7180(2)	5791(2)	40
H(49A)	8983(5)	7287(3)	5369(2)	52
H(50A)	10491(5)	8300(3)	5410(2)	54
H(51A)	9413(5)	9218(3)	5856(2)	54
H(52A)	6820(5)	9131(3)	6273(2)	42
H(54A)	4042(5)	9226(2)	5400(2)	43
H(55A)	2990(6)	10379(3)	5011(2)	56
H(56A)	1241(6)	10984(3)	5561(2)	63
H(57A)	511(6)	10435(3)	6493(2)	60
H(58A)	1548(5)	9273(3)	6885(2)	47