



---

# Chirale Polystannane

---

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht

im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Marian Graßmann

aus Zittau

2011

zwischen April 2006 und September 2011  
auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Jens Beckmann  
am Institut für Chemie und Biochemie/Anorganische Chemie

Erstgutachter: Prof. Dr. Jens Beckmann  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Nora Graf

Datum der Disputation: 9. Dezember 2011



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Biologische Makromoleküle und optische Aktivität . . . . .	1
1.2	Helikale Strukturen synthetischer organischer Polymere . . . . .	2
1.3	Das Verstärkerprinzip der optischen Aktivität in helikalen Polymeren	3
1.4	Chirale Polysilane . . . . .	5
1.5	Polystannane . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>14</b>
3.1	Synthese und Polymerisationsversuche von Bis(myrtanyl)zinn-Verbindungen . . . . .	14
3.1.1	Herstellung von <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Myrtanylchlorid aus (-)- $\beta$ -Pinen	14
3.1.2	Synthese von Bis(myrtanyl)zinndihydriden . . . . .	15
3.1.3	Polymerisationsversuche . . . . .	19
3.2	Synthese und Polymerisation von 2-Methylbutyl-, 3-Methylpentyl- und 4-Methylhexylzinn-Verbindungen . . . . .	24
3.2.1	Herstellung von (2 <i>S</i> )-, (2 <i>R</i> )- und ( <i>rac</i> )-2-Methylbutylchlorid .	24
3.2.2	Synthese von Dialkylzinndihydriden mit einer chiralen Seitenkette ausgehend von (2 <i>S</i> )- und (2 <i>R</i> )-2-Methylbutanol . . . . .	32
3.2.3	Polymerisation von Dialkylzinndihydriden mit einer chiralen Seitenkette . . . . .	35
3.2.4	Synthese von Dialkylzinndihydriden mit zwei chiralen Seitenketten ausgehend von (2 <i>S</i> )-2-Methylbutanol . . . . .	53
3.2.5	Polymerisation von Dialkylzinndihydriden mit zwei chiralen Seitenketten . . . . .	54
3.3	Synthese und Polymerisationsversuche von Bis{2-[( <i>S</i> )-methylbutoxy]phenyl}zinn-Verbindungen . . . . .	58
3.3.1	Synthese von ( <i>S</i> )-1-Brom-2- und ( <i>S</i> )-1-Brom-4-(2-methylbutoxy)benzol . . . . .	58
3.3.2	Synthese von Diarylzinndihydriden mit zwei chiralen Seitenketten ausgehend von ( <i>S</i> )-1-Brom-2- und ( <i>S</i> )-1-Brom-4-(2-methylbutoxy)benzol . . . . .	59
3.3.3	Polymerisationsversuche . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>62</b>
<b>5</b>	<b>Summary</b>	<b>64</b>

---

<b>6 Experimenteller Teil</b>	<b>65</b>
6.1 Allgemeine Angaben . . . . .	65
6.2 Synthese von Bis(myrtanyl)zinn-Verbindungen . . . . .	67
6.3 Synthese von 2-Methylbutyl-, 3-Methylpentyl- und 4-Methylhexyl( <i>n</i> -butyl)zinn-Verbindungen . . . . .	77
6.4 Synthese von Bis(2-methylbutyl)-, Bis(3-methylpentyl)- und Bis(4-methylhexyl)zinn-Verbindungen . . . . .	96
6.5 Synthese von {[ <i>(2S)</i> -2-Methylbutoxyl]phenyl}zinn-Verbindungen . . .	102
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>xii</b>
<b>Anhang</b>	<b>xiv</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Helices mit links- und rechtsgängigem Drehsinn. . . . .	1
3.1	Molekülstruktur von Bis( <i>cis</i> -myrtanyl)zinndichlorid. . . . .	17
3.2	Molekülstruktur von Bis( <i>trans</i> -myrtanyl)zinndichlorid. . . . .	18
3.3	Orientierung der Konformere von Bis( <i>trans</i> -myrtanyl)zinndichlorid innerhalb der Elementarzelle. . . . .	19
3.4	CD- und UV/Vis-Spektren cyclischer Bis(myrtanyl)zinn-Pentamere. . .	21
3.5	CD- und UV/Vis-Spektren von Poly[bis( <i>cis</i> -myrtanyl)]stannan. . . .	22
3.6	CD- und UV/Vis-Spektren von Poly[bis( <i>trans</i> -myrtanyl)]stannan. . .	23
3.7	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren der MOSHER-Ester der 2-Methylbutyl-Alkohole. . .	31
3.8	Molekülstruktur von (2 <i>S</i> )-2-Methylbutyl(phenyl)zinndichlorid. . . . .	34
3.9	<sup>119</sup> Sn-NMR-Spektren von (2 <i>S</i> )-2-Methylbutyl( <i>n</i> -butyl)zinndihydrid, seines Polymers sowie dessen Photolyseprodukts. . . . .	37
3.10	CD- und UV/Vis-Spektren von Poly[(2 <i>S</i> )-2-methylbutyl( <i>n</i> -butyl)]- stannan. . . . .	38
3.11	UV/Vis-Spektren 50 aufeinanderfolgender Messungen von Poly[(2 <i>S</i> )- 2-methylbutyl( <i>n</i> -butyl)]stannan. . . . .	39
3.12	GPC-Spektren von Poly[(2 <i>S</i> )-2-methylbutyl( <i>n</i> -butyl)]stannan. . . . .	40
3.13	CD- und UV/Vis-Spektren von Poly[(2 <i>R</i> )-2-methylbutyl( <i>n</i> -butyl)]- stannan. . . . .	43
3.14	Vergleich der CD-Spektren von Poly[(2 <i>S</i> )-2-methylbutyl( <i>n</i> -butyl)]- und Poly[(2 <i>R</i> )-2-methylbutyl( <i>n</i> -butyl)]stannan. . . . .	45
3.15	<sup>119</sup> Sn-NMR-Spektren von (3 <i>S</i> )-3-Methylpentyl( <i>n</i> -butyl)zinndihydrid, seines Polymers sowie dessen Photolyseprodukts. . . . .	46
3.16	CD- und UV/Vis-Spektrum von Poly[(3 <i>S</i> )-3-methylpentyl( <i>n</i> -butyl)]- stannan. . . . .	47
3.17	<sup>119</sup> Sn-NMR-Spektren von (4 <i>S</i> )-4-Methylhexyl( <i>n</i> -butyl)zinndihydrid, seines Polymers sowie dessen Photolyseprodukts. . . . .	48
3.18	CD- und UV/Vis-Spektrum von Poly[(4 <i>S</i> )-4-methylhexyl( <i>n</i> -butyl)]- stannan. . . . .	49
3.19	<sup>119</sup> Sn-NMR-Spektren des „Sergeants and Soldiers“-Experiments. . . .	51
3.20	Spezifische Drehwerte des „Sergeant and Soldiers“-Experiments. . . .	52
3.21	Spezifische Drehwerte des „Majority Rule“-Experiments. . . . .	53
3.22	<sup>119</sup> Sn-NMR-Spektren von Bis[(4 <i>S</i> )-4-methylhexyl]zinndihydrid, sei- nes Polymers sowie dessen Photolyseprodukts. . . . .	56
3.23	CD- und UV/Vis-Spektrum von Poly{bis[(4 <i>S</i> )-4-methylhexyl]}stannan. .	57
6.1	Molekülstruktur der Konformere 2–4 von Bis( <i>trans</i> -myrtanyl)zinndi- chlorid. . . . .	xv
6.1	Molekülstruktur der Konformere 5 und 6 von Bis( <i>trans</i> -myrtanyl)zinn- dichlorid. . . . .	xvi

## Verzeichnis der Schemata

1.1	Verstärkerprinzip der optischen Aktivität bei stereospezifisch deuterierten Polyisocyanaten. . . . .	3
1.2	WURTZ-analoge Kupplung von Diorganodichlorosilanen mit Natrium. . . . .	7
1.3	Übergangsmetallkatalysierte Dehydropolymerisation. . . . .	9
1.4	Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Dehydropolymerisation. . . . .	10
3.1	Bildung der Myrtanole aus (-)- $\beta$ -Pinen und Umsetzung zu Myrtanylchloriden. . . . .	15
3.2	Herstellung von Bis( <i>cis</i> -myrtanyl)- und Bis( <i>trans</i> -myrtanyl)zinn-Verbindungen. . . . .	16
3.3	Polymerisation von Bis(myrtanyl)zinn-Verbindungen. . . . .	20
3.4	Herstellung von (2 <i>S</i> )-2-Methylbutyl-, (3 <i>S</i> )-3-Methylpentyl- und (4 <i>S</i> )-4-Methylhexylchlorid ausgehend von (2 <i>S</i> )-2-Methylbutanol. . . . .	25
3.5	Versuchte Herstellung von (2 <i>R</i> )-2-Methylbutanol durch säulenchromatographische Diastereomerentrennung. . . . .	26
3.6	Syntheseweg zum (2 <i>R</i> )-2-Methylbutyl-Alkohol, -bromid oder -chlorid, ausgehend von ( <i>S</i> )-3-Hydroxy-2-methylpropionsäuremethylester. . . . .	28
3.7	Herstellung von (2 <i>R</i> )-2-Methylbutylchlorid. . . . .	29
3.8	Herstellung von Dialkylzinn-Verbindungen mit einer chiralen Seitenkette. . . . .	33
3.9	Polymerisation von Dialkylzinnhydriden mit einer chiralen Seitenkette. . . . .	35
3.10	Reaktionsschema des „Sergeants and Soldiers“-Experiments. . . . .	51
3.11	Reaktionsschema des „Majority Rule“-Experiments. . . . .	53
3.12	Herstellung von Dialkylzinn-Verbindungen mit je zwei ( <i>S</i> )-chiralen Seitenketten. . . . .	54
3.13	Polymerisationsversuch der Dialkylzinnhydride mit zwei chiralen Seitenketten. . . . .	55
3.14	Synthese der ( <i>S</i> )-1-Brom-(2-methylbutoxy)benzole. . . . .	58
3.15	Herstellung von Diarylzinn-Verbindungen mit je zwei ( <i>S</i> )-chiralen Seitenketten. . . . .	59
3.16	Polymerisationsversuch der Bis{[(2 <i>S</i> )-2-methylbutoxy]phenyl}zinnhydride. . . . .	60

## Verzeichnis der Tafeln

1.1	Beispiele für helikale chirale Polysilane. . . . .	6
3.1	Beispiele für die Variation des Abstandes des chiralen Kohlenstoffzentrums zum Polymerrückgrat. . . . .	24

## Tabellenverzeichnis

3.1	Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von Bis( <i>cis</i> -myrtanyl)zinndichlorid. . . . .	17
3.2	Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von Bis( <i>trans</i> -myrtanyl)zinndichlorid. . . . .	18
3.3	Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von ( <i>2S</i> )-2-Methylbutyl(phenyl)zinndichlorid. . . . .	34
3.4	GPC-Daten der Molekulargewichte von Poly[( <i>2S</i> )-2-methylbutyl( <i>n</i> -butyl)]stannan. . . . .	41
6.1	Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von Bis( <i>cis</i> -myrtanyl)zinndichlorid, Bis( <i>trans</i> -myrtanyl)zinndichlorid und ( <i>2S</i> )-2-Methylbutyl(phenyl)zinndichlorid. . . . .	xiv

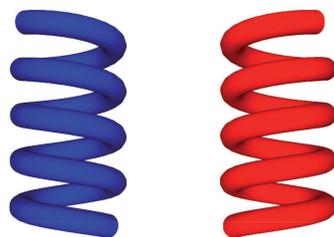
## Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole

Anal.	(Elementar-)Analyse	a	anti
ber.	berechnet	$a, b, c$	Gitterkonstanten
bez.	bezogen	$\alpha, \beta, \gamma$	Winkel in
Bu	Butyl		Elementarzelle
CD	Circulardichroismus	Å	Angström
COSY	Correlated spectroscopy	(a)	axial
d. e.	Diastereomerenüberschuss	${}^nJ$	Kopplungskonstante
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer		über $n$ Bindungen
DNA	Desoxyribonukleinsäure	$\delta$	chemische Verschiebung
e. e.	Enantiomerenüberschuss	E	Energie
Et	Ethyl	F	Strukturfaktor
gef.	gefunden	$F(000)$	Zahl der Elektronen in der Elementarzelle
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie	(e)	equatorial
Hex	Hexyl	Goof	Goodness of Fit
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation	$h, k, l$	Miller-Indices
HMQC	Heteronuclear multiple quantum coherence	$I$	Reflexintensität
IR	Infrarot (-Spektroskopie)	$\lambda$	Wellenlänge
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	$\lambda_{\max}$	Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge $\lambda$
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization	$\mu$	Absorptionskoeffizient
Me	Methyl	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Polydispersität
MTPA	$\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ - (trifluormethyl)phenylacetyl	$\overline{M}_n$	Zahlenmittel
Myr	Myrtanyl	$\overline{M}_p$	Peakmaximum
NaHMDS	Natriumhexamethyldisilylamid	$\overline{M}_w$	Gewichtsmittel
NLO	Nichtlineare Optik	$\overline{M}_z$	Zentrifugenmittel
NMR	Kernspinresonanz	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
NOE(SY)	Nuclear Overhauser enhancement (spectroscopy)	ppm	Parts per million
Pent	Pentyl	$\rho_{\text{ber.}}$	berechnete Dichte
Ph	Phenyl	$R$	konventioneller R-Wert (mit $F_0$ -Daten ber.)
R	Rest	$wR_2$	gewogener R-Wert (mit $F_0^2$ -Daten berechnet)
<i>rac</i>	racemisch	s	syn
RNA	Ribonukleinsäure	$\sigma$	Standardabweichung
Schmp.	Schmelzpunkt	V	Volumen
THF	Tetrahydrofuran	$w$	Gewicht eines Strukturfaktors
TOF	Time of flight	$Z$	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
Ts	Tosyl		
UV	Ultraviolett		
Vis	sichtbar		

# 1 Einleitung

## 1.1 Biologische Makromoleküle und optische Aktivität

Zu den Biopolymeren (durch lebende Organismen gebildete Makromoleküle<sup>1</sup>) werden Proteine (z. B. Polypeptide), Nucleinsäuren (z. B. Polynucleotide wie DNA und RNA) und Polysaccharide gezählt.<sup>[1]</sup> Die hohe Funktionalität von biologischen Makromolekülen wie der DNA oder Polypeptiden resultiert, neben ihrer exakt gleichen chemischen Zusammensetzung, Molmasse und Sequenz der Grundbausteine bzw. Strukturelemente, aus ihrer präzisen Stereostruktur. So gelang der gegen Mitte des vorigen Jahrhunderts einsetzenden Erforschung der Konformation natürlicher Polymere, mit dem Vorschlag von Pauling und Corey<sup>[2,3]</sup> (1951) einer  $\alpha$ -helikalen Struktur für natürliche Polypeptide und der Beschreibung des strukturellen Aufbaus der B-DNA-Doppelhelix durch Watson und Crick<sup>[4]</sup> (1953), der Durchbruch auf dem Gebiet der molekularen Biologie.



**Abbildung 1.1:** Helices mit links- und rechtsgängigem Drehsinn.

Es zeigte sich, dass die Helix ein häufig vorkommendes Strukturmotiv biologischer Makromoleküle darstellt, deren biologische Aktivität eng mit der Übertragung von Informationen verknüpft ist.<sup>[5]</sup> Das besondere Kennzeichen einer jeden Helix ist die inhärente Chiralität ihrer Gängigkeit. So liegen Helices entweder mit links- oder rechtshändigem (alternativ auch links- oder rechtsgängig benanntem) Drehsinn vor.

---

<sup>1</sup>Laut IUPAC<sup>[1]</sup> werden Makromoleküle als Moleküle mit hoher relativer Molekülmasse definiert, welche aus kleineren sich wiederholenden Einheiten [Monomeren] aufgebaut sind.

In der Natur treten die  $\alpha$ -Helix der Polypeptide und die B-DNA-Doppelhelix immer mit dem gleichen Drehsinn auf, welcher durch die Konfiguration ihrer homochiralen Bausteine (L-Aminosäuren und Desoxyribosen) vorgegeben wird. Die ausgesprochen hohe optische Aktivität biologischer Makromoleküle ist dabei auf einen Verstärkereffekt zurückzuführen, der entsteht, wenn der kleine Beitrag einer Vielzahl von chiralen Bausteinen über das gemeinsame polymere (helikale und damit chirale) Rückgrat verstärkt wird. Infolge von Denaturierung und Verlust der helikalen Struktur geht neben der biologischen auch die hohe optische Aktivität verloren.<sup>[6]</sup>

Nicht zuletzt aufgrund der für sie erwarteten charakteristischen Eigenschaften und vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten<sup>2</sup> rückte die zielgerichtete Synthese verschiedenster helikaler Polymere in den Fokus und ist nach wie vor Gegenstand intensiver Forschung.<sup>[5]</sup>

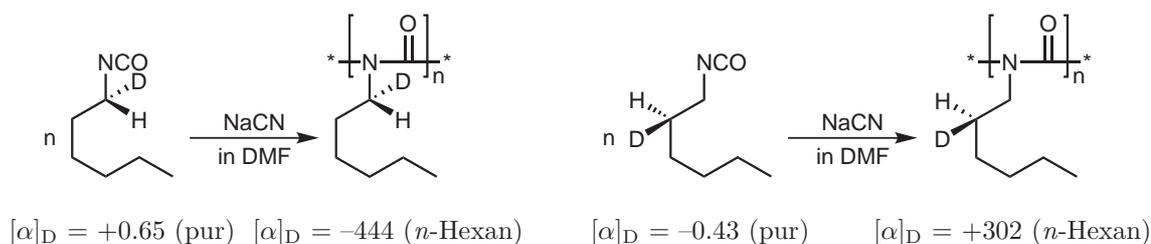
## 1.2 Helikale Strukturen synthetischer organischer Polymere

Nattas<sup>[7]</sup> Entdeckung aus dem Jahre 1955, dass isotaktisches Polypropylen im Festkörper eine helikale Struktur besitzt, kann schließlich als Geburtsstunde des Gebietes synthetischer helikaler Makromoleküle bezeichnet werden.<sup>[5]</sup> In der Folge wurden helikale Konformationen auch bei anderen synthetischen organischen Polymeren wie Vinyl-Polymeren<sup>[8,9]</sup>, Polyisocyaniden<sup>[10,11]</sup> und Polyisocyanaten<sup>[12,13]</sup> nachgewiesen.

Im Jahre 1970 wurde mit der erstmaligen Synthese von Polyisocyanaten mit chiralen Gruppen in der Seitenkette durch Goodman<sup>[12]</sup> aufgezeigt, dass auch synthetische Polymere die optische Aktivität ihrer Monomere über das gemeinsame helikale Rückgrat verstärken können. Eine besonders eindrucksvolle Demonstration dieses Verstärkereffekts gelang Green<sup>[14]</sup> 1988, indem er in Poly(*n*-hexylisocyanaten) eins von zwei diastereotopen Wasserstoffatomen der Methylengruppe in  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Position stereospezifisch durch ein Deuteriumatom ersetzte. Anhand dieser Experimente wurde deutlich, dass bereits extrem geringe chirale Störungen (bedingt durch einen Isotopeneffekt), sogar in relativ großer Entfernung zum Rückgrat des Polymers, eine dramatische Verstärkung der optischen Aktivität der Substanz bewirken können (siehe Schema 1.1).<sup>[14–17]</sup>

---

<sup>2</sup>Potentielle Anwendungen liegen auf dem Gebiet der molekularen Erkennung (Trennung, Katalyse, Sensorfunktion), Gerüstfunktion (für kontrollierte Ausrichtung funktioneller Gruppen oder Chromophore) und Ausrichtung in der Festphase (wie in flüssigkristallinen Materialien).<sup>[5]</sup>



**Schema 1.1:** Verstärkerprinzip der optischen Aktivität bei stereospezifisch deuterierten Polyisocyanaten.<sup>[14]</sup>

Außer bei chiralen Polyisocyanaten wurde das Prinzip der Verstärkung der optischen Aktivität inzwischen auch bei vielen anderen organischen Polymeren und supramolekularen Systemen nachgewiesen.<sup>[5,17]</sup>

### 1.3 Das Verstärkerprinzip der optischen Aktivität in helikalen Polymeren

Alle Polymere ähneln sich aufgrund ihrer definitionsgemäß sich wiederholenden Strukturen und damit auch in ihrem kooperativen Vermögen, auf äußere, ihre Eigenschaften beeinflussende, Einwirkungen zu reagieren. Bei Polymeren, die eine helikale Konformation aufweisen, kann diese Kooperativität eine besondere Form annehmen. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, besitzen z. B. Polyisocyanate eine helikale Konformation, jedoch ohne dabei einen bestimmten Drehsinn zu bevorzugen. Schon die Einführung einer geringen chiralen Störung in die Seitenketten (beispielsweise durch den stereospezifischen Austausch eines diastereotopen Wasserstoffatoms durch dessen Isotop Deuterium) kann allerdings, wie gezeigt, zu einem großen Überschuss eines helikalen Drehsinns und einer dramatischen Verstärkung der optischen Aktivität des Polymers führen.<sup>[15–18]</sup> Was ist der Grund hierfür?

Wie in Abschnitt 1.1 erwähnt und in Abbildung 1.1 verdeutlicht, können Helices entweder mit linkshändigem (M) oder rechtshändigem (P) Drehsinn vorliegen. Im Falle geringer Kettenlängen weist jedes Molekül des Polymers entweder einen links- oder rechtsgängigen helikalen Drehsinn auf. Da bei einem achiralen Polymer der M- und P-Zustand energetisch gleichwertig sind, treten sie in makroskopischen Mengen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auf. Bei sehr hohen Kettenlängen ist die Gängigkeit des Polymers hingegen uneinheitlich. Die regelmäßige Anordnung der

Helix wird hier immer wieder durch Wendepunkte bzw. Umkehrungen der Helizität (sog. „helical reversals“)<sup>[16]</sup> unterbrochen, die Polymerkette demnach in einzelne Segmente unterteilt. Durch lokale Konformationsbewegungen werden ständig „reversals“ erzeugt, bewegt und vernichtet, wodurch die helikalen Segmente in einem dynamischen Gleichgewicht stehen. Der Grund für das Auftreten von „reversals“ liegt in der Erhöhung der Entropie, weshalb ihre Anzahl mit steigender Temperatur normalerweise zunimmt.

Durch die Einführung chiraler Gruppen in die Seitenketten werden links- und rechtsgängige Abschnitte des Polymers zu Diastereomeren. Der (geringe) Energieunterschied zwischen den Diastereomeren führt dazu, dass ein bestimmter helikaler Drehsinn mit einer höheren Wahrscheinlichkeit auftritt. Das Verhältnis der M- und P-Kettenglieder hängt von der Energiedifferenz der beiden Gängigkeiten und der Temperatur ab. Ist der Polymerisationsgrad hoch und die Umkehrung des helikalen Drehsinns entlang des Polymerrückgrats schwierig, so führt dies zu langen Segmenten gleichen Drehsinns. Wird also eine große Anzahl an Kettengliedern durch die (sehr) kleine Energiedifferenz der chiralen Störung (und damit laut Green<sup>[19]</sup> das erschwerte Auftreten von Wendepunkten) gezwungen, einen einzelnen helikalen Drehsinn anzunehmen, wird der einzelne chirale Beitrag eines Kettengliedes durch die Anzahl der kooperierenden Einheiten in diesem homogenen chiralen Block multipliziert, folglich verstärkt. Dieser Effekt könnte auch durch das gehäufte Auftreten von Abschnitten des gleichen Drehsinns hervorgerufen werden.

Dieser Verstärkereffekt der optischen Aktivität lässt sich auch bei helikalen Copolymeren beobachten, bei denen nur ein Teil der Seitenketten chirale Gruppen aufweist. Die Charakteristika kooperativen Verhaltens zeigen sich auch hier anhand der nichtlinearen Beziehung zwischen der Anzahl der chiralen Gruppen und den chiroptischen Eigenschaften des Polymers. Bei der kombinierten Polymerisation von chiralen mit achiralen Monomeren kann schon ein geringer Anteil an chiralen Seitengruppen genügen, um die optische Aktivität des resultierenden Polymers deutlich zu erhöhen. Diese Untersuchungen wurden als „Sergeants and Soldiers“-Experimente bezeichnet, wobei mit „Sergeants“ die chiralen und mit „Soldiers“ die achiralen Einheiten gemeint sind.<sup>[20]</sup> Einige wenige chirale „Unteroffiziere“ können genügen, um die Marschrichtung (den helikalen Drehsinn in einem kooperativen Abschnitt) von indifferenten „Soldaten“ vorzugeben.

Ein ähnlicher Effekt kann bei der Copolymerisation von Monomeren eines Enantio-

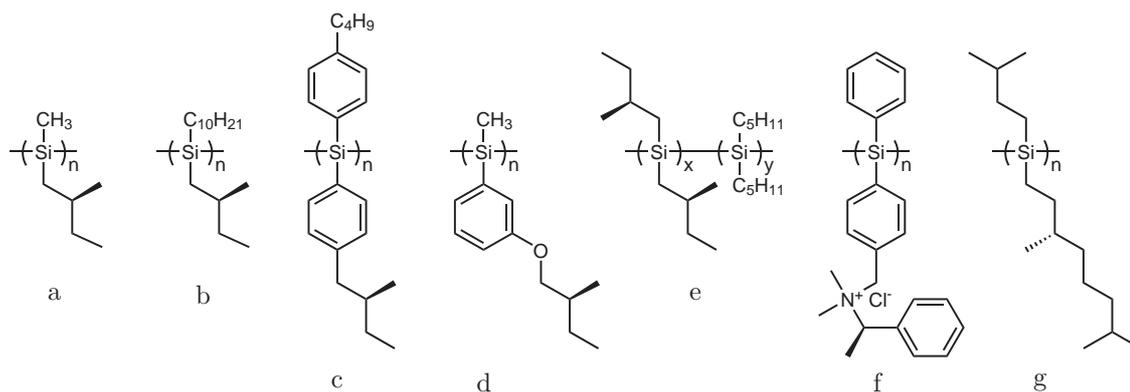
merenpaares erzielt werden. Bei dem als Mehrheitsregel („Majority Rule“) bezeichneten Phänomen genügt ein kleiner Enantiomerenüberschuss, um großen Teilen der Helix den gleichen Drehsinn zu verleihen. Die in Unterzahl vorhandenen Einheiten übernehmen dabei die Gängigkeit der mehrheitlich vorhandenen Monomere, wodurch die Anzahl der „reversals“ reduziert<sup>[19]</sup> bzw. die Häufigkeit gleichgerichteter Segmente erhöht wird.

Der Überschuss eines helikalen Drehsinns lässt sich experimentell oft durch Messung der optischen Aktivität in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmen. Hierfür stellt die Circular dichroismus- (CD) Spektroskopie eine exzellente quantitative Methode dar, welche u. a. zur Ermittlung der Sekundärstruktur von Proteinen und Peptiden in Lösung genutzt wird. Das Phänomen des Circular dichroismus beruht dabei auf der Wechselwirkung von in einer chiralen Umgebung befindlichen Chromophoren mit polarisiertem Licht.<sup>[21]</sup> Infolge der unterschiedlich starken Absorption links- bzw. rechtszirkular polarisierten Lichts beim Durchgang durch die Lösung eines chiralen (optisch aktiven) Stoffs werden CD-Spektren erhalten, aus deren Charakteristik Rückschlüsse auf das Vorliegen einer bestimmten Konformation gezogen werden können. Besonders anschaulich werden solche Messungen, wenn die chirale Gruppe in der Seitenkette und das helikale Polymergerüst Chromophore mit unterschiedlichen Absorptionsmaxima aufweisen.

## 1.4 Chirale Polysilane

Anfang der 1990er Jahre gelang es erstmals, das Verstärkerprinzip der optischen Aktivität auf ein Polymer mit einem anorganischen Rückgrat zu übertragen. Nachdem Matyjaszewski<sup>[22]</sup> 1992 dieser Nachweis für ein Polysilan, mit chiralen Gruppen in den Seitenketten, im Festkörper gelungen war, berichteten Fujiki<sup>[23]</sup> und Möller<sup>[24]</sup> 1994 unabhängig voneinander über den Fund helikaler Konformationen mit einem Überschuss eines Drehsinns in Lösung.<sup>[5]</sup>

Zur Verdeutlichung der Vielfalt an literaturbekannten helikalen Polysilanen sind in Tafel 1.1 einige Vertreter aufgeführt. Darunter sind Polymere mit Alkylketten ( $a$ <sup>[23,25]</sup>,  $b$ <sup>[25,26]</sup> und  $g$ <sup>[27]</sup>) und aromatischen Seitengruppen ( $c$ <sup>[28]</sup> und  $d$ <sup>[29]</sup>), aus chiralen und achiralen Monomeren bestehende Copolymere ( $e$ <sup>[24,30]</sup>) und wasserlösliche Polysilane mit einer Ammoniumgruppe ( $f$ <sup>[31]</sup>).



**Tafel 1.1:** Beispiele für helikale chirale Polysilane.

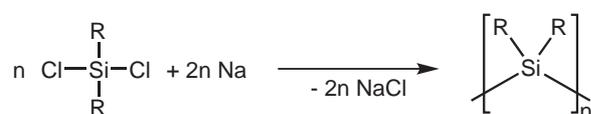
Das Vorhandensein einer enantiomerenreinen chiralen Seitenkette bewirkt allerdings nicht zwangsläufig die Ausbildung einer bevorzugten Gängigkeit der erzeugten Helices. Während bspw. Substanz *b* ausschließlich eine rechtsgängige Helizität aufweist, besteht eine Polysilankette von Verbindung *a*, welche sich von *b* lediglich durch Substitution der achiralen Seitenkette unterscheidet, gleichermaßen aus rechts- und linkshändigen Abschnitten. Für das abgebildete Polysilan *g* wurde außerdem eine temperaturabhängige, vollständige Umkehrung der Helizität (Helix–Helix Übergang) gefunden. Weitere Faktoren, die die Konformation der Polymere beeinflussen können, sind der Polymerisationsgrad sowie Art und Polarität des Lösungsmittels.

Zur Identifizierung des helikalen Drehsinns des Polymerrückgrats und zur Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften der Polysilane können photophysikalische Analysen angewandt werden.<sup>[5]</sup> Eine besonders elegante Methode stellt die Messung des COTTON-Effekts<sup>3</sup> mittels CD-Spektroskopie dar. Da Polysilane über ein  $\sigma$ -konjugiertes Rückgrat verfügen, in dem die Si–Si  $\sigma$ -Elektronen parallel zur Hauptkette delokalisiert sind,<sup>[33]</sup> können im nahen UV-Bereich (Alkyl- und einfache Arylgruppen absorbieren nicht in diesem Bereich) elektronische Übergänge beobachtet werden.

Nach der Entdeckung des Verstärkerprinzips bei Polysilanen richtete sich der Fokus u. a. auf die Synthese von Copolymeren (wie der in Tafel 1.1 gezeigten Verbindung *e*), um das „Sergeants and Soldiers“<sup>[24,30,34,35]</sup>- und „Majority Rule“-Prinzip<sup>[19,36]</sup> und damit auch die Nichtlinearität der Verstärkung von optischer Aktivität für diese Polymerklasse zu bestätigen, welche den Einsatz dieser Materialien für nichtlineare optische Anwendungen (NLO) attraktiv macht.

<sup>3</sup>Der COTTON-Effekt äußert sich in den Extrema eines CD-Spektrums, welche aus der Absorption zirkular polarisierter Strahlung durch eine nichtracemische chirale Probe resultieren (Maximum = positiver COTTON-Effekt; Minimum = negativer COTTON-Effekt).<sup>[32]</sup>

Die Darstellung chiraler Polysilane erfolgte bislang ausnahmslos durch WURTZ-analoge Kupplungsreaktion der entsprechenden Diorganodichlorosilane mit Natrium (siehe Schema 1.2). Dieses erstmals von Kipping<sup>[37–39]</sup> Anfang der 1920er Jahre beschriebene und nach wie vor am häufigsten angewandte Verfahren zur Synthese von Polysilanen weist jedoch einige Nachteile auf. Aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen ist die Wahl der ihnen widerstehenden Substituenten stark eingeschränkt. Die schwierige Reaktionskontrolle ist zudem für eine große und variable Molekulargewichtsverteilung im Produktgemisch verantwortlich. Neben der verhältnismäßig geringen Ausbeute an Polymeren ist die Abtrennung niedermolekularer Nebenprodukte ausgesprochen mühsam.<sup>[40]</sup> Diese Nachteile wiegen angesichts der hohen Kosten für enantiomerenreine Diorganodichlorosilane besonders schwer.



**Schema 1.2:** WURTZ-analoge Kupplung von Diorganodichlorosilanen mit Natrium.

Alternativ zur WURTZ-analogen Kupplung<sup>[33,37–39,41,42]</sup> wurden in den vergangenen Jahren einige weitere Syntheserouten zur Herstellung von (achiralen) Polysilanen entwickelt, darunter die anionische Polymerisation<sup>[43]</sup> von maskierten Disilenen, die Ringöffnungspolymerisation<sup>[44]</sup> von Cyclotetrasilanen und die, von Harrod *et al.*<sup>[45,46]</sup> gefundene, katalytische Dehydropolymerisation<sup>[45–47]</sup> von Hydrosilanen. Diese Methoden, mit welchen bis dato nur kleine Molekulargewichte erhalten werden konnten, wurden bisher jedoch nicht zur Herstellung chiraler Polysilane verwendet.

Wenngleich die Tendenz der Elemente zur Kettenbildung innerhalb der Kohlenstoffgruppe mit steigender Ordnungszahl stark abnimmt,<sup>[48]</sup> wurde neben chiralen Polysilanen kürzlich über das erste Beispiel eines chiralen Polygermans berichtet, welches ebenfalls eine Verstärkung der optischen Aktivität aufweist.<sup>[49]</sup> Aufgrund der im Vergleich mit Polysilanen und Polygermanen noch schwereren Zinnatome im Polymerrückgrat, der diffuseren Bindungsorbitale und der ihnen daher zugesprochenen Eigenschaften<sup>4</sup>, wurde der Synthese und Charakterisierung von Polystannanen in den letzten zwei Jahrzehnten großes Interesse beigemessen.<sup>[48]</sup>

<sup>4</sup>Verglichen mit Polysilanen wurde für Polystannane ein metallischer Charakter, höhere  $\sigma$ -Konjugation, schmalere Bandlücken, eine geringere Bindungsstärke zwischen den Kettenatomen [ $E(\text{Sn-Sn}) = 151 \text{ kJ/mol}$ ,  $E(\text{Si-Si}) = 340 \text{ kJ/mol}$ ] sowie bessere thermochrome und photochemische Eigenschaften erwartet.<sup>[33,50–59]</sup>

## 1.5 Polystannane

Neben Kohlenstoff besitzen mit Silicium und Germanium auch andere Elemente der 14. Gruppe des Periodensystems die Fähigkeit zur Bildung langer Polymerketten. Trifft diese Eigenschaft auch auf deren Homolog Zinn zu?

Nur zwei Jahre nach der Isolation der ersten Organozinn-Verbindung<sup>5</sup> erhielt Löwig<sup>[68]</sup> 1852, durch Reaktion von Ethyliodid mit einer Zinn–Kalium- bzw. Zinn–Natrium-Legierung, oligomeres, als „Stannäthyl“ bezeichnetes, Diethylzinn – das erste Oligostannan, welches Strecker<sup>[69]</sup> wenig später auch als solches identifizierte. Cahours<sup>[70,71]</sup> führte schließlich 1860 die Bildung des „Stannäthyls“ auf eine, ähnlich der von Wurtz<sup>[72]</sup> bei der Umsetzung von Alkyljodiden mit Natrium beobachtete, Reaktion zurück.

Aufbauend auf Experimente und Vermutungen Ladenburgs<sup>[73]</sup> sowie eigener, anhand der Umsetzung von Triethylzinniodid mit Natrium zum Hexaethyldistannan gewonnener Erkenntnisse, postulierte Grüttner<sup>[74]</sup> 1917, dass „[...] Zinn, ebenso wie das Silicium, die Fähigkeit zur kettenförmigen Verbindung seiner Atome [besitzt].“, also zur Ausbildung von Zinn–Zinn-Bindungen fähig ist. In der Folge wurde viel über die Synthese von Tri- bis Hexastannanen berichtet,<sup>[55,75–82]</sup> wobei nicht immer ausgeschlossen werden konnte, dass es sich dabei um Gemische von Oligomerhomologen handelte.<sup>[78]</sup>

Dass das u. a. durch Umsetzung von Diphenylzinndibromid und Natrium erzeugte „Diphenylzinn“ in oligo- oder polymerer Form vorliegt wurde zwar früh vermutet, seine intensive gelbe Farbe allerdings, infolge der Abwesenheit chromophorer Gruppen, mit seinem mutmaßlich ungesättigten Charakter begründet.<sup>[83–85]</sup> Tatsächlich konnten Sita *et al.*<sup>[86]</sup> durch Fraktionierung einer Oligomerenmischung von EtOEt–(Bu<sub>2</sub><sup>n</sup>Sn)<sub>n</sub>–EtOEt (n = 3–15) mit zunehmender Kettenlänge der linearen Oligomere einen bathochromen Effekt der jeweiligen Absorptionsmaxima ( $\lambda_{\max} = 254\text{–}362\text{ nm}$ ) nachweisen, welche in Analogie zu Polysilanen auf  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  Übergänge der delokalisierten  $\sigma$ -Elektronen der Sn–Sn-Bindung zurückzuführen sind.

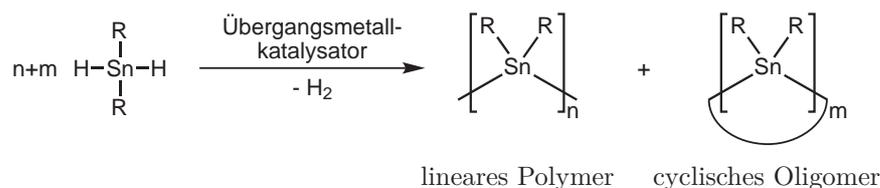
Leider zeigte sich, dass die zur Synthese von Polysilanen<sup>[33,41,87,88]</sup> überwiegend eingesetzte WURTZ-analoge Kupplungsreaktion von Diorganoelementdichloriden mit

---

<sup>5</sup>Die 1850 erschienene Veröffentlichung von Frankland<sup>[60]</sup>, in welcher er u. a. die Synthese von Diethylzinndiodid<sup>[60–63]</sup> beschreibt, wird häufig als die erste systematische Studie in der Organometallchemie angesehen.<sup>[64–67]</sup>

Alkalimetallen (vgl. Abschnitt 1.4 und Schema 1.2) kaum zur Herstellung von hochmolekularen Polystannanen geeignet ist.<sup>[89,90]</sup> Die im Vergleich zur Si–Si- schwächeren Sn–Sn-Bindung kann bspw. leicht durch Natrium oder Kalium gespalten werden, was wiederum zur Bildung der entsprechenden Stannide führt.<sup>[85,91–93]</sup> Neben der ohnehin nachteiligen Limitierung vieler funktioneller Gruppen, der schlechten Reproduzierbarkeit und der aufwendigen Abtrennung des Alkalimetalls konnten mit dieser Methode seit den ersten Experimenten Löwigs lediglich einige kurz-kettige Oligomere der Form  $R-(R_2Sn)_n-R$  ( $n \leq 10$ ) in mäßigen Ausbeuten erhalten und charakterisiert werden.<sup>[55–58,94,95]</sup> Mit anderen Verfahren ließen sich ebenso nur Oligomere erzeugen.<sup>[58,59,94–101]</sup>

1993 gelang Tilley *et al.*<sup>[90]</sup> erstmals die Synthese von hochmolekularen Polystannanen.<sup>6</sup> Die Herstellung erfolgte aus sekundären Stannanen ( $R_2SnH_2$ ; vgl. Schema 1.3) mittels der 1984 von Harrod<sup>[45,46,107]</sup> gefundenen und zwischenzeitlich für die Synthese von Polysilanen und Polygermanen immer häufiger angewandten Methode der katalytischen Dehydrokupplung von Diorganoelementdihydriden.<sup>[47,107–110]</sup>



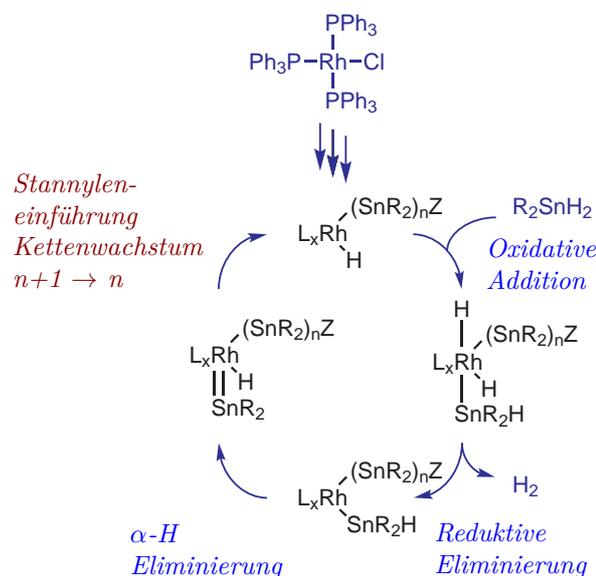
**Schema 1.3:** Übergangsmetallkatalysierte Dehydropolymerisation von Diorganozinndihydriden.

Ein großer Vorteil dieser Methode gegenüber der WURTZ-analogen Kupplung besteht, neben den milden Reaktionsbedingungen, in der Möglichkeit, durch die Wahl des Übergangsmetallkatalysators Einfluss auf das Molekulargewicht und die Molmassenverteilung (Polydispersität) der Produkte nehmen zu können.<sup>[110–112]</sup> Demnach kam auch schon eine Vielzahl auf Zr<sup>[89,90,113–116]</sup>, Ti<sup>[115,116]</sup>, Hf<sup>[89,115–118]</sup>, Pt<sup>[119]</sup>, Rh<sup>[103,105,120]</sup>, Cr<sup>[116]</sup>, Mo<sup>[116]</sup>, W<sup>[116]</sup> oder heterobimetallischem Fe–Pd<sup>[121]</sup> basierender Übergangsmetallkomplexe für die Herstellung diverser linearer, verzweigter oder

<sup>6</sup>Zou und Yang<sup>[102]</sup> berichteten 1992 von der Synthese eines Poly[di(*n*-butyl)]stannans, dessen <sup>119</sup>Sn-NMR-chemische Verschiebung und  $\lambda_{\max}$  Absorption jedoch stark von später für dieses Polymer gemessenen Werten<sup>[89,103–106]</sup> abweichen. Eine Überprüfung durch Tilley *et al.*<sup>[89]</sup> unter identischen Reaktionsbedingungen lieferte lediglich niedermolekulare Oligomere. Price *et al.*<sup>[106]</sup> fanden hingegen unter gleichen Bedingungen eine extreme Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Reaktionszeit und gelangten zu hochmolekularen Polystannanen, bestätigten jedoch die genannten Nachteile der WURTZ-analogen Kupplungsreaktion.

vernetzter Polystannane zum Einsatz.<sup>[48,122]</sup>

Aufgrund der hohen Sensibilität der Reaktion gegenüber den jeweiligen Reaktionsbedingungen (Art des Lösemittels, Temperatur, Monomerkonzentration, Katalysator/Monomer-Verhältnis) und der Art und Konzentration des eingesetzten Katalysators liegen die Molekulargewichte (nachfolgend angegeben ist das Gewichtsmittel  $\overline{M}_w$ ) berichteter linearer Polystannane im Bereich zwischen  $4.2 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Polydispersität: 1.1) und  $95.7 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Polydispersität: 6.9).<sup>[89,104,113,122]</sup> Leider enthalten die mit den bislang angewandten Katalysatorsystemen synthetisierten Polystannane auch einen signifikanten Anteil an cyclischen Oligomeren. Die bisher einzige Ausnahme stellt der WILKINSON-Katalysator  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ <sup>[123]</sup> dar, welcher, wie erstmals 2005 von Caseri *et al.*<sup>[103,104,120,124–126]</sup> berichtet, dazu geeignet ist, Diorganozindihydride zu hochmolekularen linearen Polystannanen in hohen Ausbeuten und ohne detektierbaren Anteil an cyclischen Oligomeren zu polymerisieren.



**Schema 1.4:** Mutmaßlicher Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Dehydropolymerisation von Diorganozindihydriden. Quelle: nach Caseri *et al.*<sup>[104]</sup>

Die Kenntnisse über den Reaktionsmechanismus der katalytischen Dehydropolymerisation von sekundären Stannanen sind bis dato leider sehr begrenzt. Weder die Natur der katalytisch aktiven Spezies, noch deren Bildung – man geht derzeit von einem komplizierten, aus mehreren Reaktionsschritten bestehenden Prozess aus – sind bekannt. Ähnlich des für die Bildung von Polygermanen vorgeschlagenen Mechanismus<sup>[127]</sup> nimmt man an, dass das Kettenwachstum an der katalytisch aktiven Spezies des Rhodium-Komplexes über die Einführung eines, vermutlich durch  $\alpha$ -H-

Eliminierung gebildeten, intermediären freien Stannylens in die Rh–Sn-Bindung vorstättengeht (vgl. Abbildung 1.4).<sup>[104,122]</sup>

Eine weitere vielversprechende Methode zur Herstellung von Polystannanen, welche zuvor bereits zur effizienten Synthese von Polysilanen<sup>[128,129]</sup> und Polygermanen<sup>[130,131]</sup> eingesetzt wurde, ist die elektrochemische Reduktion.<sup>[48,122,132,133]</sup> In guten und reproduzierbaren Ausbeuten liefert sie Polystannane mit mäßigem Molekulargewicht.<sup>[132]</sup> Der Einsatz dieser Methode ist jedoch u. a. aufgrund der Abnutzung der Elektroden beschränkt,<sup>[122]</sup> weshalb sie im Folgenden nicht weiter behandelt wird.

Wie die korrespondierenden Polymere der leichteren Homologen Silicium und Germanium zersetzen sich Polystannane durch den Kontakt mit Licht, wobei sie unter vergleichbaren Belichtungsbedingungen noch wesentlich photosensitiver sind.<sup>[102]</sup> Aufgrund der erwähnten delokalisierten  $\sigma$ -Elektronen des polymeren Zinn-Rückgrats weisen Polystannane eine breite Absorptionsbande mit Maxima im Bereich von  $\lambda$  370–506 nm auf.<sup>[89,90,103,105,106,113,132]</sup> Es zeigte sich, dass neben hochenergetischer UV-Strahlung bereits sichtbares Licht einer Wellenlänge von etwa  $\lambda$  400–650 nm den Zerfall der gelösten Polymere bewirkt. Für Poly[di(*n*-butyl)]stannan [*poly*-(Bu<sub>2</sub><sup>*n*</sup>Sn)<sub>*n*</sub>] wurde ein reißverschlussartiger, von den Enden der linearen Makromoleküle her wirkender und voraussichtlich durch die Spaltung einer Sn–Sn-Bindung initiiertes Mechanismus („unzipping mechanism“) gefunden.<sup>[134,135]</sup>

Vermutlich aufgrund der schlechteren Mobilität und der dadurch erhöhten Rekombinationsmöglichkeit erzeugter Bruchstücke sind polymere Zinn-Verbindungen im Feststoff wesentlich stabiler als in Lösung. Zudem wurde eine Abhängigkeit der Stabilität und der resultierenden Abbauprodukte von der Art des Lösungsmittels gefunden.<sup>7</sup> Sterische Effekte, untersucht anhand der Verwendung unterschiedlich langer Alkyl-Seitenketten, scheinen für den photolytischen Abbau nicht von Belang zu sein.<sup>[134]</sup>

Polystannane, vornehmlich wurde *poly*-(Bu<sub>2</sub><sup>*n*</sup>Sn)<sub>*n*</sub> untersucht, werden in der Literatur nicht nur als extrem licht-, sondern auch als ausgesprochen luftempfindlich beschrieben.<sup>[89,105,113]</sup> Für letztere Eigenschaft machten Okano *et al.* hauptsächlich

---

<sup>7</sup> *poly*-(Bu<sub>2</sub><sup>*n*</sup>Sn)<sub>*n*</sub> erwies sich bei der Exposition mit Licht in unreaktiven Lösemitteln wie Benzol, Toluol, einigen verzweigten Alkanen und THF als wenig stabil und lieferte cyclische Oligostannane, in Dichlormethan und Styrol hingegen ging die Photolyse langsamer und unter Bildung von Bu<sub>2</sub><sup>*n*</sup>(ClCH<sub>2</sub>)SnCl bzw. Polystyrol vonstatten.<sup>[134]</sup>

das in der Luft enthaltene Wasser verantwortlich.<sup>8[132,136]</sup> Neben der Oxidation der Polymere zu niedermolekularen Substanzen kommt es auch zur Bildung vernetzter Strukturen.<sup>[134,137]</sup>

Wegen der gegenüber ihren korrespondierenden Silicium- und Germaniumpolymeren schwereren Zinnatome im Rückgrat, der daraus resultierenden höheren photochemischen Aktivität und schmaleren Bandlücken (s. Abschnitt 1.4),<sup>[54]</sup> sind Polystannane bspw. von potentiell Interesse für die Verwendung als Halbleiter oder als neuartige Materialien in der Mikrolithographie.<sup>[33,41,90,138]</sup> Anders als ihre zuvor benannten leichteren Homologen sind chirale Polystannane allerdings, etwaig für nichtlineare optische Anwendungen geeignet, bis dato völlig unbekannt.

---

<sup>8</sup>Okano *et al.*<sup>[132,136]</sup> fanden keine Hinweise auf Zersetzung einer *poly*-(Bu<sub>2</sub><sup>n</sup>Sn)<sub>n</sub>-Lösung in *n*-Pentan nach dem Einleiten von Sauerstoff, wohl aber beim Vorhandensein von Spuren von Wasser in einer THF-Lösung.

## 2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung der ersten chiralen Polystannane. Hierfür sollen zunächst Organozinn-Verbindungen mit unterschiedlichen chiralen Seitenketten hergestellt, bis hin zu Diorganozinnhydriden funktionalisiert und vollständig charakterisiert werden. Für die anschließende Polymerisation zu den angestrebten chiralen Organozinnpolymeren ist im Rahmen dieser Arbeit die Anwendung der Übergangsmetallkatalysierten Dehydrokupplung geplant. Als Übergangsmetallkatalysator soll der WILKINSON-Katalysator  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$  zum Einsatz kommen, mit welchem die bislang wohl höchsten Ausbeuten und Molekulargewichte von Poly[di(*n*-butyl)]stannan ohne detektierbaren Anteil an cyclischen Oligomeren erzielt werden konnten<sup>[103,104]</sup>.

Es ist zu untersuchen, ob die chirale Information von den Seitenketten auf das Rückgrat eines Polystannans übertragen werden kann und ob es hierbei zu einer Verstärkung der optischen Aktivität kommt. Ferner soll der Einfluss verschiedener Seitenketten sowie des Abstandes des Chiralitätszentrums von der Zinnpolymerkette auf die Bildung der Polystannane, ihre Gesamtorientierung und optische Aktivität beleuchtet werden.

Zur Klärung der Frage, ob bei den synthetisierten Polystannansystemen eine Nicht-linearität der Verstärkung von optischer Aktivität vorliegt, sollen diverse Copolymerisationsreaktionen, sogenannte „Sergeants and Soldiers“- und „Majority Rule“-Experimente, durchgeführt werden.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Synthese und Polymerisationsversuche von Bis(myrtanyl)zinn-Verbindungen

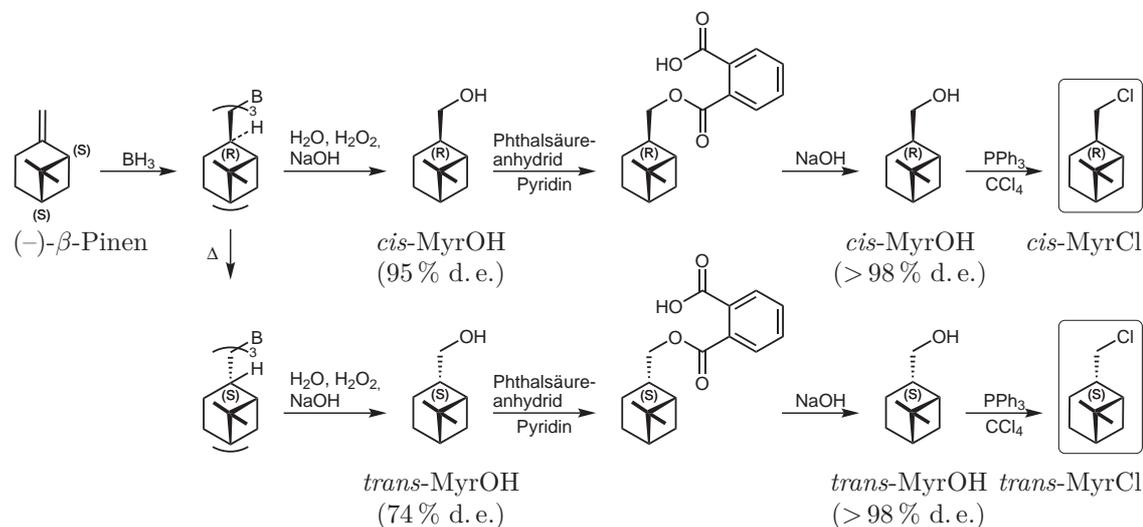
#### 3.1.1 Herstellung von *cis*- und *trans*-Myrtanylchlorid aus (-)- $\beta$ -Pinen

Die naheliegendste Strategie zur geplanten Herstellung chiraler Polystannane ist der Versuch der Polymerisation von Organozinn-Verbindungen, welche ihrerseits chirale Seitenketten tragen. Die für die Synthese dieser Ausgangsstoffe benötigten größeren Mengen enantiomerenreiner Substanzen erweist sich allerdings in der Regel als kostenintensiv. In der Natur findet sich jedoch ein breitgefächertes Angebot optisch aktiver Verbindungen, die oft in Form beider Enantiomeren vorkommen und für asymmetrische Synthesen eingesetzt werden können.

In eigenen Vorarbeiten<sup>[139]</sup> zu diesem Thema erfolgte, ausgehend vom optisch reinen und kostengünstigen chiralen Ausgangsstoff aus der Naturstoffklasse der Terpene (-)- $\beta$ -Pinen, die Herstellung großer Mengen der enantiomerenreinen *cis*- und *trans*-Myrtanyl-Alkohole. Erreicht wurde dies unter Variation der Reaktionsbedingungen durch diastereoselektive oxidative Hydroborierung des  $\beta$ -Pinens (siehe Schema 3.1). Entgegen den Originalvorschriften<sup>[140-142]</sup> wurde die große Menge des hierfür benötigten Borans *in situ* aus Natriumborhydrid und Dimethylsulfat erzeugt, was eine kostengünstige Alternative zum kommerziell erhältlichen  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  darstellt.<sup>[143]</sup> Die Hydroborierung verläuft stereospezifisch als *syn*-Addition, wobei alle drei B-H-Bindungen des Borans über einen Vierzentrenübergangszustand an je eine C-C-Doppelbindung des  $\beta$ -Pinens addieren können. Die elektrophile Addition des Boratoms erfolgt unter sterischen Gesichtspunkten nach *anti*-MARKOVNIKOV.

Durch Erhitzen des Trialkylborans auf 140 °C lässt sich das zunächst gebildete kinetisch begünstigte *cis*-Isomer in das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomer überführen.<sup>[140]</sup> Das entstandene Organoboran kann direkt weiterverarbeitet werden,

sodass die anschließende Oxidation mit einer basisch wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid über das Zwischenprodukt eines Trialkylborats zu den gewünschten Myrtanyl-Alkoholen führt. „Myr“ bezeichnet im Weiteren den jeweiligen *cis*- oder *trans*-Myrtanyl-Rest.



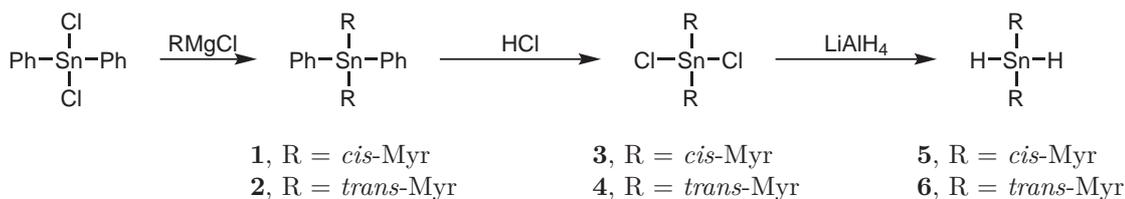
**Schema 3.1:** Bildung der Myrtanole (MyrOH) aus  $(-)\text{-}\beta\text{-Pinen}$  über die Zwischenstufe der jeweiligen Triorganoborane,<sup>[141]</sup> Erhöhung ihrer optischen Reinheit durch Umkristallisation der Monophthalsäureester und Umsetzung zu Myrtanylchloriden (MyrCl).<sup>[143,144]</sup>

Die Diastereomerenreinheit der auf diese Weise hergestellten Terpenalkohole (*cis*-Myrtanol: 95 % d. e., *trans*-Myrtanol: 74 % d. e.; Schätzung anhand der integralen Verhältnisse im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) konnte durch Umkristallisation der aus ihnen synthetisierten Monophthalsäureester gesteigert werden. Basische Hydrolyse der Phthalsäureester lieferte enantiomerenreines *cis*-Myrtanol (> 98 % d. e.) und *trans*-Myrtanol (> 98 % d. e.),<sup>[143]</sup> welche sich anschließend bequem und ohne Beeinträchtigung der stereochemischen Integrität durch das APPEL-Reagenz ( $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$ ) in die chlorierten Kohlenwasserstoffe *cis*- und *trans*-Myrtanylchlorid überführen ließen.<sup>[144]</sup>

### 3.1.2 Synthese von Bis(myrtanyl)zinndihydriden

Für einen schematischen Überblick über die nachfolgenden Syntheseschritte hin zu für Polymerisationszwecke einsetzbaren Bis(*cis*-myrtanyl)- und Bis(*trans*-myrtanyl)-zinndichloriden sowie Bis(*cis*-myrtanyl)- und Bis(*trans*-myrtanyl)zinndihydriden siehe Schema 3.2.

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten isomeren Myrtanylchloride las-



**Schema 3.2:** Syntheseübersicht zur Herstellung von Bis(*cis*-myrtanyl)- und Bis(*trans*-myrtanyl)zinn-Verbindungen.

sen sich mit Magnesium in die entsprechenden GRIGNARD-Reagenzien überführen, welche durch Umsetzung mit Zinnchloriden zur Einführung des *cis*- bzw. *trans*-Myrtanylrestes am Zinn geeignet sind.<sup>[145]</sup> Die Stereochemie wird hierbei nicht beeinflusst.

Durch die Reaktion von Diphenylzinnchlorid ( $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ ) mit 2 Äquivalenten der jeweiligen GRIGNARD-Reagenz konnten die enantiomerenreinen Substanzen **1** und **2** in hoher Ausbeute als farblose Öle erhalten werden, wobei **1** bei Raumtemperatur gegenüber **2** eine deutlich höhere Viskosität aufweist.

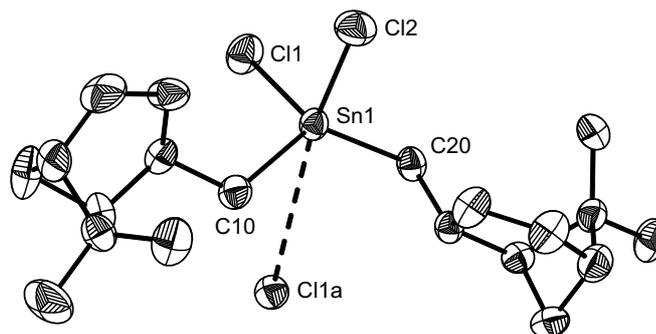
Die Bis(myrtanyl)diphenylstannane **1** und **2** liefern  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signale bei  $\delta -78.7$  bzw.  $-79.2$  ppm. Die relative Konfiguration der Myrtanylreste wurde durch die vollständige Charakterisierung aller  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Resonanzen bestätigt (siehe Kapitel 6: Experimenteller Teil).

Die Darstellung von Organozinnhalogeniden gelingt beispielsweise durch die Spaltung von Sn-C-Bindungen mittels Halogenwasserstoff oder Dihalogenen.<sup>[146]</sup> Die Umsetzung von **1** bzw. **2** mit konzentrierter Salzsäure (conc. HCl) bei Raumtemperatur führt zu einer vollständigen Abspaltung der Phenylgruppen und ergibt die korrespondierenden Bis(myrtanyl)zinnchloride **3** bzw. **4** in nahezu quantitativer Ausbeute als weiße Feststoffe. Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemischen Verschiebungen für **3** und **4** liegen bei  $\delta 116.3$  und  $118.3$  ppm. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan lieferte farblose Einkristalle, welche röntgenographisch vermessen werden konnten.

Die Molekülstrukturen von **3** und **4** sind in den Abbildungen 3.1 und 3.2, dazugehörige ausgewählte Bindungsparameter in den Tabellen 3.1 und 3.2 dargestellt.

Die Molekülstrukturen der Substanzen **3** und **4** bestätigen sowohl die Identität der Verbindungen, als auch die relative und absolute (FLACK-Parameter) Konfiguration der *cis*- und *trans*-Myrtanylreste.

Die räumliche Anordnung um das Zinnatom von **3** ist tetraedrisch mit einer schwa-



**Abbildung 3.1:** Molekülstruktur von Bis(*cis*-myrtanyl)zinnchlorid;<sup>[147]</sup> die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 3.1:** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **3**.

Sn1–Cl1	2.363(2)	Cl1–Sn1–Cl2	99.87(7)
Sn1–Cl2	2.348(2)	Cl1–Sn1–C10	106.62(17)
Sn1–C10	2.131(6)	Cl1–Sn1–C20	106.60(16)
Sn1–C20	2.141(5)	Cl2–Sn1–C10	109.81(17)
Sn1–Cl1a	3.890(2)	Cl2–Sn1–C20	105.77(15)
		C10–Sn1–C20	125.28(22)

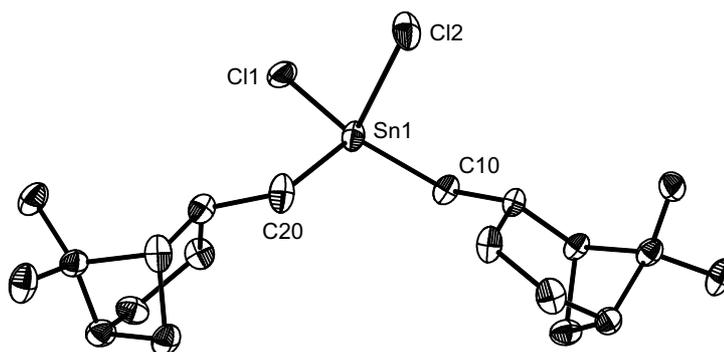
chen zusätzlichen intermolekularen Sn $\cdots$ Cl Wechselwirkung (3.890(2) Å; Symmetriecode:  $a = 0.5 + x, 0.5 - y, 1 - z$ ) zu einem im Kristallgitter benachbarten Molekül (4 + 1 Koordination).

Es ist bemerkenswert, dass Verbindung **4** hingegen im kristallinen Zustand sechs kristallographisch unabhängige Konformere aufweist, wovon vier eine ähnliche 4 + 1 Koordination (3.573(2) – 3.664(3) Å) zeigen (vgl. Abbildung 3.3 und Anhang).<sup>1</sup> In zwei Konformeren treten keine zusätzlichen Sn $\cdots$ Cl Wechselwirkungen auf. Die Gründe für das Auftreten einer so großen Zahl unabhängiger Konformere liegen vermutlich in Packungseffekten in Verbindung mit asymmetrischen Substituenten und den intermolekularen Sn $\cdots$ Cl Wechselwirkungen.<sup>2</sup> Gleichwohl sind die strukturellen Unterschiede aller sechs Konformere von **4** als marginal anzusehen.

Neben Organozinnhalogeniden sind Organozinnhydride die vielseitigsten Reagenzien und lassen sich aus ersteren bequem herstellen. Ihre Stabilität nimmt mit zuneh-

<sup>1</sup>In der „Cambridge Structural Database“ finden sich neben **4** nur vier weitere Sn-organische Verbindungen mit 6 oder mehr kristallographisch unabhängigen Konformeren (Z) in der Elementarzelle (jeweils zwei Verbindungen mit Z=6<sup>[148,149]</sup>, eine mit Z=8<sup>[150]</sup> sowie eine mit Z=32<sup>[151]</sup>).

<sup>2</sup>Anzahl und Reichweite intermolekularer Sn $\cdots$ Cl Wechselwirkungen wurden für Diorganozinnchloride mit unterschiedlichen Substituenten bereits detailliert untersucht.<sup>[152]</sup>



**Abbildung 3.2:** Molekülstruktur von **4**,<sup>[147]</sup> die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 3.2:** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von **4**.

Sn1–Cl1	2.343(5)	Cl1–Sn1–C10	107.24(17)
Sn1–Cl2	2.352(3)	Cl1–Sn1–C20	111.93(17)
Sn1–C10	2.122(6)	Cl2–Sn1–C10	105.05(19)
Sn1–C20	2.156(8)	Cl2–Sn1–C20	107.14(21)
		C10–Sn1–C20	122.97(23)

menden Alkylierungsgrad zu.<sup>[146]</sup> So zerfällt  $\text{SnH}_4$  langsam bei Raumtemperatur, während  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  bei einer Lagerung unter Luftausschluss im Kühlschrank einige Wochen haltbar ist. Die im Rahmen dieser Arbeit zum Zwecke der übergangsmetallkatalysierten Dehydropolymerisation benötigten Diorganozinndihydride sollten daher möglichst frisch hergestellt und allenfalls kurzfristig unter Luftausschluss und vor Licht geschützt bei  $-20^\circ\text{C}$  gelagert werden.

Die Bis(myrtanyl)zinndihydride **5** und **6** lassen sich durch Reduktion der korrespondierenden Bis(myrtanyl)zinndichloride **3** und **4** mit Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{LiAlH}_4$ ) in nahezu quantitativer Ausbeute als farblose, luftempfindliche Öle herstellen. In deuteriertem Benzol ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) aufgenommene protonengekoppelte  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren von **5** bzw. **6** weisen Triplets bei  $\delta -223.2$  bzw.  $-225.7$  ppm auf. Die ermittelte Kopplungskonstante der jeweiligen  $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplung liegt bei 1667 respektive 1674 Hz. In den Infrarot-Spektren der reinen Verbindungen zeigt sich jeweils nur eine charakteristische scharfe Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} 1827$  bzw.  $1832\text{ cm}^{-1}$ , welche den Sn–H-Streckschwingungen zugeordnet wird.

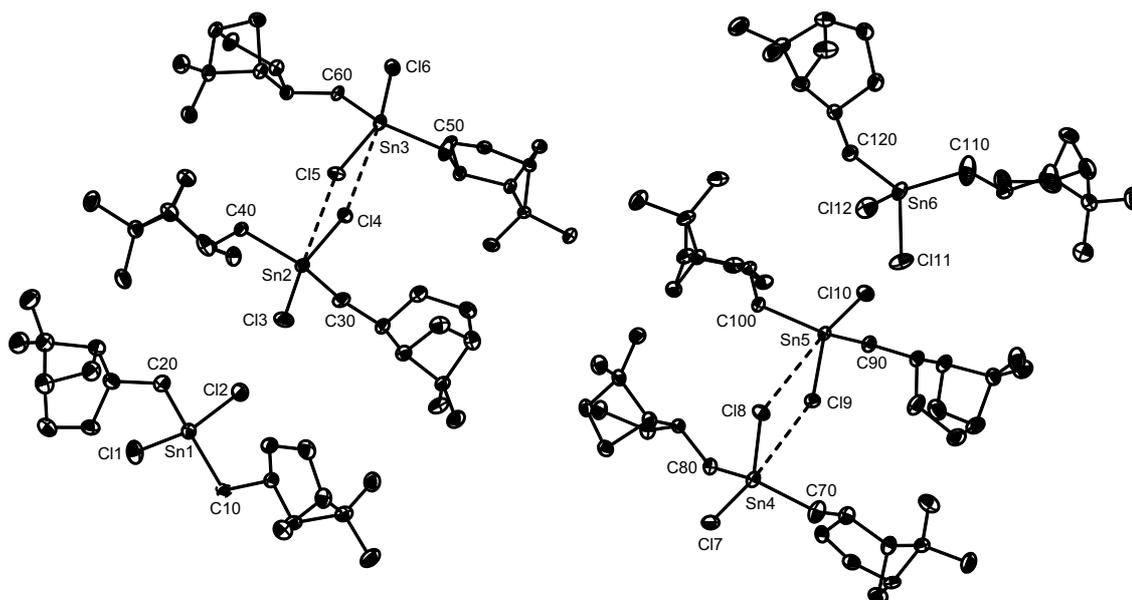


Abbildung 3.3: Orientierung der Konformere 1–6 von **4** innerhalb der Elementarzelle;<sup>[147]</sup> die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

### 3.1.3 Polymerisationsversuche von Bis(myrtanyl)zinndichloriden (**3**, **4**) und Bis(myrtanyl)zinndihydriden (**5**, **6**)

Wie in Kapitel 1.5 beschrieben, werden derzeit hauptsächlich zwei prinzipielle Routen zur Herstellung von Polystannanen angewandt, die reduktive Dehalogenierung von Diorganozinndichloriden mit Alkali- oder Erdalkalimetallen<sup>[97,106,153,154]</sup> und die übergangsmetallkatalysierte Dehydropolymerisation von Diorganozinndihydriden.<sup>[89,103–105,113,114,119]</sup>

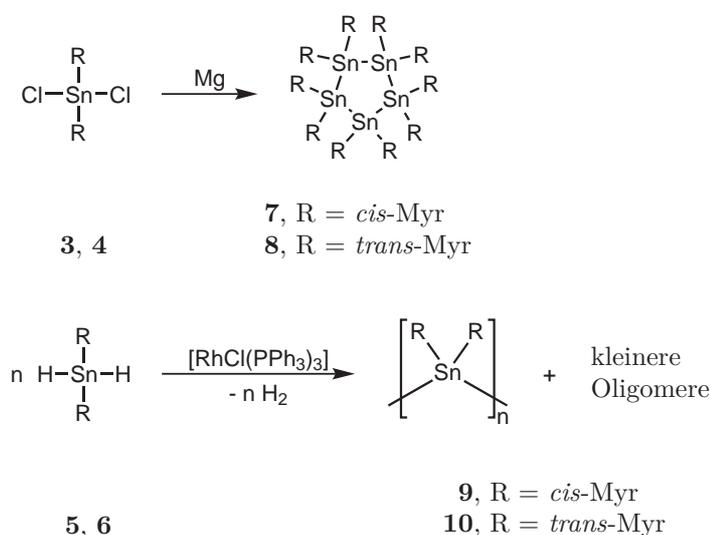
Molloy *et al.* berichteten, dass die kinetisch kontrollierte Reduktion von  $\text{Bu}_2^n\text{SnCl}_2$  mittels Natrium in Toluol bei 60 °C sowohl hochmolekulare Polymere  $\text{poly}(\text{Bu}_2^n\text{Sn})_n$  ( $n \approx 4000\text{--}5000$ ) als auch 5- und 6-gliedrige cyclische Oligomere  $\text{cyclo}(\text{Bu}_2^n\text{Sn})_5$  und  $\text{cyclo}(\text{Bu}_2^n\text{Sn})_6$  in unterschiedlichen Verhältnissen liefert.<sup>[106]</sup> Hingegen führt die Reduktion von sterisch anspruchsvolleren Diorganozinndichloriden ausschließlich zur Bildung von kleineren Oligostannanringen ( $\text{Bu}_2^t\text{SnCl}_2$  ergibt bspw.  $\text{cyclo}(\text{Bu}_2^t\text{Sn})_4$ ).<sup>[97,154]</sup>

Unter denselben oben genannten Reaktionsbedingungen führte die Reduktion von *cis*- $\text{Myr}_2\text{SnCl}_2$  (**3**) und *trans*- $\text{Myr}_2\text{SnCl}_2$  (**4**) jeweils zu einer komplexen Mischung nicht näher bestimmter Produkte. Die  $^{119}\text{Sn}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Rohprodukt-

mischungen wiesen jeweils mehr als 10 Signale auf. Eine mögliche Erklärung könnte in dem Zerfall des gespannten bicyclischen *cis*- und *trans*-Myrtanylgerüsts unter diesen harschen Reaktionsbedingungen liegen.

Jousseaume *et al.* beschreiben die mildere Reduktion von  $\text{Bu}_2^n\text{SnCl}_2$  mittels (durch 1,2-Dibromethan aktiviertes) Magnesium in THF bei 60 °C. Diese Reaktionsführung lieferte eine etwa äquimolare Mischung aus *cyclo*-( $\text{Bu}_2^n\text{Sn}$ )<sub>5</sub> und *cyclo*-( $\text{Bu}_2^n\text{Sn}$ )<sub>6</sub> in sehr hoher Ausbeute, jedoch keine hochmolekulare Fraktion.<sup>[153]</sup>

Die unter ähnlichen Bedingungen bei Raumtemperatur durchgeführte Reduktion von **3** und **4** lieferte, wie in Schema 3.3 dargestellt, die fünfgliedrigen Oligostannanringe **7** und **8** als weiße, luftempfindliche Feststoffe in nahezu quantitativer Ausbeute.



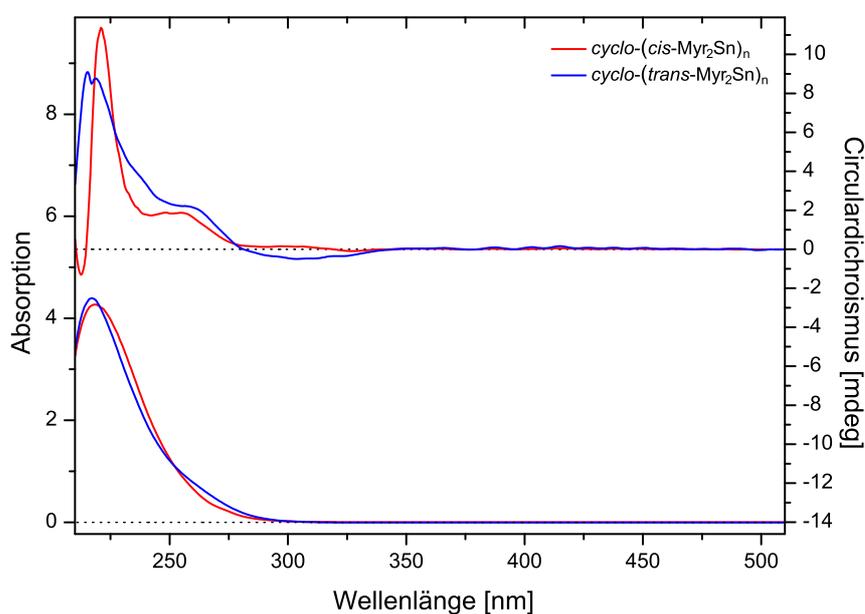
**Schema 3.3:** Polymerisation der Bis(myrtanyl)zinn-Verbindungen **3** und **4** sowie **5** und **6**.

Eine GPC-Analyse (Gel-Permeations-Chromatographie) der Rohprodukte bestätigte eine niedermolekulare und zeigte keine Anzeichen für das Vorhandensein einer hochmolekularen Fraktion. <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie ( $\text{CDCl}_3$ ) offenbarte, dass jeweils nur ein Produkt gebildet wurde. Die <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren von **7** bzw. **8** zeigen Signale bei  $\delta$  -209.9 respektive -218.1 ppm in guter Übereinstimmung mit der für *cyclo*-( $\text{Bu}_2^n\text{Sn}$ )<sub>5</sub> berichteten Verschiebung [ $\delta(^{119}\text{Sn})$ : -201.2 ppm]<sup>[153]</sup>. Die Signale von **7** und **8** werden jeweils von zwei Satellitenpaaren gleicher Intensität begleitet, welche Indikatoren für <sup>1</sup>*J*(<sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn)- und <sup>2</sup>*J*(<sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn)-Kopplungen von 471 und 328 Hz für **7** und 494 und 437 Hz für **8** darstellen. Diese sind vergleichbar mit denen von *cyclo*-( $\text{Bu}_2^n\text{Sn}$ )<sub>5</sub> (476 und 461 Hz)<sup>[153]</sup>. Die Größe und relative Intensität der

Zinnsatelliten im Verhältnis zum Hauptsignal stellt einen eindeutigen Beweis für das Vorhandensein der fünfgliedrigen Ringstruktur dar.<sup>[155]</sup>

Unabhängig davon wurde die Ringgröße durch Massenspektrometrie bestätigt. Die für **7** und **8** bei 220 °C aufgenommenen EI-MS-Spektren zeigen den höchsten Massencluster bei 1966.2 g · mol<sup>-1</sup>, welcher dem Molekülsignal des Pentamers zugeordnet wurde. Beide Spektren weisen zudem ein Signal bei 1572.9 g · mol<sup>-1</sup> auf, welcher auf die vorübergehende Bildung eines Tetramers infolge der Fragmentierung bei höheren Temperaturen schließen lässt.

Die CD- und UV/Vis-Spektren von **7** und **8** in THF sind in Abbildung 3.4 dargestellt.



**Abbildung 3.4:** CD- und UV/Vis-Spektren der cyclischen Bis(myrtanyl)zinn-Pentamere **7** und **8**.

Im Einklang mit der fünfgliedrigen Ringstruktur zeigen die UV/Vis-Spektren von **7** und **8** Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\max}$  219 bzw. 217 nm, welche den  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  Übergängen der Sn–Sn-Bindungen zugeordnet wurden.<sup>[156,157]</sup> Das CD-Spektrum von **7** zeigt sowohl einen positiven COTTON-Effekt bei  $\lambda$  216 und 255 (Schulter) nm als auch einen negativen COTTON-Effekt bei  $\lambda$  213 nm, während im CD-Spektrum von **8** lediglich ein positiver COTTON-Effekt bei  $\lambda$  216, 219 und 257 (Schulter) nm erkennbar ist. Das Zusammentreffen von UV/Vis- und CD-Signalen sowie deren eindeutige Zuordnung weisen darauf hin, dass die Sn–Sn-Bindung die chirale Umgebung der UV-inaktiven Myrtanylsubstituenten „spürt“.

Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Tilley *et al.*<sup>[89,90]</sup> wurde eine Reihe von Polystannanen über den Weg der Dehydropolymerisation hergestellt.<sup>[103–105,113,114,119]</sup> Die wohl höchsten Ausbeuten und Molekulargewichte von Polymeren wurden hierbei mit  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  und dem WILKINSON-Katalysator  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  in THF erzielt.<sup>[103,104]</sup>

Wendet man dieselben Reaktionsbedingungen auf die Dehydropolymerisation von *cis*- $\text{Myr}_2\text{SnH}_2$  (**5**) und *trans*- $\text{Myr}_2\text{SnH}_2$  (**6**) an, so erhält man eine gelbe hochviskose Mischung aus den licht- und luftempfindlichen Polystannanen Poly[bis(*cis*-myrtanyl)]stannan (**9**) bzw. Poly[bis(*trans*-myrtanyl)]stannan (**10**) und Oligomeren (vgl. Schema 3.3), welche nicht getrennt werden konnte.

Aufgrund der Viskosität und Empfindlichkeit der Substanzen konnten leider weder brauchbare  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren noch GPC-Daten erhalten werden. Allerdings sprechen die UV/Vis-Daten der verdünnten Reaktionsmischung für das Vorhandensein einer hochmolekularen Fraktion. Die UV/Vis- und CD-Spektren (THF) von **9** und **10** sind in den Abbildungen 3.5 und 3.6 wiedergegeben. In den UV/Vis-Spektren finden sich Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\text{max}}$  416 nm für Verbindung **9** und bei 417 nm für **10**, welche auf delokalisierte  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  Übergänge langkettiger Polystannane schließen lassen.<sup>[89,103–105,113,114,119]</sup>

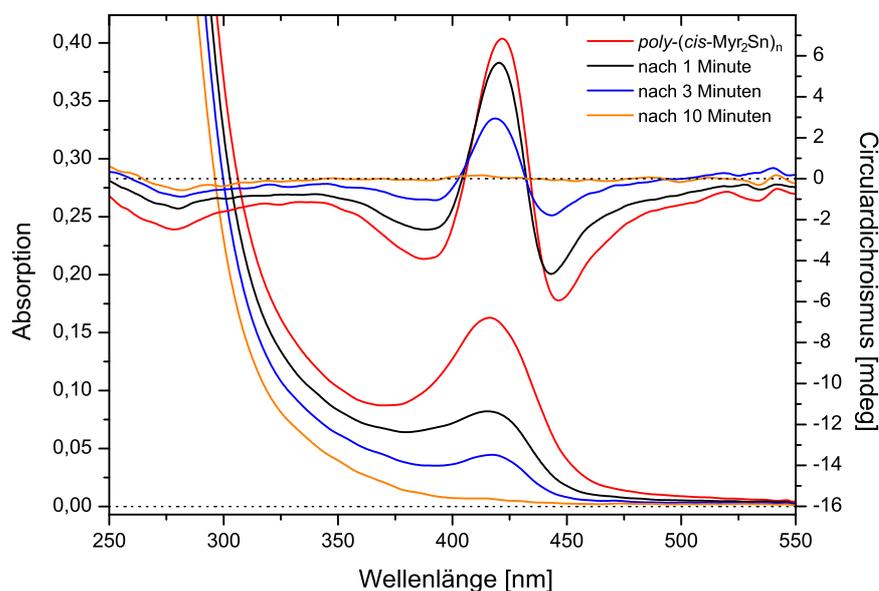


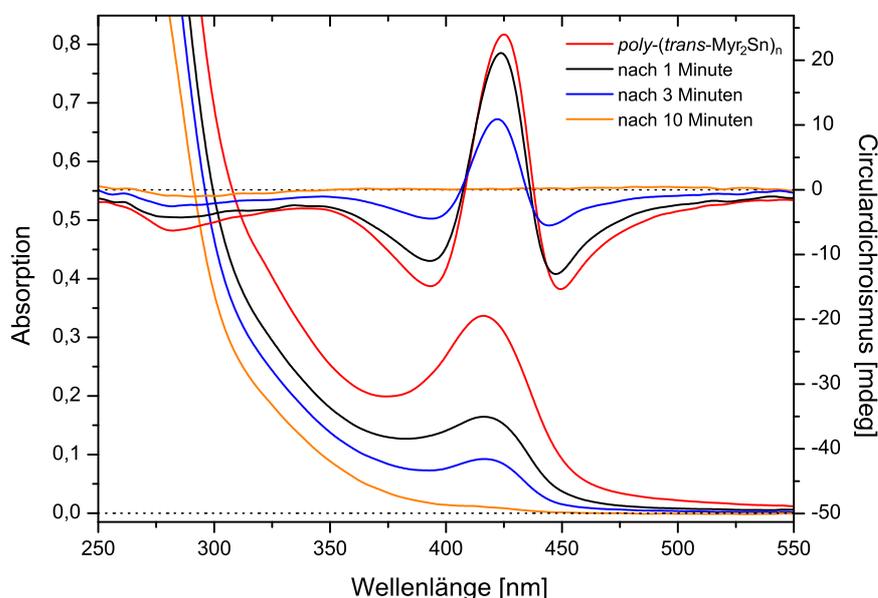
Abbildung 3.5: CD- und UV/Vis-Spektren von **9**.

Lösungen von **9** und **10** sind extrem lichtempfindlich. Werden sie Umgebungslicht ausgesetzt verblasst ihre gelbe Färbung innerhalb weniger Minuten vollständig und die Absorptionsmaxima um  $\lambda_{\text{max}}$  400 nm können nicht mehr nachgewiesen werden.

Die CD-Spektren offenbaren einen positiven COTTON-Effekt der für **9** bei  $\lambda$  422 nm und für **10** bei 425 nm liegt. Da CD-Spektroskopie auf der unterschiedlichen Absorption von links- und rechtszirkular polarisierter Strahlung einer bestimmten Wellenlänge durch chirale Chromophore beruht und die Myrtanylsubstituenten in diesem Bereich nicht UV-aktiv sind, kann der Effekt in diesem Fall eindeutig auf das delokalisierte  $\sigma$ -Elektronensystem der Zinnkette zurückgeführt werden.

*Es konnte erstmals der experimentelle Beweis erbracht werden, dass sich die chirale Information von Alkylseitenketten auf das Rückgrat eines Polystannans übertragen lässt.*

Die Polystannane **9** und **10** nehmen höchstwahrscheinlich eine helikale Konformation an, in der der rechtsgängige Drehsinn (angezeigt durch den positiven COTTON-Effekt) überwiegt.



**Abbildung 3.6:** CD- und UV/Vis-Spektren von **10**.

Bedauerlicherweise gelang es nicht, die Polystannane  $poly-(Myr_2Sn)_n$  (**9** und **10**) zu isolieren. Weder das Ausfällen aus  $-80^\circ\text{C}$  kaltem Methanol, eine Methode die bei den meisten Polysilanen<sup>[23,24,158–160]</sup> erfolgreich angewendet wird, noch das Ausfrieren aus der Reaktionslösung, häufig bei Polystannanen<sup>[103,104]</sup> angewandt, führten zum gewünschten Ergebnis.

Die beschriebenen Schwierigkeiten bei der Isolierung der Polystannane **9** und **10** sowie deren mangelnde Stabilität legten die Vermutung nahe, dass dies auf die Größe

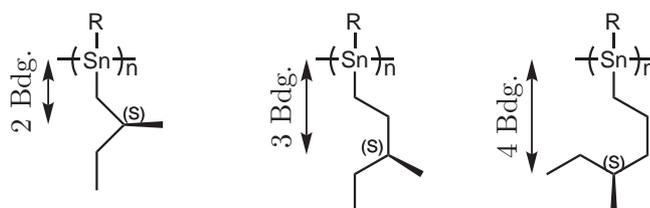
der Myrtanylreste zurückzuführen sei,<sup>[143]</sup> zumal auch Caseri *et al.* in ihrer Studie an achiralen Poly(dialkylstannanen) mit linearen oder/und verzweigten Alkylgruppen eine hohe Sensibilität der Polymerisation gegenüber der sterischen Hinderung in der Nähe der Zinnatome fanden.<sup>[126]</sup>

## 3.2 Synthese und Polymerisation von 2-Methylbutyl-, 3-Methylpentyl- und 4-Methylhexylzinn-Verbindungen

### 3.2.1 Herstellung von (2*S*)-, (2*R*)- und (*rac*)-2-Methylbutylchlorid

Wie bereits erwähnt, wurden die bis dato wohl höchsten Polymerausbeuten und Molekulargewichte für die Dehydropolymerisation von  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  mit dem WILKINSON-Katalysator  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  berichtet.<sup>[103,104]</sup> Um diesen und den eigenen Ergebnissen Rechnung zu tragen, sollten anstelle der sterisch anspruchsvollen Myrtanylreste fortan Dialkylzinn-dihydride mit kleineren chiralen Resten, ausgehend von optisch nahezu reinem und kommerziell erhältlichen (-)-(2*S*)-2-Methylbutanol, für Dehydropolymerisationsreaktionen eingesetzt werden.

Für die Untersuchung des Einflusses des Abstands zwischen dem chiralen Kohlenstoffatom und dem Polymerrückgrat (siehe Tafel 3.1) sollten (3*S*)-3-Methylpentyl- und (4*S*)-4-Methylhexyl-Reste genutzt werden, welche durch Verlängerung der Kohlenstoffkette<sup>[161,162]</sup> aus (2*S*)-2-Methylbutanol zugänglich sind.<sup>3</sup>

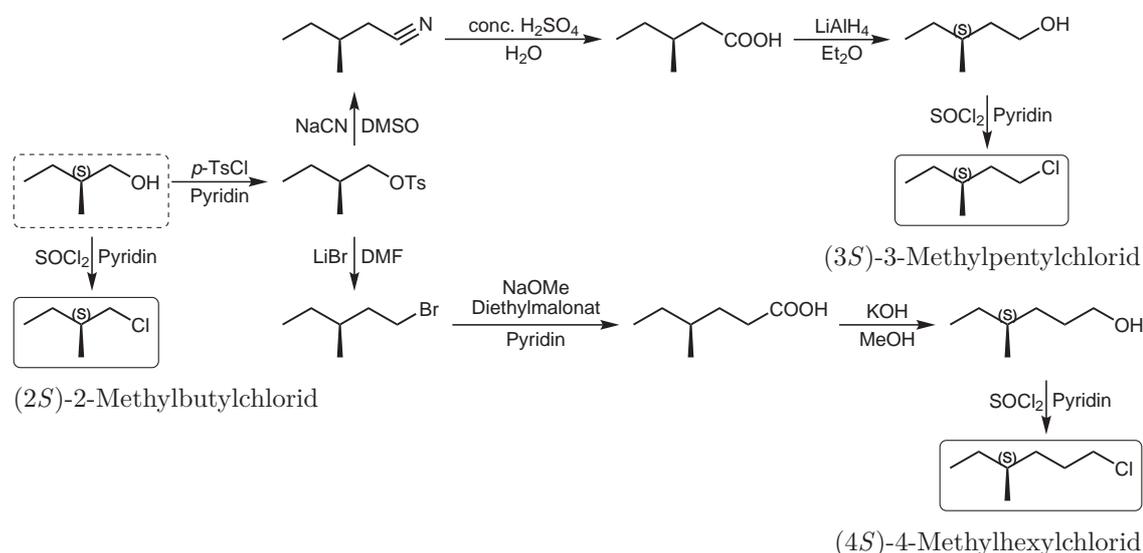


**Tafel 3.1:** Beispiele für zur Herstellung vorgesehene chirale Polystannane bei denen der Abstand des chiralen Kohlenstoffzentrums zum Polymerrückgrat von 2 auf 3 bzw. 4 Bindungen erhöht wird. „R“ steht entweder für *n*-Butyl- oder den jeweiligen zweiten chiralen Rest.

Der von (2*S*)-2-Methylbutanol ausgehende Syntheseweg zu den chiralen Alkoholen<sup>[161,162]</sup> (3*S*)-3-Methylpentanol und (4*S*)-4-Methylhexanol sowie deren anschlie-

<sup>3</sup>(3*S*)-3-Methylpentanol und (4*S*)-4-Methylhexanol sind zwar kommerziell erhältlich, wurden jedoch aus Kostengründen nach Literaturvorschrift<sup>[162]</sup> in den benötigten Mengen hergestellt.

ßende Überführung mittels Thionylchlorid in die für die Einführung am Zinn geeigneten Chloride<sup>[163]</sup> (*2S*)-2-Methylbutylchlorid, (*3S*)-3-Methylpentylchlorid und (*4S*)-4-Methylhexylchlorid findet sich in Schema 3.4. In Analogie hierzu wurde der ebenfalls kommerziell erhältliche racemische Alkohol (*rac*)-2-Methylbutanol in das entsprechende Chlorid überführt.<sup>4</sup>



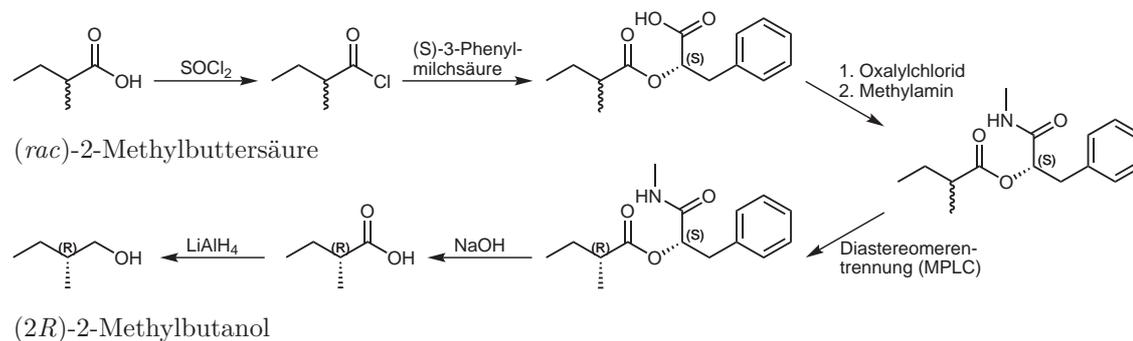
**Schema 3.4:** Herstellung von (*2S*)-2-Methylbutyl-, (*3S*)-3-Methylpentyl- und (*4S*)-4-Methylhexylchlorid ausgehend von (*2S*)-2-Methylbutanol.<sup>[162,163]</sup>

Bedeutend schwieriger gestaltete sich die Eduktsynthese zur Herstellung eines spiegelbildlichen Polystannans ausgehend von (*2R*)-2-Methylbutanol zur Verifizierung des zu erwartenden entgegengesetzten COTTON-Effekts. Im Gegensatz zu (*2S*)-2-Methylbutanol ist (*2R*)-2-Methylbutanol nicht kommerziell erhältlich.<sup>[164–166]</sup> Um letzteres optisch rein und in hinreichend großen Mengen zu erhalten, wurden verschiedene Wege mit unterschiedlichem Erfolg beschrieben.<sup>5</sup>

<sup>4</sup>Die Schwierigkeiten bei der Chloridsynthese lagen, besonders bei den kurz-kettigen Verbindungen, in deren extrem hohen Volatilität, der sehr schlechten destillativen Trennbarkeit von etwaig verwendeten Lösungsmitteln und der Entfernung letzter Spuren von Thionylchlorid.

<sup>5</sup>In der Literatur finden sich einige Vorschriften zur Herstellung von (*2R*)-2-Methylbutanol. Beispielsweise erhielten Bestmann *et al.*<sup>[167]</sup> durch die Trennung der diastereomeren Phenylglycinolamide der 2-Methylbuttersäure und deren anschließende Reduktion die enantiomeren Alkohole. Ähnlich gingen Mori *et al.*<sup>[168]</sup> sowie Hjalmarsson und Högberg<sup>[169]</sup> vor. Geresh *et al.* stellten (*2R*)-2-Methylbutanol (82 % e. e.) über eine chemoenzymatische Synthese her, in welcher eine Bäckerhefe-katalysierte Reduktion den Schlüsselschritt darstellt. Guoqianguang *et al.*<sup>[170]</sup> synthetisierten (*2R*)-2-Methylbuttersäure mit 84 % e. e. über eine asymmetrische Alkylierung eines Prolinolamid-Derivats.<sup>[165]</sup> Bell *et al.*<sup>[171]</sup> erzielten mittels Zirkonium-katalysierter Ethyl-

Zunächst wurde der Versuch unternommen, (2*R*)-2-Methylbutanol durch säulenchromatographische Diastereomerentrennung zu erhalten (vgl. Schema 3.5).



**Schema 3.5:** Versuchte Herstellung von (2*R*)-2-Methylbutanol durch säulenchromatographische Diastereomerentrennung.<sup>[175,176]</sup>

Zum Erhalt des optisch reinen Alkohols in guten Ausbeuten durch Diastereomerentrennung und aus einem weiter unten angeführten Grund sollte (*S*)-3-Phenylmilchsäure-N-methylamid als chirales Auxiliar eingesetzt werden. Hierfür wurde die racemische Säure (*D,L*)-2-Methylbuttersäure zunächst mit Thionylchlorid in ihr Säurechlorid umgewandelt. Dieses wurde mit (*S*)-3-Phenylmilchsäure zu den entsprechenden diastereomeren Estern umgesetzt, welche anschließend mit Oxalylchlorid zunächst zu den jeweiligen Säurechloriden und diese wiederum durch die Reaktion mit Methylamin in die diastereomeren (*S*)-3-Phenylmilchsäure-N-methylamid-Derivate überführt werden konnten.<sup>[175,176]</sup> Mittels einer präparativen mit Kieselgel gefüllten MPLC-Säule (Länge: 50 cm, Durchmesser: 4 cm) sollte das gewünschte (*R,S*)-Diastereomer vom (*S,S*)-Diastereomer unter Verwendung eines *n*-Pentan-/Diethylether-Eluentengemisches (30 : 70) isoliert werden. Da für die direkte Darstellung des enantiomerenreinen Alkohols aus dem (*S*)-3-Phenylmilchsäure-N-methylamid-Derivat die Entstehung säulenchromatographisch schwer abtrennbarer Nebenprodukte ähnlicher Polarität berichtet wurde, sollte der (2*R*)-2-Methylbutyl-Alkohol durch Reduktion der durch Verseifung des Esters gewonnen (2*R*)-2-Methylbuttersäure hergestellt werden (aufgrund der gegen Racemisierung vergleichsweise empfindlichen 2-Methylbuttersäure und der leicht spaltbaren Esterbindung fiel die Wahl

---

magnisierung von Allylalkohol (2*R*)-Methylbutanol mit 20–60 % e. e. Mittels direkter asymmetrischer Hydroborierung der korrespondierenden Alkene lassen sich  $\beta$ -chirale Alkohole wie (2*R*)-2-Methylbutanol nur in geringer optischer Reinheit (21 % e. e.) darstellen.<sup>[172]</sup> Um den Alkohol mit zufriedenstellendem Enantiomerenüberschuss (70 % e. e.) zu erhalten muss der jeweilige Boronsäureester zuvor in das Aldehyd überführt werden, bevor dies zum chiralen Alkohol

auf (*S*)-3-Phenylmilchsäure-N-methylamid als Derivatisierungsreagenz)<sup>[175]</sup>.

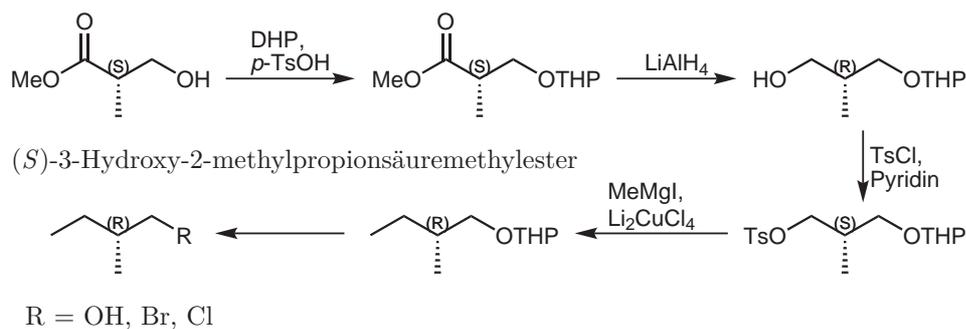
Leider konnten mit dem zur Verfügung stehenden Material (bei Trennansätzen von < 100 mg/Säule) maximal 20 % des gewünschten Diastereomers in Reinform isoliert werden. Bei einer Flussrate von etwa 35 ml/min (5 bar) wies das (*R,S*)-Diastereomeren eine Retentionszeit von 70–110 min auf (das (*S,S*)-Diastereomer eluierte zwischen 50 und 90 min). Infolge der anschließend mengenmäßig kleinen und schlecht handhabbaren Reaktionsansätze, der hohen Volatilität der (*2R*)-2-Methylbuttersäure und des (*2R*)-2-Methylbutanols<sup>[164,177]</sup> sowie dessen schlechter destillativer Trennbarkeit von Lösungsmitteln<sup>[171,178]</sup>, konnten für die folgenden Reaktionsschritte nur mangelhafte Ausbeuten erzielt werden. Angesichts des unverhältnismäßig hohen zeitlichen und finanziellen Aufwands (hohe benötigte Mengen an Lösungsmitteln und Kieselgel, schlechte Rückgewinnungsquote des Derivatisierungsreagenz) sowie der vorgenannten Probleme bei der Isolierung der Zielverbindung (*2R*)-2-Methylbutanol erschien die Methode der säulenchromatographischen Diastereomerentrennung wenig praktikabel.

Ein weiterer Versuch zur Herstellung von (*2R*)-2-Methylbutanol bzw. dessen Halogeniden wurde unter Nutzung des chiralen und kommerziell erhältlichen (*S*)-3-Hydroxy-2-methylpropionsäuremethylesters unternommen. Bei der in Schema 3.6 abgebildeten fünfstufigen Synthese wird zunächst die Hydroxylgruppe der Ausgangsverbindung mit Dihydropyran geschützt, bevor das Tetrahydropyran- (THP) Derivat mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Tetrahydropyranoyl-Alkohol reduziert wird. Der Umwandlung in das korrespondierende Tosylat folgt dessen kupferkatalysierte Methylierung mit Methylmagnesiumiodid. Da die in der Sequenz von Santangelo *et al.*<sup>[164,165]</sup> vorgeschlagene Umwandlung des Tetrahydropyranyl-Ethers zum (*2R*)-2-Methylbutanol mittels des Ionenaustauscherharzes Amberlyst®15 eine (verlustreiche) säulenchromatographische Aufarbeitung des Produktgemisches erforderlich macht (in der Originalliteratur findet sich einzig für diesen Reaktionsschritt keine Angabe der Ausbeute) sowie aufgrund der vergleichsweise schlechten erzielbaren Ausbeute bei der anschließenden Überführung dieses kurzkettigen Alkohols in das entsprechende Bromid<sup>[179]</sup> oder Chlorid<sup>[180]</sup> wurde zudem versucht, die Halogenide direkt aus dem Tetrahydropyranyl-Ether<sup>[177,179,181]</sup> zu synthetisieren.

Versuche der Bromierung des Tetrahydropyranyl-Ethers mit Triphenylphosphinbromid, *in situ* hergestellt aus Triphenylphosphin und Brom, lieferten jedoch ei-

---

reduziert werden kann.<sup>[173,174]</sup>



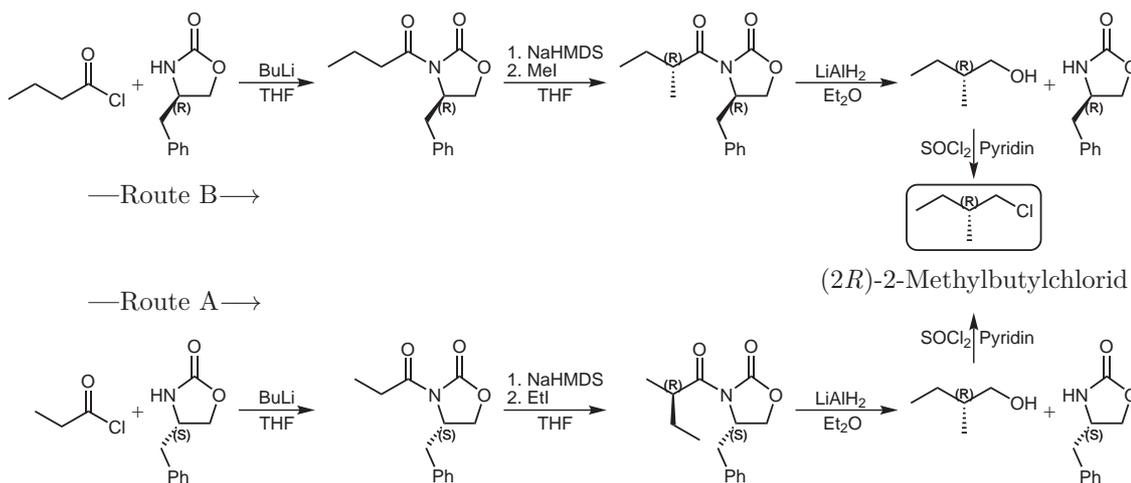
**Schema 3.6:** Syntheseweg zum (2*R*)-2-Methylbutyl-Alkohol, -bromid oder -chlorid, ausgehend von (*S*)-3-Hydroxy-2-methylpropionsäuremethylester.<sup>[164,165,179,181]</sup>

ne Mischung des Alkylbromids mit einer Vielzahl nicht näher bestimmter Nebenprodukte. Die Ursache hierfür wurde in den relativ harschen Reaktionsbedingungen vermutet. Für die Nutzung einer milderen Methode zur Bromierung wurde das Bromtriphenylphosphonium-Salz *in situ* aus Triphenylphosphin und 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadien-1-on hergestellt.<sup>[182]</sup> Letzteres ist aus der Reaktion von 2,4,6-Tribromphenol mit Brom leicht zugänglich.<sup>[183]</sup> Erneut wiesen aufgenommene NMR-Spektren auf das Vorhandensein diverser Nebenprodukte hin. Auch die Abtrennung des bei der Reaktion entstehenden Triphenylphosphinoxids gestaltete sich schwierig. Weder wiederholte Extraktion mit *n*-Pentan noch Flash-Chromatographie erzielten die gewünschte Aufreinigung und hatten lediglich große Verluste des hoch volatilen Produkts<sup>[164]</sup> zur Folge.

Die Synthese des stabileren und etwas weniger flüchtigen (2*R*)-2-Methylbutylchlorids aus dem Tetrahydropyranyl-Ether wurde unter Einsatz von Phosgeniminiumchlorid (VIEHE Salz) versucht. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Rohproduktes fanden sich 32 intensive und diverse weniger intensive Signale. Von den nach Säulenchromatographie erhaltenen Fraktionen enthielt keine das gewünschte Produkt, weshalb schließlich auch die in Schema 3.6 gezeigte Route für die Synthese des (*R*)-enantiomeren Alkohols bzw. der Halogenide im Rahmen dieser Arbeit verworfen wurde.

Lag bei den bisherigen Versuchen zur kostengünstigen Herstellung von (2*R*)-2-Methylbutanol (bzw. dessen Halogeniden) in hinreichend großen Mengen die Präferenz auf der Nutzung bereits vorhandener Chiralität, sollte nun versucht werden, die gewünschte Chiralität zu erzeugen. Eine Möglichkeit stellt hierbei die Verwendung eines vielfach in der Synthese chiraler Kohlenstoffgerüste eingesetzten EVANS-Auxiliars dar. So setzten Cane *et al.*<sup>[184]</sup> für die Herstellung von (2*R*)-2-Methylbutanol in einer dreistufigen Synthese das EVANS-Auxiliar (4*R*)-Benzyl-2-oxazolidinon

ein, welches zunächst mit *n*-Butyllithium deprotoniert und anschließend mit Butyrylchlorid umgesetzt wird (vgl. Route B in Schema 3.7). Das entstandene Imid wird danach mit Natriumhexamethyldisilylamid (NaHMDS) deprotoniert und das intermediäre Imidenolat mit Methyljodid zur Reaktion gebracht. Durch Reduktion des methylierten Imids mit  $\text{LiAlH}_4$  lässt sich das gewünschte (*2R*)-2-Methylbutanol isolieren und das Evans-Auxiliar zurückgewinnen.



**Schema 3.7:** Versuchte (Route A) und erfolgreiche Herstellung (Route B)<sup>[163,184]</sup> von (*2R*)-2-Methylbutylchlorid.

Aus Kostengründen – der Preis des von Cane *et al.*<sup>[184]</sup> eingesetzten (*4R*)-Benzyl-2-oxazolidinons lag zum Zeitpunkt der Versuche vierfach über dem des entsprechenden (*S*)-Enantiomers – wurde zunächst von dem günstigeren (*4S*)-Benzyl-2-oxazolidinon ausgegangen, was jedoch eine entscheidende Abwandlung der oben beschriebenen Sequenz erfordert. Um letztlich die gewünschte (*R*)-Konfiguration des Alkohols zu erhalten, muss aufgrund der räumlichen Orientierung der Benzylgruppe des (*4S*)-Benzyl-2-oxazolidinons mit Propionylchlorid (anstelle von Butyrylchlorid) acyliert, die nachfolgende Alkylierung mit Ethyljodid (statt Methyljodid) durchgeführt werden (siehe Route A des Schemas 3.7).

Obwohl die Acylierung problemlos gelang, konnten beim folgenden Reaktionsschritt, der stereoselektiven elektrophilen Substitution mit Ethyljodid, leider keine zufriedenstellenden Umsätze erzielt werden. Trotz vielfältiger Variation der Reaktionsführung hinsichtlich Temperatur, Reaktionsdauer und stöchiometrischer Verhältnisse verliefen die Reaktionen allesamt unvollständig. Die Produkt : Edukt-Verhältnisse variierten extrem und waren unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht reproduzierbar.

Da die Produktgemische weder destillativ noch säulenchromatographisch aufgereinigt werden konnten, wurde Route A zur Herstellung von (2*R*)-2-Methylbutanol nicht weiter verfolgt, sondern der zuvor beschriebene literaturbekannte<sup>[184]</sup> (kostenintensivere) Syntheseweg ausgehend von (4*R*)-Benzyl-2-oxazolidinon (Route B) nachvollzogen.

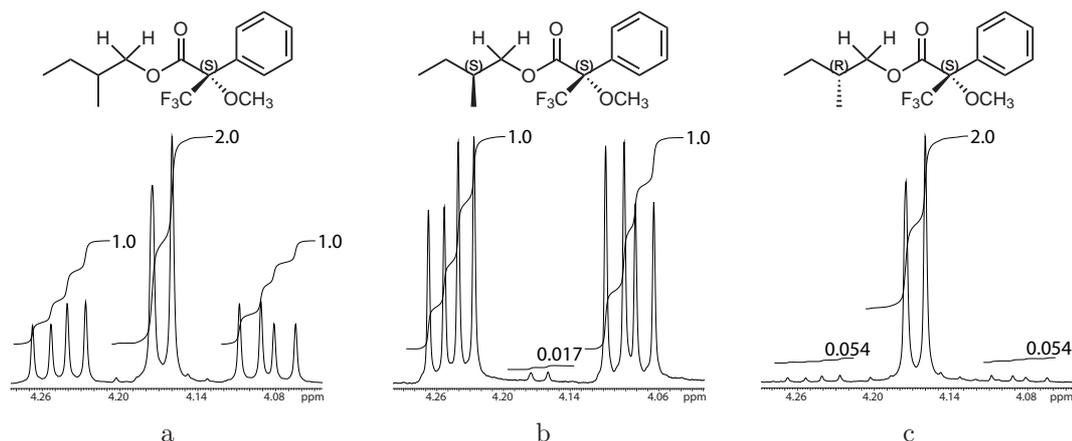
Während jedoch sowohl beim Acylierungs- und Alkylierungsschritt die in der Literatur angegebenen Ausbeuten nach säulenchromatographischer Aufreinigung (nahezu quantitativ bzw. 66 %) erzielt werden konnten, gestaltete sich die Isolierung des reinen (2*R*)-2-Methylbutanols abermals schwierig. Cane *et al.*<sup>[184]</sup> führen die Reduktion des methylierten Imids mit LiAlH<sub>4</sub> in THF durch und erhalten den reinen Alkohol nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Silicagel mit einem Ethylacetat/*n*-Hexan-Eluentengemisch als farbloses Öl in annähernd quantitativer Ausbeute. Übernahme dieser Vorgehensweise hatte einen hohen Substanzverlust zur Folge, erfolgreich vom Oxazolidinon isolierter Methylalkohol enthielt stets Lösungsmittelreste<sup>6</sup> und Wasser – inakzeptabel angesichts der Reaktionsbedingungen der folgenden Chlorierung sowie für die Bestimmung der optischen Reinheit. Zur leichteren destillativen Abtrennung des Lösungsmittels wurde daher Et<sub>2</sub>O anstelle von THF bei der reduktiven Abspaltung des Alkohols eingesetzt, auf Säulenchromatographie wurde verzichtet. Stattdessen wurde der Ether nach zuvoriger sorgfältiger Trocknung destillativ aus dem Produktgemisch entfernt, der zurückbleibende kristalline Feststoff am Vakuum getrocknet, anschließend kurzzeitig geschmolzen (85 °C) und reines (2*R*)-2-Methylbutanol im Hochvakuum ( $2 \cdot 10^{-2}$  mbar) unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert.

Um die Enantiomerenreinheit des synthetisierten (2*R*)-2-Methylbutanols zu bestimmen, wurde der Alkohol in den entsprechenden MOSHER-Ester überführt. Zu Vergleichszwecken wurden ebenso die entsprechenden MOSHER-Ester-Derivate des kommerziell erhältlichen Alkohols (2*S*)-2-Methylbutanol sowie des racemischen Gemisches durch die Reaktion mit (*R*)- $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -(trifluormethyl)phenylacetylchlorid ((*R*)-MTPA-Cl)<sup>[185]</sup> hergestellt und mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie analysiert. Charakteristische Ausschnitte aus diesen Spektren sind in Abbildung 3.7 wiedergegeben.

Der Ester des racemischen Alkohols (a) zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Multiplett (zwei Doublets von Doublets und ein Doublet) zwischen  $\delta$  4.05 und 4.29 ppm, wel-

---

<sup>6</sup>Wie bereits erwähnt, ist der kurzkettige 2-Methylbutyl-Alkohol auch destillativ kaum von auch wesentlich niedrigsiedenderen Lösungsmitteln zu trennen.



**Abbildung 3.7:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der MOSHER-Ester des racemischen Gemischs (*rac*)-2-Methylbutanol (a), des ebenfalls kommerziell erhältlichen (*2S*)-2-Methylbutanols (b) und des synthetisierten (*2R*)-2-Methylbutanols (c).

ches den Protonen am  $\text{C}_1$ -Atom des vormaligen Alkohols zugeordnet wird.<sup>[164,165]</sup> Der Ester des (*S*)-Alkohols (b) zeigt als Hauptsignale zwei Doubletts von Doubletts bei  $\delta$  4.25 und 4.09 ppm, der des (*R*)-Alkohols (c) ein Doublett bei  $\delta$  4.17 ppm.<sup>[164,165,179]</sup>

Die Enantiomerenreinheit der Alkohole wurde anhand der integralen Verhältnisse der Produktsignale des MOSHER-Esters zu denen des jeweiligen, als Verunreinigung enthaltenen, diastereomeren Esters bestimmt. Für den kommerziell erhältlichen (*S*)-Alkohol ergibt sich aus den Messungen ein Enantiomerenüberschuss von  $> 98\%$  e. e. (Messung der optischen Aktivität ergab einen spezifischen Drehwert von  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6.25$ ;  $c = 4.50$  in  $\text{CHCl}_3$ ), für den synthetisierten (*R*)-Alkohol  $> 89\%$  e. e. ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +5.30$ ;  $c = 0.95$  in  $\text{CHCl}_3$ ).<sup>7</sup>

In Anbetracht dessen, dass während der nachfolgenden Überführung der enantiomeren Alkohole in ihre Chloride keine Racemisierung stattfindet, sollten die daraus synthetisierten Alkylzinn-Verbindungen die identische, den Alkoholen entsprechende, Enantiomerenreinheit aufweisen.

Neben den erwähnten enantiomerenreinen bzw. enantiomerenangereicherten (*2S*)- und (*2R*)-2-Methylbutylchloriden wurde das Racemat (*rac*)-2-Methylbutylchlorid

<sup>7</sup>Der höchste in der Literatur gefundene spezifische Drehwert für (*2R*)-2-Methylbutanol wird von Bellotta *et al.*<sup>[186]</sup> mit  $[\alpha]_{\text{D}} = -9.8$  ( $c = 10.2$  in  $\text{CHCl}_3$ ) angegeben (ohne experimentelle Bestimmung des e. e.). Mori *et al.*<sup>[187]</sup> ermittelten hingegen für (*2S*)-2-Methylbutanol  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -6.58$  ( $c = 10.2$  in  $\text{CHCl}_3$ ) und für (*2R*)-2-Methylbutanol  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +6.55$  ( $c = 8.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ) (bei jeweils 99% e. e. der entsprechenden MOSHER-Ester).

durch die Umsetzung des kommerziell erhältlichen racemischen Alkohols (*rac*)-2-Methylbutanol mit Thionylchlorid hergestellt und wie im folgenden Abschnitt beschrieben eingesetzt.

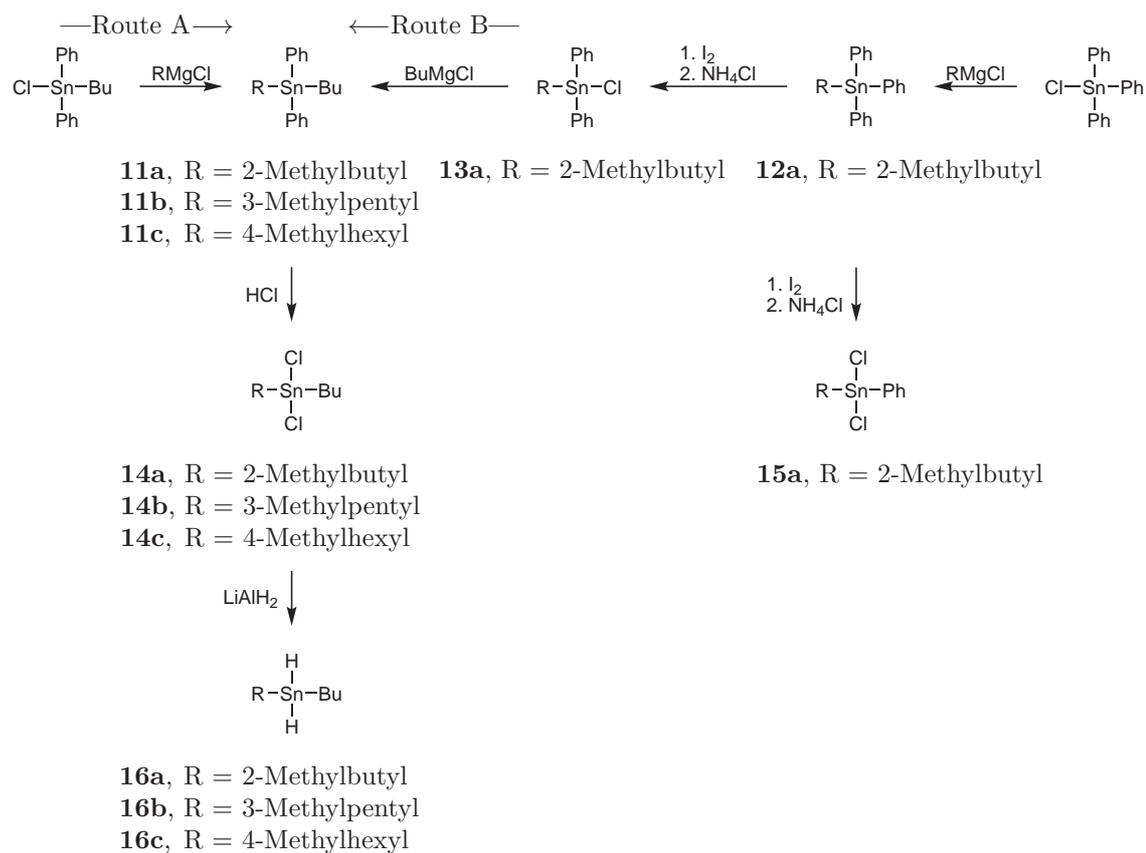
### 3.2.2 Synthese von Dialkylzinnhydriden mit einer chiralen Seitenkette ausgehend von (-)-(2*S*)-2-Methylbutanol und (+)-(2*R*)-2-Methylbutanol

Aufgrund der bereits beschriebenen hohen Sensibilität des Polymerisationsgrads von Poly(dialkyl)stannanen gegenüber sterischer Hinderung in der Nähe der Zinnatome (vgl. Abschnitt 3.1.3),<sup>[126,143]</sup> sollte zunächst jeweils nur eine der chiralen und sterisch anspruchsvolleren Methylalkyl-Seitengruppen (vgl. Abschnitt 3.2.1), gepaart mit einer *n*-Butylgruppe, an das Zinnatom eines Monomers gekoppelt werden.

Die in Abschnitt 3.2.1 besprochenen Chloride (vgl. die Schemata 3.4 und 3.7) wurden mit Magnesium umgesetzt und die resultierenden chiralen Alkylmagnesiumchloride, wie in Schema 3.8 verdeutlicht, mit  $\text{Bu}^n\text{Ph}_2\text{SnCl}$  zu den Alkyl(*n*-butyldiphenyl)zinn-Verbindungen (**11**) umgesetzt („Route A“). Von den 2-Methylbutyl-Verbindungen **11a** wurden die enantiomerenreinen bzw. -angereicherten Substanzen (2*S*)-**11a** und (2*R*)-**11a** sowie das Racemat (*rac*)-**11a** hergestellt. Von der 3-Methylpentyl-Verbindung **11b** und der 4-Methylhexyl-Verbindung **11c** wurden lediglich die enantiomerenreinen Substanzen (3*S*)-**11b** und (4*S*)-**11c** synthetisiert. Alle von **11** dargestellten Verbindungen wurden als farblose Öle gewonnen. Ihre <sup>119</sup>Sn-NMR-chemischen Verschiebungen  $\delta$  liegen bei -73.0 ppm (**11a**), -72.5 ppm (**11b**) und -70.3 ppm (**11c**).

Die alternative „Route B“ zur Herstellung von (2*S*)-**11a** beginnt mit der Umsetzung von (2*S*)-2-Methylbutylmagnesiumchlorid mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  zu (2*S*)-2-Methylbutyl(triphenyl)zinn ((2*S*)-**12a**). Das <sup>119</sup>Sn-NMR-Signal von (2*S*)-**12a**, einem farblosen Öl, liegt bei  $\delta$  -104.0 ppm. Die enantiomerenangereicherte Verbindung (2*R*)-**12a** wurde in analoger Weise hergestellt. Selektive Abspaltung einer Phenylgruppe mit einem Äquivalent Iod sowie anschließender Iod-Chloraustausch lieferte (2*S*)-2-(Methylbutyl)diphenylzinnchlorid ((2*S*)-**13a**) als farbloses Öl, welches bei  $\delta$  13.2 ppm ein <sup>119</sup>Sn-NMR-Signal liefert. Durch Einführung des *n*-Butyl-Rests am Zinn mittels *n*-Butylmagnesiumchlorid kann (2*S*)-**13a** schließlich in das bereits beschriebene (2*S*)-**11a** überführt werden.

Die Abspaltung beider Phenylgruppen der jeweiligen Verbindung **11** durch conc. HCl

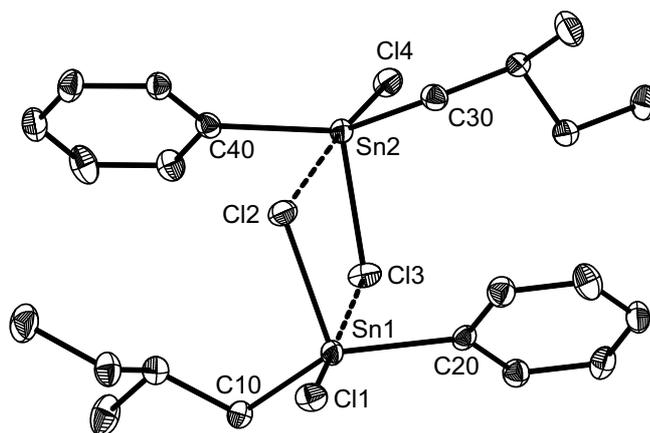


**Schema 3.8:** Herstellung von Dialkylzinn-Verbindungen mit einer chiralen Seitenkette.

bei Raumtemperatur führt in sehr hohen Ausbeuten zur Bildung der entsprechenden chiralen Alkyl(*n*-butyl)zinndichloride (**14**), welche allesamt als farblose Öle erhalten wurden. Hierbei wurden sowohl die enantiomerenreinen/-angereicherten Substanzen (*2S*)-**14a** und (*2R*)-**14a** sowie das korrespondierende Racemat (*rac*)-**11a** [ $\delta(^{119}\text{Sn})$ : 123.6 ppm] als auch die enantiomerenreinen längerkettigen Verbindungen (*3S*)-**14b** und (*4S*)-**14c** [ $\delta(^{119}\text{Sn})$ : 123.7 bzw. 125.9 ppm] dargestellt.

Selektive Abspaltung zweier Phenylgruppen der entsprechenden 2-Methylbutyl-Verbindung **12a** mit zwei Äquivalenten Iod, gefolgt von der Umsetzung des resultierenden Diorganozinndiidids mit wässriger Ammoniumchloridlösung, lieferte die enantiomerenreinen bzw. -angereicherten 2-Methylbutyl(phenyl)zinndichloride (*2S*)-**15a** und (*2R*)-**15a**. Die beiden Verbindungen mit einer  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-chemischen Verschiebung von  $\delta$  46.4 ppm wurden zunächst als farblose Öle erhalten. Nach mehreren Wochen bildeten sich jedoch aus der Schmelze von (*2S*)-**15a** niedrigschmelzende, farblose Einkristalle, welche röntgenographisch vermessen werden konnten.

Wie aus Abbildung 3.8 hervorgeht, liegt (*2S*)-**15a** im kristallinen Zustand in zwei



**Abbildung 3.8:** Molekülstruktur von  $(2S)$ -**15a**,<sup>[147]</sup> die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

unterschiedlichen Konformationen vor. Die Zinnatome sind 4 + 1 hyperkoordiniert, da sie jeweils eine signifikante intermolekulare Sn...Cl Wechselwirkung (3.389(2) bzw. 3.394(2) Å) mit dem jeweils anderen Konformer aufweisen. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

**Tabelle 3.3:** Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von  $(2S)$ -**15a**.

Sn1–Cl1	2.388(2)	Cl1–Sn1–C10	107.01(22)
Sn1–Cl2	2.396(3)	Cl1–Sn1–C20	100.34(22)
Sn1–C10	2.129(8)	Cl2–Sn1–C10	106.82(25)
Sn1–C20	2.115(8)	Cl2–Sn1–C20	102.77(24)
		C10–Sn1–C20	136.98(33)
Sn2–Cl3	2.385(3)	Cl3–Sn2–C30	105.67(26)
Sn2–Cl4	2.389(2)	Cl3–Sn2–C40	100.56(24)
Sn2–C30	2.114(7)	Cl4–Sn2–C30	107.35(20)
Sn2–C40	2.123(8)	Cl4–Sn2–C40	103.29(20)
		C10–Sn2–C40	137.11(30)

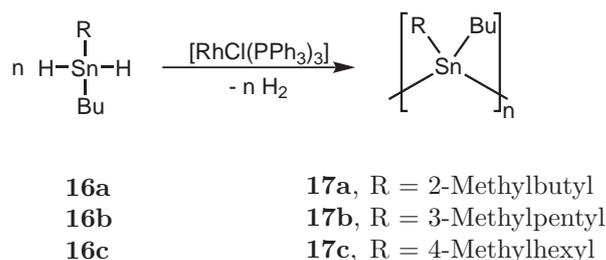
Durch Umsetzung mit  $\text{LiAlH}_4$  wurden die Diorganozinndichloride **14** zu den entsprechenden Diorganozinndihydriden (**16**) reduziert. Die hergestellten Verbindungen  $(2S)$ -**16a**,  $(2R)$ -**16a**,  $(rac)$ -**16a**,  $(3S)$ -**16b** und  $(4S)$ -**16c** sind allesamt niedrigviskose, klare, farblose Öle. Aufgrund ihrer Licht- und Luftempfindlichkeit mussten die synthetisierten Verbindungen **16** für ihren Einsatz in den in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Polymerisationsreaktionen möglichst frisch hergestellt werden. Eine Lagerung ist nur für einige Tage bis wenige Wochen unter einer Inertgasatmosphäre in abgedunkelten Gefäßen bei  $-20^\circ\text{C}$  möglich.

In den Infrarot-Spektren der reinen Verbindungen **16** wird jeweils nur eine cha-

rakteristische scharfe, den Sn–H-Streckschwingungen zugeordnete, Absorptionsbande im Bereich von  $\tilde{\nu}$  1830 bis 1832  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Die in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommenen protonenge- und protonenentkoppelten  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren der Substanzen **16a** ( $\delta$  –217.4 ppm), **16b** ( $\delta$  –199.6 ppm) und **16c** ( $\delta$  –202.5 ppm) werden in Abschnitt 3.2.3, im Zusammenhang mit den jeweiligen  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren ihrer polymeren Verbindungen, ausführlicher diskutiert.

### 3.2.3 Polymerisation von Dialkylzinndihydriden mit einer chiralen Seitenkette

Die in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Bedingungen für die  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ -katalysierte Dehydropolymerisation der Bis(myrtanyl)zinndihydride **5** und **6** in Substanz wurden nun auf das sterisch weniger anspruchsvolle System der chiralen Methylalkyl(*n*-butyl)zinndihydride **16a**, **16b** und **16c** angewandt. Zusätzlich wurden die Dehydropolymerisationsreaktionen in Lösung anhand der für die nachfolgend beschriebene Herstellung von Poly[(2*S*)-2-methylbutyl(*n*-butyl)]stannan ((2*S*)-**17a**) optimierten Reaktionsbedingungen durchgeführt.



**Schema 3.9:** Polymerisation der Dialkylzinndihydride mit einer chiralen Seitenkette **16a**, **16b** und **16c**.

Die in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>8</sup> unter inerten Bedingungen und Lichtausschluss<sup>9</sup> durchgeführte Dehydropolymerisation von (2*S*)-2-Methylbutyl(*n*-butyl)zinndihydrid ((2*S*)-**16a**) durch langsames Zutropfen der Katalysatorlösung (4 Mol-%) zur Monomerlösung lieferte quantitativ dessen Polystannan (2*S*)-**17a** als gelben, wachsartigen

<sup>8</sup> $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeichnet sich gegenüber THF, Benzol und Toluol durch eine erheblich bessere Monomer- und Katalysatorlöslichkeit, keine erkennbare Zersetzung des Polymers sowie durch leichte Entfernbarkeit aus. Anders als  $\text{CH}_3\text{Cl}$  reagierte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nicht mit den eingesetzten Dialkylzinndihydriden **16**.

<sup>9</sup>Sämtliche für die Reaktionsdurchführung benötigten Glasgeräte, Spritzen und Gefäße wurden zur Verhinderung des Einfalls von Licht mit Zellstoff und Alufolie umwickelt.

Feststoff. Seine gegenüber den Myrtanylpolymeren geringere Viskosität und bessere Löslichkeit erleichterte die Charakterisierung erheblich.

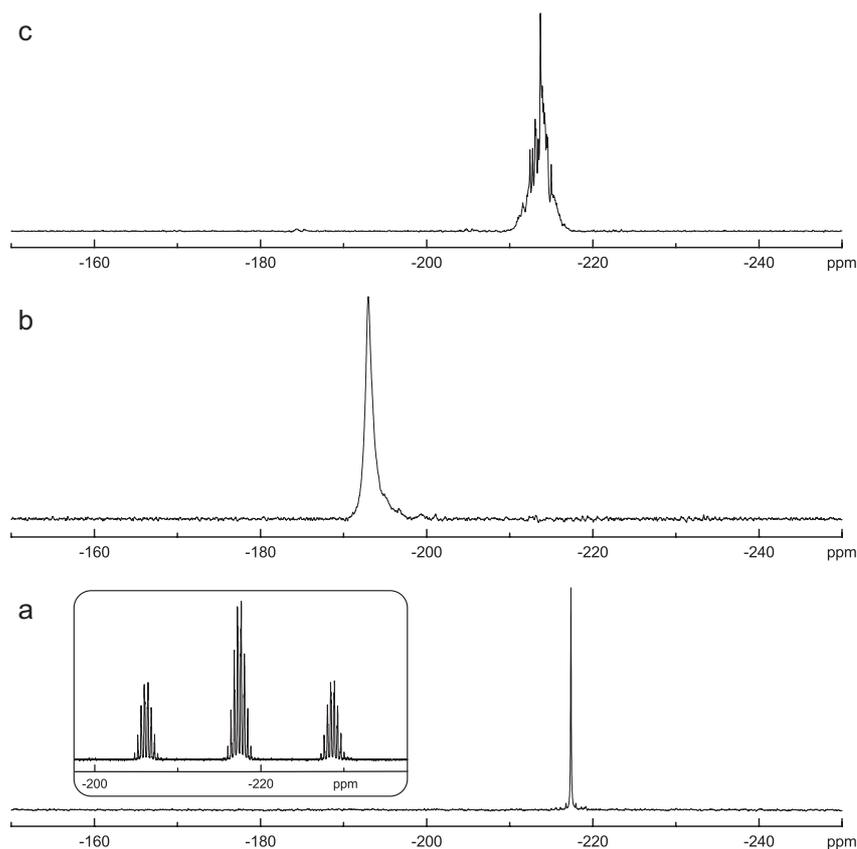
*Im Gegensatz zu den bekannten chiralen Polysilanen und Polygermanen, welche nur durch WURTZ-analoge Kupplungsreaktionen in geringen Ausbeuten zugänglich sind, konnte mit der Synthese von (2S)-17a erstmals ein chirales Polystannan in quantitativer Ausbeute durch Dehydropolymerisation hergestellt und umfassend charakterisiert werden.*

Wie bereits erwähnt und in Abbildung 3.9 zu sehen, liegt das scharfe einzelne Signal des Monomers (2S)-16a im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) bei  $\delta -217.4$  ppm. Protonengekoppelte  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Messungen aller im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Dialkylzinnhydride liefern hingegen erwartungsgemäß Triplets. Die Kopplungskonstante  $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$  von (2S)-16a beträgt 1676 Hz. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal des aus (2S)-16a mittels  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ -katalysierter Dehydropolymerisation in  $\text{C}_6\text{D}_6$  hergestellten Polystannans (2S)-17a ist deutlich breiter ( $\omega_{1/2(\text{Monomer})} = 8$  Hz,  $\omega_{1/2(\text{Polymer})} = 153$  Hz) und signifikant tieffeldverschoben ( $\delta -193.0$  ppm).

Ähnlich der Bis(myrtanyl)zinn-Polymere **9** und **10** sind Lösungen von (2S)-17a extrem lichtempfindlich. Innerhalb einer Belichtungszeit von wenigen Minuten, durch von Leuchtstofflampen künstlich erzeugten Raumlichts, erfolgt die vollständige Photodissoziation zu Cyclostannanen. Diese Ringe rufen im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum Signale um  $\delta -213.7$  ppm hervor und können somit eindeutig spektroskopisch von der Polymerfraktion unterschieden werden. Wie in Kapitel 3.1.3 für das Bis(myrtanyl)- und Di(*n*-butyl)zinn-System erläutert, entstehen beim lichtinduzierten Zerfall von (2S)-17a mutmaßlich überwiegend cyclische Pentamere.<sup>10</sup> Die Feinstruktur des  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signals kann mit dem Vorkommen einer isomeren Mischung zumeist fünfgliedriger Cyclostannane erklärt werden. Das Nichtvorhandensein eines Oligomer- bzw. Monomersignals im Polymerspektrum verdeutlicht das Vermögen des WILKINSON-Katalysators zur quantitativen Umwandlung von Dialkylzinnhydriden in Polymere.

*Mit dem Nachweis der Herstellung von Poly[(2S)-2-methylbutyl(*n*-butyl)]stannan konnte die Folgerung von Caseri et al.<sup>[126]</sup> widerlegt werden, wonach das tertiäre Kohlenstoffatom der Alkylseitenkette aufgrund*

<sup>10</sup>Cyclische Pentamere sind das häufigste Nebenprodukt bei der Polymerisation von Dialkylstannanen.<sup>[89,113]</sup>



**Abbildung 3.9:**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Monomers  $(2S)$ -2-Methylbutyl( $n$ -butyl)zinn-dihydrid ( $(2S)$ -**16a**) (a; Ausschnitt zeigt protonengekoppelt gemessenes Spektrum), des linearen Polymers  $(2S)$ -**17a** (b) und der cyclischen Oligomere (c). Die Oligomere wurden durch photochemischen Abbau des Polymers erhalten.

*der sterischen Hinderung mindestens durch zwei Methylengruppen vom Zinnatom getrennt sein müsse.*

Im UV/Vis-Spektrum von  $(2S)$ -**17a**, gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und hervorgerufen durch das delokalisierte  $\sigma$ -Elektronensystem der Zinnpolymerkette, lag das Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}}$  388.5 nm. Verglichen mit den für Poly[di( $n$ -butyl)]stannan in der Literatur angegebenen Werten<sup>[89,103–106]</sup> weist das Absorptionsmaximum von  $(2S)$ -**17a** damit eine Rotverschiebung um 6–10 nm auf.<sup>11</sup>

Noch etwas weiter zu höheren Wellenlängen hin verschoben zeigt das CD-Spektrum einen positiven COTTON-Effekt um  $\lambda$  404.5 nm, sodass wie bei den terpenoiden Polystannanen **9** und **10** (vgl. Abschnitt 3.1.3) von einer Übertragung der chiralen

<sup>11</sup>Die Absorptionsmaxima der leichteren Homologen Poly[(di( $n$ -Butyl)]silan<sup>[33]</sup> und -german<sup>[188]</sup>

Information der 2-Methylbutyl-Seitenkette auf das helikale – bevorzugt rechtsgängige – Rückgrat des Polymers ausgegangen werden kann.<sup>[189]</sup>

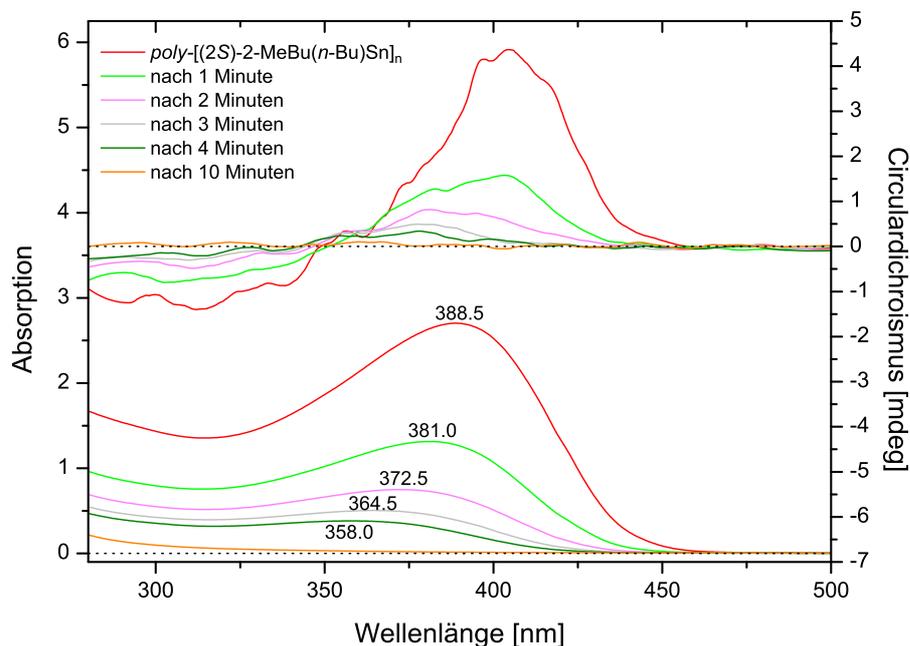


Abbildung 3.10: CD- und UV/Vis-Spektren von (2S)-17a vor und nach Belichtung.

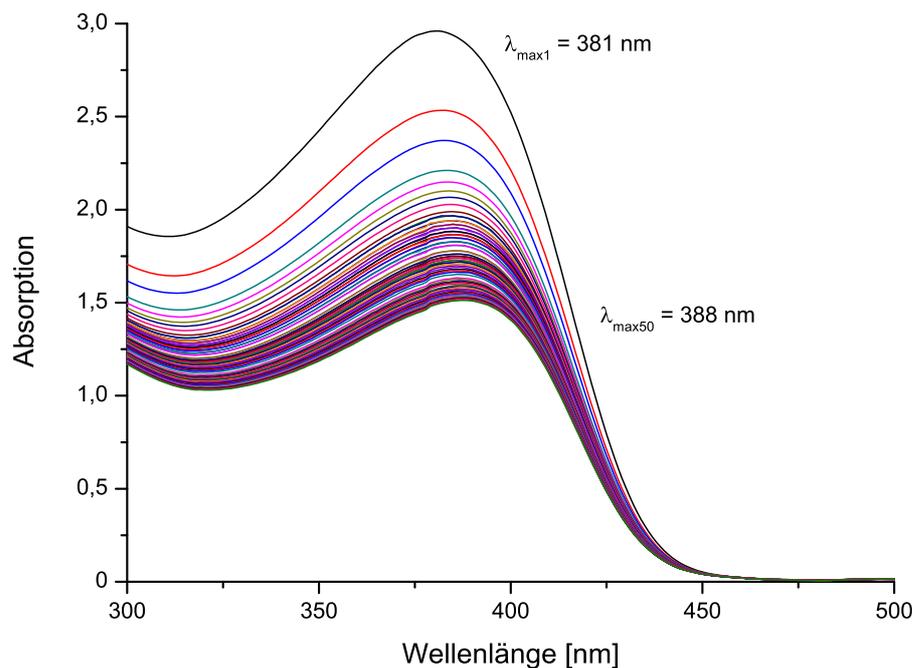
Wie bereits erwähnt, erweisen sich Polystannane unter gleichen Bestrahlungsbedingungen als wesentlich photosensitiver als bspw. die entsprechenden Polysilane.<sup>[102]</sup> Wie in Abbildung 3.10 verdeutlicht, nehmen die Signalintensitäten von (2S)-17a nach kurzer Belichtungszeit, infolge von Spaltungsprozessen und der Bildung kleinerer Polymerketten (wodurch wiederum das Ausmaß der  $\sigma$ -Konjugation entlang des Polymerrückgrats sinkt),<sup>[102]</sup> rapide ab. Nach etwa 10-minütiger Exposition mit herkömmlichem Raumlicht und der bereits beschriebenen vollständigen Photolyse zu 5-gliedrigen Cyclostannanen, sind weder das UV- noch das CD-Signal nachweisbar. Während dieses Vorgangs ist neben der Verminderung der Absorptionsintensität eine deutliche Verschiebung der UV-Maxima hin zu kleineren Wellenlängen (von  $\lambda$  388.5 nm zu  $\lambda < 358.0$  nm), infolge der vorrangigen schnellen Abnahme niederenergetischer Absorptionsmaxima,<sup>[102]</sup> erkennbar.<sup>12</sup>

Die extreme Lichtempfindlichkeit von Polystannanen in Lösung zeigt sich nicht nur gegenüber deren Exposition mit Raumlicht. Viele zu ihrer Charakterisierung ver-

liegen trotz jeweils höherer Molekulargewichte nur bei  $\lambda_{\max}$  314 respektive 333 nm.

<sup>12</sup>Der Kontakt einer THF-Lösung von  $poly-(Bu_2Sn)_n$  mit Luftfeuchtigkeit<sup>[136]</sup> führte zu keiner Verschiebung der an Intensität abnehmenden Absorptionsmaxima.

wendete Messverfahren wie UV/Vis- und CD-Spektroskopie sowie Polarimetrie benutzen Lichtquellen und tragen folglich allein durch den Messvorgang zur Zerstörung der Polymere bei. Zur Verdeutlichung dieses Phänomens ist in Abbildung 3.11 ein UV/Vis-Spektrum von (2*S*)-**17a** abgebildet. Während 50 direkt aufeinanderfolgender Messungen im Bereich von  $\lambda$  300–500 nm (Aufnahmedauer etwa 1 min pro Scan) im geschlossenen UV/Vis-Spektrometer halbiert sich die Absorptionsintensität infolge fortschreitender Photolyse, während die Lage des Absorptionsmaximums nahezu unverändert bleibt.<sup>13</sup>

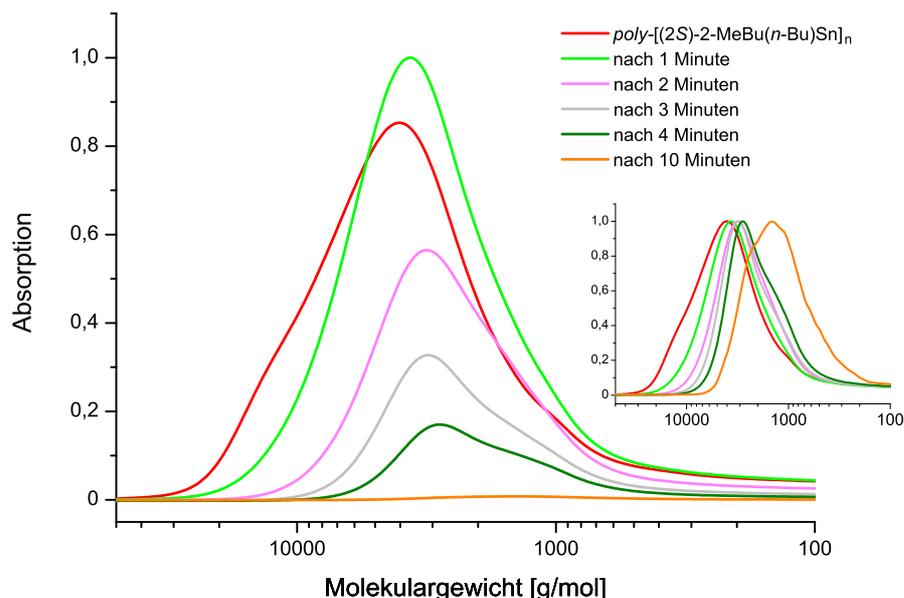


**Abbildung 3.11:** UV/Vis-Spektren 50 aufeinanderfolgender Messungen von Poly[(2*S*)-2-methylbutyl(*n*-butyl)]stannan in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Aufgrund der gegenwärtigen Nichtverfügbarkeit polymerer Zinn-Standards erfolgte die Molekulargewichtsbestimmung der synthetisierten Polystannane mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gegen Polystyrolstandards in THF. Abbildung 3.12 zeigt die Molekulargewichtsverteilung eines Polymerisationsansatzes von (2*S*)-**17a** sowie deren Veränderung aufgrund von Photolyse, hervorgerufen durch Bestrahlung der Polymerlösung mit Raumlicht. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer ist eine schrittweise Verschiebung der Signalmaxima hin zu kleineren Molmassen erkennbar. Zur Veranschaulichung dieser Verschiebung sowie zur Visualisierung des

<sup>13</sup>Bei vergleichbaren (nicht quantitativ reproduzierbaren) Untersuchungen an Poly(dioctyl)stannan<sup>[134]</sup> wurde allenfalls eine minimale Blauverschiebung der Absorptionsmaxima gemessen.

nach 10 Minuten äußerst schwachen UV/Vis-Signals wurde die Grafik zusätzlich in der Ordinate normiert wiedergegeben (kleines Bild). Zugehörige charakteristische Werte (Gewichtsmittel  $\overline{M}_w$ , Zahlenmittel  $\overline{M}_n$ , Polydispersität  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  und Zentrifugenmittel  $\overline{M}_z$  der Molmasse sowie das Signalmaximum  $\overline{M}_p$ ) sind in Tabelle 3.4 aufgelistet. Das für diesen Polymerisationsansatz von (2*S*)-**17a** vor Bestrahlung bestimmte Gewichtsmittel der Molmasse von  $5323 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  entspräche bspw. rein rechnerisch einer aus rund 22 2-Methylbutyl(*n*-butyl)zinn-Einheiten aufgebauten Polymerkette (Polymerisationsgrad = 22).<sup>14</sup>



**Abbildung 3.12:** GPC-Spektren von (2*S*)-**17a** vor und nach Belichtung, aufgenommen mit einem UV/Vis-Detektor bei 400 nm. Die kleine Abbildung zeigt die in der Ordinate normierten Spektren.

Die mit zunehmender Bestrahlungsdauer von (2*S*)-**17a** nachgewiesene Abnahme des Molekulargewichts spricht gegen eine von Caseri *et al.*<sup>[134,135]</sup> für  $\text{poly}(\text{Bu}_2\text{Sn})_n$  in Toluol, THF und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gefundene und allgemein auf Poly(dialkyl)stannane übertragene, reißverschlussartige schnelle Depolymerisation des gesamten Polystannans (siehe Abschnitt 1.5). Vielmehr scheint es bei der Bestrahlung der THF-Lösung von (2*S*)-**17a** zu einer zufallsbedingten Spaltung des Polystannan-Rückgrats zu kommen.

<sup>14</sup>Unter der Annahme, dass das mittels GPC bestimmte Molekulargewicht vorwiegend von der Kettenlänge des Polymers abhängt, kann der Polymerisationsgrad eines Zinn-Polymers annähernd aus seinem Größenverhältnis zu Styrol anhand der Gleichung: Polymerisationsgrad =  $\overline{M}_w/104 \cdot 2 \cdot 0.77/1.4$  ermittelt werden.<sup>[190]</sup> (2*S*)-**17a** würde demnach einen Polymerisations-

**Tabelle 3.4:** GPC-Daten der Molekulargewichte [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] von (2*S*)-**17a** aus Abb. 3.12 in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer  $t$  mit Raumlicht der in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelösten Probe.

$t$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\overline{M}_z$	$\overline{M}_p$
0 min	5323	3387	1.57	8265	3911
1 min	4042	2802	1.44	5783	3554
2 min	3163	2305	1.37	4220	3114
3 min	2875	2168	1.33	3626	3056
4 min	2467	1850	1.33	3101	2784
10 min	1669	1072	1.57	2303	1516

Die exemplarisch in Tabelle 3.4 aufgeführten, mittels GPC-Analyse in THF und Referenzierung gegen lineare Polystyrolstandards bestimmten Mittelwerte der Molmasse von (2*S*)-**17a** müssen jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da sie einen erheblichen systematischen Fehler enthalten können. Die Gel-Permeations-Chromatographie ist zwar eine effiziente Methode zur Molekulargewichtsbestimmung von Makromolekülen, welche auch die Möglichkeit zur Verwendung der Reaktionslösung erlaubt, jedoch gestattet sie lediglich einen relativen Vergleich mit Polymeren der gleichen chemischen Struktur. Polystyrolstandards sind hierbei zur Referenzierung von Polysilanen<sup>[25,158,191–195]</sup> und Polystannanen<sup>[89,103,105,106,113]</sup> nach wie vor weit verbreitet, obwohl Miller und Michl bereits 1989 teils gravierende Abweichungen zwischen den durch GPC bzw. durch Lichtstreuung bestimmten Molekulargewichten verschiedener untersuchter Polysilane fanden. Die als genauer eingestuften Messergebnisse der Lichtstreuung lagen oft um den Faktor 2 bis 3 über denen mittels GPC-Analyse bestimmten.<sup>[33]</sup> Die möglicherweise mit einem großen Fehler behafteten GPC-Messwerte sollten daher zukünftig mit Methoden zur absoluten Molekulargewichtsbestimmung, ergänzt durch Viskosimetrie, überprüft werden.<sup>[158]</sup> Angesichts der bekanntermaßen extrem hohen Lichtempfindlichkeit bislang erzeugter Polystannane<sup>[89,90,103,106,136]</sup> schlugen Messungen mittels Lichtstreuung fehl<sup>[137]</sup>. Ferner ließen sich auch mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielen.<sup>[137]</sup> Erfolg versprechender könnte die Molekulargewichtsbestimmung mittels Ultrazentrifugation sein (welche leider nicht zur Verfügung stand).

Ein weiterer die GPC-Molekulargewichtsbestimmung beeinflussender Faktor ist die Stabilität des Polymers im als Eluent verwendeten Lösungsmittel (für genauere Angaben zur extremen Empfindlichkeit von Polystannanen, z. B. gegenüber Feuchtigkeit, siehe Abschnitt 1.5). So kann trotz der Verwendung frisch destillierten und

---

grad von 56 aufweisen.

sorgfältig getrockneten THFs die Zersetzung einer signifikanten Menge des untersuchten Polystannans während der GPC-Analyse nicht ausgeschlossen werden.

Bezüglich der Reproduzierbarkeit der mittels GPC analysierten Mittelwerte der Molmasse von unter gleichen Bedingungen durchgeführten Polymerisationsversuchen von (2*S*)-**17a** variierten die Ergebnisse innerhalb der folgenden Grenzen. Die für  $\overline{M}_w$  ermittelten Werte schwankten zwischen  $5.1$  und  $6.8 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_n$  zwischen  $2.8$  und  $4.6 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , die Polydispersität zwischen  $1.4$  und  $1.8$ ,  $\overline{M}_z$  lag zwischen  $9.0$  und  $13.3 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  sowie  $\overline{M}_p$  zwischen  $3.3$  und  $4.5 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Neben den bereits diskutierten Schwierigkeiten bei den GPC-Messungen könnten diese Schwankungen auf Unterschiede in der Reinheit der Monomere oder auf kleine Veränderungen der Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden, welche die Menge der katalytisch aktiven Spezies kritisch beeinflussen können.<sup>[104]</sup>

Eine Abhängigkeit zwischen der erzielten Molmasse des Polymers und der Zugabetechnik von Monomer bzw. Katalysator der in Lösung durchgeführten Dehydropolymerisationen konnte unter der Voraussetzung einer sorgfältigen Durchmischung nicht festgestellt werden. Ob der Katalysator nun als Feststoff oder Lösung zum Monomer bzw. dessen Lösung (oder andersherum) mit einem Male oder portionsweise über einen längeren Zeitraum zugegeben wurde, bewegte sich die Molmassenverteilung des so entstandenen Polymers innerhalb der oben beschriebenen Grenzen. Zur Vermeidung des Eintretens einer heftigen Gasentwicklung bei plötzlicher Vereinigung der Reaktionspartner sowie aus Gründen der besseren Reaktionsvorbereitung wurde die Methode der langsamen Zugabe der Katalysatorlösung zur Monomerlösung favorisiert. Völliger Verzicht auf Lösungsmittel resultierte aufgrund der infolge zunehmender Viskosität schlechteren Durchmischung in einer erheblichen Verlängerung der Reaktionsdauer (mehrere Tage gegenüber wenigen Minuten/Stunden) und einer breiteren Molekulargewichtsverteilung ( $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_z$ ,  $\overline{M}_p$  innerhalb obiger Grenzen,  $\overline{M}_n$  um  $2.5 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  um  $2.1$ ).

Die Messung des spezifischen Drehwerts des Polystannans (2*S*)-**17a** ergab mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +40.23$  ( $c = 1.74$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) einen vierfach höheren Wert als jenen für das Monomer (2*S*)-**16a** gemessenen ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9.41$ ;  $c = 1.81$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), was auf den erwähnten Verstärkereffekt<sup>15</sup> zurückzuführen ist. Anders als bei der für Polyisocyanate und

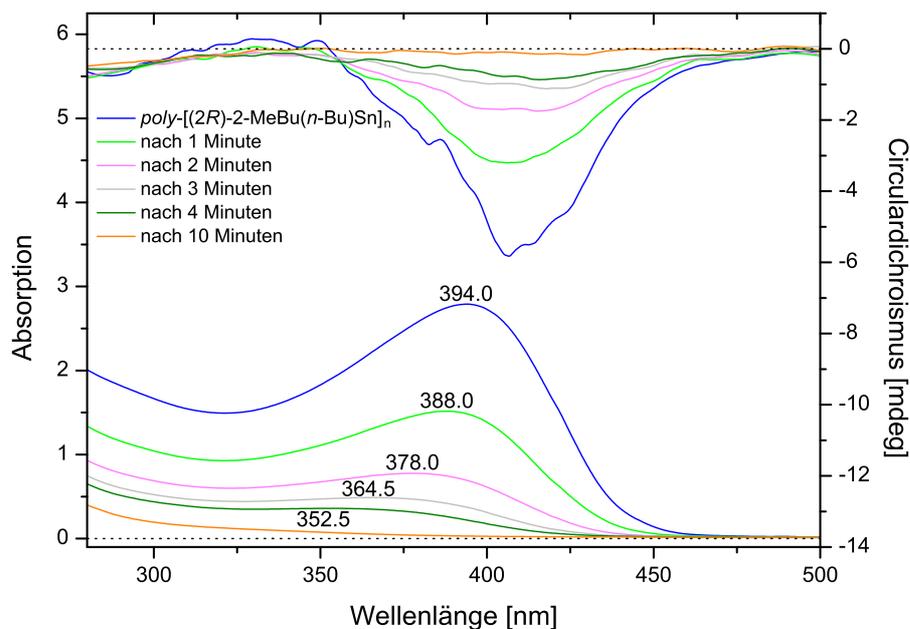
---

<sup>15</sup>Der Verstärkereffekt bei helikalen, aus chiralen Grundbausteinen aufgebauten, Polymermolekülen entsteht durch die Überlagerung des Einflusses der Chiralität einer enantiomeren Struktur durch denjenigen der ebenfalls chiralen Helix (vgl. Kapitel 1.3).<sup>[196]</sup>

Polysilane (vgl. Kapitel 1.2 und 1.4) beobachteten dramatischen Verstärkung der optischen Aktivität fällt diese beim Polystannan (2*S*)-**17a** jedoch verhältnismäßig gering aus.

*Erstmals konnte das Auftreten des sog. Verstärkereffekts der optischen Aktivität bei einem Polystannan nachgewiesen werden.*

Analog der für (2*S*)-**16a** durchgeführten [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-katalysierten Dehydropolymerisation gelang ausgehend vom Enantiomeren (2*R*)-**16a** die Synthese des entsprechenden Polystannans Poly[(2*R*)-2-methylbutyl(*n*-butyl)]stannan ((2*R*)-**17a**). Die für (2*R*)-**17a** mittels GPC-Analyse ermittelten Mittelwerte der Molmasse lagen allesamt am oberen Ende bzw. über dem für (2*S*)-**17a** bestimmten Bereich.  $\overline{M}_w$  lag jeweils zwischen  $8.4$  und  $8.8 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_n$  zwischen  $4.1$  und  $4.7 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  bei  $1.8$  bis  $2.0$ ,  $\overline{M}_z$  schwankte zwischen den Werten  $15.5$  und  $18.9 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\overline{M}_p$  zwischen  $4.0$  und  $6.0 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .<sup>16</sup>



**Abbildung 3.13:** CD- und UV/Vis-Spektren von (2*R*)-**17a** vor und nach Belichtung.

Wie aus Abbildung 3.13 ersichtlich ist, liegt das Absorptionsmaximum im UV/Vis-

<sup>16</sup>Alle nachfolgend von (2*R*)-**17a** vorgestellten Messergebnisse und Spektren wurden unter Verwendung eines Polymerisationsansatzes mit der Molekulargewichtsverteilung  $\overline{M}_w = 8.5 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_n = 4.7 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.8$ ,  $\overline{M}_z = 15.5 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\overline{M}_p = 5.4 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  durchgeführt. Für  $\overline{M}_w$  entspräche dies theoretisch einer aus 34 Zinnatomen aufgebauten Polymerkette (Polymerisationsgrad = 34). Aus der Gleichung in Fußnote 14 (S. 40)

Spektrum von (2*R*)-**17a** im Vergleich zu (2*S*)-**17a**, offenbar der etwas höheren Molmasse geschuldet, um 5.5 nm zu höheren Wellenlängen verschoben bei  $\lambda_{\max}$  394 nm.<sup>17</sup> Die bereits mehrfach thematisierte extreme Lichtempfindlichkeit von Polystannanen wird abermals durch das mit zunehmender Bestrahlungsdauer der Polymerlösung mit Raumlicht drastisch abnehmende Absorptionssignal deutlich. Wie bei (2*S*)-**17a** festgestellt, kommt es dabei zu einer Verschiebung der Absorptionsmaxima hin zu kleineren Wellenlängen (von  $\lambda$  394.0 nm zu  $\lambda < 352.5$  nm).

Das CD-Signal um  $\lambda$  406.5 nm ist zum UV/Vis-Signal zu höheren Wellenlängen verschoben. Im Gegensatz zu den positiven Werten bei (2*S*)-**17a** zeigt es für (2*R*)-**17a** negative Werte an. Dieser negative COTTON-Effekt ist auf eine damit erwiesene überwiegend linksgängige Helixstruktur von (2*R*)-**17a** zurückzuführen, welche wiederum auf der Übertragung der Chiralität der (2*R*)-2-Methylbutyl-Seitenketten auf das Polymerrückgrat basiert. Eine direkte Gegenüberstellung der CD-Spektren von (2*S*)-**17a** und (2*R*)-**17a** nebst der schematischen Darstellung ihrer helikalen Makrostruktur findet sich in Abbildung 3.14.<sup>18</sup>

*Durch Herstellung des zu (2*S*)-**17a** spiegelbildlichen Polystannans (2*R*)-**17a** und Verifizierung des umgekehrten<sup>19</sup> COTTON-Effekts gelang der experimentelle Nachweis, dass die Händigkeit einer helikalen Makrostruktur chiraler Polystannane durch die Wahl der Chiralität seiner Seitenketten gesteuert werden kann.*

Der spezifische Drehwert des gemessenen Polystannans (2*R*)-**17a** lag mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -28.33$  ( $c = 0.73$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) um den Faktor fünf über dem des Monomers (2*R*)-**16a** ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5.69$ ;  $c = 1.48$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), aus dem es hervorgegangen ist.

Um den Einfluss des Abstands vom chiralen Kohlenstoffatom der Seitenkette zum Polymerrückgrat zu untersuchen, wurden ausgehend von den Dialkylzinndihydriden

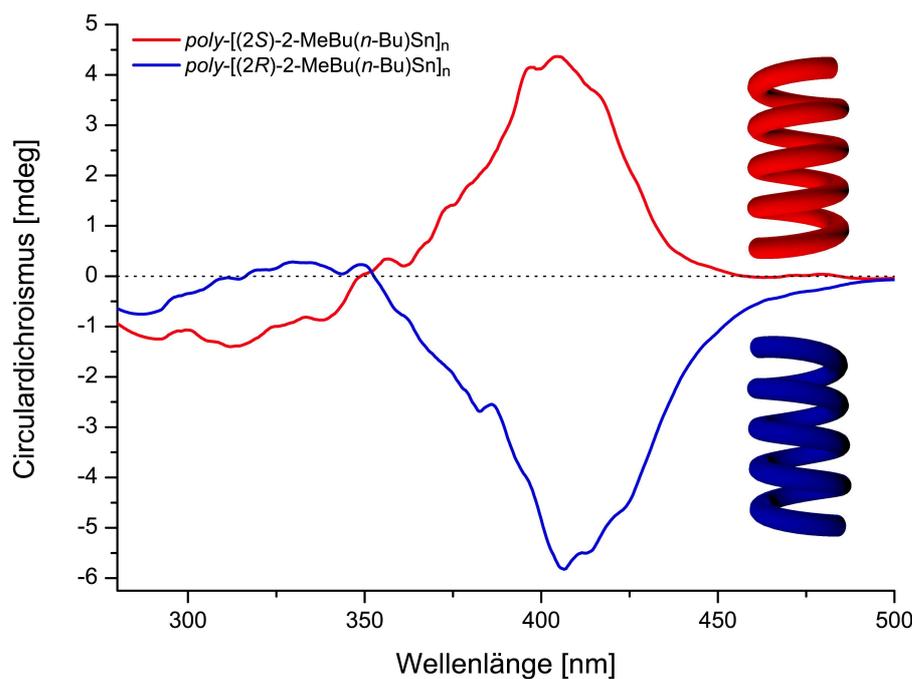
---

ergibt sich für (2*R*)-**17a** hingegen ein Polymerisationsgrad von 90.

<sup>17</sup>Es ist bekannt, dass die Absorptionsmaxima  $\sigma$ -konjugierter Polymere sich mit zunehmender Kettenlänge zu kleineren Energien hin verschieben und schließlich ab  $\approx 25$  Atomen im Polymerrückgrat einen konstanten Wert erreichen.<sup>[41]</sup>

<sup>18</sup>Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Polystannane, der häufigen Vermessung von Reaktionslösungen, der hohen Flüchtigkeit des eingesetzten Lösungsmittels ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sowie angesichts schwacher CD-Signale häufig erforderlicher Anpassungen wurde auf eine genaue Bestimmung der Konzentration der vermessenen Proben für UV/Vis- und CD-Messungen verzichtet. Die absoluten Absorptionswerte sind daher nicht miteinander vergleichbar.

<sup>19</sup>Hier: negativen.

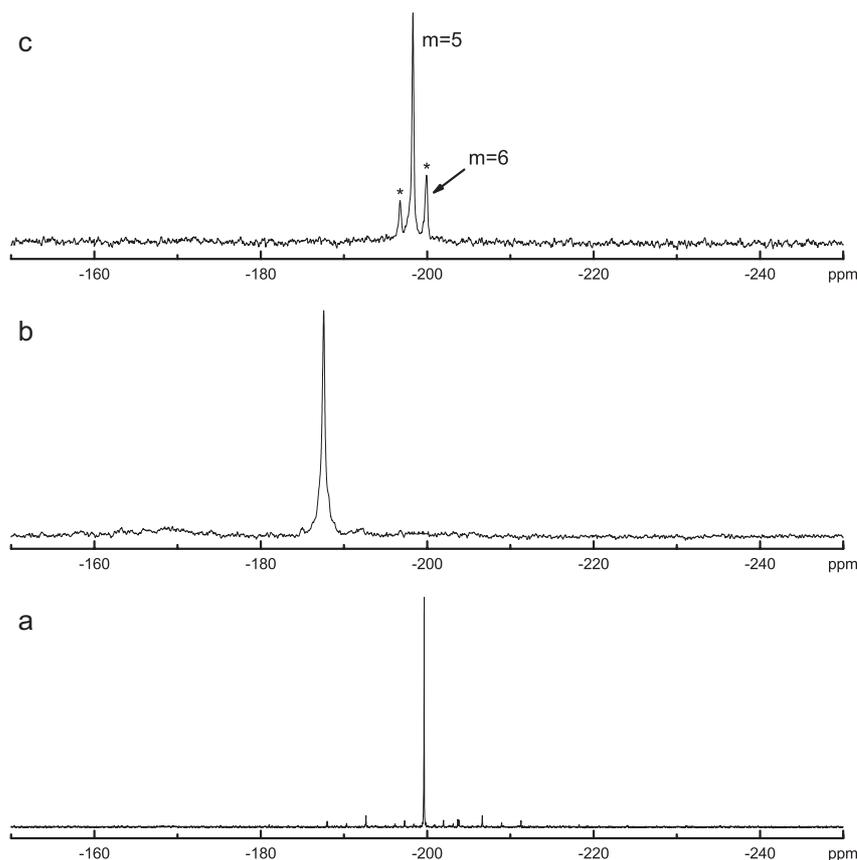


**Abbildung 3.14:** Vergleich der CD-Spektren von (2*S*)-**17a** und (2*R*)-**17a** und Darstellung ihrer daraus gefolgerten überwiegend rechts- bzw. linksgängigen Helixstruktur.

mit je einer chiralen Seitenkette **16b** und **16c** die Polystannane Poly[(3*S*)-3-methylpentyl(*n*-butyl)]stannan ((3*S*)-**17b**) und Poly[(4*S*)-4-methylhexyl(*n*-butyl)]stannan ((4*S*)-**17c**) auf bewährte Weise hergestellt.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von (3*S*)-**17b** (vgl. Abbildung 3.15) bestätigt die quantitative Umwandlung des Monomers **16b** ( $\delta$  -199.6 ppm;  $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1676$  Hz) zum Polymer (3*S*)-**17b** ( $\delta$  -187.6 ppm). Durch lichtinduzierten vollständigen Abbau des Polymers infolge von Bestrahlung mit Raumlicht entstehen überwiegend cyclische Pentamere [ $\delta(^{119}\text{Sn})$ : -198.3 ppm]. Ein Satellitensignal der zugehörigen  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ Kopplung von 464 Hz wird vom Signal ebenfalls entstandener cyclischer Hexamere [ $\delta(^{119}\text{Sn})$ : -199.9 ppm] überlagert. Das Pentamer/Hexamer-Verhältnis beträgt schätzungsweise 82 : 18.<sup>20</sup> Die kleinen, im Rahmen dieser Arbeit auch in weiteren  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren von Dialkylzinnhydriden sichtbaren, symmetrisch um das Hauptsignal angeordneten Signale von **16b** sind auf Artefakte des Entkopplers zurückzuführen.

<sup>20</sup>Die Oligomerenverhältnisse wurden, wie auch im restlichen Teil der Arbeit, anhand der Integrale ihrer Signale im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ermittelt. Dies geschah unter der Annahme, dass Unterschiede in der Relaxationszeit oder des Kern-Overhauser-Effekts (NOE) vernachlässigbar sind, was jedoch nicht zutreffen muss.<sup>[104]</sup>



**Abbildung 3.15:**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Monomers  $(3S)$ -3-Methylpentyl(*n*-butyl)-zinnhydrid ( $(3S)$ -**16b**) (a), des linearen Polymers  $(3S)$ -**17b** (b) und der cyclischen Oligomere  $\text{cyclo}[(3S)\text{-3-MePent}(\text{Bu}^n)\text{Sn}]_m$  ( $m=5, 6$ ) (c). Die Oligomere wurden durch photochemischen Abbau des Polymers erhalten.  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten sind mit \* gekennzeichnet.

Die durch GPC-Analyse erhaltenen mittleren Molmassen von  $(3S)$ -**17b** lagen zwischen denen zuvor für die diastereomeren Polystannane **17a** ermittelten ( $\overline{M}_w = 7.3 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_n = 3.7 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.0$ ,  $\overline{M}_z = 13.8 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\overline{M}_p = 5.5 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Anders als die für die Polystannane **17a** beobachtete Vervier- bis Verfünffachung des spezifischen Drehwertes tritt beim Polymer  $(3S)$ -**17b** ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13.60$ ;  $c = 0.83$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) nur eine marginale Erhöhung des Wertes, verglichen mit dem seines Monomers ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +12.58$ ;  $c = 1.47$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), auf.

Im Bereich des UV/Vis-Absorptionsmaximums bei  $\lambda_{\text{max}}$  380.0 nm konnte für  $(3S)$ -**17b** allenfalls ein sehr schwaches negatives CD-Signal um  $\lambda$  392.5 nm empfangen werden (siehe Abbildung 3.16). Da die vorhandenen  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-, GPC- und UV/Vis-

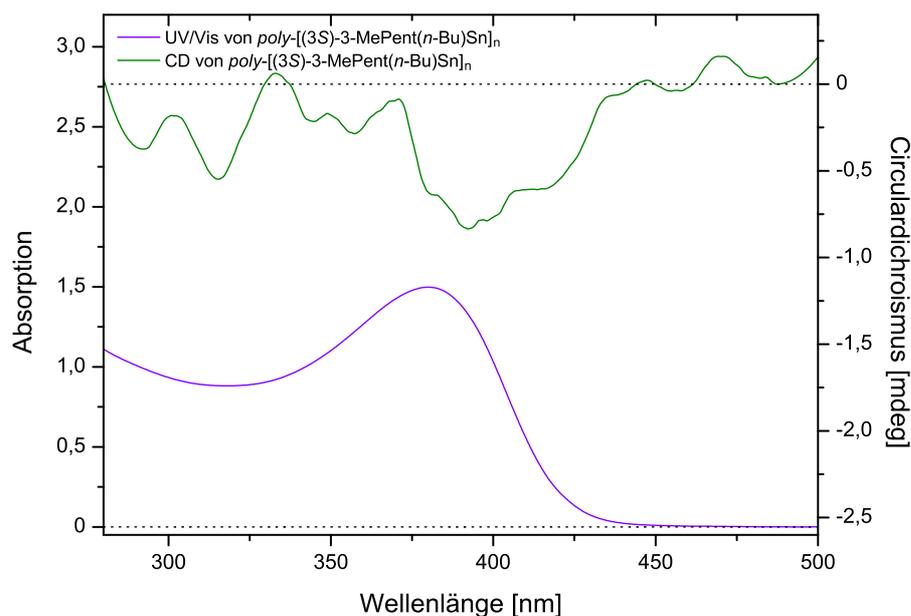
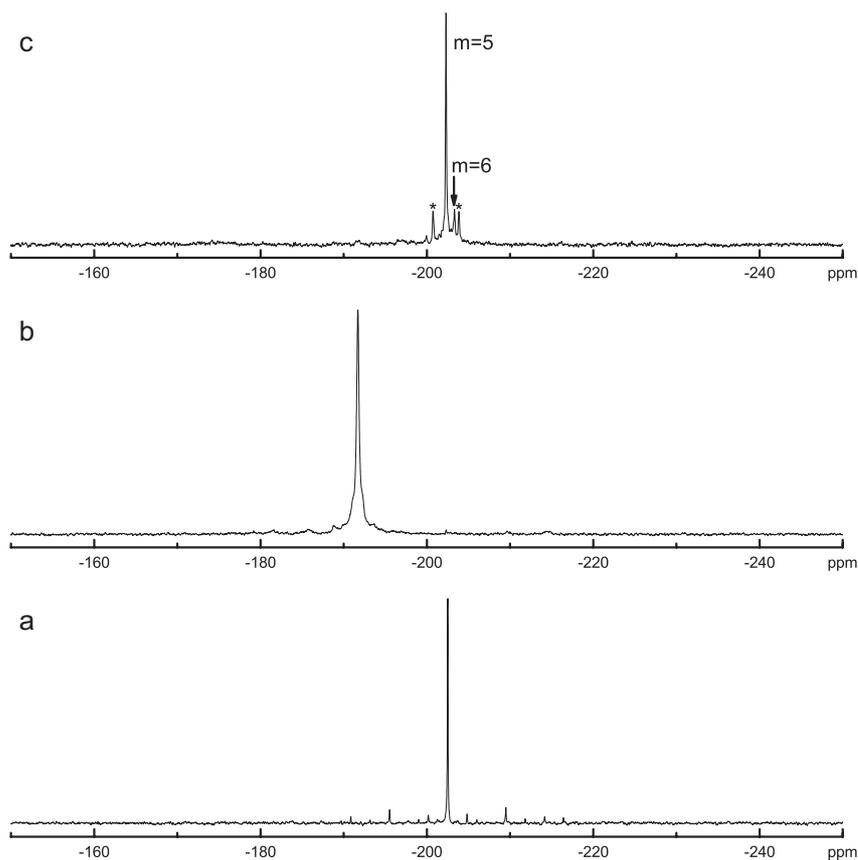


Abbildung 3.16: CD- und UV/Vis-Spektrum von (3*S*)-**17b**.

Daten die Existenz eines Polymers bestätigen, müssen für die Interpretation des CD-Spektrums folgende Erklärungen in Betracht gezogen werden. Zum einen könnten die in einer eventuell vorhandenen Helixstruktur vorkommenden Wendepunkte der Helizität (sog. „helical reversals“)<sup>[16]</sup> bewirken, dass sich positive und negative COTTON-Effekte in der Summe auslöschen und daher kein CD-Signal mehr detektiert werden kann. Zum anderen könnte die gegenüber **17a** größere Entfernung der chiralen Kohlenstoffatome der Seitenketten zum Rückgrat des Polymers (3*S*)-**17b** bereits zu groß für eine Übertragung der chiralen Information auf die Polymerkette sein, weshalb es nicht zur Ausbildung eines bevorzugten Drehsinns innerhalb der Helix kommt. Einen Hinweis zur Klärung dieser Frage sollten die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse der Polymerisation von (4*S*)-**17c** geben, da sich hier das Chiralitätszentrum der Seitenkette am Kohlenstoffatom Nummer 4, also um eine Position weiter entfernt vom polymeren Rückgrat, befinden würde (vgl. auch Tafel 3.1 in Abschnitt 3.2.1).

Wie aus den <sup>119</sup>Sn-NMR-Messungen hervorgeht (siehe Abbildung 3.17), kann das Monomer (4*S*)-**17c** ( $\delta$  -202.5 ppm;  $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1670$  Hz) mittels WILKINSON-Katalysator vollständig (ohne messbaren Anteil von Oligomeren oder Monomer) in das Polymer Poly[(4*S*)-4-methylhexyl(*n*-butyl)]stannan ((4*S*)-**17c**;  $\delta$  -191.7 ppm) überführt werden. Letzteres wird durch Kontakt der Polymerlösung mit Raumlicht photochemisch überwiegend zu cyclischen Pentameren [ $\delta(^{119}\text{Sn})$ : -202.3 ppm;



**Abbildung 3.17:**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Monomers  $(4S)$ -4-Methylhexyl(*n*-butyl)zinn-dihydrid ( $(4S)$ -**16c**) (a), des linearen Polymers  $(4S)$ -**17c** (b) und der cyclischen Oligomere  $\text{cyclo-}[(4S)\text{-4-MeHex}(\text{Bu}^n)\text{Sn}]_m$  ( $m=5, 6$ ) (c). Die Oligomere wurden durch photochemischen Abbau des Polymers erhalten.  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten sind mit \* gekennzeichnet.

$^1J(^{119}\text{Sn}\text{-}^1\text{H}) = 469 \text{ Hz}$ ] abgebaut. Zusätzlich können im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum cyclische Hexamere nachgewiesen werden [ $\delta -203.3 \text{ ppm}$ ; Pentamer/Hexamer-Verhältnis  $\approx 88:12$ ].

GPC-Analyse von  $(4S)$ -**17c** lieferte fast identische mit jenen für  $(3S)$ -**17b** ermittelte mittlere Molmassen ( $\overline{M}_w = 7.3 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_n = 3.7 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.0$ ,  $\overline{M}_z = 14.0 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\overline{M}_p = 5.5 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Das Absorptionsmaximum von  $(4S)$ -**17c** im UV/Vis-Spektrum lag bei  $\lambda 386.5 \text{ nm}$ . Um diesen Bereich herum zeichnen sich im CD-Spektrum zwei sehr schwache Maxima ab. Das größere Signal bei  $\lambda 376.5 \text{ nm}$ , das kleinere bei  $\lambda 406.0 \text{ nm}$ .

Der spezifische Drehwert des Polymers  $(4S)$ -**17c** ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15.87$ ;  $c = 1.00$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) lag damit nur wenig über dem seines Monomers ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9.39$ ;  $c = 1.59$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

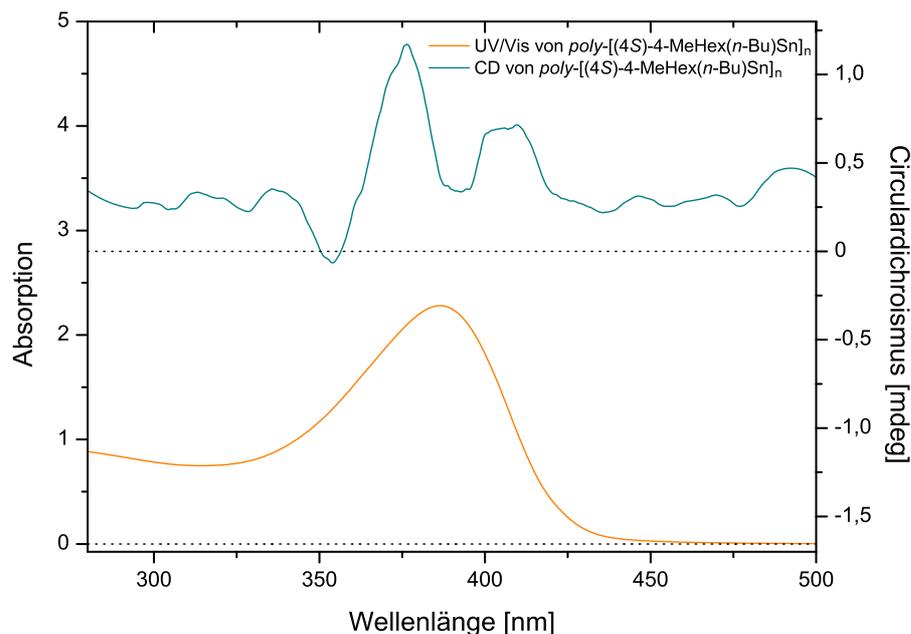


Abbildung 3.18: CD- und UV/Vis-Spektrum von (4*S*)-**17c**.

Im Gegensatz zu den chiralen Polystannanen mit einer *S*- bzw. *R*-chiralen 2-Methylbutylkette (*2S*)-**17a** und (*2R*)-**17a** kann für die Polystannane (*3S*)-**17b** und (*4S*)-**17c** (Chiralitätszentren der Methylalkyl-Seitenketten sind durch zwei bzw. drei Methylengruppen vom Zinn getrennt) aus ihren CD-Spektren keine eindeutige Aussage bezüglich ihrer Sekundärstruktur getroffen werden. Der auf die Gesamtstruktur des Polymers offenbar streng orientierend wirkende Einfluss des Chiralitätszentrums scheint aber mit zunehmendem Abstand des chiralen C-Atoms der Seitenkette zum Zinn stark abzunehmen. Neben den schwachen CD-Signalen drückt sich dieser Einfluss auch in der nur minimalen Zunahme der spezifischen Drehwerte der Polymere gegenüber ihren Monomeren aus. Durch den größeren Abstand der Methylgruppe am chiralen Kohlenstoffatom der ohnehin sehr flexiblen Alkylketten zum Polymerückgrat scheint es im Falle der Helizität der Polymere leichter zu Umkehrungen derselben innerhalb der Polystannankette zu kommen. Infolge der gegensätzlichen Wirkung einzelner Kettenbereiche kommt es zu Auslöschungseffekten, wodurch effektiv lediglich die Absorption der kleinen Mehrheit einer bestimmten Orientierung im CD-Spektrum und bei der Bestimmung des spezifischen Drehwerts gemessen werden kann. Ein Einfluss der Wahl der verwendeten chiralen Seitenketten auf das Molekulargewicht der Polystannane ist im Rahmen der Messungenauigkeiten und experimentellen Schwankungen nicht feststellbar.

Neben dem Erhalt des für Helices charakteristischen Mess-Signals des Circularidi-

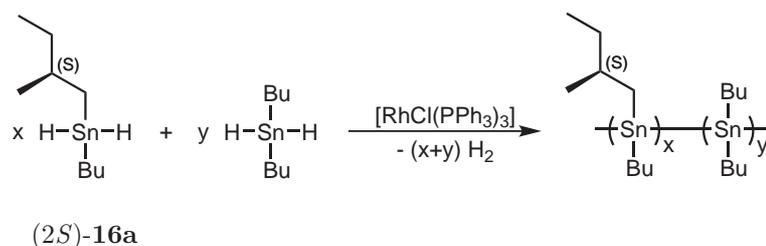
chroismus könnte derzeit vermutlich nur eine Kristallstrukturanalyse genauen Aufschluss über die Makrostruktur der erzeugten Polystannane geben. Das Erhalten von Einkristallen von Polymeren mit breiter Molmassenverteilung ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Zudem würden im Festkörper keine dynamischen „reversals“ vorliegen. Erste Versuche, einzelne Polysilan-Moleküle mittels Rasterkraftmikroskopie zu visualisieren, konnten aufgrund der geringen Auflösung lediglich den linearen Charakter sowie durch Knicke separierte Segmente sichtbar machen.<sup>[197]</sup> Die derzeit vermutlich einzige Alternative stellt das Modellieren der Polymere und die Korrelation von berechneten mit gemessenen CD-Spektren dar.

*Fazit:* Neben der Herstellung und umfangreichen Charakterisierung des mit (2*S*)-**17a** ersten chiralen Polystannans, der Verifizierung des dazu entgegengesetzten COTTON-Effekts und damit auch gegenläufigen Händigkeit der Helixstruktur des aus seinem Enantiomeren aufgebauten (2*R*)-**17a**, konnte mit der Synthese von (3*S*)-**17b** und (4*S*)-**17c** auch der Einfluss des Abstandes des Chiralitätszentrums von der Zinnpolymerkette auf die Gesamtorientierung und optische Aktivität von Polystannanen untersucht werden. Der (wenn auch relativ geringe) Verstärkereffekt der optischen Aktivität sinkt mit zunehmendem Abstand des Chiralitätszentrums (von Position 2 bis zu 4) vom Polymerrückgrat stark ab.

### „Sergeants and Soldiers“-Experiment

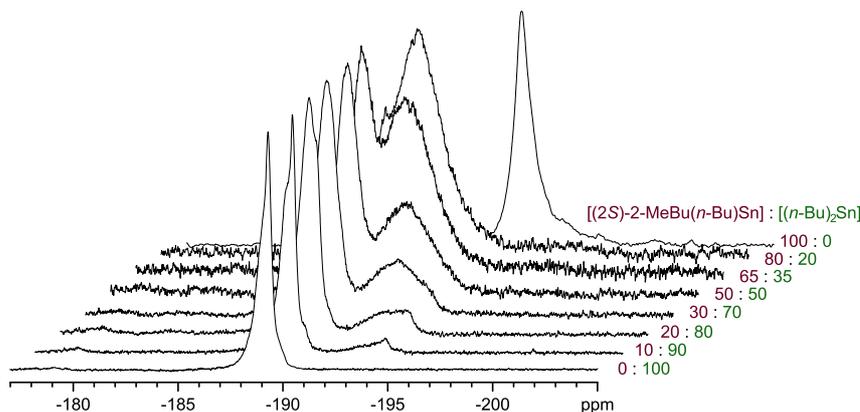
Im Folgenden wurde untersucht, ob die in Kapitel 1.3 und 1.4 beschriebene und bspw. bei einigen Polysilanen beobachtete nichtlineare Beziehung zwischen der spezifischen optischen Rotation und dem Enantiomerenüberschuss chiraler Einheiten auf das im vorangegangenen Abschnitt erhaltene Polystannansystem übertragbar ist. Hierfür wurden verschiedene, aus unterschiedlichen Anteilen an chiralem (2*S*)-**16a** und achiralem Di(*n*-butyl)zinndihydrid bestehende Mischungen, in analoger Weise zur Herstellung von (2*S*)-**17a**, mit dem WILKINSON-Katalysator polymerisiert (siehe Schema 3.10).

Bei der Polymerisation der verschiedenen Monomermischungen kommt es wahrscheinlich zur Bildung von Copolymeren mit einer statistischen Verteilung der unterschiedlichen Diorganozinneinheiten. Letztere lassen sich getrennt voneinander durch <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie abbilden. Die gestaffelten <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) sind in Abbildung 3.19 gezeigt, wobei das Spektrum des achiralen Poly[di(*n*-



**Schema 3.10:** Copolymerisation unterschiedlicher Mischungen von (2*S*)-**16a** und Di(*n*-butyl)zinndihydrid.

butyl)]stannans (Verhältnis von [(2*S*)-2-MeBu(Bu<sup>*n*</sup>)Sn]- zu (Bu<sup>*n*</sup>)<sub>2</sub>Sn)-Einheiten = 0:100), das des chiralen (2*S*)-**17a** (100:0) und die Spektren der aus den jeweiligen Mischungsverhältnissen erhaltenen Copolymere dazwischen dargestellt sind. Die Verbreiterung und die Überlappung der Signale können damit erklärt werden, dass sich die beiden unterschiedlichen Zinnfragmente in der gleichen polymeren Umgebung – dem gleichen Copolymer – befinden.



**Abbildung 3.19:** <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren (normiert) des „Sergeants and Soldiers“-Experiments.

Zur Untersuchung der Beziehung zwischen dem Anteil chiraler Einheiten und der optischen Aktivität der (Co-)Polymere wurden die spezifischen Drehwerte der unterschiedlichen Mischungen aufgenommen. Sogenannte „Sergeant and Soldiers“-Copolymere weisen hierbei einen nichtlinearen Zusammenhang auf. Ein Copolymer mit einem geringen Anteil chiraler und einem großen Anteil achiraler Einheiten würde einen ähnlich hohen oder sogar größeren spezifischen Drehwert aufweisen, als das entsprechende ausschließlich aus chiralen Einheiten aufgebaute Homopolymer. Graphisch aufgetragen erhielt man eine exponentielle Sättigungskurve.

Für die aus den Copolymerisationsversuchen von (2*S*)-**16a** und Di(*n*-butyl)zinndihydrid erhaltenen Produkte steigt der spezifische Drehwert mit zunehmendem Anteil

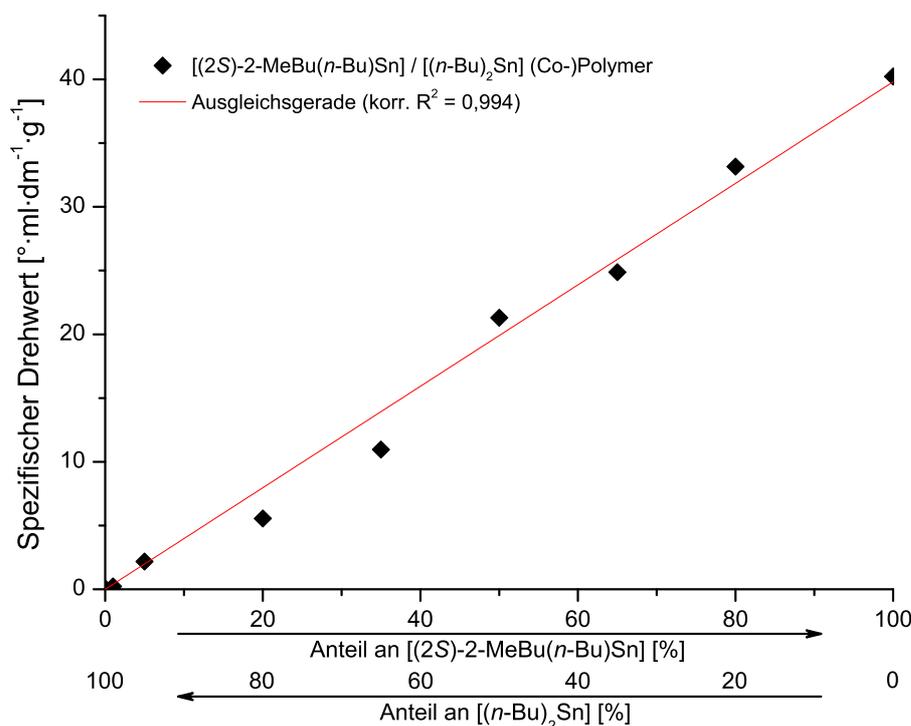


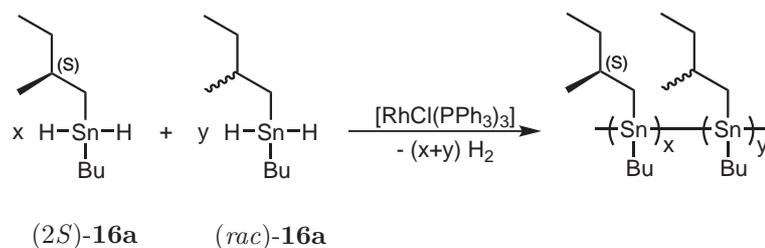
Abbildung 3.20: Spezifische Drehwerte des „Sergeant and Soldiers“-Experiments.

der chiralen Komponente allerdings linear an (siehe Abbildung 3.20).

### „Majority Rule“-Experiment

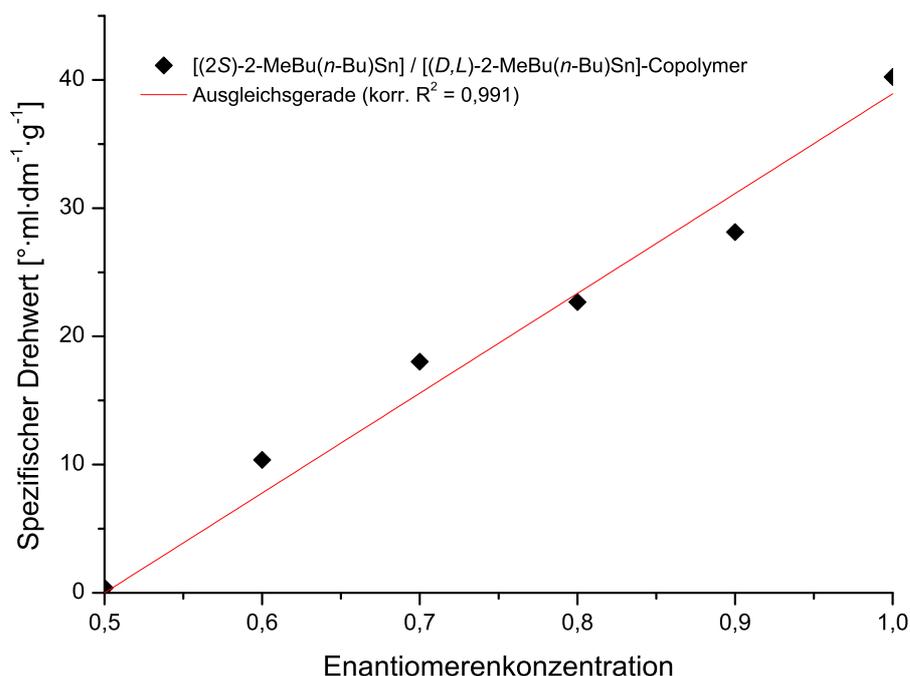
Wie in den Kapiteln 1.3 und 1.4 erläutert, kann schon ein geringer Überschuss eines Enantiomers genügen, um den helikalen Drehsinn eines Copolymers zu diktieren. Die bei der Natrium-D-Linie gemessene optische Rotation liegt bei Copolymeren von Enantiomeren auf die die Mehrheitsregel („Majority Rule“) zutrifft daher schon bei einem geringen Enantiomerenüberschuss in ähnlichen Regionen wie die des aus nur diesem Enantiomer hergestellten Polymers. Die von ihnen aufgenommenen CD-Spektren wären demnach ebenfalls nahezu identisch.

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit des „Majority Rule“-Prinzips auf Polystannane wurden dem racemischen Gemisch (*rac*)-**16a** verschiedene Mengen des (*S*)-Enantiomers (*2S*)-**16a** zugesetzt und die Mischung in bekannter Weise mittels WILKINSON-Katalysator polymerisiert (siehe Schema 3.11). Die spezifischen Drehwerte der erhaltenen Copolymere sind in Abbildung 3.21 aufgetragen. Auch das „Majority Rule“-Experiment zeigt lediglich einen linearen Zusammenhang zwischen der



**Schema 3.11:** Copolymerisation unterschiedlicher Mischungen von (2S)-16a und (rac)-16a.

optischen Aktivität und dem Enantiomerenüberschuss der erhaltenen Polystannane auf.



**Abbildung 3.21:** Spezifische Drehwerte des „Majority Rule“-Experiments.

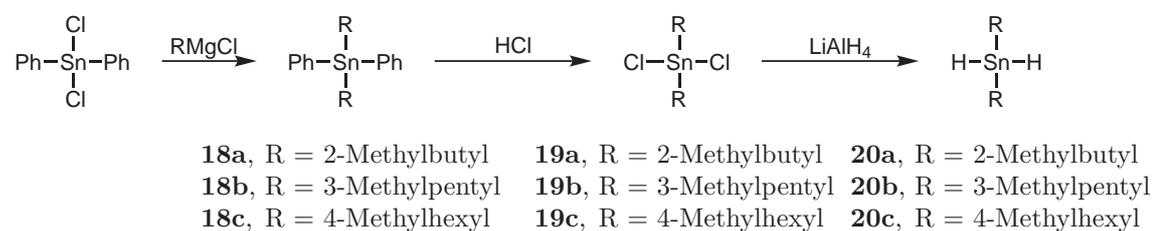
*Die Nichtlinearität der Verstärkung von optischer Aktivität für die Polymerklasse der Polystannane konnte anhand des untersuchten Systems nicht bestätigt werden.*

### 3.2.4 Synthese von Dialkylzinnhydriden mit zwei chiralen Seitenketten ausgehend von (-)-(2S)-2-Methylbutanol

Im Gegensatz zu der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Synthese verschiedener Dialkylzinn-Verbindungen mit jeweils einer chiralen Seitenkette geht es im Folgenden

um die Herstellung und anschließende Polymerisation der entsprechenden Substanzen mit je zwei chiralen Seitenketten. Bei den Edukten wurde sich dabei auf die Verwendung der enantiomerenreinen Alkylchloride (2*S*)-2-Methylbutylchlorid, (3*S*)-3-Methylpentylchlorid und (4*S*)-4-Methylhexylchlorid (s. Schema 3.4) beschränkt.

Die aus der Reaktion der vorgenannten chiralen Alkylchloride mit Magnesium gebildeten GRIGNARD-Reagenzien (RMgCl) wurden zur Einführung zweier chiraler Reste am Zinn mit einem halben Äquivalent Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> umgesetzt (vgl. Schema 3.12). Die so erzeugten (*S*)-Enantiomere der Verbindung **18** liegen bei Raumtemperatur als klare, farblose, niedrigviskose Öle vor. Ihre <sup>119</sup>Sn-NMR-chemischen Verschiebungen liegen bei δ -77.3 (**18a**), -67.7 (**18b**) und -70.4 ppm (**18c**).



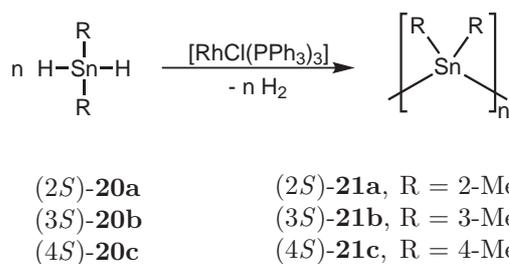
**Schema 3.12:** Syntheseübersicht zur Herstellung von Dialkylzinn-Verbindungen mit je zwei (*S*)-chiralen Seitenketten.

Vollständige Abspaltung beider Phenylgruppen von **18** durch conc. HCl ergibt die korrespondierenden Dialkylzinndichloride **19**. Die farblosen Öle liefern <sup>119</sup>Sn-NMR-Signale bei δ 122.9 (**19a**), 127.3 (**19b**) und 125.6 ppm (**19c**).

Die Reduktion der entsprechenden Verbindung **19** mit LiAlH<sub>4</sub> resultiert in der Bildung der gewünschten Dialkylzinndihydride (2*S*)-**20a** [δ(<sup>119</sup>Sn): -232.8 ppm], (3*S*)-**20b** [δ(<sup>119</sup>Sn): -196.7 ppm] und (4*S*)-**20c** [δ(<sup>119</sup>Sn): -202.5 ppm]. Sn-H-Streckschwingungen rufen in den von **20** gemessenen Infrarot-Spektren scharfe Absorptionsbanden zwischen  $\tilde{\nu}$  1832 und 1833 cm<sup>-1</sup> hervor.

### 3.2.5 Polymerisation von Dialkylzinndihydriden mit zwei chiralen Seitenketten

Für die Untersuchung des Einflusses einer zweiten chiralen Seitenkette des Monomers (anstelle des bislang verwandten achiralen *n*-Butyl-Rests) auf die Polymerisationsreaktion sowie deren Abhängigkeit vom Abstand des Chiralitätszentrums vom Zinnatom, wurden die im vorangegangenen Abschnitt 3.2.4 beschriebenen chiralen Dialkylzinndihydride (2*S*)-**20a**, (3*S*)-**20b** und (4*S*)-**20c** eingesetzt.

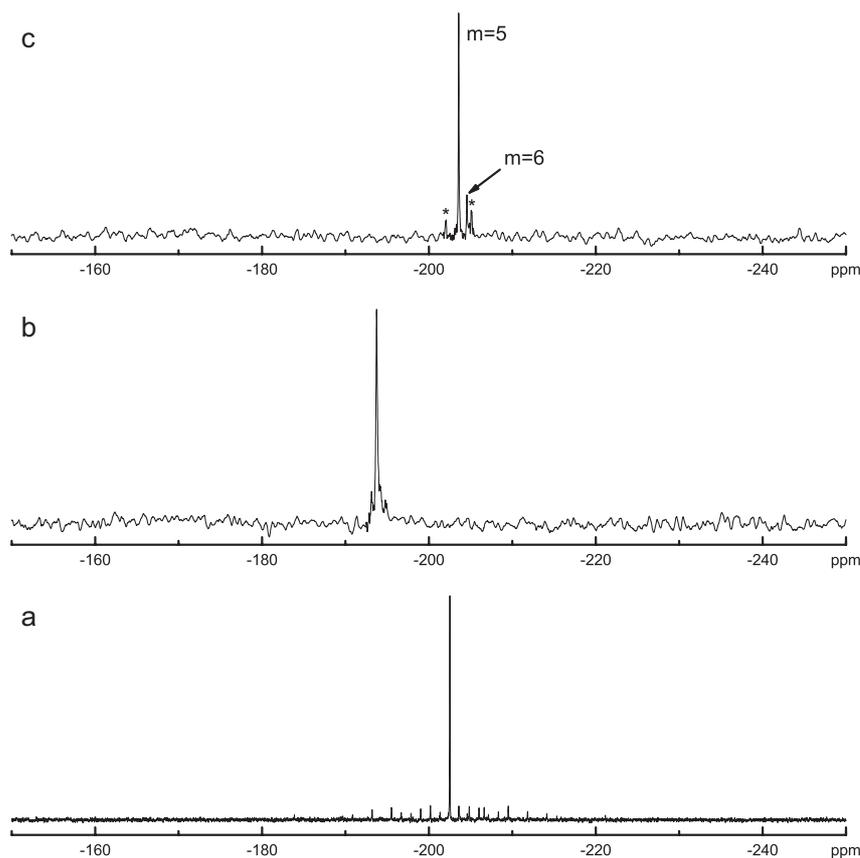


**Schema 3.13:** Polymerisationsversuch der Dialkylzinndihydride (2*S*)-**20a**, (3*S*)-**20b** und (4*S*)-**20c**.

Beim Versuch der Polymerisation von (2*S*)-**20a** unter den für die Herstellung von (2*S*)-**17a** beschriebenen Bedingungen (vgl. Abschnitt 3.2.3) war zwar die Freisetzung von Wasserstoff zu beobachten, jedoch konnten weder im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum noch mittels GPC-Analyse Hinweise für das Vorhandensein eines hochmolekularen Produkts gefunden werden. UV/Vis- und CD-Spektroskopie lieferten zudem, auch weit über den für Poly(dialkyl)stannane typischen Bereich von 380–430 nm hinaus,<sup>[89,113]</sup> kein Absorptionssignal. Diese Ergebnisse decken sich wiederum mit den von Caseri *et al.* für die Polymerisation von racemischen Bis(2-methylbutyl)zinndihydrid ((*rac*)-**20a**) gemachten Beobachtungen, die, zumindest im Zusammenhang mit dem WILKINSON-Katalysator, mit der hohen Sensibilität gegenüber sterischer Hinderungen in der Nähe des Zinnatoms begründet werden.<sup>[126]</sup>

Für die Polymerisation von (3*S*)-**20b** konnte allerdings ebenfalls keine Polymerfraktion identifiziert werden. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum lieferte zwischen  $\delta$  -145 und -200 ppm etwa 15 Signale, darunter vermutlich auch das des Edukts. Die Analyse der Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC deutet nicht auf das Vorhandensein von Polymeren oder Oligomeren hin. Gleiches gilt für die aufgenommenen UV/Vis- und CD-Spektren. Die von Caseri *et al.* berichteten Messergebnisse über die erfolgreiche Synthese eines racemischen Poly[bis(3-methylpentyl)]stannans [ $\delta(^{119}\text{Sn})$ : -187 ppm]<sup>[126]</sup> konnten somit leider nicht für das (*S*)-chirale Enantiomer reproduziert werden.

Erfolgreich verlief hingegen die Synthese von Poly{bis[(4*S*)-4-methylhexyl]}stannan ((4*S*)-**21c**). Das in Abbildung 3.22 gezeigte  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum bestätigt die vollständige Umwandlung von **20c** ( $\delta$  -202.5 ppm) in das Polymer ( $\delta$  -193.7 ppm), welches durch Photolyse überwiegend zu cyclischen Pentameren ( $\delta$  -203.6 ppm;  $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 446$  Hz) sowie geringen Mengen an cyclischen Hexameren ( $\delta$  -203.6 ppm; Pentamer/Hexamer-Verhältnis  $\approx 85:15$ ) zerfällt.



**Abbildung 3.22:**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Monomers Bis[(4*S*)-4-methylhexyl]zinndihydrid ((4*S*)-**20c**) (a), des linearen Polymers (4*S*)-**21c** (b) und der cyclischen Oligomere *cyclo*-{[(4*S*)-4-MeHex] $_2$ Sn} $_m$  ( $m=5, 6$ ) (c). Die Oligomere wurden durch photochemischen Abbau des Polymers erhalten.  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten sind mit \* gekennzeichnet.

Die Auswertung der GPC-Daten ergab eine relativ breite Molekulargewichtsverteilung ( $\overline{M}_w = 6.6 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_n = 2.5 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.6$ ,  $\overline{M}_z = 10.1 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\overline{M}_p = 4.6 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Im UV/Vis-Spektrum (siehe Abbildung 3.23) lag das Absorptionsmaximum von (4*S*)-**21c** bei  $\lambda_{\text{max}}$  388.5 nm. Etwas zu höheren Wellenlängen verschoben wurde im CD-Spektrum bei  $\lambda$  395.5 nm ein, im Vergleich zum Äquivalent mit nur einer chiralen Seitenkette (4*S*)-**17c**, stark ausgeprägter positiver COTTON-Effekt aufgezeichnet, welcher auf eine mehrheitlich rechtsgängige Helixstruktur des Polymers hinweist.

Der spezifische Drehwert von (4*S*)-**21c** ist mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +16.95$  ( $c = 0.77$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) etwas größer als der des Monomers (4*S*)-**16c** ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11.85$ ;  $c = 0.87$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und liegt nur geringfügig über dem von (4*S*)-**17c**.

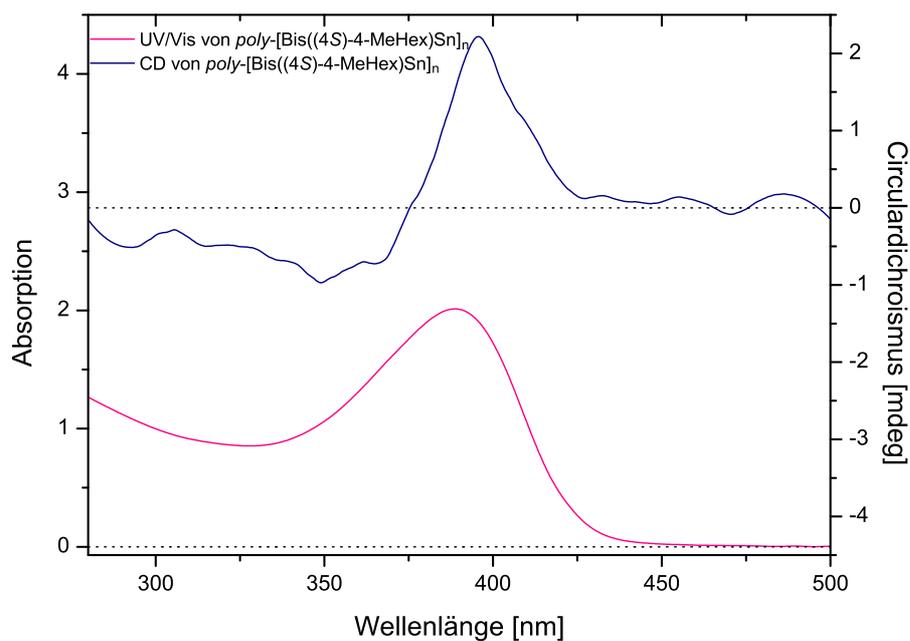


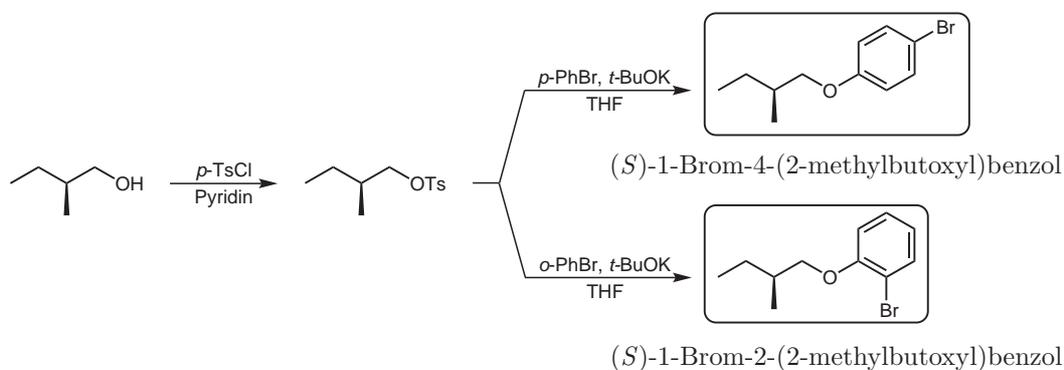
Abbildung 3.23: CD- und UV/Vis-Spektrum von (4*S*)-**21c**.

*Fazit:* Anhand der gescheiterten  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ -katalysierten Dehydropolymerisationen von (2*S*)-**20a** und (3*S*)-**20b** wird bei diesem System einmal mehr der große Einfluss einer sterischen Hinderung in der Nähe des Zinnatoms aufgezeigt. Während bei der Kombination einer sterisch wenig anspruchsvollen achiralen mit einer sterisch anspruchsvolleren chiralen Seitenkette unter Verwendung des WILKINSON-Katalysators Polymere erhalten werden können (vgl. die Herstellung von (2*S*)- bzw. (2*R*)-**17a**, (3*S*)-**17b** in Abschnitt 3.2.3), gelingt dies beim Vorhandensein einer jeweils zweiten chiralen Seitenketten nicht mehr. Erst für (4*S*)-**21c**, bei dem die Chiralitätszentren der beiden chiralen Seitenketten jeweils durch drei Methylengruppen vom Zinn räumlich getrennt sind, konnte ein Polymer erhalten werden. Darüber hinaus bleibt festzuhalten, dass die Chiralität der Seitengruppen auch über größere Entfernungen auf die Polymerkette übertragen werden und so den Drehsinn einer entstehenden helikalen Makrostruktur dirigierend vorgeben kann.

### 3.3 Synthese und Polymerisationsversuche von Bis{2-[(*S*)-methylbutoxyl]phenyl}zinn-Verbindungen

#### 3.3.1 Synthese von (*S*)-1-Brom-2-(2-methylbutoxyl)benzol und (*S*)-1-Brom-4-(2-methylbutoxyl)benzol

Wie im vorigen Abschnitt anhand der synthetisierten chiralen Polystannane (*2S*)- und (*2R*)-**17a**, (*3S*)-**17b**, (*4S*)-**17c** und (*4S*)-**21c** gezeigt, lässt sich die Chiralität einer Methylalkylkette, deren chirales Kohlenstoffatom durch eine, zwei oder drei Methylengruppen vom Zinnatom getrennt ist, auf das metallene Polymerrückgrat übertragen. Doch kann die chirale Information auch über einen starren Liganden übertragen werden? Zur Klärung dieser Frage war das Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Synthesen, die Herstellung phenylhaltiger Ausgangsverbindungen für die Dehydropolymerisation, welche in *ortho*- bzw. *para*-Position eine chirale [(*2S*)-2-Methylbutyl]-Etherfunktion tragen. Einerseits sollte die Verwendung eines  $\pi$ -Elektronendonators als Seitenkette die Energie der delokalisierten Bindungslevel anheben, damit die Bandlücke schmälern und somit für „metallischere“ Eigenschaften des Polymers sorgen,<sup>[33]</sup> andererseits birgt ihr Einsatz auch Gefahren, denn LEWIS-Basen sind dafür bekannt, Dehydropolymerisationsreaktionen von Silanen zu be- und verhindern.<sup>[113,198]</sup>



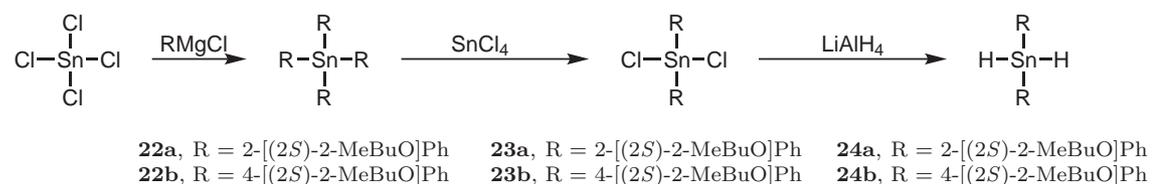
**Schema 3.14:** Synthese der (*S*)-1-Brom-(2-methylbutoxyl)benzole.

Wie in Schema 3.14 dargestellt, wurde hierfür der im Rahmen dieser Arbeit bewährte chirale Alkohol (*2S*)-2-Methylbutanol zunächst tosyliert. In Anlehnung an die Vorschrift einer WILLIAMSON-Ethersynthese<sup>[199]</sup> wurden *ortho*- bzw. *para*-Bromphenol mit Kalium-*tert*-butylat deprotoniert und anschließend mit (*2S*)-2-Methylbutyltosylat verethert. Nach wässriger Aufarbeitung mit verdünnter Salzsäure erhält man

(*S*)-1-Brom-2-(2-methylbutoxyl)benzol und (*S*)-1-Brom-4-(2-methylbutoxyl)benzol in 69 bzw. 87 %iger Ausbeute, welche im Weiteren, wie nachfolgend beschrieben, an Zinn gekoppelt werden.

### 3.3.2 Synthese von Diarylzinndihydriden mit zwei chiralen Seitenketten ausgehend von (*S*)-1-Brom-2-(2-methylbutoxyl)benzol und (*S*)-1-Brom-4-(2-methylbutoxyl)benzol

Durch Umsetzung der GRIGNARD-Reagenzien der entsprechenden (*S*)-1-Brom-(2-methylbutoxyl)benzole mit Zinntetrachlorid (siehe Schema 3.15) erhält man Tetrakis{2-[(*S*)-2-methylbutoxyl]phenyl}zinn (**22a**) als hochviskoses Öl und Tetrakis{4-[(*S*)-2-methylbutoxyl]phenyl}zinn (**22b**) als weißen, kristallinen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 147 °C. Ihre <sup>119</sup>Sn-NMR-chemischen Verschiebungen liegen bei δ -124.3 bzw. -112.0 ppm.



**Schema 3.15:** Syntheseübersicht zur Herstellung von Diarylzinndichloriden mit je zwei (*S*)-chiralen Seitenketten.

Die Herstellung der entsprechenden Diarylzinndichloride sollte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift durch eine Redistributionsreaktion in der Schmelze aus den Tetrakisarylzinndichloriden **22a** und **22b** mit Zinntetrachlorid erfolgen. Unter den von Lu und Tilley für die Herstellung von Bis(4-*n*-butoxylphenyl)zinndichlorid gewählten drastischen Reaktionsbedingungen (220 °C, 10.5 h)<sup>[113]</sup> konnten anstelle der gewünschten Diarylzinndichloride nur braune Feststoffe isoliert werden, bei denen es sich nach NMR-spektroskopischer Analyse vermutlich um (nicht genauer untersuchte) Zersetzungsprodukte handelte. Durch drastische Reduzierung der Reaktionstemperatur auf 65 °C bei einer Reaktionsdauer von 13–15 h konnte Bis{2-[(*S*)-2-methylbutoxyl]phenyl}zinndichlorid (**23a**) quantitativ als milchiges Öl [δ(<sup>119</sup>Sn): -37.7 ppm] und Bis{4-[(*S*)-2-methylbutoxyl]phenyl}zinndichlorid (**23b**) nach Umkristallisation aus *n*-Pentan als weißer, kristalliner, niedrigschmelzender Feststoff [δ(<sup>119</sup>Sn): -12.0 ppm] gewonnen werden. Leider waren die von **22b** und **23b** erhaltenen Einkristalle nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.



(2*S*)-**20a** ausgeführt, ist der Grund der fehlgeschlagenen Polymerisation von **24a** und **24b** vermutlich im sterischen Anspruch der katalytisch aktiven Spezies des Rhodium-Komplexes bzw. der Sensibilität des Zinnatoms gegenüber demselben, zu sehen. Die zwischenzeitlich veröffentlichten Ergebnisse von Caseri *et al.*, wonach für eine erfolgreiche Polymerisation unter Verwendung des WILKINSON-Katalysators mindestens zwei Methylengruppen als Spacer zwischen dem Zinn-Atom und der Phenylgruppe benötigt werden,<sup>[120,200]</sup> bestätigen diese Einschätzung. In zukünftigen Arbeiten sollte die Polymerisation von **24** mit anderen Katalysatoren untersucht werden.

Eine kurz vor dem Einreichen dieser Dissertation erschienene Publikation<sup>[200]</sup> bescheinigt dem WILKINSON-Katalysator eine herausragende Eignung zur Erzeugung hochmolekularer Poly(dialkyl)stannane wie *poly*-(Bu<sup>n</sup><sub>2</sub>Sn)<sub>n</sub> sowie eine mangelhafte bzw. ungenügende Fähigkeit zur Polymerisation von Alkyl(aryl)- bzw. Diarylzinn-dihydriden. Im Gegensatz dazu konnten mit einer neuen Methode, dem Einsatz von Tetramethylethyldiamin, zwar keine polymeren Produkte von Bu<sup>n</sup><sub>2</sub>SnH<sub>2</sub> erzielt, jedoch hohe Molekulargewichte von Polystannanen mit ein oder zwei aromatischen Seitengruppen je Zinn-Atom erhalten werden.

---

Poly(diarylstannanen) bislang im Bereich zwischen  $\lambda$  430 und 506 nm erhalten.<sup>[113]</sup>

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von chiralen (nicht-racemischen) Diorganozinndihydriden synthetisiert und Dehydropolymerisationsreaktionen mit dem WILKINSON-Katalysator  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  unterzogen. Dabei entstehen unter Freisetzung von Wasserstoff chirale Polystannane und/oder cyclische Oligomere.

Auf diese Weise gelang mit der Synthese von Poly[bis(*cis*-myrtanyl)]stannan (**9**) und Poly[bis(*trans*-myrtanyl)]stannan (**10**) erstmals die Herstellung chiraler Polystannane. Zudem konnte die Möglichkeit der Übertragung chiraler Information von den Seitenketten auf das Sn–Sn-Rückgrat eines Polystannans experimentell bewiesen werden.

Weiterhin wurde mit Poly[(*2S*)-2-methylbutyl(*n*-butyl)]stannan ((*2S*)-**17a**) erstmalig ein chirales Polystannan in quantitativer Ausbeute synthetisiert und umfassend charakterisiert. In umfangreichen Untersuchungen dieser extrem licht- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungsklasse konnte außerdem zum ersten Mal der sog. Verstärkereffekt der optischen Aktivität für ein Polystannan nachgewiesen werden.

Anhand des zu (*2S*)-**17a** spiegelbildlichen Polystannans (*2R*)-**17a** konnte gezeigt werden, dass durch die Wahl der Chiralität seiner Seitenketten gezielt Einfluss auf die Gängigkeit der Helixstruktur chiraler Polystannane und damit deren Fähigkeit zur Drehung der Polarisationsrichtung des Lichts genommen werden kann.

Darüber hinaus wurde der Einfluss des Abstandes des Chiralitätszentrums von der Zinnpolymerkette auf die Gesamtorientierung und die optische Aktivität von Polystannanen ausführlich untersucht. Gleichzeitig konnten die Toleranzgrenzen der Dehydropolymerisationsreaktion mit dem WILKINSON-Katalysator hinsichtlich des sterischen Anspruchs der organischen Seitenketten am Zinnatom für die erfolgreiche Bildung von Polystannanen ermittelt werden.

Ferner zeigte sich bei den synthetisierten Polystannansystemen in diversen Copolymerisationsreaktionen ein linearer Zusammenhang zwischen der spezifischen opti-

schen Rotation und dem Enantiomerenüberschuss chiraler Einheiten der Copolymeren.

Für zukünftige Untersuchungen chiraler Polystannane sollte die Erhöhung ihrer Stabilität im Vordergrund stehen. Wie erst kürzlich für einzelne Polystannane gezeigt wurde, könnte dies durch die Beimengung von in den kritischen Wellenlängenbereichen lichtabsorbierenden Farbstoffen oder Radikalfängern gelingen.<sup>[134]</sup>

Ebenso vorstellbar wäre der Einsatz chiraler Seitenketten, welche mit zur Lichtabsorption geeigneten Gruppen funktionalisiert sind. Stabilisierend auswirken könnten sich auch sperrige oder dendrimere Seitengruppen (aufgrund der in dieser Arbeit aufgezeigten hohen Sensibilität der Übergangsmetallkatalysierten Dehydropolymerisation zu chiralen Polystannanen gegenüber sterisch anspruchsvollen Seitenketten könnte die Substitution erst nach erfolgter Polymerisation stattfinden). Zwischen eventuell lichtinduziert erzeugten, infolge ihrer sperrigen „Ummantelung“ aber immobilisierten Bruchstücken käme es aufgrund der unveränderten räumlichen Nähe zueinander möglicherweise zur erneuten Sn–Sn-Bindungsknüpfung.<sup>[135,137]</sup>

Von großem Interesse wäre zudem die Ermittlung der absoluten Molekulargewichte von (chiralen) Polystannanen, beispielsweise mittels Ultrazentrifugation, und deren Vergleich mit den gegen Polystyrol-Standards ermittelten GPC-Werten.

## 5 Summary

In this doctoral thesis a series of chiral (nonracemic) diorganotin dihydrides was synthesized and subjected to dehydrocoupling reactions using Wilkinson's catalyst  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , which results under the release of hydrogen in the formation of chiral polystannanes and/or cyclic oligomers.

With the synthesis of poly[bis(*cis*-myrtanyl)]stannane (**9**) und poly[bis(*trans*-myrtanyl)]stannane (**10**) the first chiral polystannanes were obtained. First evidence became available that the chiral information of the pendant groups can be transferred onto the Sn–Sn backbone of the polystannanes.

Furthermore, with the synthesis of poly[(*2S*)-2-methylbutyl(*n*-butyl)]stannane ((*2S*)-**17a**) for the first time a chiral polystannane was produced in quantitative yield and fully characterized. In extensive studies of these light- and moisture-sensitive class of compounds the amplification of the optical activity was observed for the first time for a polystannane.

With the synthesis of (*2R*)-**17a** (the mirror-inverted polystannane compared to (*2S*)-**17a**) it was shown that the choice of the chirality of its pendant groups directly influences the handedness of the helical structure of chiral polystannanes and thus their ability to reverse the polarization direction of light.

Moreover, in several polymerization experiments, the influence of the distance of the chirality center of the polymeric tin chain on the overall orientation and the optical activity of polystannanes has been extensively studied. At the same time the limits of the dehydrocoupling reactions with Wilkinson's catalyst for the formation of polystannanes (in terms of steric hindrance of the organic pendant groups at the tin atom) could be determined.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Angaben

Die Darstellung und Handhabung oxidations- und hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte mittels konventioneller SCHLENK-Techniken unter Inertgasatmosphäre (Argon des Reinheitsgrads 4.6) in unter Hochvakuum (bis  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) ausgeheizten Glasapparaturen. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden hierfür nach herkömmlichen Methoden getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. So wurden Diethylether und Tetrahydrofuran vor ihrer Verwendung über Kaliumhydroxid vorgetrocknet und anschließend von Natrium/Benzophenon abdestilliert. Für Toluol, *n*-Pentan und *n*-Hexan wurde zu Beginn der Arbeit ebenso verfahren, Dichlormethan wurde über  $\text{CaCl}_2$  vorgetrocknet und von  $\text{P}_2\text{O}_5$  abdestilliert. Alternativ wurden letztere direkt aus einem Lösungsmittelreinigungssystem („SPS-800“ der Firma *M. Braun*) bezogen und eingesetzt. Feststoffe wurden i. Allg. innerhalb eines Handschuhkastens (Modell „Labmaster“ von *M. Braun*) gelagert und in die Reaktionsgefäße überführt. Die Aufbewahrung von Flüssigkeiten und Lösungen erfolgte unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre, ggf. lichtgeschützt im Kühlschrank bei  $+5^\circ\text{C}$  bzw.  $-20^\circ\text{C}$ . Deuterierte Lösungsmittel (Deuteriochloroform, Dichlormethan- $\text{d}_2$ , Benzol- $\text{d}_6$ , Tetrahydrofuran- $\text{d}_8$ ) wurden von der *Chemotrade Chemiehandelsgesellschaft* und *Euriso-Top* bezogen.

Sämtliche ein- und zweidimensionale Multikern NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $^{119}\text{Sn}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $^{119}\text{Sn}$ -NMR, HMQC, HMBC, COSY, NOESY) wurden mit den Spektrometern ECP-500, JNM-LA 400 FT oder ECS-400 der Firma *Jeol* bzw. einem AMX-500 von *Bruker* aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm, die  $^nJ$ -Kopplungskonstanten in Hz. Als interne Referenz dienten die Lösungsmittelsignale bzw. die externen Standards Tetramethylsilan und Tetramethylzinn. Alle NMR-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Bestimmung der spezifischen Drehwerte wurde mittels eines UniPol L1000 von

*Schmidt+Haensch* sowie des Polarimeters 241 von *Perkin-Elmer* bei einer Wellenlänge von 589 nm und einer Temperatur von 20 °C vorgenommen.

CD- und UV/VIS-Spektren wurden simultan bei 20 °C auf einem J-810 Spektropolarimeter von *Jasco* mit 110-QS Küvetten (Schichtdicke: 10 mm) von *Hellma* gemessen. Für die Aufnahme von UV/VIS-Spektren wurde auch ein *Perkin-Elmer* Lambda 950 UV/VIS Spektrometer eingesetzt.

CHNS-Elementaranalysen erfolgten mittels eines Vario EL Elementaranalysators der Firma *Elementar Analysensysteme*.

Zur Aufnahme von IR-Spektren diente ein 5 SXC und ein Nexus 670 FT-IR-Spektrometer von *Nicolet*.

Schmelzpunkte wurden mit Hilfe der Schmelzpunktapparaturen IA9200 der Firma *Electrothermal* sowie dem Model MFB 595 von *Gallenkamp* bestimmt.

Kristallstrukturen wurden auf einem *STOE* IPDS 2T und einem *Bruker* SMART-CCD-1000-TM-Diffraktometer gemessen. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit den Programmsystemen SHELXS<sup>[201]</sup>, SHELXL<sup>[202]</sup>, X-STEP32<sup>[203]</sup> und WinGX<sup>[204]</sup>. Molekülbilder wurden mit dem Zeichenprogramm Diamond<sup>[147]</sup> erstellt.

Gel-Permeations-Chromatographie wurde auf einem System von *Knauer*, bestehend aus einer Smartline Pump 1000 und einem Injektions- und Schaltventil mit einer 20 µL Injektionsschleife, sowie einer Phenogel MXL GPC-Säule (5 µm mixed, 300×7.8 mm, *Phenomenex*) mit Phenogel Vorsäule (5 µm linear/mixed, 50×7.8 mm, *Phenomenex*) durchgeführt. Als Eluent wurde trockenes THF bei einer Flussrate von 1,0 ml/min eingesetzt. Das Datenmaterial wurde mittels eines Smartline UV Detektors 2600 bei einer Wellenlänge von 258 nm bzw. 400 nm sowie eines Smartline RI Detektors 2300 von *Knauer* gesammelt und mit der Software ChromGate<sup>®</sup> (V3.1.7) ausgewertet. Die Molekulargewichte und Polydispersität der Polymere wurden gegen Polystyrol-Standards (pskitr11-03 von *Polymer Standards Service-USA*) ermittelt.

Für säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel 60 (230–400 mesh, 40–63 µm, *Merck-Schuchardt*) verwandt.

## 6.2 Synthese von Bis(myrtanyl)zinn-Verbindungen

### Synthese der Myrtanyl-Alkohole

#### *cis*-Myrtanol

(-)- $\beta$ -Pinen (182.3 g, 1.34 mol) und Natriumborhydrid (31.50 g, 0.83 mol) werden in THF (600 ml) suspendiert. Zu der Reaktionsmischung wird Dimethylsulfat (104.1 g, 0.83 mol) so schnell zugetropft, dass die Temperatur der Mischung mit Hilfe eines Eisbades bei 35–40 °C gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird bei dieser Temperatur über Nacht weitergerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 5 °C abgekühlt und – anfangs sehr langsam – mit Wasser (200 ml) hydrolysiert. Nachfolgend wird 3 M Natronlauge (200 ml) zugegeben und letztlich unter Eiskühlung 30 %iges Wasserstoffperoxid (200 ml) zugetropft. Es wird noch 1 h nachgerührt. Das Produkt wird mit Et<sub>2</sub>O (400 ml) extrahiert und mit Wasser (2×200 ml) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2×200 ml) gewaschen. Die organische Phase wird schließlich über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Durch Destillation des gelben öligen Rohprodukts bei 81 °C und  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar erhält man ein farbloses Öl. Die Diastereomerenreinheit lag etwa bei 95 % d. e. (Schätzung anhand der integralen Verhältnisse im <sup>1</sup>H-NMR), weshalb eine weitere Aufreinigung durch Umkristallisation erforderlich wurde (vgl. 3.1).

Ausbeute: 173.2 g (1.12 mol) [85 %].

#### *trans*-Myrtanol

Für die Herstellung von *trans*-Myrtanol wird zunächst wie zuvor für *cis*-Myrtanol beschrieben vorgegangen. Vor der Durchführung des Hydrolyse/Oxidationsschritts wird jedoch Xylol (300 ml) zugegeben und das THF aus der Lösung abdestilliert. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei 140 °C für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das zuvor abdestillierte THF wieder zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Diastereomerenreinheit lag etwa bei 74 % d. e. (Schätzung anhand der integralen Verhältnisse im <sup>1</sup>H-NMR), wodurch weitere Aufreinigungsschritte erforderlich wurden.

Ausbeute: 97.58 g (0.63 mol) [48 %].

### Synthese der Myrtanylphthalsäureester

Das jeweilige aufzureinigende Rohprodukt aus der Myrtanolsynthese (55.25 g, 0.36 mol) wird zusammen mit Phthalsäureanhydrid (53.35 g, 0.36 mol) in Pyridin (90 ml) bei 100 °C über Nacht erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird in wässrige 10%ige Salzsäure (200 ml) gegossen. Die organische Phase wird mittels CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 ml) extrahiert, mit Wasser (3×100 ml) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Von der filtrierten Lösung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Durch Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan erhält man das gewünschte Produkt.

### *cis*-Myrtanylphthalsäureester

Das Produkt ist ein farbloser, kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 101.2 g (0.33 mol) [93 %].

Schmp.: 128–129 °C (Lit.:<sup>[205]</sup> 124.5–125.5 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (500.16 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 12.53 (1H, s; OH), 7.88 (1H, dd; H-3'), 7.67 (1H, dd; H-6'), 7.57 (1H, dt; H-5'), 7.53 (1H, dt; H-4'), 4.31–4.25 (2H, m; H-10), 2.54–2.47 (1H, m; H-2), 2.36–2.31

(1H, m; H<sub>s(e)</sub>-7), 2.02–2.00 (1H, m; H-1), 1.96–1.81 (3H, m; H-4, H<sub>s(e)</sub>-3), 1.89–1.81 (1H, m; H-5), 1.58–1.50 (1H, m; H<sub>a(a)</sub>-3), 1.17 (3H, s; H-8), 1.02 (3H, s; H-9), 0.92 (1H, d, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 10 Hz; H<sub>a(a)</sub>-7).

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 172.7 (C-8'), 168.0 (C-7'), 133.5 (C-1'), 132.0 (C-5'), 130.6 (C-4'), 129.8 (C-2'), 129.6 (C-3'), 128.6 (C-6'), 70.3 (C-10), 43.0 (C-1), 41.1 (C-5), 39.9 (C-2), 38.4 (C-6), 32.8 (C-7), 27.7 (C-8), 25.7 (C-4), 23.1 (C-9), 18.5 (C-3).

Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (302.37): C, 71.50; H, 7.33; gef.: C, 71.34; H, 7.21.

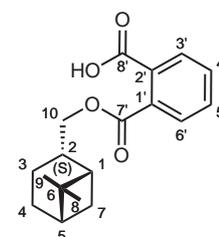
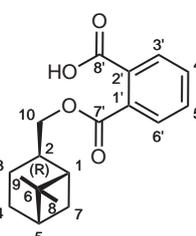
### *trans*-Myrtanylphthalsäureester

Das Produkt ist ein farbloser, kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 68.15 g (0.63 mol) [63 %].

Schmp.: 107.0–107.5 °C (Lit.:<sup>[205]</sup> 108.5–109.0 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (500.16 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 11.77 (1H, s; OH), 7.89 (1H, dd; H-3'), 7.67 (1H, dd; H-6'), 7.58 (1H, dt; H-5'), 7.53 (1H, dt;



H-4'), 4.15–4.11 (2H, m; H-10), 2.45–2.38 (1H, m; H-2), 2.09–2.04 (1H, m; H<sub>s(e)</sub>-7), 1.88–1.83 (1H, m; H-5), 1.87 (1H, d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ ; H-1), 1.81–1.65 (3H, m; H-4, H<sub>s(e)</sub>-3), 1.41–1.32 (1H, m; H<sub>a(a)</sub>-3), 1.37 (1H, d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 10 \text{ Hz}$ ; H<sub>a(a)</sub>-7), 1.18 (3H, s; H-8), 0.81 (3H, s; H-9).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 172.5 (C-8'), 168.2 (C-7'), 133.6 (C-1'), 132.0 (C-5'), 130.6 (C-4'), 129.9 (C-2'), 129.6 (C-3'), 128.6 (C-6'), 69.6 (C-10), 42.4 (C-1), 40.7 (C-5), 39.1 (C-6), 34.0 (C-2), 26.5 (C-8), 23.9 (C-4), 23.3 (C-7), 20.0 (C-9), 18.2 (C-3).

Anal. ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (302.37): C, 71.50; H, 7.33; gef.: C, 71.38; H, 7.19.

### Verseifung der Myrtanylphthalsäureester zu den Myrtanyl-Alkoholen

Der jeweilige Myrtanylphthalsäureester (103.6 g, 0.34 mol) wird in 3 M Natronlauge (300 ml) über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (200 ml) extrahiert und die organische Phase mit Wasser ( $2 \times 100 \text{ ml}$ ) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und anschließend filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bleibt das gewünschte Produkt zurück. Die angegebenen NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten<sup>[206]</sup> überein.

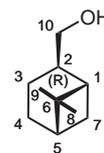
#### *cis*-Myrtanol

Das Produkt ist ein farbloses Öl (> 98 % d. e.). Die  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen<sup>[206]</sup> konnten bestätigt werden.

Ausbeute: 51.14 g (0.33 mol) [97 %].

$^1\text{H}$ -NMR (399.65 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.19 (1H, s; OH), 3.35–3.26 (2H, m; H-10), 2.21–2.15 (1H, m; H<sub>s(e)</sub>-7), 2.08–2.00 (1H, m; H-2), 1.86–1.83 (1H, m; H-1), 1.79–1.65 (4H, m; H-4, H<sub>a(e)</sub>-3, H-5), 1.31–1.25 (1H, m; H<sub>s(a)</sub>-3), 1.01 (3H, s; H-8), 0.80 (3H, s; H-9), 0.75 (1H, d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 10 \text{ Hz}$ ; H<sub>a(a)</sub>-7).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 66.7 (C-10), 43.7 (C-2), 42.6 (C-1), 41.1 (C-5), 38.1 (C-6), 32.8 (C-7), 27.6 (C-8), 25.6 (C-4), 22.9 (C-9), 18.5 (C-3).

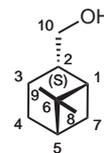


#### *trans*-Myrtanol

Das Produkt ist ein farbloses Öl (> 98 % d. e.). Die  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen<sup>[206]</sup> konnten bestätigt werden.

Ausbeute: 51.00 g (0.33 mol) [97 %].

$^1\text{H-NMR}$  (399.65 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.40 (1H, s; OH), 3.29–3.27 (2H, m; H-10), 2.10–2.02 (1H, m; H-2), 1.98–1.93 (1H, m;  $\text{H}_{\text{s(e)}}-7$ ), 1.84–1.79 (2H, m; H-1, H-5), 1.77–1.73 (1H, m;  $\text{H}_{\text{s(a)}}-4$ ), 1.71–1.66 (1H, m;  $\text{H}_{\text{a(e)}}-4$ ), 1.57–1.49 (1H, m;  $\text{H}_{\text{s(e)}}-3$ ), 1.23 (1H, d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 10$  Hz;  $\text{H}_{\text{a(a)}}-7$ ), 1.19–1.10 (1H, m;  $\text{H}_{\text{a(a)}}-3$ ), 1.14 (3H, s; H-8), 0.78 (3H, s; H-9).



$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 66.1 (C-10), 42.0 (C-1), 40.8 (C-5), 38.9 (C-6), 37.3 (C-2), 27.8 (C-8), 24.0 (C-4), 23.2 (C-7), 20.0 (C-9), 18.1 (C-3).

### Synthese der Myrtanylchloride

Der jeweilige Myrtanyl-Alkohol (25.00 g, 0.16 mol) wird zusammen mit Triphenylphosphin (90.00 g, 0.34 mol) in Tetrachlorkohlenstoff (450 ml) für 30 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird *n*-Hexan (200 ml) zugegeben und der weiße Niederschlag an Triphenylphosphinoxid über einen Büchner-Trichter abfiltriert. Das Filtrat wird anschließend noch über eine mit Kieselgel gefüllte Säule gegeben. Durch Destillation bei 40 °C und  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar erhält man das gewünschte Produkt.

#### *cis*-Myrtanylchlorid

Das Produkt ist ein farbloses Öl.

Ausbeute: 19.92 g (0.12 mol) [71 %].

$^1\text{H-NMR}$  (500.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.51–3.44 (2H, m; H-10), 2.40–2.33 (2H, m; H-2,  $\text{H}_{\text{s(e)}}-7$ ), 2.08–2.06 (1H, m; H-5), 2.05–1.98 (1H, m;  $\text{H}_{\text{a(e)}}-3$ ), 1.98–1.92 (1H, m;  $\text{H}_{\text{s(e)}}-4$ ), 1.93–1.89 (1H, m; H-1), 1.88–1.83 (1H, m;  $\text{H}_{\text{a(a)}}-4$ ), 1.53–1.45 (1H, m;  $\text{H}_{\text{s(a)}}-3$ ), 1.18 (3H, s; H-8), 0.96 (3H, s; H-9), 0.91 (1H, d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 10$  Hz;  $\text{H}_{\text{a(a)}}-7$ ).



$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 49.8 (C-10), 43.9 (C-5), 43.9 (C-2), 41.1 (C-1), 38.4 (C-6), 32.8 (C-7), 27.7 (C-8), 25.7 (C-4), 23.1 (C-9), 20.3 (C-3).

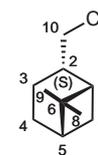
Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$  (172.70): C, 69.55; H, 9.92; gef.: C, 69.62; H, 9.96.

#### *trans*-Myrtanylchlorid

Das Produkt ist ein farbloses Öl.

Ausbeute: 23.39 g (0.14 mol) [84 %].

$^1\text{H-NMR}$  (500.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.32–3.30 (2H, m; H-10), 2.30–2.22 (1H, m; H-2), 2.08–2.02 (1H, m;  $\text{H}_{\text{s(e)}}-7$ ), 1.94–1.91 (1H, m; H-1), 1.89–1.84 (1H, m; H-5), 1.82–1.69 (3H, m; H-4,  $\text{H}_{\text{s(e)}}-3$ ), 1.33–1.23 (1H, m;  $\text{H}_{\text{a(a)}}-3$ ), 1.28 (1H, d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 10$  Hz;  $\text{H}_{\text{a(a)}}-7$ ), 1.21 (3H, s; H-8), 0.82 (3H, s; H-9).



$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 49.2 (C-10), 43.3 (C-1), 40.7 (C-5), 39.3 (C-6), 37.8 (C-2), 26.5 (C-8), 23.9 (C-4), 23.2 (C-7), 20.2 (C-3), 19.9 (C-9).

Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$  (172.70): C, 69.55; H, 9.92; gef.: C, 69.67; H, 10.03.

### Synthese der Bis(myrtanyl)diphenylzinn-Verbindungen

Magnesiumspäne (1.29 g, 53.2 mmol) werden mit trockenem THF (5 ml) bedeckt und durch Zutropfen von 1,2-Dibromethan (150  $\mu\text{l}$ ) aktiviert. Zu dieser Suspension wird eine THF-Lösung (50 ml) des jeweiligen Myrtanylchlorids (8.00 g, 46.3 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Zur Abtrennung von unreaktiertem Magnesium wird das GRIGNARD-Reagenz nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mittels Doppelkanüle in einen anderen Kolben überführt. Zum GRIGNARD-Reagenz wird eine Lösung aus Diphenylzinnchlorid (6.05 g, 17.6 mmol) in THF (50 ml) tropfenweise zugegeben. Diese Mischung wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt bevor die Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 ml), *n*-Pentan (20 ml) und Wasser (80 ml) erfolgt. Die organische Phase wird mit Wasser (2 $\times$ 80 ml) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Filtration, Entfernung der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer sowie Kugelrohrdestillation bei 245  $^\circ\text{C}/1$  mbar, erhält man das gewünschte Produkt.

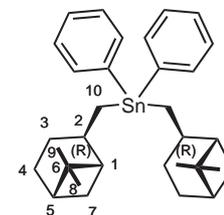
### Bis(*cis*-myrtanyl)diphenylzinn (1)

Das Produkt ist ein farbloses, viskoses Öl.

Ausbeute: 9.23 g (16.9 mmol) [96 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -29.1$  ( $c = 0.18$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (500.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.70–7.60 (4H, m; H-*o*Ph), 7.49–7.42 (6H, m; H-*p*Ph, H-*m*Ph), 2.58–2.47 (2H, m; H-2), 2.45–2.40 (2H, m;  $\text{H}_{\text{s(e)}}-7$ ), 2.18–2.09 (2H, m;  $\text{H}_{\text{a(e)}}-3$ ), 2.10–2.03 (2H, m;  $\text{H}_{\text{s(e)}}-4$ ), 2.02–2.01 (4H, m; H-1, H-5), 1.95–1.89 (2H, m;  $\text{H}_{\text{a(a)}}-4$ ), 1.68 (4H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$  Hz;



H-10), 1.69–1.61 (2H, m; H<sub>s(a)</sub>-3), 1.27 (6H, s; H-8), 1.23 (6H, s; H-9), 0.95 (2H, d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 10 \text{ Hz}$ ; H<sub>a(a)</sub>-7) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 141.2 (C-*i*Ph), 136.8 (C-*o*Ph), 128.2 (C-*p*Ph), 128.1 (C-*m*Ph), 49.8 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 46 \text{ Hz}$ ; C-1), 41.3 (C-5), 39.5 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 20 \text{ Hz}$ ; C-2), 38.7 (C-6), 34.0 (C-7), 28.1 (C-8), 26.6 (C-4), 26.5 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 48 \text{ Hz}$ ; C-3), 23.4 (C-9), 21.5 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 357 \text{ Hz}$ ; C-10) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (148.95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -78.7 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Sn}$  (547.40): C, 70.21; H, 8.10; gef.: C, 70.18; H, 8.22.

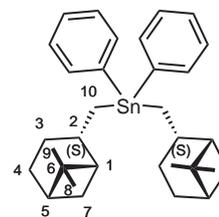
### Bis(*trans*-myrtanyl)diphenylzinn (2)

Das Produkt ist ein farbloses Öl.

Ausbeute: 9.25 g (16.9 mmol) [96 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -8.1$  ( $c = 0.21$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (500.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.57–7.55 (4H, m; H-*o*Ph), 7.40–7.37 (6H, m; H-*p*Ph, H-*m*Ph), 2.40–2.30 (2H, m; H-2), 2.11–2.07 (2H, m; H<sub>s(e)</sub>-7), 1.94–1.90 (2H, m; H-5), 1.79–1.74 (8H, m; H<sub>s(e)</sub>-3, H-4, H-1), 1.49 (2H, d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 10 \text{ Hz}$ ; H<sub>a(a)</sub>-7), 1.45–1.41 (2H, m; H-10), 1.43–1.30 (2H, m; H<sub>a(a)</sub>-3), 1.35–1.31 (2H, m; H-10), 1.20 (6H, s; H-8), 0.75 (6H, s; H-9) ppm.



$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 141.3 (C-*i*Ph), 136.7 (C-*o*Ph), 128.2 (C-*p*Ph), 128.1 (C-*m*Ph), 49.4 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 43 \text{ Hz}$ ; C-1), 40.7 (C-5), 39.7 (C-6), 32.8 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 18 \text{ Hz}$ ; C-2), 26.8 (C-8), 26.6 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 50 \text{ Hz}$ ; C-3), 24.6 (C-4), 22.9 (C-7), 20.0 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 364 \text{ Hz}$ ; C-10), 19.8 (C-9) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (148.95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -79.2 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Sn}$  (547.40): C, 70.21; H, 8.10; gef.: C, 70.31; H, 8.17.

### Synthese der Bis(myrtanyl)zinndichloride

Die jeweilige Bis(myrtanyl)diphenylzinn-Verbindung (7.00 g, 12.8 mmol) wird für 20 h in konzentrierter HCl (80 ml) gerührt. Das Rohprodukt wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (80 ml) extrahiert. Auf Waschen der organischen Phase mit Wasser ( $3 \times 30 \text{ ml}$ ) folgt die Trocknung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdamp-

fer liefert das gewünschte Produkt als einen weißen Feststoff, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan rekristallisiert werden kann.

### Bis(*cis*-myrtanyl)zinndichlorid (3)

Das Produkt ist ein farbloser, kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 5.69 g (12.3 mmol) [96 %].

Schmp.: 110 °C.

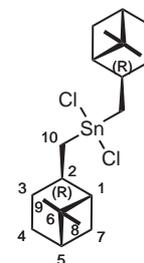
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -37.5$  ( $c = 0.12$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (399.65 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.59–2.50 (2H, m; H-2), 2.40–2.34 (2H, m;  $\text{H}_{\text{s(e)}}-7$ ), 2.19–2.10 (2H, m;  $\text{H}_{\text{a(e)}}-3$ ), 2.00 (4H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$  Hz; H-10), 1.99–1.92 (2H, m;  $\text{H}_{\text{s(e)}}-4$ ), 1.96–1.91 (2H, m; H-5), 1.88–1.83 (2H, m;  $\text{H}_{\text{a(a)}}-4$ ), 1.84–1.82 (2H, m; H-1), 1.54–1.44 (2H, m;  $\text{H}_{\text{s(a)}}-3$ ), 1.21 (6H, s; H-8), 1.07 (6H, s; H-9), 0.92 (2H, d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 10$  Hz;  $\text{H}_{\text{a(a)}}-7$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 49.3 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 78$  Hz; C-1), 40.7 (C-5), 38.7 (C-6), 37.7 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 30$  Hz; C-2), 37.0 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 398$  Hz; C-10), 33.6 (C-7), 27.9 (C-8), 26.0 (C-4), 25.2 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 70$  Hz; C-3), 23.2 (C-9) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (148.95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 116.3 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{Sn}$  (464.10): C, 51.76; H, 7.38; gef.: C, 51.82; H, 7.25.



### Bis(*trans*-myrtanyl)zinndichlorid (4)

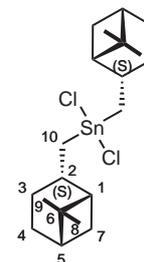
Das Produkt ist ein farbloser, kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 5.56 g (12.0 mmol) [94 %].

Schmp.: 57–58 °C.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8.3$  ( $c = 0.20$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (500.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.57–2.46 (2H, m; H-2), 2.13–2.08 (2H, m;  $\text{H}_{\text{s(e)}}-7$ ), 1.94–1.90 (2H, m; H-5), 1.87–1.83 (2H, m; H-10), 1.87–1.78 (2H, m;  $\text{H}_{\text{s(e)}}-3$ ), 1.85–1.75 (4H, m; H-4), 1.79–1.75 (2H, m; H-10), 1.70–1.68 (2H, m; H-1), 1.37 (2H, d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 10$  Hz;  $\text{H}_{\text{a(a)}}-7$ ), 1.34–1.25 (2H, m;  $\text{H}_{\text{a(a)}}-3$ ), 1.21 (6H, s; H-8), 0.84 (6H, s; H-9) ppm.



$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 48.9 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 75 \text{ Hz}$ ; C-1), 40.5 (C-5), 40.0 (C-6), 36.4 ( $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 405 \text{ Hz}$ ; C-10), 32.1 ( $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 27 \text{ Hz}$ ; C-2), 26.7 (C-8), 25.5 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 67 \text{ Hz}$ ; C-3), 24.2 (C-4), 22.9 (C-7), 19.9 (C-9) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (148.95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 118.3 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{Sn}$  (464.10): C, 51.76; H, 7.38; gef.: C, 51.89; H, 7.24.

### Synthese der Bis(myrtanyl)zinndihydride

Zu einer auf einem Eisbad gekühlten Suspension aus  $\text{LiAlH}_4$  und trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  wird das jeweilige Bis(myrtanyl)zinndichlorid (1.00 g, 2.20 mmol) in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 ml) gegeben. Die Lösung wird anschließend für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter erneuter Eiskühlung wird vorsichtig kaltes, entgastes Wasser (10 ml) zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird die organische Phase sorgfältig mit entgastem Wasser ( $3 \times 10 \text{ ml}$ ) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das gewünschte Produkt.

### Bis(*cis*-myrtanyl)zinndihydrid (5)

Das Produkt ist ein hochviskoses, farbloses Öl.

Ausbeute: 0.83 g (2.10 mmol) [98 %].

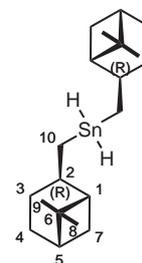
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -45.5$  ( $c = 1.55$ , THF).

IR (pur)  $\tilde{\nu}_{(\text{Sn-H})} = 1827 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (500.16 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 4.76–4.74 (2H, m,  $^1J(^1\text{H}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 1667 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$ ; Sn-H), 2.33–2.29 (2H, m;  $\text{H}_{\text{s(e)}}\text{-7}$ ), 2.27–2.20 (2H, m; H-2), 2.07–1.99 (2H, m;  $\text{H}_{\text{a(e)}}\text{-3}$ ), 1.94–1.88 (2H, m;  $\text{H}_{\text{s(e)}}\text{-4}$ ), 1.87–1.86 (4H, m; H-5, H-1), 1.81–1.75 (2H, m;  $\text{H}_{\text{a(a)}}\text{-4}$ ), 1.46–1.39 (2H, m;  $\text{H}_{\text{s(a)}}\text{-3}$ ), 1.23–1.19 (4H, m; H-10), 1.20 (6H, s; H-8), 1.04 (6H, s; H-9), 0.84 (2H, d,  $^2J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 10 \text{ Hz}$ ;  $\text{H}_{\text{a(a)}}\text{-7}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125.78 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 50.1 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 52 \text{ Hz}$ ; C-1), 41.7 (C-5), 41.2 ( $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 23 \text{ Hz}$ ; C-2), 39.0 (C-6), 34.4 (C-7), 28.5 (C-8), 26.9 (C-4), 26.5 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 45 \text{ Hz}$ ; C-3), 23.5 (C-9), 18.2 ( $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 366 \text{ Hz}$ ; C-10) ppm.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (148.95 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : -223.2 (t,  $^1J(^{119}\text{Sn}\text{-}^1\text{H}) = 1667 \text{ Hz}$ ) ppm.



Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>Sn (395.21): C, 60.78; H, 9.18; gef.: C, 60.85; H, 9.12.

### Bis(*trans*-myrtanyl)zinndihydrid (6)

Das Produkt ist ein hochviskoses, farbloses Öl.

Ausbeute: 0.83 g (2.10 mmol) [97 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10.1$  (c = 2.06, THF).

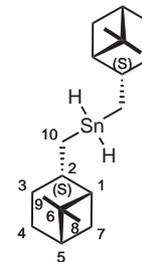
IR (pur)  $\tilde{\nu}_{(\text{Sn-H})} = 1832 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (399.65 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 4.61–4.57 (2H, m,  $^1J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 1675 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$ ; Sn-H), 2.14–2.03 (2H, m; H-2), 1.97–1.91 (2H, m; H<sub>s(e)</sub>-7), 1.78–1.74 (2H, m; H-5), 1.68–1.57 (8H, m; H<sub>s(e)</sub>-3, H-4, H-1), 1.28 (2H, d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 10 \text{ Hz}$ ; H<sub>a(a)</sub>-7), 1.18–1.04 (2H, m; H<sub>a(a)</sub>-3), 1.11 (6H, s; H-8), 1.00–0.93 (2H, m; H-10), 0.88–0.82 (2H, m; H-10), 0.71 (6H, s; H-9) ppm.

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (100.40 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 49.9 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 52 \text{ Hz}$ ; C-1), 41.2 (C-5), 40.0 (C-6), 34.4 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 22 \text{ Hz}$ ; C-2), 27.2 (C-8), 26.5 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 42 \text{ Hz}$ ; C-3), 25.0 (C-4), 23.4 (C-7), 20.4 (C-9), 16.7 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 371 \text{ Hz}$ ; C-10) ppm.

<sup>119</sup>Sn-NMR (148.95 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : -225.7 (t,  $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1674 \text{ Hz}$ ) ppm.

Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>Sn (395.21): C, 60.78; H, 9.18; gef.: C, 60.89; H, 9.10.



### Synthese der cyclischen Bis(myrtanyl)stannan-Pentamere

Magnesiumspäne (1.05 g, 43.0 mmol) werden mit trockenem THF (5 ml) bedeckt und durch Zutropfen von 1,2-Dibromethan (100  $\mu\text{l}$ ) aktiviert. Zu dieser stark gerührten Suspension wird eine THF-Lösung (15 ml) des jeweiligen Bis(myrtanyl)zinndichlorids (2.00 g, 4.30 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich innerhalb von 10 min dunkelgrün bis nahezu schwarz. Nach 20 h wird die Lösung von unreaktiertem Magnesium abdekantiert und mit entgastem Wasser (15 ml) versetzt. Die organische Phase wird mit Wasser (3  $\times$  15 ml) gewaschen und anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittel im Vakuum erhält man das gewünschte Produkt.

### Dodekakis(*cis*-myrtanyl)cyclopentastannan (7)

Das Produkt ist ein cremefarbener Feststoff.

Ausbeute: 1.64 g (0.834 mmol) [97 %].

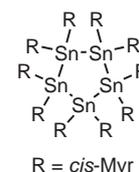
Schmp.: 178 °C (erweicht bei 105 °C).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -31.4$  ( $c = 0.35$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

UV (THF):  $\lambda_{\text{max}} = 219$  nm.

$^{119}\text{Sn}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (148.95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :  $-209.9$  ( $^1J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{117}\text{Sn}) = 471$  Hz,  $^2J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{117}\text{Sn}) = 328$  Hz) ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{100}\text{H}_{170}\text{Sn}_5$  (1965.97): C, 61.09; H, 8.72; gef.: C, 59.74; H, 8.58.



### Dodekakis(*trans*-myrtanyl)cyclopentastannan (8)

Das Produkt ist ein cremefarbener Feststoff.

Ausbeute: 1.62 g (0.826 mmol) [96 %].

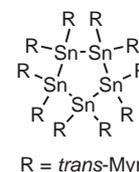
Schmp.: 159 °C (erweicht bei 93 °C).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -51.7$  ( $c = 0.35$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

UV (THF):  $\lambda_{\text{max}} = 217$  nm.

$^{119}\text{Sn}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (148.95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :  $-218.1$  ( $^1J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{117}\text{Sn}) = 494$  Hz,  $^2J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{117}\text{Sn}) = 437$  Hz) ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{100}\text{H}_{170}\text{Sn}_5$  (1965.97): C, 61.09; H, 8.72; gef.: C, 59.82; H, 8.55.



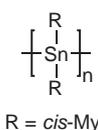
### Dehydropolymerisation von 5 und 6

In einer mit Argon gefluteten Glovebox wurde das entsprechende Bis(myrtanyl)zinn-dihydrid (200 mg, 0.51 mmol) in einem mit Aluminiumfolie ummanteltem Schlenkrohr (Lichtschutz) vorgelegt und anschließend  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  (19 mg, 0.02 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde gelegentlich gerührt und für 5 Tage offen stehen gelassen. Während dieser Zeit nahm die Viskosität der Mischung deutlich zu und ihre hellgelbe Färbung intensivierte sich.

### Poly[bis(*cis*-myrtanyl)]stannan (9) + cyclische Oligomere

Das Produktgemisch ist eine hochviskose, glasartige, in gängigen Lösungsmitteln schwer lösliche Masse.

UV (THF):  $\lambda_{\text{max}} = 416$  nm.



**Poly[bis(*trans*-myrtanyl)]stannan (10) + cyclische Oligomere**

Das Produktgemisch ist eine hochviskose, glasartige, in gängigen Lösungsmitteln schwer lösliche Masse.

UV (THF):  $\lambda_{\max} = 417 \text{ nm}$ .



R = *trans*-Myr

**6.3 Synthese von 2-Methylbutyl-, 3-Methylpentyl- und 4-Methylhexyl(*n*-butyl)zinn-Verbindungen****Synthese der 2-Methylbutyl-, 3-Methylpentyl- und 4-Methylhexyl-Alkohole**

(2*S*)-2-Methylbutanol und (*rac*)-2-Methylbutanol wurden kommerziell erworben. (2*R*)-2-Methylbutanol ist nicht kommerziell erhältlich und wurde in Anlehnung an Cane *et al.*<sup>[184]</sup> hergestellt. (3*S*)-3-Methylpentanol und (4*S*)-4-Methylhexanol sind kommerziell erhältlich, wurden jedoch aus Kostengründen nach Literaturvorschrift<sup>[162]</sup> in den benötigten Mengen synthetisiert.

**(2*R*)-2-Methylbutanol**

Eine Mischung aus (*R*)-(+)-4-Benzyl-2-oxazolidinon (4.93 g, 27.8 mmol) in THF (50 ml) wird für 15 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Danach wird *n*-Butyllithium (12 ml einer 2.5 M Lösung in *n*-Hexan, 29.2 mmol) zugetropft. Nach 15-minütigem Rühren erfolgt die Zugabe von Butyrylchlorid (4.45 g, 41.7 mmol). Nach weiteren 15 Minuten wird das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung innerhalb von 30 min auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt, bevor 20 ml einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) hinzugegeben werden. Dem Entfernen des THFs am Rotationsverdampfer folgt die Extraktion der Mischung mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 50 \text{ ml}$ ). Die vereinigten organischen Phasen werden jeweils mit 20 ml 1 N NaOH- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und konzentriert. Säulenchromatographie (200 g Kieselgel, 25 % Ethylacetat/*n*-Hexan) lieferte 6.40 g (93 %) (*4R*)-4-Benzyl-3-butyryl-2-oxazolidinon als farbloses Öl. Die Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmen mit den in der Literatur<sup>[184]</sup> bekannten Werten überein.

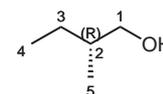
Zu diesem in THF (40 ml) gelösten und bei  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Imid (6.40 g, 25.9 mmol) wird Natriumhexamethyldisilylamid<sup>1</sup> ( $\text{NaHMDS}$ ; 30 ml einer 1 M Lösung in THF, 28.5 mmol) zugegeben. Die Mischung wird für 30 min gerührt, bevor Methyljodid

<sup>1</sup>Hergestellt nach Literaturvorschrift<sup>[207,208]</sup>.

(9.18 g, 64.7 mmol) hinzugefügt wird. Nach 2 h werden 30 ml einer gesättigten NaCl-Lösung zugefügt, das THF verdampft und der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 50$  ml) extrahiert. Im Anschluss an die Trocknung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernung des Lösungsmittels erfolgt die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (200 g Kieselgel, 20 %  $\text{Et}_2\text{O}/n$ -Pentan). (*4R,2'R*)-4-Benzyl-3-(2'-methylbutyryl)-2-oxazolidinon (4.47 g, 66 %) wird als farbloses Öl erhalten. Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stimmen mit den Literaturwerten<sup>[184]</sup> überein.

Das in  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 ml) gelöste Oxazolidinon (6.58 g, 25.2 mmol) wird zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Mischung aus  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  (80 ml) getropft. Nach einstündigem Rühren werden langsam  $\text{H}_2\text{O}$  (3.2 ml), 1 M NaOH-Lösung (3.2 ml) sowie erneut  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Nach Filtration und Waschen mit  $\text{Et}_2\text{O}$  wird die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und konzentriert. Das beim Abkühlen auskristallisierte EVANS-Auxiliar wird kurzzeitig bei  $85^\circ\text{C}$  geschmolzen und das Produkt als farbloses Öl bei einem statischen Vakuum von  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schlenkkolben kondensiert.

Ausbeute: 1.75 g (19.9 mmol) [79 %].



$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +5.30$  ( $c = 0.95$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (399.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.50–3.37 (2H, m; H-1), 1.60 (1H, s; OH), 1.57–1.47 (1H, m; H-2), 1.44–1.37 (1H, m; H-3), 1.17–1.06 (1H, m; H-3), 0.88 (3H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-5), 0.88 (3H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-4) ppm.

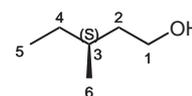
$^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 67.6 (C-1), 36.9 (C-2), 25.6 (C-3), 15.9 (C-5), 11.1 (C-4) ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  (88.15): C, 68.13; H, 13.72; gef.: C, 68.10; H, 13.70.

### (3S)-3-Methylpentanol

Die Herstellung erfolgte nach einer Literaturvorschrift<sup>[161,162]</sup> ausgehend von (2S)-2-Methylbutanol. Das Produkt ist ein farbloses Öl.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8.56$  ( $c = 0.92$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



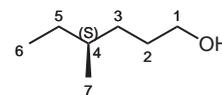
Anal. ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$  (102.17): C, 70.53; H, 13.81; gef.: C, 70.48; H, 13.87.

**(4S)-4-Methylhexanol**

Die Herstellung erfolgte nach einer Literaturvorschrift<sup>[162]</sup> ausgehend von (2S)-2-Methylbutanol. Das Produkt ist ein farbloses Öl.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +7.39 \quad (c = 1.09, \text{CHCl}_3).$$

Anal. ber. für C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O (116,20): C, 72.35; H, 13.88; gef.: C, 72.29; H, 13.92.

**Synthese von 2-Methylbutyl-, 3-Methylpentyl- und 4-Methylhexylchloriden**

Vorschrift zur Herstellung der 2-Methylbutylchloride:

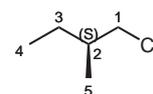
In Abwandlung der Reaktionsvorschriften von Darzens<sup>[209]</sup> und Gerrard<sup>[163,210]</sup> wird zu einer auf einem Eisbad gekühlten Mischung des jeweiligen 2-Methylalkohols (1.50 g, 17.0 mmol) und Pyridin (0.14 ml, 1.70 mmol) binnen 5 min Thionylchlorid (1.4 ml, 19.2 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wird daraufhin für 18 h bei 60 °C gerührt. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Mischung wird Et<sub>2</sub>O (10 ml), sowie anschließend langsam H<sub>2</sub>O (2 ml) gegeben. Diese Mischung wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die organische Phase wird mit 1 N NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (3×1 ml) und Wasser (1 ml) gewaschen. Die anschließende Trocknung erfolgt über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel mit Hilfe einer Mikrodestille komplett abdestilliert. Kugelrohrdestillation des Rückstandes bei einer Ofentemperatur von 105–110 °C liefert das gewünschte Produkt.

**(2S)-2-Methylbutylchlorid**

Das Produkt ist ein farbloses Öl.

Ausbeute: 1.24 g (11.6 mmol) [68 %].

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +1.62 \text{ (pur)} \quad [\text{Lit.:}^{[211]} +1.68 \text{ (pur)}].$$



<sup>1</sup>H-NMR (399.65 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.42–3.32 (2H, m; H-1), 1.72–1.63 (1H, m; H-2), 1.50–1.40 (1H, m; H-3), 1.26–1.15 (1H, m; H-3), 0.94 (3H, d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-5), 0.86 (3H, t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-4) ppm.

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (100.40 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 50.6 (C-1), 37.0 (C-2), 26.5 (C-3), 17.1 (C-5), 10.9 (C-4) ppm.

Anal. ber. für C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl (106.59): C, 56.34; H, 10.40; gef.: C, 56.31; H, 10.38.

**(2*R*)-2-Methylbutylchlorid**

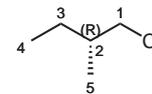
Das Produkt ist ein farbloses Öl.

Ausbeute: 1.22 g (11.5 mmol) [67 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -0.79$  ( $c = 0.78$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  wie für (2*S*)-2-Methylbutylchlorid.

Anal. ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$  (106.59): C, 56.34; H, 10.40; gef.: C, 56.35; H, 10.36.

**(*rac*)-2-Methylbutylchlorid**

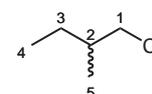
Das Produkt ist ein farbloses Öl.

Ausbeute: 1.24 g (11.6 mmol) [68 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0.05$  ( $c = 0.86$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  wie für (2*S*)-2-Methylbutylchlorid.

Anal. ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$  (106.59): C, 56.34; H, 10.40; gef.: C, 56.32; H, 10.36.

**(3*S*)-3-Methylpentylchlorid**

Die Herstellung erfolgte im 3-fachen Maßstab der vorgenannten Synthese der 2-Methylbutylchloride. Eingesetzt wurden (*S*)-3-Methylpentanol (4.50 g, 44.0 mmol), Pyridin (0.36 ml, 4.40 mmol) und Thionylchlorid (3.2 ml, 44.0 mmol). Kugelrohrdestillation erfolgte bei einer Ofentemperatur von 120 °C.

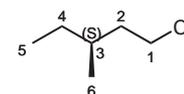
Ausbeute: 4.15 g (34.4 mmol) [78 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +18.4$  ( $c = 1.20$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (399.65 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.39 (1H, m; H-1), 1.64–1.58 (1H, m; H-2<sub>a</sub>), 1.40–1.34 (2H, m; H-2<sub>s</sub>, H-3), 1.23–1.17 (1H, m; H-4<sub>a</sub>), 1.05–0.97 (1H, m; H-4<sub>s</sub>), 0.74–0.70 (6H, m; H-5, H-6) ppm.

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 42.6 (C-1), 39.7 (C-2), 32.1 (C-3), 29.3 (C-4), 18.5 (C-6), 11.1 (C-5) ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$  (120.62): C, 59.74; H, 10.86; gef.: C, 59.81; H, 10.82.

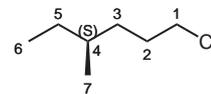


**(4S)-4-Methylhexylchlorid**

Für die Herstellung wurde (4S)-4-Methylhexanol (1.00 g, 8.61 mmol), Pyridin (0.07 ml, 0.86 mmol) und Thionylchlorid (0.94 ml, 12.9 mmol) eingesetzt. Kugelrohrdestillation wurde bei einer Ofentemperatur von 140 °C durchgeführt.

Ausbeute: 1.07 g (7.95 mmol) [92 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4.71$  ( $c = 0.93$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



$^1\text{H-NMR}$  (500.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.52–3.49 (2H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-1), 1.84–1.66 (2H, m; H-3), 1.46–1.36 (1H, m; H-2), 1.36–1.27 (2H, m; H-4, H-5), 1.25–1.14 (1H, m; H-2), 1.20–1.09 (1H, m; H-5), 0.85 (3H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$  Hz; H-7), 0.85 (3H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-6) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 45.6 (C-1), 33.9 (C-4), 33.7 (C-2), 30.3 (C-3), 29.3 (C-5), 19.1 (C-7), 11.3 (C-6) ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$  (120.62): C, 62.44; H, 11.23; gef.: C, 62.32; H, 11.39.

**Synthese von 2-Methylbutyl-, 3-Methylbutyl- und 4-Methylbutyl(*n*-butyldiphenyl)zinn-Verbindungen (11)**

Allgemeine Reaktionsvorschrift für „Route A“ und „Route B“ (vgl. Schema 3.8: Mit trockenem THF überschichtete Magnesiumspäne (1.15 Moläquivalente) werden mit einigen Tropfen 1,2-Dibromethan aktiviert. Zu dieser Suspension wird eine 1 M Lösung des jeweiligen Alkylchlorids (1 Moläquivalent) in trockenem THF zugeetropt. Die Reaktionsmischung wird für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die GRIGNARD-Lösung mittels Doppelkanüle von unreaktiertem Magnesium abgetrennt und in einen anderen Kolben überführt. Zu dieser Lösung wird nun eine 1 M Lösung des entsprechenden Alkyldiphenylzinnchlorids (0.8 Moläquivalente) in trockenem THF langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur besseren Phasentrennung werden  $\text{Et}_2\text{O}$  und *n*-Pentan zugesetzt, bevor langsam Wasser zugegeben wird. Die organische Phase wird noch 3× mit Wasser gewaschen, anschließend über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und filtriert. Nach Entfernung der Lösungsmittel und Destillation des Rückstandes im Kugelrohrföfen erhält man das gewünschte Produkt als farbloses Öl.

**(2S)-2-Methylbutyl(*n*-butyldiphenyl)zinn ((2S)-11a)**

Für die Reaktion über „Route A“ auf Seite 33) wurde (2S)-2-Methylbutylchlorid

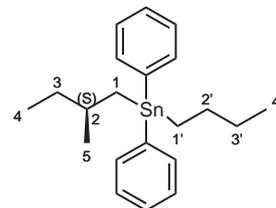
(3.80 g, 35.7 mmol), Magnesium (1.00 g, 41.0 mmol) und  $\text{Bu}^n\text{Ph}_2\text{SnCl}$  (10.42 g, 28.5 mmol) eingesetzt. Kugelrohrdestillation erfolgte bei 175 °C,  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar.

Zur Darstellung von (2*S*)-**11a** über „Route B“ wurde *n*-Butylchlorid (3.66 g, 39.5 mmol), Magnesium (1.11 g, 45.5 mmol) und (2*S*)-**13a** (12.00 g, 31.6 mmol) verwandt. Kugelrohrdestillation erfolgte bei 175 °C,  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar.

Ausbeute<sub>(A)</sub>: 11.77 g (29.3 mmol) [93 %, bez. auf  $\text{Bu}^n\text{Ph}_2\text{SnCl}$ ].

Ausbeute<sub>(B)</sub>: 10.76 g (26.8 mmol) [94 %, bez. auf (2*S*)-**13a**].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9.62$  ( $c = 1.87$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



$^1\text{H-NMR}$  (399.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.90–7.80 (4H, m; H-*o*Ph), 7.69–7.57 (6H, m; H-*p*Ph, H-*m*Ph), 2.18–2.06 (1H, m; H-2), 2.04–1.92 (2H, m; H-2', 1.82–1.75 (1H, m; H-1), 1.75–1.64 (2H, m; H-3', 1.71–1.68 (1H, m; H-3), 1.73–1.58 (2H, m; H-1', 1.64–1.55 (1H, m; H-1), 1.62–1.52 (1H, m; H-3), 1.29 (3H, d,  $^3J$  ( $^1\text{H-}^1\text{H}$ ) = 7 Hz; H-5), 1.21 (3H, t,  $^3J$  ( $^1\text{H-}^1\text{H}$ ) = 7 Hz; H-4', 1.19 (3H, t,  $^3J$  ( $^1\text{H-}^1\text{H}$ ) = 7 Hz; H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 140.7 (C-*i*Ph), 140.7 (C-*i*Ph), 136.7 (C-*o*Ph), 128.3 (C-*p*Ph), 128.2 (C-*m*Ph), 33.5 ( $^2J$  ( $^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}$ ) = 47 Hz; C-3), 33.1 ( $^2J$  ( $^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}$ ) = 19 Hz; C-2), 28.9 ( $^2J$  ( $^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}$ ) = 21 Hz; C-2', 27.4 ( $^3J$  ( $^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}$ ) = 61 Hz; C-3', 23.4 ( $^3J$  ( $^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}$ ) = 34 Hz; C-5), 20.0 ( $^1J$  ( $^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}$ ) = 367 Hz; C-1), 13.6 (C-4', 11.7 (C-4), 11.0 ( $^1J$  ( $^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}$ ) = 365 Hz; C-1') ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -73.0 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Sn}$  (401.17): C, 62.87; H, 7.54; gef.: C, 62.81; H, 7.56.

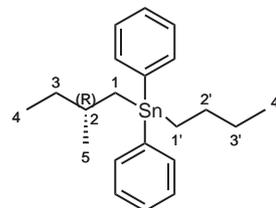
### (2*R*)-2-Methylbutyl(*n*-butyldiphenyl)zinn ((2*R*)-**11a**)

Zur Herstellung über „Route A“ wurde (2*R*)-2-Methylbutylchlorid (1.40 g, 13.1 mmol), Magnesium (0.37 g, 15.1 mmol) und  $\text{Bu}^n\text{Ph}_2\text{SnCl}$  (3.84 g, 10.5 mmol) eingesetzt. Kugelrohrdestillation wurde bei 170 °C und  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar durchgeführt.

Ausbeute: 3.91 g (9.74 mmol) [93 %, bez. auf  $\text{Bu}^n\text{Ph}_2\text{SnCl}$ ].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6.55$  ( $c = 1.30$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR und  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR wie für (2*S*)-**11a**.



Anal. ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Sn}$  (401.17): C, 62.87; H, 7.54; gef.: C, 62.84; H, 7.58.

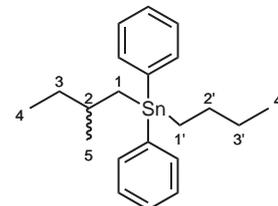
**(*rac*)-2-Methylbutyl(*n*-butyldiphenyl)zinn ((*rac*)-11a)**

Für die Herstellung über „Route A“ wurden (*rac*)-2-Methylbutylchlorid (1.50 g, 14.1 mmol), Magnesium (0.39 g, 16.2 mmol) und  $\text{Bu}^n\text{Ph}_2\text{SnCl}$  (4.11 g, 11.3 mmol) eingesetzt. Kugelrohrdestillation erfolgte bei 170 °C und  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar.

Ausbeute: 3.87 g (9.65 mmol) [86 %, bez. auf  $\text{Bu}^n\text{Ph}_2\text{SnCl}$ ].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0.64$  ( $c = 0.97$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR und  $^{119}\text{Sn}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR wie für (2*S*)-**11a**.



Anal. ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Sn}$  (401.17): C, 62.87; H, 7.54; gef.: C, 62.80; H, 7.53.

**(3*S*)-3-Methylpentyl(*n*-butyldiphenyl)zinn ((3*S*)-11b)**

Die Herstellung erfolgte über „Route A“ mit (3*S*)-3-Methylpentylchlorid (4.20 g, 34.8 mmol), Magnesium (0.97 g, 40.0 mmol) und  $\text{Bu}^n\text{Ph}_2\text{SnCl}$  (10.18 g, 27.9 mmol). Kugelrohrdestillation wurde bei 180 °C und  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar durchgeführt.

Ausbeute: 11.05 g (26.6 mmol) [96 %, bez. auf  $\text{Bu}^n\text{Ph}_2\text{SnCl}$ ].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +6.31$  ( $c = 1.21$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

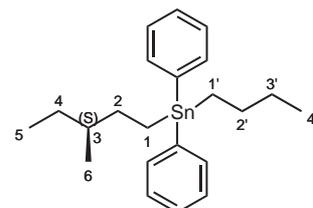
$^1\text{H}$ -NMR (399.65 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.62–7.58 (4H, m; H-*o*Ph), 7.45–7.40 (6H, m; H-*p*Ph, H-*m*Ph), 1.79–1.68 (3H, m; H-2',

H-2), 1.61–1.51 (1H, m; H-2), 1.56–1.30 (6H, m; H-3', H-1, H-1'), 1.52–1.43 (1H, m; H-4), 1.42–1.31 (1H, m; H-3), 1.28–1.17 (1H, m; H-4), 0.98 (3H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-4'), 0.97 (3H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$  Hz; H-6), 0.92 (3H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-5) ppm.

$^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 140.5 (C-*i*Ph), 136.9 (C-*o*Ph), 128.4 (C-*p*Ph), 128.2 (C-*m*Ph), 38.2 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 61$  Hz; C-3), 33.1 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 20$  Hz; C-2), 28.9 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 21$  Hz; C-2'), 28.7 (C-4), 27.3 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 63$  Hz; C-3'), 18.6 (C-6), 13.6 (C-4'), 11.4 (C-5), 10.1 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 368$  Hz; C-1'), 7.5 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 367$  Hz; C-1) ppm.

$^{119}\text{Sn}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (148.95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -72.5 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Sn}$  (415.20): C, 63.64; H, 7.77; gef.: C, 63.27; H, 7.92.



**(4S)-4-Methylhexyl(*n*-butyldiphenyl)zinn ((4S)-11c)**

Die Synthese wurde über „Route A“ mit (4*S*)-4-Methylhexylchlorid (1.48 g, 11.0 mmol), Magnesium (0.31 g, 12.6 mmol) und Bu<sup>*n*</sup>Ph<sub>2</sub>SnCl (3.21 g, 8.79 mmol) durchgeführt. Kugelrohrdestillation erfolgte bei 185 °C und 1 · 10<sup>-2</sup> mbar.

Ausbeute: 3.41 g (7.94 mmol) [90 %, bez. auf Bu<sup>*n*</sup>Ph<sub>2</sub>SnCl].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +6.30$  ( $c = 1.70$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (399.65 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.61–7.59 (4H, m; H-*o*Ph),

7.44–7.40 (10H, m; H-*p*Ph, H-*m*Ph), 1.82–1.61 (2H, m;

H-2'), 1.80–1.69 (2H, m; H-2), 1.57–1.40 (3H, m; H-3', H-3), 1.49–1.33 (4H, m; H-1',

H-1), 1.41–1.32 (2H, m; H-5), 0.98 (3H, t, <sup>3</sup> $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-4'), 0.91 (3H, t,

<sup>3</sup> $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-6), 0.89 (3H, d, <sup>3</sup> $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-7) ppm.

<sup>13</sup>C-<sup>{</sup><sup>1</sup>H}-NMR (100.40 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 140.6 (C-*i*Ph), 136.9 (C-*o*Ph), 128.4 (C-*p*Ph),

128.2 (C-*m*Ph), 41.3 (<sup>3</sup> $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 55$  Hz; C-3), 33.9 (C-4), 29.4 (C-5), 28.9

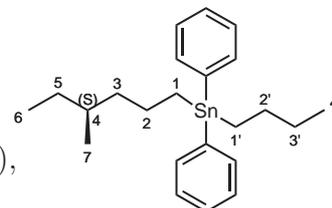
(<sup>2</sup> $J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 21$  Hz; C-2), 27.3 (<sup>3</sup> $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 61$  Hz; C-3'), 24.1 (<sup>2</sup> $J(^{13}\text{C}-$

<sup>119/117}\text{Sn}) = 21 Hz; C-2), 19.0 (C-7), 13.5 (C-4'), 11.3 (C-6), 10.7 (<sup>1</sup> $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) =$</sup>

367 Hz; C-1'), 10.2 (<sup>1</sup> $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 367$  Hz; C-1) ppm.

<sup>119</sup>Sn-<sup>{</sup><sup>1</sup>H}-NMR (148.95 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -70.3 ppm.

Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>Sn (429.23): C, 64.36; H, 7.98; gef.: C, 64.25; H, 8.11.

**Synthese von 2-Methylbutyl(triphenyl)zinn (12a)**

Die Aktivierung von mit trockenem THF (15 ml) überschichteten Magnesiumspänen (4.95 g, 204 mmol) erfolgt mit 1,2-Dibromethan (250  $\mu$ l). Zu dieser Suspension wird eine Lösung aus dem entsprechenden Alkylchlorid (18.89 g, 177 mmol) in trockenem THF (180 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die GRIGNARD-Lösung mittels Doppelkanüle von unreaktiertem Magnesium abgetrennt und zu einer Lösung aus kommerziell erhältlichem Triphenylzinnchlorid (Ph<sub>3</sub>SnCl; 54.65 g, 142 mmol) in trockenem THF (140 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Zugabe von Wasser (100 ml) erfolgt. Zum Ausfällen nicht umgesetzten Triphenylzinnchlorids wird die organische Phase mit einer 15%igen Kaliumfluoridlösung (100 ml) versetzt und für 2 h gerührt. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase werden der organischen Phase 40 ml *n*-Pentan zugefügt und diese

anschließend mit Wasser (3×100 ml) gewaschen. Nach Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Filtration werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert, wobei das Produkt als farbloses Öl zurückbleibt.

### (2S)-2-Methylbutyl(triphenyl)zinn ((2S)-12a)

Für die Herstellung wurde die obige Reaktionsvorschrift mit (2S)-2-Methylbutylchlorid durchgeführt.

Ausbeute: 56.60 g (134 mmol) [95 %, bez. auf Ph<sub>3</sub>SnCl].

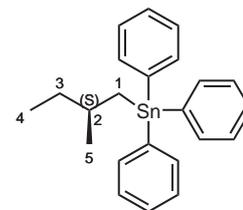
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8.39$  (c = 1.02, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (399.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.73–7.70 (6H, m; H-*o*Ph), 7.51–7.46 (9H, m; H-*p*Ph, H-*m*Ph), 2.07–1.96 (1H, m; H-2), 1.86–1.82 (1H, m; H-1), 1.69–1.63 (1H, m; H-1), 1.61–1.50 (1H, m; H-3), 1.47–1.37 (1H, m; H-3), 1.13 (3H, d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6 Hz; H-5), 1.00 (3H, t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-4) ppm.

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (100.51 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 139.5 (C-*i*Ph), 136.9 (C-*o*Ph), 128.7 (C-*p*Ph), 128.4 (C-*m*Ph), 33.4 (<sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119/117</sup>Sn) = 52 Hz; C-3), 32.9 (<sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119/117</sup>Sn) = 20 Hz; C-2), 23.5 (<sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119/117</sup>Sn) = 36 Hz; C-5), 20.7 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 397 Hz; C-1), 11.7 (C-4) ppm.

<sup>119</sup>Sn-{<sup>1</sup>H}-NMR (149.06 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -104.0 ppm.

Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>Sn (421.16): C, 65.59; H, 6.22; gef.: C, 65.59; H, 6.27.



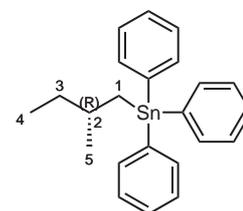
### (2R)-2-Methylbutyl(triphenyl)zinn ((2R)-12a)

Für die Herstellung wurde (2R)-2-Methylbutylchlorid (0.40 g, 3.75 mmol), Magnesium (0.10 g, 4.32 mmol) und Ph<sub>3</sub>SnCl (1.16 g, 3.00 mmol) verwandt.

Ausbeute: 1.18 g (2.82 mmol) [94 %, bez. auf Ph<sub>3</sub>SnCl].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5.94$  (c = 1.15, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (399.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.72–7.70 (6H, m; H-*o*Ph), 7.50–7.46 (9H, m; H-*p*Ph, H-*m*Ph), 2.07–1.95 (1H, m; H-2), 1.86–1.82 (1H, m; H-1), 1.68–1.63 (1H, m; H-1), 1.61–1.50 (1H, m; H-3), 1.47–1.37 (1H, m; H-3), 1.13 (3H, d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6 Hz; H-5), 1.00 (3H, t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-4) ppm.



$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 139.6 (C-*i*Ph), 137.0 (C-*o*Ph), 128.7 (C-*p*Ph), 128.4 (C-*m*Ph), 33.4 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 52$  Hz; C-3), 33.0 ( $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 20$  Hz; C-2), 23.5 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 36$  Hz; C-5), 20.7 ( $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 398$  Hz; C-1), 11.7 (C-4) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -104.4 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{Sn}$  (421.16): C, 65.59; H, 6.22; gef.: C, 65.51; H, 6.29.

### Synthese von (2S)-2-Methylbutyl(diphenyl)zinnchlorid ((2S)-13a)

(2S)-12a (25.00 g, 59.4 mmol) wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 ml) gelöst und auf einem Eisbad gekühlt. Die selektive Phenylgruppenabspaltung erfolgt durch portionsweise Zugabe von Iod in geringen Mengen. Die sofortige Rotfärbung der Lösung schwächt sich mit der Zeit immer mehr ab, sodass der Reaktion erneut etwas Iod zugeführt werden kann (insgesamt etwa 1 Moläquivalent). Der Reaktionsverlauf wird mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständiger Monoiodierung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das entstandene Iodbenzol bei  $80^\circ\text{C}$  und 13 mbar abdestilliert. Zur Chlorierung des Zwischenproduktes wird das zurückbleibende gelbliche Öl in  $\text{Et}_2\text{O}$  (120 ml) gelöst und mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (70 ml) versetzt. Die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung wird stündlich erneuert und der Reaktionsverlauf mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständiger Monochlorierung wird die organische Phase mit Wasser ( $3 \times 50$  ml) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Einengung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man ein farbloses Öl.

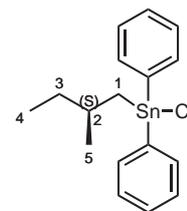
Ausbeute: 19.96 g (52.6 mmol) [89 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8.98$  ( $c = 1.45$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (500.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.81–7.68 (4H, m; H-*o*Ph), 7.54–7.50 (6H, m; H-*p*Ph, H-*m*Ph), 2.14–2.06 (1H, m; H-2), 2.02–1.98 (1H, m; H-1), 1.88–1.83 (1H, m; H-1), 1.58–1.49 (1H, m; H-3), 1.47–1.38 (1H, m; H-3), 1.15 (3H, d,  $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 6$  Hz; H-5), 1.01 (3H, t,  $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 7$  Hz; H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 139.5 (C-*i*Ph), 135.6 (C-*o*Ph), 129.9 (C-*p*Ph), 128.9 (C-*m*Ph), 33.0 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 63$  Hz; C-3), 32.4 ( $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 24$  Hz; C-2), 27.3 ( $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 426$  Hz; C-1), 23.1 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 22$  Hz; C-5), 11.6 (C-4) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (148.95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 13.2 ppm.



Anal. ber. für  $C_{17}H_{21}ClSn$  (379.51): C, 53.80; H, 5.58; gef.: C, 53.72; H, 5.69.

### Synthese von *n*-Butyldiphenylzinnchlorid

Zunächst wurde ausgehend von *n*-Butylmagnesiumchlorid und Triphenylzinnchlorid ( $Ph_3SnCl$ ) *n*-Butyltriphenylzinn ( $Bu^nSnPh_3$ ) hergestellt, welches mit Iod zur Zwischenstufe des *n*-Butyldiphenylzinniodids funktionalisiert und durch Umsetzung mit Ammoniumchloridlösung in *n*-Butyldiphenylzinnchlorid ( $Bu^nPh_2SnCl$ ) überführt wurde.

### *n*-Butyltriphenylzinn

Für die Reaktion wurden 30.00 g (324 mmol) des kommerziell erhältlichen *n*-Butylchlorids, 9.06 g (373 mmol) Magnesium und 99.94 g (259 mmol) Triphenylzinnchlorid eingesetzt. Die gemessenen NMR-Spektren stimmen mit den in der Literatur bekannten Daten überein.

Ausbeute: 102,33 g (251 mmol) [97 %, bez. auf  $Ph_3SnCl$ ].

$^{119}Sn\{-^1H\}$ -NMR (149.06 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : -101.2 ppm [Lit.:<sup>[212]</sup> -101.5 ppm (in  $C_6D_6$ )].

### *n*-Butyldiphenylzinnchlorid

Die Synthese wird wie für (2*S*)-**13a** beschrieben durchgeführt. Für die Reaktion wurden 50.40 g (124 mmol)  $Bu^nSnPh_3$  eingesetzt.

Ausbeute: 39.50 g (108 mmol) [87 %].

$^{119}Sn\{-^1H\}$ -NMR (149.06 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 14.2 ppm.

### Synthese von 2-Methylbutyl-, 3-Methylpentyl- und 4-Methylhexyl(*n*-butyl)-zinndichloriden (**14**)

Reaktionsvorschrift zur Herstellung von Alkyl(*n*-butyl)zinndichloriden **14** am Beispiel von (2*S*)-**14a**:

(2*S*)-**11a** (4.00 g, 9.97 mmol) wird zu conc. HCl (40 ml) gegeben. Die Emulsion wird für 18 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird  $CH_2Cl_2$  (25 ml) dazugegeben. Die wässrige Phase wird nochmals mit  $CH_2Cl_2$  (15 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Durch De-

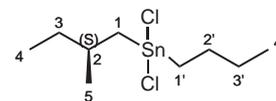
stillation des zurückbleibenden Öls im Kugelrohrföfen (120 °C,  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar) erhält man das Produkt als farbloses Öl.

### (2S)-2-Methylbutyl(*n*-butyl)zinndichlorid ((2S)-14a)

Zur Synthese siehe obige Reaktionsvorschrift.

Ausbeute: 2.86 g (8.98 mmol) [90 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8.65$  ( $c = 1.65$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



$^1\text{H-NMR}$  (399.71 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.03–1.94 (1H, m; H-2), 1.93–1.89 (1H, m; H-1), 1.82–1.78 (1H, m; H-1), 1.76–1.72 (4H, m; H-2', H-1'), 1.41–1.34 (2H, m; H-3'), 1.35–1.23 (2H, m; H-3), 1.00 (3H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-5), 0.89 (3H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-4'), 0.87 (3H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.6 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 418$  Hz; C-1), 32.6 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 74$  Hz; C-3), 31.9 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119}/^{117}\text{Sn}) = 26$  Hz; C-2), 27.3 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 421$  Hz; C-1'), 26.6 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119}/^{117}\text{Sn}) = 35$  Hz; C-2'), 25.9 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119}/^{117}\text{Sn}) = 87$  Hz; C-3'), 22.7 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119}/^{117}\text{Sn}) = 56$  Hz; C-5), 13.3 ( $^4J(^{13}\text{C}-^{119}/^{117}\text{Sn}) = 23$  Hz; C-4'), 11.4 ( $^4J(^{13}\text{C}-^{119}/^{117}\text{Sn}) = 22$  Hz; C-4) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 123.6 ppm.

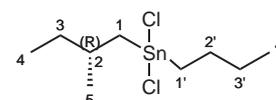
Anal. ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Sn}$  (317.87): C, 34.01; H, 6.34; gef.: C, 33.95; H, 6.31.

### (2R)-2-Methylbutyl(*n*-butyl)zinndichlorid ((2R)-14a)

Zur Herstellung von (2R)-14a wird wie für (2S)-14a beschrieben vorgegangen. Für die Reaktion wurden (2R)-11a (2.00 g, 4.99 mmol) und conc. HCl (25 ml) eingesetzt.

Ausbeute: 1.40 g (4.40 mmol) [88 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6.00$  ( $c = 1.43$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



$^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR und  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR wie für (2S)-14a.

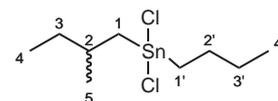
Anal. ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Sn}$  (317,87): C, 34.01; H, 6.34; gef.: C, 33.97; H, 6.30.

### (rac)-2-Methylbutyl(*n*-butyl)zinndichlorid ((rac)-14a)

(rac)-14a wird analog zur Vorschrift für die Herstellung von (2S)-14a synthetisiert. (rac)-11a (3.40 g, 8.48 mmol) und conc. HCl (35 ml) wurden für die Reaktion eingesetzt.

Ausbeute: 2.41 g (7.59 mmol) [90 %].

$[\alpha]_D^{20} = +0.26$  ( $c = 1.94$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



$^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  und  $^{119}\text{Sn-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  wie für (2*S*)-**14a**.

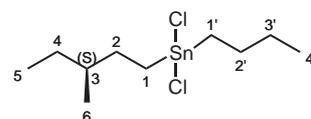
Anal. ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Sn}$  (317.87): C, 34.01; H, 6.34; gef.: C, 34.04; H, 6.32.

### (3*S*)-3-Methylpentyl(*n*-butyl)zinndichlorid ((3*S*)-**14b**)

Vorgehen zur Herstellung von (3*S*)-**14b** wie für (2*S*)-**14a** beschrieben. Für die Reaktion wurden (3*S*)-**11b** (8.32 g, 20,0 mmol) und conc. HCl (60 ml) eingesetzt. Kugelrohrdestillation (135 °C,  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar) lieferte das Produkt als ein farbloses Öl.

Ausbeute: 6.46 g (19.5 mmol) [97 %].

$[\alpha]_D^{20} = +11.36$  ( $c = 1.45$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



$^1\text{H-NMR}$  (500.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.88–1.72 (2H, m; H-1), 1.82–1.74 (1H, m; H-2), 1.82–1.72 (4H, m; H-1', H-2'), 1.63–1.54 (1H, m; H-2), 1.43–1.36 (2H, m; H-3'), 1.42–1.35 (1H, m; H-4), 1.34–1.27 (1H, m; H-3), 1.21–1.12 (1H, m; H-4), 0.93 (3H, t,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7$  Hz; H-4'), 0.89 (3H, d,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7$  Hz; H-6), 0.86 (3H, t,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7$  Hz; H-5) ppm.

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 37.4 ( $^3J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 86$  Hz; C 3), 30.8 ( $^2J(^{13}\text{C-}^{119}/^{117}\text{Sn}) = 33$  Hz; C 2), 28.6 (C 4), 26.7 ( $^2J(^{13}\text{C-}^{119}/^{117}\text{Sn}) = 34$  Hz; C 2'), 26.5 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 419$  Hz; C 1'), 26.1 ( $^3J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 85$  Hz; C 3'), 24.4 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 421$  Hz; C 1), 18.3 (C 6), 13.3 (C 4'), 11.1 (C 5) ppm.

$^{119}\text{Sn-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (148.95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 123.7 ppm.

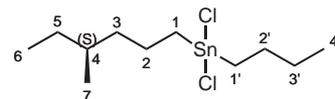
Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Sn}$  (331.90): C, 36.19; H, 6.68; gef.: C, 35.89; H, 6.85.

### (4*S*)-4-Methylhexyl(*n*-butyl)zinndichlorid ((4*S*)-**14c**)

(4*S*)-**11c** (2.00 g, 4.66 mmol) wurde mit conc. HCl (20 ml), wie für (2*S*)-**11a** beschrieben, zur Reaktion gebracht. Kugelrohrdestillation (140 °C,  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar) ergab das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 1.53 g (4.42 mmol) [95 %].

$[\alpha]_D^{20} = +8.01$  ( $c = 1.48$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



$^1\text{H-NMR}$  (399.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.87–1.72 (8H, m; H-1, H-1', H-2, H-2'), 1.43–1.31

(2H, m; H-3'), 1.42–1.32 (1H, m; H-3), 1.41–1.26 (2H, m; H-4, H-5), 1.22–1.10 (1H, m; H-3), 1.16–1.06 (1H, m; H-5), 0.91 (3H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7\text{ Hz}$ ; H-4'), 0.84 (3H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ ; H-7), 0.83 (3H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7\text{ Hz}$ ; H-6) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 40.0 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 76\text{ Hz}$ ; C-3), 33.9 (C-4), 29.2 (C-5), 27.4 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 421\text{ Hz}$ ; C-1), 26.8 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 420\text{ Hz}$ ; C-1'), 26.7 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 34\text{ Hz}$ ; C-2'), 26.1 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 83\text{ Hz}$ ; C-3'), 22.3 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 33\text{ Hz}$ ; C-2), 18.9 (C-7), 13.3 (C-4'), 11.2 (C-6) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 125.9 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Sn}$  (345.92): C, 38.19; H, 6.99; gef.: C, 38.03; H, 7.24.

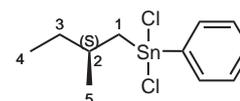
## Synthese von 2-Methylbutyl(phenyl)zinndichloriden (15a)

### (2S)-2-Methylbutyl(phenyl)zinndichlorid ((2S)-15a)

(2S)-12a (15.00 g, 35.6 mmol) wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (90 ml) gelöst und auf einem Eisbad gekühlt. Die selektive Phenylgruppenabspaltung erfolgt durch portionsweise Zugabe von Iod in geringen Mengen. Die sofortige Rotfärbung der Lösung schwächt sich mit der Zeit immer mehr ab, sodass der Reaktion erneut etwas Iod zugeführt werden kann (insgesamt 1 Moläquivalent). Der Reaktionsverlauf wird mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständiger Monoiodierung erfolgt die Darstellung der diiodierten Spezies durch weitere portionsweise Zugabe von Iod (insgesamt 1 Moläquivalent) bei Raumtemperatur. Im Anschluss daran wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das entstandene Iodbenzol bei  $80^\circ\text{C}$  und 13 mbar abdestilliert. Zur Chlorierung des Zwischenproduktes wird das zurückbleibende gelbliche Öl in  $\text{Et}_2\text{O}$  (70 ml) gelöst und mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (40 ml) versetzt. Die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung wird stündlich erneuert und der Reaktionsverlauf mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständiger Dichlorierung wird die organische Phase mit Wasser ( $3 \times 30\text{ ml}$ ) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Einengung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man das Produkt als ein farbloses Öl. Aus dieser Schmelze ließen sich einige farblose, niedrigschmelzende Einkristalle gewinnen.

Ausbeute: 10.81 g (32.0 mmol) [90 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +7.76$  ( $c = 1.13$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



$^1\text{H}$ -NMR (399.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.67–7.62 (2H, m; H-*o*Ph), 7.51–7.46 (3H, m; H-*p*Ph, H-*m*Ph), 2.17–2.01 (2H, m; H-1), 2.14–2.04 (1H, m; H-2), 1.48–1.29 (2H, m; H-3), 1.07 (3H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$  Hz; H-5), 0.93 (3H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-4) ppm.

$^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 140.1 (C-*i*Ph), 134.5 (C-*o*Ph), 131.4 (C-*p*Ph), 129.5 (C-*m*Ph), 35.6 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 495$  Hz; C-1), 32.9 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 81$  Hz; C-3), 32.2 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 31$  Hz; C-2), 23.0 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 59$  Hz; C-5), 11.5 (C-4) ppm.

$^{119}\text{Sn}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 46.4 ppm.

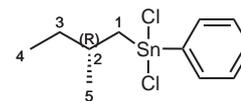
Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Sn}$  (337.86): C, 39.10; H, 4.77; gef.: C, 39.16; H, 4.70.

### (2*R*)-2-Methylbutyl(phenyl)zinndichlorid ((2*R*)-15a)

In Analogie zur Vorschrift für die Herstellung von (2*S*)-15a wird (2*R*)-15a synthetisiert. Für die Reaktion kamen (2*R*)-12a (0.11 g, 0.26 mmol) und Iod (0.13 g, 0.51 mmol) zum Einsatz. Das Produkt lag als farbloses Öl vor.

Ausbeute: 0.08 g (0.22 mmol) [88 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5.23$  ( $c = 0.78$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



$^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR und  $^{119}\text{Sn}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR wie für (2*S*)-15a.

Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Sn}$  (337.86): C, 39.10; H, 4.77; gef.: C, 39.06; H, 4.73.

### Synthese von 2-Methylbutyl-, 3-Methylpentyl- und 4-Methylhexyl(*n*-butyl)-zinndihydriden (16)

Reaktionsvorschrift zur Herstellung von Alkyl(*n*-butyl)zinndihydriden **16** am Beispiel von (2*S*)-2-Methylbutyl(*n*-butyl)zinndihydrid (2*S*)-16a:

(2*S*)-14a (2.50 g, 7.87 mmol) in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (35 ml) wird zu einer auf einem Eisbad gekühlten Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{LiAlH}_4$ , 0.37 g, 9.83 mmol) und trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (35 ml) zuge tropft. Anschließend wird die Mischung für 2 h gerührt und danach langsam mit entgastem Wasser (40 ml) hydrolysiert. Die organische Phase wird gründlich mit entgastem Wasser ( $2 \times 30$  ml) gewaschen und anschließend über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abkondensiert. Zurück bleibt das Produkt als klares, farbloses Öl.

**(2S)-2-Methylbutyl(*n*-butyl)zinndihydrid ((2S)-16a)**

Zur Herstellung siehe obige Reaktionsvorschrift.

Ausbeute: 1.75 g (7.02 mmol) [89 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9.41$  ( $c = 1.81$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

IR (pur)  $\tilde{\nu}_{(\text{Sn-H})} = 1830 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (399.74 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 4.69–4.67 (2H, m,  $^1J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 1672 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$ ; Sn-H), 1.62–1.53 (1H, m; H-2), 1.52–1.45 (2H, m; H-2'), 1.33–1.22 (3H, m; H-3', H-3), 1.24–1.11 (1H, m; H-3), 1.09–1.04 (1H, m; H-1), 0.97–0.88 (3H, m; H-1', H-1), 0.90 (3H, d,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ; H-5), 0.86 (3H, t,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ; H-4'), 0.83 (3H, t,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ; H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 34.1 ( $^2J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 23 \text{ Hz}$ ; C-2; Sn-H), 33.2 ( $^3J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 46 \text{ Hz}$ ; C-3), 30.8 ( $^2J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 24 \text{ Hz}$ ; C-2'), 27.2 ( $^3J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 58 \text{ Hz}$ ; C-3'), 23.0 ( $^3J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 35 \text{ Hz}$ ; C-5), 16.8 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 374 \text{ Hz}$ ; C-1), 13.8 (C-4'), 11.9 (C-4), 7.6 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 375 \text{ Hz}$ ; C-1')

$^{119}\text{Sn-NMR}$  (149.06 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : -217.4 (t,  $^1J(^{119}\text{Sn-}^1\text{H}) = 1672 \text{ Hz}$ ) ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{Sn}$  (248.98): C, 43.42; H, 8.91; gef.: C, 43.35; H, 8.88.

**(2R)-2-Methylbutyl(*n*-butyl)zinndihydrid ((2R)-16a)**

Herstellung von (2R)-16a in Analogie zu (2S)-16a. Für die Reaktion wurden (2R)-14a (1.00 g, 3.15 mmol) und Lithiumaluminiumhydrid (0.15 g, 3.93 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 0.68 g (2.74 mmol) [87 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5.69$  ( $c = 1.48$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

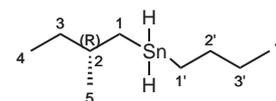
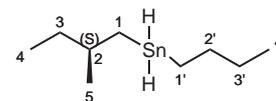
IR (pur)  $\tilde{\nu}_{(\text{Sn-H})} = 1831 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR und  $^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR wie für (2S)-16a.

Anal. ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{Sn}$  (248.98): C, 43.42; H, 8.91; gef.: C, 43.33; H, 8.87.

**(rac)-2-Methylbutyl(*n*-butyl)zinndihydrid ((rac)-16a)**

Die Synthese von (rac)-16a findet in Analogie zu der von (2S)-16a statt. Es wurden hierfür (rac)-14a (2.10 g, 6.60 mmol) und Lithiumaluminiumhydrid (0.31 g, 8.26 mmol) eingesetzt.



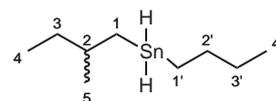
Ausbeute: 1.45 g (5.84 mmol) [88 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0.67$  ( $c = 1.54$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

IR (pur)  $\tilde{\nu}_{(\text{Sn-H})} = 1831 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  und  $^{119}\text{Sn-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  wie für (2*S*)-**16a**.

Anal. ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{Sn}$  (248.98): C, 43.42; H, 8.91; gef.: C, 43.39; H, 8.95.



### (3*S*)-3-Methylpentyl(*n*-butyl)zinndihydrid ((3*S*)-**16b**)

Für die in Analogie zur Synthese von (2*S*)-**16a** geführten Reaktion wurden (3*S*)-**14b** (1.50 g, 4.52 mmol) und  $\text{LiAlH}_4$  (0.21 g, 5.65 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 1.14 g (4.33 mmol) [96 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +12.58$  ( $c = 1.47$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

IR (pur)  $\tilde{\nu}_{(\text{Sn-H})} = 1832 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (399.74 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 4.73–4.71 (2H, m,  $^1J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 1675 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$ ; Sn-H), 1.58–1.48 (1H, m; H-2), 1.53–1.45 (2H, m; H-2'), 1.37–1.19 (2H, m; H-3'), 1.33–1.17 (1H, m; H-2), 1.25–1.15 (1H, m; H-3), 1.14–1.03 (2H, m; H-4), 0.98–0.83 (2H, m; H-1), 0.97–0.88 (2H, m; H-1'), 0.86 (3H, t;  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ; H-4'), 0.84 (3H, t,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ; H-5), 0.84 (3H, d,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ ; H-6) ppm.

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 38.3 ( $^3J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 58 \text{ Hz}$ ; C-3), 35.2 ( $^2J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 23 \text{ Hz}$ ; C-2), 30.7 ( $^2J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 23 \text{ Hz}$ ; C-2'), 29.2 (C-4), 27.2 ( $^3J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 58 \text{ Hz}$ ; C-3'), 18.8 (C-6), 13.8 (C-4'), 11.6 (C-5), 7.1 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 374 \text{ Hz}$ ; C-1'), 4.6 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 374 \text{ Hz}$ ; C-1) ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$  (149.06 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : –199.6 (t,  $^1J(^{119}\text{Sn-}^1\text{H}) = 1676 \text{ Hz}$ ) ppm.

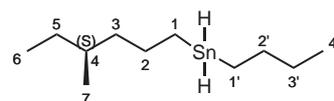
Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Sn}$  (263.01): C, 45.67; H, 9.20; gef.: C, 45.32; H, 9.41.

### (4*S*)-4-Methylhexyl(*n*-butyl)zinndihydrid ((4*S*)-**16c**)

Reaktionsführung wie für die Herstellung von (2*S*)-**16a**. Es wurden (4*S*)-**14c** (1.00 g, 2.89 mmol) und  $\text{LiAlH}_4$  (0.14 g, 3.61 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 0.72 g (2.67 mmol) [92 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9.39$  ( $c = 1.59$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).



IR (pur)  $\tilde{\nu}_{(\text{Sn-H})} = 1832 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (399.74 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 4.77–4.75 (2H, m,  $^1J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 1670 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$ ; Sn-H), 1.60–1.48 (2H, m; H-2), 1.53–1.46 (2H, m; H-2'), 1.36–1.26 (1H, m; H-3), 1.35–1.29 (1H, m; H-5), 1.32–1.24 (3H, m; H-4, H-3'), 1.16–1.08 (1H, m; H-3), 1.15–1.07 (1H, m; H-5), 0.98–0.93 (2H, m; H-1'), 0.96–0.92 (1H, m; H-1), 0.89–0.83 (1H, m; H-1), 0.86 (6H, t,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ; H-6, H-4'), 0.84 (3H, d,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ ; H-7) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 41.2 ( $^3J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 53 \text{ Hz}$ ; C-3), 34.4 (C-4), 30.7 ( $^2J(^{13}\text{C-}^{119}/^{117}\text{Sn}) = 23 \text{ Hz}$ ; C-2'), 29.8 (C-5), 27.1 ( $^3J(^{13}\text{C-}^{119}/^{117}\text{Sn}) = 58 \text{ Hz}$ ; C-3'), 26.0 ( $^2J(^{13}\text{C-}^{119}/^{117}\text{Sn}) = 23 \text{ Hz}$ ; C-2), 19.4 (C-7), 13.8 (C-4'), 11.6 (C-6), 7.7 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 375 \text{ Hz}$ ; C-1), 7.1 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 374 \text{ Hz}$ ; C-1') ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$  (149.06 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :  $-202.5$  (t,  $^1J(^{119}\text{Sn-}^1\text{H}) = 1670 \text{ Hz}$ ) ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{Sn}$  (277.03): C, 47.69; H, 9.46; gef.: C, 47.50; H, 9.69.

### Dehydropolymerisation von 2-Methylbutyl-, 3-Methylpentyl- und 4-Methylhexyl(*n*-butyl)zinndihydriden (16)

Allgemeine Reaktionsvorschrift für die Dehydropolymerisation in Anlehnung an die Literatur<sup>[104]</sup>:

In einem abgedunkelten Schlenkrohr werden 100 mg des entsprechenden Dialkylzinn-dihydrids **16** in 0.2 ml trockenem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Unter moderatem Rühren wird mittels einer Spritze eine 4 Mol-%ige  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ -Katalysator/ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung binnen 30 Sekunden zur Zinnorganyllösung zugetropft. Nach 2 h wurde die Reaktionsmischung bei  $-80^\circ\text{C}$  für 2 h gekühlt, wobei das Produkt als gelber, wachsartiger Feststoff ausfällt. Die überstehende Lösung wird abgetrennt, der Niederschlag mit insgesamt 0.7 ml  $-80^\circ\text{C}$  kaltem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute an isoliertem Polymer lag etwa zwischen 65 und 90 %.

Für *in situ* (NMR-) Untersuchungen wird  $\text{C}_6\text{D}_6$  anstelle von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  verwendet und die Reaktionsmischung nach 2-stündigem Rühren in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt im NMR-Spektrometer untersucht. Für anschließende Molekulargewichtsbestimmungen mittels GPC wird die Lösung mit etwa 4 ml trockenem THF verdünnt.

### Poly[(2*S*)-2-methylbutyl(*n*-butyl)]stannan ((2*S*)-17a)

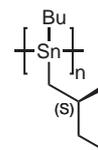
Die Polymerisation von (2*S*)-**16a** erfolgte wie oben beschrieben. Das Produkt ist ein

rötlichgelber, wachsartiger Feststoff.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +40.23 \quad (c = 1.74, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

$$\text{UV (CD}_2\text{Cl}_2): \lambda_{\text{max}} = 388.5 \text{ nm.}$$

$$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR (149.06 MHz, C}_6\text{D}_3) \delta: -193.0 \text{ ppm.}$$



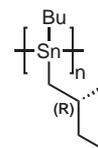
### **Poly[(2*R*)-2-methylbutyl(*n*-butyl)]stannan ((2*R*)-17a)**

Die Polymerisation von (2*R*)-16a erfolgte wie oben beschrieben. Das Produkt ist ein rötlichgelber, wachsartiger Feststoff.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -28.33 \quad (c = 0.73, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

$$\text{UV (CD}_2\text{Cl}_2): \lambda_{\text{max}} = 394.0 \text{ nm.}$$

$$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR (149.06 MHz, C}_6\text{D}_3) \delta: -193.1 \text{ ppm.}$$



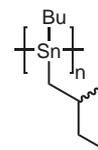
### **Poly[(*rac*)-2-methylbutyl(*n*-butyl)]stannan ((*rac*)-17a)**

Die Polymerisation von (*rac*)-16a erfolgte wie oben beschrieben. Das Produkt ist ein rötlichgelber, wachsartiger Feststoff.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0.39 \quad (c = 1.12, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

$$\text{UV (CD}_2\text{Cl}_2): \lambda_{\text{max}} = 384.0 \text{ nm.}$$

$$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR (149.06 MHz, C}_6\text{D}_3) \delta: -193.3 \text{ ppm.}$$



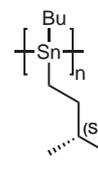
### **Poly[(3*S*)-3-methylpentyl(*n*-butyl)]stannan ((3*S*)-17b)**

Die Polymerisation von (3*S*)-16b erfolgte wie oben beschrieben. Das Produkt ist ein rötlichgelber, wachsartiger Feststoff.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13.60 \quad (c = 0.83, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

$$\text{UV (CD}_2\text{Cl}_2): \lambda_{\text{max}} = 380.0 \text{ nm.}$$

$$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR (149.06 MHz, C}_6\text{D}_3) \delta: -187.6 \text{ ppm.}$$



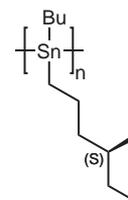
### **Poly[(4*S*)-4-methylhexyl(*n*-butyl)]stannan ((4*S*)-17c)**

Die Polymerisation von (4*S*)-16c erfolgte wie oben beschrieben. Das Produkt ist ein rötlichgelber, wachsartiger Feststoff.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15.87 \text{ (} c = 1.00, \text{CH}_2\text{Cl}_2\text{)}$$

UV (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 386.5 \text{ nm.}$

<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-NMR (149.06 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>)  $\delta$ : -191.7 ppm.



## 6.4 Synthese von Bis(2-methylbutyl)-, Bis(3-methylpentyl)- und Bis(4-methylhexyl)zinn-Verbindungen

### Synthese von Bis(2-methylbutyl)-, Bis(3-methylpentyl)- und Bis(4-methylhexyl)diphenylzinn-Verbindungen

Allgemeine Reaktionsvorschrift:

Mit trockenem THF überschichtete Magnesiumspäne (1.5 Moläquivalente) werden mit einigen Tropfen 1,2-Dibromethan aktiviert. Zu dieser Suspension wird eine 1 M Lösung des jeweiligen Alkylchlorids (1 Moläquivalent) in trockenem THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die GRIGNARD-Lösung mittels Doppelkanüle von unreaktiertem Magnesium abgetrennt und in einen anderen Kolben überführt. Zu dieser Lösung wird nun eine 1 M Lösung von Diphenylzinnchlorid (0.4 Moläquivalente) in trockenem THF langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur besseren Phasentrennung werden Et<sub>2</sub>O und *n*-Pentan zugesetzt, bevor langsam Wasser zugegeben wird. Die organische Phase wird noch 3× mit Wasser gewaschen, anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel erhält man das gewünschte Produkt als farbloses Öl.

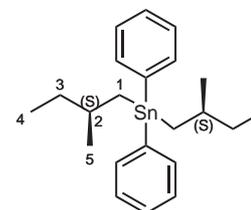
### Bis[(2S)-2-methylbutyl]diphenylzinn ((2S)-18a)

Zur Herstellung von (2S)-18a wurden (2S)-2-Methylbutylchlorid (2.50 g, 23.5 mmol), Magnesium (0.86 g, 35.2 mmol) und Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (3.23 g, 9.38 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 2.34 g (5.63 mmol) [60 %, bez. auf Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>].

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +17.36 \text{ (} c = 1.08 \text{ CHCl}_3\text{)}$$

<sup>1</sup>H-NMR (399.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.65–7.53 (4H, m; H-*o*Ph), 7.34–7.24 (6H, m; H-*p*Ph, H-*m*Ph), 1.88–1.80 (2H, m; H-2), 1.55–1.41 (4H, m; H-1), 1.47–1.24 (4H, m; H-3), 1.00 (6H, d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-5), 0.90 (6H, t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-4) ppm.



$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 141.0 (C-*i*Ph), 136.7 (C-*o*Ph), 128.2 (C-*p*Ph), 128.1 (C-*m*Ph), 33.4 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 48$  Hz; C-3), 33.1 ( $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 19$  Hz; C-2), 23.4 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 34$  Hz; C-5), 20.7 ( $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 364$  Hz; C-1), 11.7 (C-4) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -77.3 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Sn}$  (415.20): C, 63.64; H, 7.77; gef.: C, 63.37; H, 7.90.

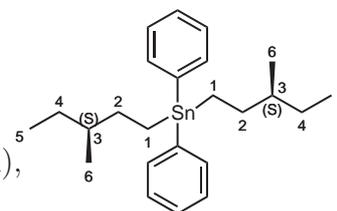
### Bis[(3*S*)-3-methylpentyl]diphenylzinn ((3*S*)-18b)

Für die Synthese von (3*S*)-18b wurden (3*S*)-3-Methylpentylchlorid (0.60 g, 4.97 mmol), Magnesium (0.18 g, 7.46 mmol) und  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  (0.68 g, 1.99 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 0.57 g (1.29 mmol) [65 %, bez. auf  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ ].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +14.05$  ( $c = 0.68$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (399.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.61–7.58 (4H, m; H-*o*Ph), 7.45–7.40 (6H, m; H-*p*Ph, H-*m*Ph), 1.79–1.69 (2H, m; H-2), 1.62–1.52 (2H, m; H-2), 1.53–1.29 (4H, m; H-1), 1.53–1.45 (2H, m; H-4), 1.44–1.31 (2H, m; H-3), 1.29–1.18 (2H, m; H-4), 0.97 (6H, d,  $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 6$  Hz; H-6), 0.94 (6H, t,  $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 7$  Hz; H-5) ppm.



$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 140.3 (C-*i*Ph), 136.8 (C-*o*Ph), 128.4 (C-*p*Ph), 128.2 (C-*m*Ph), 38.2 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 59$  Hz; C-3), 33.2 ( $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 21$  Hz; C-2), 28.7 (C-4), 18.6 (C-6), 11.4 (C-5), 7.42 ( $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 367$  Hz; C-1) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -67.7 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Sn}$  (415.20): C, 65.03; H, 8.19; gef.: C, 65.08; H, 8.11.

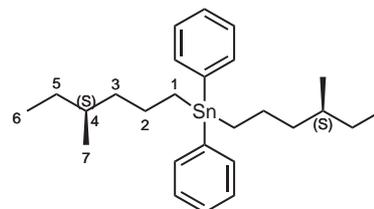
### Bis[(4*S*)-4-methylhexyl]diphenylzinn ((4*S*)-18c)

Für die Herstellung von (4*S*)-18c wurden (4*S*)-4-Methylhexylchlorid (0.98 g, 7.28 mmol), Magnesium (0.27 g, 10.92 mmol) und  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  (1.00 g, 2.91 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 0.93 g (1.97 mmol) [68 %, bez. auf  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ ].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11.93$  ( $c = 0.92$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (399.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.67–7.64 (4H, m;



H-*o*Ph), 7.49–7.42 (6H, m; H-*p*Ph, H-*m*Ph), 1.89–1.71 (4H, m; H-2), 1.55–1.44 (2H, m; H-3), 1.49–1.37 (8H, m; H-1, H-5, H-1), 1.38–1.27 (2H, m; H-3), 1.28–1.18 (2H, m; H-5), 0.97 (6H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7\text{ Hz}$ ; H-6), 0.94 (6H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ ; H-7) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 140.5 (C-*i*Ph), 136.8 (C-*o*Ph), 128.3 (C-*p*Ph), 128.2 (C-*m*Ph), 41.4 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 53\text{ Hz}$ ; C-3), 34.0 (C-4), 29.5 (C-5), 24.2 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 21\text{ Hz}$ ; C-2), 19.1 (C-7), 11.4 (C-6), 10.9 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 367\text{ Hz}$ ; C-1) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -70.4 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{Sn}$  (471.31): C, 66.26; H, 8.55; gef.: C, 66.35; H, 8.40.

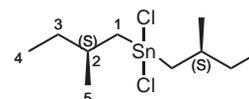
### Synthese von Bis(2-methylbutyl)-, Bis(3-methylpentyl)- und Bis(4-methylhexyl)zinndichloriden

#### Bis[(2*S*)-2-methylbutyl]zinndichlorid ((2*S*)-19a)

(2*S*)-18a (12.00 g, 28.9 mmol) wird zu conc. HCl (70 ml) gegeben. Die Emulsion wird für 18 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 ml) dazugegeben. Die wässrige Phase wird nochmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und man erhält ein bräunliches Öl ( $m_{\text{Rohprod.}} = 9.51\text{ g}$ ). Durch Kugelrohrdestillation (140 °C,  $2 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ ) erhält man das Produkt als ein farbloses Öl.

Ausbeute: 8.70 g (26.2 mmol) [91 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19.13$  ( $c = 0.99$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



$^1\text{H}$ -NMR (399.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.98–1.89 (2H, m; H-2), 1.86–1.82 (2H, m; H-1), 1.73–1.68 (2H, m; H-1), 1.38–1.18 (4H, m; H-3), 0.97 (6H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6\text{ Hz}$ ; H-5), 0.84 (6H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7\text{ Hz}$ ; H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.9 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 416\text{ Hz}$ ; C-1), 32.6 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 77\text{ Hz}$ ; C-3), 32.0 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 29\text{ Hz}$ ; C-2), 22.6 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 57\text{ Hz}$ ; C-5), 11.4 (C-4) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 122.9 ppm.

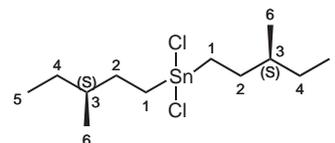
Anal. ber. für  $C_{10}H_{22}Cl_2Sn$  (331.90): C, 36.19; H, 6.68; gef.: C, 36.34; H, 6.47.

### Bis[(3*S*)-3-methylpentyl]zinndichlorid ((3*S*)-19b)

Für die Herstellung von (3*S*)-19b wird wie für die Synthese von (2*S*)-19a vorgegangen. Eingesetzt wurden hierfür (3*S*)-18b (0.26 g, 0.59 mmol) und conc. HCl (15 ml). Nach Kugelrohrdestillation (140 °C,  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar) erhält man das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 0.20 g (0.56 mmol) [95 %].

$[\alpha]_D^{20} = +18.25$  ( $c = 0.58$ ,  $CHCl_3$ ).



$^1H$ -NMR (399.74 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 1.87–1.68 (4H, m; H-1),

1.82–1.73 (2H, m; H-2), 1.64–1.53 (2H, m; H-2), 1.43–1.33 (2H, m; H-4), 1.35–1.26 (2H, m; H-3), 1.23–1.11 (2H, m; H-4), 0.89 (6H, d,  $^3J(^1H-^1H) = 6$  Hz; H-6), 0.86 (6H, t,  $^3J(^1H-^1H) = 7$  Hz; H-5) ppm.

$^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR (100.51 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 37.5 ( $^3J(^{13}C-^{119}Sn) = 85$  Hz; C-3), 30.9 ( $^2J(^{13}C-^{119}/^{117}Sn) = 33$  Hz; C-2), 28.6 (C-4), 24.4 ( $^1J(^{13}C-^{119}Sn) = 422$  Hz; C-1), 18.4 (C-6), 11.1 (C-5) ppm.

$^{119}Sn$ - $\{^1H\}$ -NMR (149.06 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 127.3 ppm.

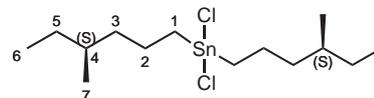
Anal. ber. für  $C_{12}H_{26}Cl_2Sn$  (359.95): C, 40.04; H, 7.28; gef.: C, 39.78; H, 7.42.

### Bis[(4*S*)-4-methylhexyl]zinndichlorid ((4*S*)-19c)

Synthesevorschrift wie für (2*S*)-19a. Es wurden (4*S*)-18c (0.50 g, 1.06 mmol) und conc. HCl (30 ml) verwandt. Nach Kugelrohrdestillation (150 °C,  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar) erhält man das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 0.35 g (0.92 mmol) [85 %].

$[\alpha]_D^{20} = +13.74$  ( $c = 0.79$ ,  $CHCl_3$ ).



$^1H$ -NMR (399.74 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 1.87–1.70 (4H, m; H-1), 1.79–1.74 (4H, m; H-2), 1.40–1.31 (2H, m; H-3), 1.38–1.29 (2H, m; H-4), 1.37–1.26 (2H, m; H-5), 1.22–1.12 (2H, m; H-3), 1.18–1.07 (2H, m; H-5), 0.84 (6H, d,  $^3J(^1H-^1H) = 6$  Hz; H-7), 0.83 (6H, t,  $^3J(^1H-^1H) = 7$  Hz; H-6) ppm.

$^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR (100.51 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 40.1 ( $^3J(^{13}C-^{119}Sn) = 77$  Hz; C-3), 33.9 (C-4), 29.2 (C-5), 27.5 ( $^1J(^{13}C-^{119}Sn) = 420$  Hz; C-1), 22.3 ( $^2J(^{13}C-^{119}/^{117}Sn) =$

32 Hz; C-2), 18.9 (C-7), 11.2 (C-6) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 125.6 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{Sn}$  (388.00): C, 43.34; H, 7.79; gef.: C, 43.50; H, 7.58.

### Synthese von Bis(2-methylbutyl)-, Bis(3-methylpentyl)- und Bis(4-methylhexyl)zinndihydriden

Reaktionsvorschrift zur Herstellung von Dialkylzinndihydriden **20** am Beispiel von (2*S*)-**20a**:

(2*S*)-**19a** (7.50 g, 22.6 mmol) in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (70 ml) wird zu einer auf einem Eisbad gekühlten Suspension aus  $\text{LiAlH}_4$  (1.35 g, 35.7 mmol) und trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (90 ml) zugetropft. Anschließend wird die Mischung für 2 h gerührt und danach langsam mit entgastem Wasser (50 ml) hydrolysiert. Die organische Phase wird gründlich mit entgastem Wasser ( $2 \times 40$  ml) gewaschen und anschließend über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abkondensiert. Zurück bleibt das Produkt als klares, farbloses Öl.

#### Bis[(2*S*)-2-methylbutyl]zinndihydrid ((2*S*)-**20a**)

Synthese von (2*S*)-**20a** wie oben beschrieben.

Ausbeute: 5.56 g (21.14 mmol) [94 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +23.65$  ( $c = 1.80$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

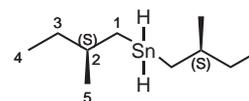
IR (pur)  $\tilde{\nu}_{(\text{Sn-H})} = 1832 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (399.74 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 4.65–4.61 (2H, m,  $^1J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 1672 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$ ; Sn-H), 1.60–1.48 (2H, m; H-2), 1.27–1.10 (4H, m; H-3), 1.07–1.00 (2H, m; H-1), 0.89–0.83 (2H, m; H-1), 0.86 (6H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ ; H-5), 0.80 (6H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ; H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 34.2 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 24 \text{ Hz}$ ; C-2), 33.2 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 47 \text{ Hz}$ ; C-3), 23.0 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 35 \text{ Hz}$ ; C-5), 17.3 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 375 \text{ Hz}$ ; C-1), 12.0 (C-4) ppm.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (148.95 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : -232.8 (t,  $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1672 \text{ Hz}$ ) ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Sn}$  (263.01): C, 45.67; H, 9.20; gef.: C, 45.36; H, 9.12.



**Bis[(3*S*)-3-methylbutyl]zinndihydrid ((3*S*)-20b)**

(3*S*)-20b wird wie in der für (2*S*)-20a beschriebenen Weise hergestellt. Eingesetzt wurden (3*S*)-19b (0.17 g, 0.47 mmol) und LiAlH<sub>4</sub> (22.0 mg, 0.59 mmol).

Ausbeute: 0.12 g (0.42 mmol) [89 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8.45$  ( $c = 1.16$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

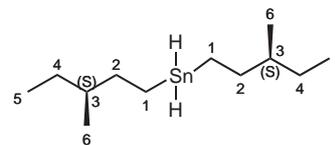
IR (pur)  $\tilde{\nu}_{(\text{Sn-H})} = 1832 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (399.74 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 4.77–4.75 (2H, m,  $^1J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 1674 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$ ; Sn-H), 1.59–1.49 (2H, m; H-2), 1.40–1.27 (4H, m; H-2, H-4), 1.25–1.15 (2H, m; H-3), 1.14–1.03 (2H, m; H-4), 0.98–0.88 (4H, m; H-1), 0.85 (6H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ; H-5), 0.84 (6H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ ; H-6) ppm.

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (100.51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 38.3 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 59 \text{ Hz}$ ; C-3), 35.1 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 23 \text{ Hz}$ ; C-2), 29.2 (C-4), 18.8 (C-6), 11.6 (C-5), 4.6 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 374 \text{ Hz}$ ; C-1) ppm.

<sup>119</sup>Sn-NMR (149.06 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : –196.7 (t,  $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1675 \text{ Hz}$ ) ppm.

Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>Sn (291.06): C, 49.52; H, 9.70; gef.: C, 49.28; H, 9.59.

**Bis[(4*S*)-4-methylbutyl]zinndihydrid ((4*S*)-20c)**

In Analogie zu (2*S*)-20a wird (4*S*)-20c synthetisiert. (4*S*)-19c (0.24 g, 0.61 mmol) und LiAlH<sub>4</sub> (29.0 mg, 0.77 mmol) wurden dazu eingesetzt.

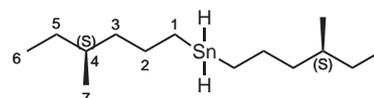
Ausbeute: 0.18 g (0.56 mmol) [91 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11.85$  ( $c = 0.87$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

IR (pur)  $\tilde{\nu}_{(\text{Sn-H})} = 1833 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (399.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.81–4.79 (2H, m,  $^1J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 1668 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$ ; Sn-H), 1.64–1.47 (4H, m; H-2), 1.36–1.25 (2H, m; H-3), 1.35–1.29 (2H, m; H-5), 1.32–1.24 (2H, m; H-4), 1.17–1.07 (4H, m; H-3, H-5), 1.00–0.92 (2H, m; H-1), 0.91–0.83 (2H, m; H-1), 0.86 (6H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ; H-6), 0.84 (6H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ ; H-7) ppm.

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (100.51 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 41.2 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 54 \text{ Hz}$ ; C-3), 34.4 (C-4), 29.8 (C-5), 26.0 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 23 \text{ Hz}$ ; C-2), 19.4 (C-7), 11.6 (C-6), 7.7 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 375 \text{ Hz}$ ; C-1) ppm.



$^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -202.5 (t,  $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1668$  Hz) ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Sn}$  (319.11): C, 52.69; H, 10.11; gef.: C, 52.29; H, 9.80.

### Di(*n*-butyl)zinndihydrid

Di(*n*-butyl)zinndihydrid wurde in analoger Weise zu (2*S*)-**20a** hergestellt. Dazu wurde Di(*n*-butyl)zinndichlorid (3.00 g, 9.44 mmol) und  $\text{LiAlH}_4$  (0.57 g, 14.9 mmol) verwandt. Die aufgenommenen NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur<sup>[89]</sup> beschriebenen Werten überein.

Ausbeute: 2.17 g (8.72 mmol) [92 %].

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -202.2 (t,  $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 1670$  Hz) ppm (Lit.:<sup>[89]</sup> -202.4 ppm).

### Dehydropolymerisation von Bis(2-methylbutyl)-, Bis(3-methylpentyl)- und Bis(4-methylhexyl)zinndihydriden (**20**)

Bei der Durchführung der Dehydropolymerisationsversuche mit dem WILKINSON-Katalysator wurde wie für **16** beschrieben vorgegangen.

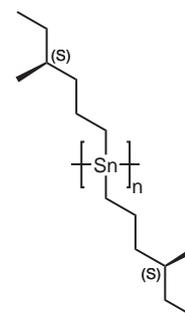
### Poly{bis[(4*S*)-4-methylhexyl]}stannan (**21c**)

Die Polymerisation von (4*S*)-**20c** erfolgte wie für **16** beschrieben. Das Produkt ist ein rötlichgelber, wachsartiger Feststoff.

$[\alpha]_D^{20} = +16.95$  ( $c = 0.77$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

UV ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 388.5$  nm.

$^{119}\text{Sn}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_3$ )  $\delta$ : -193.7 ppm.



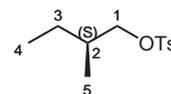
## 6.5 Synthese von {[(2*S*)-2-Methylbutoxyl]phenyl}zinn-Verbindungen

### (2*S*)-2-Methylbutyltosylat<sup>[161]</sup>

Zu einer auf einem Eisbad gekühlten Lösung von (2*S*)-2-Methylbutanol (5.00 g, 56.7 mmol) in Pyridin (30 ml) wird *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (14.06 g, 73.7 mmol)

zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 18 h bei 0 °C gerührt und anschließend über eine Mischung aus Eis und 1 M Salzsäure gegossen. Extraktion erfolgt mit Et<sub>2</sub>O (4×30 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter CuSO<sub>4</sub>-Lösung (20 ml), Wasser (30 ml), gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (2×30 ml) und gesättigter NaCl-Lösung (2×30 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man das gewünschte Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 12.37 g (51.0 mmol) [90 %].



$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4.78$  ( $c = 2.20$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (399.65 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.79 (2H, d; CHCS), 7.37 (2H, d; CHCCH<sub>3</sub>), 3.91–3.81 (2H, m; H-1), 2.45 (3H, s; CH<sub>3</sub>-Ts), 1.77–1.65 (1H, m; H-2), 1.44–1.34 (1H, m; H-3), 1.21–1.10 (1H, m; H-3), 0.88 (3H, d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-5), 0.83 (3H, t, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-4) ppm.

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (100.51 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 144.3 (C-pTs), 132.7 (C-iTs), 129.5 (C-mTs), 127.4 (C-oTs), 74.4 (C-1), 33.9 (C-2), 25.0 (C-3), 21.1 (CH<sub>3</sub>-Ts), 15.5 (C-5), 10.5 (C-4) ppm.

Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S (242.33): C, 59.47; H, 7.49; S, 13.23; gef.: C, 59.41; H, 7.43; S, 13.31.

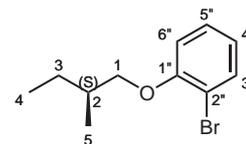
## Synthese von (S)-1-Brom(2-methylbutoxyl)benzolen

### (S)-1-Brom-2-(2-methylbutoxyl)benzol

Eine Lösung aus *o*-Bromphenol (10.00 g, 57.8 mmol) und trockenem THF (100 ml) wird zu einer auf einem Eisbad gekühlten Lösung aus Kalium-*tert*-Butylat (6.81 g, 60.7 mmol) in trockenem THF (60 ml) zugetropft. Nach 20 min wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, (2*S*)-2-Methylbutyltosylat (7.00 g, 28.9 mmol) in trockenem THF (50 ml) zugetropft und die Mischung anschließend für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird Et<sub>2</sub>O (60 ml) zugegeben und die Mischung mit Wasser (3×30 ml), Salzsäure (24 %ig, 2×20 ml), Wasser (30 ml) und 1 M Natronlauge (2×20 ml) gewaschen. Trocknung der organischen Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Filtration und Abdestillieren der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer liefern das schwach gelbliche Rohprodukt. Kugelrohrdestillation (115 °C, 2 · 10<sup>-1</sup> mbar) ergibt das reine Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 4.87 g (20.0 mmol) [69 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +6.16$  ( $c = 2.29$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



$^1\text{H-NMR}$  (399.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.53 (1H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$  Hz; H-3'), 7.24 (1H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-5'), 6.87 (1H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$  Hz; H-6'), 6.81 (1H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$  Hz; H-4'), 3.90–3.86 (1H, m; H-1), 3.81–3.78 (1H, m; H-1), 2.00–1.88 (1H, m; H-2), 1.69–1.58 (1H, m; H-3), 1.39–1.28 (1H, m; H-3), 1.09 (3H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-5), 0.98 (3H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 155.5 (C-1'), 133.2 (C-3'), 128.3 (C-5'), 121.4 (C-4'), 113.0 (C-6'), 112.2 (C-2'), 73.7 (C-1), 34.7 (C-2), 26.0 (C-3), 16.5 (C-5), 11.3 (C-4) ppm.

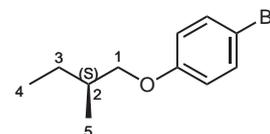
Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrO}$  (243.14): C, 54.34; H, 6.22; gef.: C, 54.12; H, 6.25.

### (S)-1-Brom-4-(2-methylbutoxy)benzol

In Analogie zur Herstellung von (*S*)-1-Brom-2-(2-methylbutoxy)benzol wurde (*S*)-1-Brom-4-(2-methylbutoxy)benzol aus der Reaktion von *p*-Bromphenol (8.57 g, 49.5 mmol), Kalium-*tert*-Butylat (5.83 g, 52.0 mmol) und (2*S*)-2-Methylbutyltosylat (6.00 g, 24.8 mmol) synthetisiert. Kugelrohrdestillation (150 °C,  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar) ergibt das reine Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 5.22 g (21.5 mmol) [87 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8.93$  ( $c = 1.52$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



$^1\text{H-NMR}$  (399.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.37–7.33 (CHCBr), 6.79–6.75 (COCH), 3.79–3.75 (1H, m; H-1), 3.70–3.66 (1H, m; H-1), 1.90–1.79 (1H, m; H-2), 1.61–1.51 (1H, m; H-3), 1.31–1.20 (1H, m; H-3), 1.01 (3H, d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$  Hz; H-5), 0.95 (3H, t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz; H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 158.4 (CO), 132.1 (CHCBr), 116.3 (COCH), 112.4 (CBr), 73.0 (C-1), 34.6 (C-2), 26.1 (C-3), 16.4 (C-5), 11.3 (C-4) ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrO}$  (243.14): C, 54.34; H, 6.22; gef.: C, 54.34; H, 6.22.

### Synthese von Tetrakis{[(2*S*)-2-methylbutoxy]phenyl}zinn-Verbindungen

#### Tetrakis{2-[(2*S*)-2-methylbutoxy]phenyl}zinn (22a)

Magnesiumspäne (1.35 g, 55.5 mmol) werden mit trockenem THF (8 ml) überschich-

tet und mit 1,2-Dibromethan (70  $\mu$ l) aktiviert. Anschließend wird zu dieser Suspension eine Lösung aus (*S*)-1-Brom-2-(2-Methylbutoxyl)benzol (4.50 g, 18.5 mmol) und trockenem THF (20 ml) zugetropft. Die Mischung wird für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die GRIGNARD-Lösung mittels Doppelkanüle von unreaktiertem Magnesium abgetrennt und in einen anderen Kolben überführt. Zu dieser Lösung wird Zinntetrachlorid ( $\text{SnCl}_4$ ; 0.91 g, 3.15 mmol) vorsichtig mittels Spritze zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und ihr danach  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 ml), *n*-Pentan (10 ml), sowie Wasser (15 ml) zugesetzt. Die organische Phase wird mit Wasser (3  $\times$  15 ml) gewaschen, nachfolgend über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und filtriert. Durch Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man das gewünschte Produkt als milchiges, hochviskoses Öl.

Ausbeute: 2.16 g (2.80 mmol) [89%, bez. auf  $\text{SnCl}_4$ ].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13.80$  ( $c = 1.04$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (399.74 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.76 (4H, dd,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7$  Hz; H-6"), 7.25 (4H, dt,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7$  Hz; H-4"), 6.98 (4H, t,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7$  Hz; H-5"), 6.69 (4H, d,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 8$  Hz; H-3"), 3.47–3.39 (8H, m; H-1), 1.23–1.12 (4H, m; H-2), 1.11–1.00 (4H, m; H-3), 0.85–0.72 (4H, m; H-3), 0.63 (12H, t,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7$  Hz; H-4), 0.56 (12H, d,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7$  Hz; H-5) ppm.

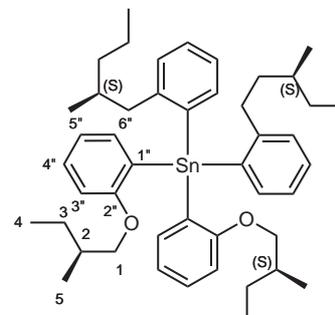
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 163.7 ( $^2J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 24$  Hz; C-2"), 138.9 ( $^2J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 32$  Hz; C-6"), 130.1 (C-4"), 130.0 ( $^1J(^{13}\text{C-}^{119}\text{Sn}) = 573$  Hz; C-1"), 121.3 ( $^3J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 56$  Hz; C-5"), 110.1 ( $^3J(^{13}\text{C-}^{119/117}\text{Sn}) = 28$  Hz; C-3"), 72.8 (C-1), 34.6 (C-2), 25.9 (C-3), 16.6 (C-5), 11.4 (C-4) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : -124.3 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{Sn}$  (771.65): C, 68.49; H, 7.84; gef.: C, 68.27; H, 7.72.

### Tetrakis{4-[(2*S*)-2-methylbutoxyl]phenyl}zinn (**22b**)

Die Herstellung von **22b** wurde wie für **22a** beschrieben ausgeführt. Für die Reaktion wurden Magnesiumspäne (1.50 g, 61.7 mmol), (*S*)-1-Brom-4-(2-methylbutoxyl)benzol (5.00 g, 20.6 mmol) und  $\text{SnCl}_4$  (1.00 g, 3.50 mmol) eingesetzt. Das gewünschte



Produkt erhält man als weißen Feststoff dessen Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O bei –20 °C weiße, nadelförmige Kristalle liefert.

Ausbeute: 2.33 g (3.02 mmol) [86 %, bez. auf SnCl<sub>4</sub>].

Schmp.: 147 °C.

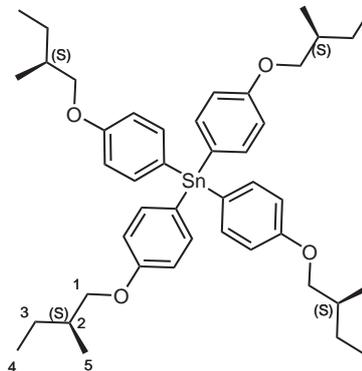
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15.19$  ( $c = 1.08$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (399.74 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.79–7.65 (8H, m; H-*o*Ph), 7.01–6.97 (8H, m; H-*m*Ph), 3.61–3.50 (8H, m; H-1), 1.78–1.66 (4H, m; H-2), 1.51–1.41 (4H, m; H-3<sub>s</sub>), 1.18–1.06 (4H, m; H-3<sub>a</sub>), 0.91 (12H, d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6 Hz; H-5), 0.82 (12H, t, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-4) ppm.

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (100.51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 160.9 (<sup>4</sup>*J*(<sup>13</sup>C-<sup>119/117</sup>Sn) = 12 Hz; C-*p*Ph), 138.8 (<sup>2</sup>*J*(<sup>13</sup>C-<sup>119/117</sup>Sn) = 43 Hz; C-*o*Ph), 129.2 (<sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 551 Hz; C-*i*Ph), 115.6 (<sup>3</sup>*J*(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 55 Hz; C-*m*Ph), 72.5 (C-1), 34.9 (C-2), 26.4 (C-3), 16.6 (C-5), 11.4 (C-4) ppm.

<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-NMR (149.06 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : –112.0 ppm.

Anal. ber. für C<sub>44</sub>H<sub>60</sub>O<sub>4</sub>Sn (771.65): C, 68.49; H, 7.84; gef.: C, 68.21; H, 7.73.



## Synthese von Bis{[(2S)-2-methylbutoxy]phenyl}zinndichloriden

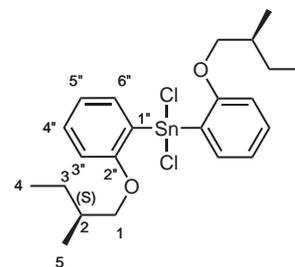
### Bis{2-[(2S)-2-methylbutoxy]phenyl}zinndichlorid (23a)

Zu **22a** (0.86 g, 1.11 mmol) wird SnCl<sub>4</sub> (0.13 ml, 1.11 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wird für 15 h bei 65 °C erhitzt. Die quantitative Umsetzung ergibt das reine Produkt als milchiges Öl.

Ausbeute: 1.14 g (2.21 mmol) [99 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4.18$  ( $c = 2.06$ , CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (399.74 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.97 (2H, dd, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-6"), 7.16 (2H, dt, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-4"), 6.91 (2H, dt, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-5"), 6.46 (2H, d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 8 Hz; H-3"), 3.34–3.27 (4H, m; H-1), 1.36–1.25 (2H, m; H-2), 1.17–1.07 (2H, m; H-3), 0.86–0.75 (2H, m; H-3), 0.63 (6H, t, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-4), 0.61 (6H, d, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H)



= 7 Hz; H-5) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 161.7 ( $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 16$  Hz; C-2"), 135.6 ( $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 33$  Hz; C-6"), 133.2 ( $^4J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 11$  Hz; C-4'), 128.5 ( $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 886$  Hz; C-1"), 122.5 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 89$  Hz; C-5"), 111.1 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 49$  Hz; C-3"), 73.4 (C-1), 34.5 (C-2), 25.8 (C-3), 16.1 (C-5), 11.3 (C-4) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : -37.7 ppm.

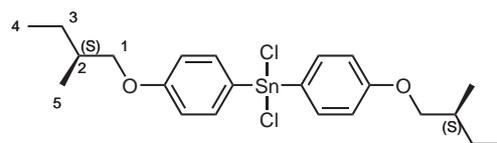
Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Sn}$  (516.09): C, 51.20; H, 5.86; gef.: C, 51.02; H, 5.81.

### Bis{4-[(2S)-2-methylbutoxy]phenyl}zinnchlorid (**23b**)

In Analogie zur Herstellung von **23a** wird zu **22b** (0.61 g, 0.79 mmol)  $\text{SnCl}_4$  (0.09 ml, 0.79 mmol) hinzugegeben und die Mischung für 13 h bei 65 °C erhitzt. Das Rohprodukt, ein weißer Feststoff ( $m_{\text{Rohprod.}} = 0.81$  g), ist NMR-spektroskopisch rein. Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -20 °C liefert weiße, nadelförmige, niedrigschmelzende Kristalle.

Ausbeute: 0.63 g (1.22 mmol) [77 %].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10.59$  ( $c = 1.31$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



$^1\text{H}$ -NMR (399.74 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.57–7.35

(4H, m; *o*Ph), 6.83–6.75 (4H, m; *m*Ph), 3.51–3.39 (4H, m; H-1), 1.73–1.62 (2H, m; H-2), 1.47–1.38 (2H, m; H-3<sub>s</sub>), 1.17–1.06 (2H, m; H-3<sub>a</sub>), 0.89 (6H, d,  $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 7$  Hz; H-5), 0.83 (6H, t,  $^3J(^1\text{H}\text{-}^1\text{H}) = 7$  Hz; H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 162.4 ( $^4J(^{13}\text{C}\text{-}^{119/117}\text{Sn}) = 18$  Hz; C-*p*Ph), 136.7 ( $^2J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 75$  Hz; C-*o*Ph), 127.6 ( $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 825$  Hz; C-*i*Ph), 116.2 ( $^3J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}) = 94$  Hz; C-*m*Ph), 72.8 (C-1), 34.8 (C-2), 26.3 (C-3), 16.5 (C-5), 11.4 (C-4) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (149.06 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : -12.0 ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Sn}$  (516.09): C, 51.20; H, 5.86; gef.: C, 51.21; H, 5.62.

## Synthese von Bis{[(2S)-2-methylbutoxyl]phenyl}zinndihydriden

### Bis{2-[(2S)-2-methylbutoxyl]phenyl}zinndihydrid (24a)

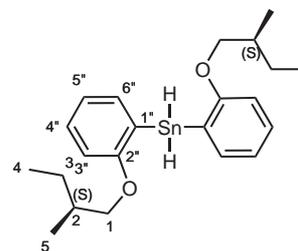
**23a** (1.07 g, 2.07 mmol) in trockenem Et<sub>2</sub>O (30 ml) wird zu einer auf einem Eisbad gekühlten Suspension aus LiAlH<sub>4</sub> (98.0 mg, 2.59 mmol) und trockenem Et<sub>2</sub>O (35 ml) zugetropft. Anschließend wird die Mischung für 2 h gerührt und danach langsam mit entgastem Wasser (12 ml) hydrolysiert. Die organische Phase wird gründlich mit entgastem Wasser (2×10 ml) gewaschen und anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abkondensiert. Zurück bleibt das Produkt als viskoses, farbloses Öl.

Ausbeute: 0.85 g (1.89 mmol) [91 %].

$[\alpha]_D^{20} = +8.81$  ( $c = 1.95$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

IR (pur)  $\tilde{\nu}_{(\text{Sn-H})} = 1850 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (399.74 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.56 (2H, dd, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-6"), 7.22 (2H, dt, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 8 Hz; H-4"), 6.90 (2H, dt, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-5"), 6.60 (2H, d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 8 Hz; H-3"), 6.22 (2H, m, <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>119</sup>Sn) = 1985 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 2 Hz; Sn-H), 3.51–3.41 (4H, m; H-1), 1.63–1.53 (2H, m; H-2), 1.43–1.33 (2H, m; H-3), 1.13–1.03 (2H, m; H-3), 0.86 (6H, d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-5), 0.77 (6H, t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz; H-4) ppm.



<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (100.51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 163.5 (<sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119/117</sup>Sn) = 15 Hz; C-2"), 139.0 (<sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119/117</sup>Sn) = 31 Hz; C-6"), 130.9 (<sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119/117</sup>Sn) = 9 Hz; C-4"), 125.5 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 553 Hz; C-1"), 121.6 (<sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119/117</sup>Sn) = 56 Hz; C-5"), 110.2 (<sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>119/117</sup>Sn) = 27 Hz; C-3"), 72.5 (C-1), 35.0 (C-2), 26.3 (C-3), 16.8 (C-5), 11.5 (C-4) ppm.

<sup>119</sup>Sn-NMR (149.06 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : -258.2 (t, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H) = 1985 Hz) ppm.

Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>Sn (447.20): C, 59.09; H, 7.21; gef.: C, 55.73; H, 6.95.

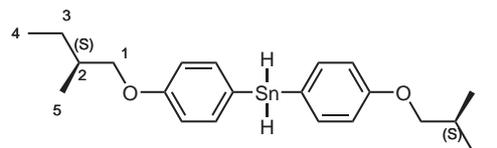
### Bis{4-[(2S)-2-methylbutoxyl]phenyl}zinndihydrid (24b)

In Analogie zur Herstellung von **24a** wurde **24b** synthetisiert. Hierfür wurden **23b** (0.57 g, 1.10 mmol) und LiAlH<sub>4</sub> (52.0 mg, 1.38 mmol) zur Reaktion eingesetzt. Das Produkt ist ein farbloses viskoses Öl.

Ausbeute: 0.44 g (0.98 mmol) [89%].

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9.73$  ( $c = 1.22$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

IR (pur)  $\tilde{\nu}_{(\text{Sn-H})} = 1845 \text{ cm}^{-1}$ .



$^1\text{H-NMR}$  (399.65 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.53–7.33 (4H, m; *o*Ph), 6.91–6.83 (4H, m; *m*Ph), 6.13 (2H, m,  $^1J(^1\text{H-}^{119}\text{Sn}) = 1904 \text{ Hz}$ ,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 2 \text{ Hz}$ ; Sn-H), 3.57–3.43 (4H, m; H-1), 1.78–1.68 (2H, m; H-2), 1.56–1.45 (2H, m; H-3), 1.16–1.05 (2H, m; H-3), 0.89 (6H, d,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ; H-5), 0.80 (6H, t,  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ; H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100.40 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 160.8 (C-*p*Ph), 139.0 (C-*o*Ph), 129.7 (C-*i*Ph), 115.6 (C-*m*Ph), 72.5 (C-1), 35.0 (C-2), 26.4 (C-3), 16.6 (C-5), 11.4 (C-4) ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$  (148.95 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : -228.6 (t,  $^1J(^{119}\text{Sn-}^1\text{H}) = 1905 \text{ Hz}$ ) ppm.

Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Sn}$  (447.20): C, 59.09; H, 7.21; gef.: C, 58.70; H, 6.85.

## Literaturverzeichnis

- [1] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed (the "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [2] L. Pauling, R. B. Corey, *Nature* **1953**, *171*, 346–346.
- [3] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1951**, *37*, 205–211.
- [4] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737–738.
- [5] T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4013–4038.
- [6] F. Cataldo, Y. Keheyian, *Int. Perspect. Chem. Biochem. Res.* **2003**, 43–59.
- [7] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708–1710.
- [8] P. Pino, G. P. Lorenzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4745–4747.
- [9] Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4763–4765.
- [10] F. Millich, G. K. Baker, *Macromolecules* **1969**, *2*, 122–128.
- [11] R. J. M. Nolte, A. J. M. Van Beijnen, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5932–5933.
- [12] M. Goodman, S. C. Chen, *Macromolecules* **1970**, *3*, 398–402.
- [13] M. Goodman, S. C. Chen, *Macromolecules* **1971**, *4*, 625–629.
- [14] M. M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M. P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4063–4065.
- [15] M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **1995**, *268*, 1860–1866.
- [16] M. M. Green, J.-W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger,

- J. V. Selinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3139–3154.
- [17] M. M. Green, K.-S. Cheon, S.-Y. Yang, J.-W. Park, S. Swansburg, W. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 672–680.
- [18] M. M. Green, in *Circular Dichroism: Principles and Applications*, (Herausgegeben von N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody), 2nd edition, Wiley-VCH, New York, **2000**, 491–520.
- [19] M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181–4182.
- [20] M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O’Leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452–6454.
- [21] N. J. Greenfield, *Anal. Biochem.* **1996**, *235*, 1–10.
- [22] K. Matyjaszewski, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1992**, *2*, 5–27.
- [23] M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6017–6018.
- [24] H. Frey, M. Möller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1814–1818.
- [25] M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11976–11981.
- [26] M. Fujiki, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 3251–3253.
- [27] M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3336–3343.
- [28] J. R. Koe, M. Fujiki, H. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9734–9735.
- [29] H. Nakashima, M. Fujiki, J. R. Koe, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7707–7709.
- [30] H. Frey, M. Möller, A. Turetskii, B. Lotz, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5498–5506.
- [31] D. Terunuma, K. Nagumo, N. Kamata, K. Matsuoka, H. Kuzuhara, *Polym. J.* **2000**, *32*, 113–117.
- [32] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, New York, **1994**.
- [33] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359–1410.
- [34] J. R. Koe, M. Fujiki, M. Motonaga, H. Nakashima, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1082–1089.

- [35] J. R. Koe, M. Fujiki, M. Motonaga, H. Nakashima, *Chem. Commun.* **2000**, 389–390.
- [36] J. Van Gestel, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3894–3898.
- [37] F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc., Trans.* **1921**, *119*, 830–847.
- [38] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc., Trans.* **1923**, *123*, 2590–2597.
- [39] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc., Trans.* **1924**, *125*, 2291–2297.
- [40] R. G. Jones, in *Silicon Chem.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, 139–158.
- [41] R. West, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327–346.
- [42] C. A. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 963–964.
- [43] K. Sakamoto, K. Obata, H. Hirata, M. Nakajima, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7641–7643.
- [44] M. Cypriak, Y. Gupta, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1046–1047.
- [45] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, C11–C13.
- [46] C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059–4066.
- [47] T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22–29.
- [48] P. Braunstein, X. Morise, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3541–3552.
- [49] M. Motonaga, H. Nakashima, S. Katz, D. H. Berry, T. Imase, S. Kawauchi, J. Watanabe, M. Fujiki, J. R. Koe, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 44–50.
- [50] R. W. Bigelow, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 63–68.
- [51] V. Balaji, J. Michl, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1265–1284.
- [52] J. V. Ortiz, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1285–1297.
- [53] K. Takeda, K. Shiraishi, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 121–126.
- [54] C. G. Pitt, in *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements*, (Herausgegeben von A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam, **1977**, 203–234.

- [55] S. Adams, M. Dräger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1255–1256.
- [56] W. Drenth, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, J. A. Vliegthart, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 265–270.
- [57] W. Drenth, J. G. Noltes, E. J. Bulten, H. M. J. C. Creemers, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 173–174.
- [58] L. R. Sita, *Organometallics* **1992**, *11*, 1442–1444.
- [59] L. R. Sita, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 191–197.
- [60] E. Frankland, *Q. J. Chem. Soc.* **1850**, *2*, 263–296.
- [61] E. Frankland, *Philos. T. Roy. Soc.* **1852**, *142*, 417–444.
- [62] E. Frankland, *Q. J. Chem. Soc.* **1850**, *2*, 297–299.
- [63] E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* **1853**, *85*, 329–373.
- [64] A. G. Davies, in *Organotin Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 1–12.
- [65] E. G. Rochow, *J. Chem. Educ.* **1966**, *43*, 58–62.
- [66] J. W. Nicholson, *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 621–623.
- [67] W. P. Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, Ferdinand Enke, Stuttgart, **1967**.
- [68] C. Löwig, *Liebigs Ann. Chem.* **1852**, *84*, 308–333.
- [69] A. Strecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1858**, *105*, 306–313.
- [70] A. Cahours, *Liebigs Ann. Chem.* **1860**, *114*, 227–255.
- [71] A. Cahours, *Ann. Chim. Phys.* **1860**, *3*, 5–82.
- [72] A. Wurtz, *Liebigs Ann. Chem.* **1855**, *96*, 364–375.
- [73] A. Ladenburg, *Chem. Ber.* **1870**, *3*, 353–358.
- [74] G. Grüttner, *Chem. Ber.* **1917**, *50*, 1808–1813.
- [75] E. Krause, A. v. Grosse, *Die Chemie der metall-organischen Verbindungen*, Gebrüder Bornträger, Berlin, **1937**.
- [76] C. A. Kraus, A. M. Neal, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2403–2407.
- [77] C. A. Kraus, W. N. Greer, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2568–2575.

- [78] R. Sommer, B. Schneider, W. P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 692, 12–21.
- [79] W. P. Neumann, K. König, G. Burkhardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 677, 18–20.
- [80] H. M. J. C. Creemers, J. G. Noltes, G. J. M. van der Kerk, *Recl. Trav. Chim. Pay. B.* **1964**, 83, 1284–1286.
- [81] H. M. J. C. Creemers, J. G. Noltes, *Recl. Trav. Chim. Pay. B.* **1965**, 84, 382–384.
- [82] J. Böeseken, J. J. Rutgers, *Recl. Trav. Chim. Pay. B.* **1923**, 42, 1017–1025.
- [83] K. A. Jensen, N. Clauson-Kaas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1943**, 250, 277–286.
- [84] E. Krause, R. Becker, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1920**, 53, 173–190.
- [85] R. F. Chambers, P. C. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 1054–1062.
- [86] L. R. Sita, K. W. Terry, K. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8049–8050.
- [87] J. M. Zeigler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 190, 265–282.
- [88] K. Matyjaszewski, M. Cypriak, H. Frey, J. Hrkach, H. K. Kim, M. Möller, K. Rühl, M. White, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **1991**, 28, 1151–1176.
- [89] T. Imori, V. Lu, H. Cai, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9931–9940.
- [90] T. Imori, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **1993**, 1607–1609.
- [91] M. Trummer, D. Solenthaler, P. Smith, W. Caseri, *RSC Adv.* **2011**.
- [92] M. Trummer, W. Caseri, *Organometallics* **2010**, 29, 3862–3867.
- [93] M. Trummer, J. Zemp, C. Sax, P. Smith, W. Caseri, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3041–3049.
- [94] B. Jousseau, E. Chanson, M. Bevilacqua, A. Saux, M. Pereyre, B. Barbe, M. Petraud, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, c41–c45.
- [95] W. P. Neumann, J. Pedain, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 672, 34–43.

- [96] H. P. Ritter, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 199–208.
- [97] W. P. Neumann, J. Pedain, R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *694*, 9–18.
- [98] W. P. Neumann, K. König, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 215–215.
- [99] A. K. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 537–539.
- [100] A. K. Sawyer, H. G. Kuivila, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1010–1010.
- [101] T. L. Brown, G. L. Morgan, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 736–740.
- [102] W. K. Zou, N.-L. Yang, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33*, 188–189.
- [103] F. Choffat, P. Smith, W. Caseri, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1789–1792.
- [104] F. Choffat, S. Käser, P. Wolfer, D. Schmid, R. Mezzenga, P. Smith, W. Caseri, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7878–7889.
- [105] J. R. Babcock, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12481–12482.
- [106] N. Devylder, M. Hill, K. C. Molloy, G. J. Price, *Chem. Commun.* **1996**, 711–712.
- [107] J. F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1239–1245.
- [108] T. D. Tilley, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 37–51.
- [109] H. G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047–7055.
- [110] C. Aitken, J. F. Harrod, A. Malek, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 285–291.
- [111] T. Imori, T. D. Tilley, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2231–2243.
- [112] S. M. Jackson, C. E. Hughes, S. Monfette, L. Rosenberg, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2966–2972.
- [113] V. Y. Lu, T. D. Tilley, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2403–2412.
- [114] V. Lu, T. D. Tilley, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5763–5764.
- [115] H.-G. Woo, J.-M. Park, S.-J. Song, S.-Y. Yang, I.-S. Kim, W.-G. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 1291–1295.

- [116] H.-G. Woo, S.-J. Song, B.-H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 1161–1165.
- [117] N. R. Neale, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3802–3803.
- [118] N. R. Neale, T. D. Tilley, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7247–7260.
- [119] S. M. Thompson, U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1959–1964.
- [120] F. Choffat, Y. Buchmüller, C. Mensing, P. Smith, W. Caseri, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2009**, *19*, 166–175.
- [121] P. Braunstein, X. Morise, *Organometallics* **1998**, *17*, 540–550.
- [122] G. M. de Lima, T. Toupance, E. Arkis, N. Chaniotakis, P. A. Cusack, P. G. Lacroix, N. Farfán, B. Jousseume, H. K. Sharma, K. H. Pannell, I. Haiduc, E. R. T. Tiekink, J. Zukerman-Schpector, in *Tin Chemistry*, John Wiley and Sons, **2008**, 285–411.
- [123] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711–1732.
- [124] F. Choffat, S. Fornera, P. Smith, W. Caseri, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2007**, *1007*, S10–03.
- [125] F. Choffat, S. Fornera, P. Smith, W. R. Caseri, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2301–2308.
- [126] F. Choffat, P. Smith, W. Caseri, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2008**, *20*, 2225–2229.
- [127] I. Manners, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* **1997**, *93*, 129–142.
- [128] K. Huang, *Chem. Commun.* **1998**, 247–248.
- [129] S. Kashimura, M. Ishifune, H.-B. Bu, M. Takebayashi, S. Kitajima, D. Yoshihara, R. Nishida, S.-i. Kawasaki, H. Murase, T. Shono, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4607–4610.
- [130] M. Okano, K.-i. Takeda, T. Toriumi, H. Hamano, *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 659–666.
- [131] L. Martins, S. Aeiyaach, M. Jouini, P. C. Lacaze, J. Satgé, G. Rima, *Appl. Organomet. Chem.* **1997**, *11*, 583–589.

- [132] M. Okano, N. Matsumoto, M. Arakawa, T. Tsuruta, H. Hamano, *Chem. Commun.* **1998**, 1799–1800.
- [133] M. Elangovan, A. Muthukumaran, M. Anbu Kulandainathan, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1099–1105.
- [134] F. Choffat, P. Wolfer, P. Smith, W. Caseri, *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, *295*, 210–221.
- [135] M. Trummer, T. Nauser, M.-L. Lechner, F. Uhlig, W. Caseri, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 1841–1846.
- [136] M. Okano, K. Watanabe, *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 471–474.
- [137] F. Choffat, *Dissertation: Polystannanes*, ETH Zürich, **2007**.
- [138] J. P. Wesson, T. C. Williams, Organosilane polymers. I. Poly(dimethylsilylene), **1979**.
- [139] M. Grassmann, *Diplomarbeit: Synthese und Funktionalisierung terpenoider Organozinnverbindungen*, Zittau/Berlin, **2005**.
- [140] J. C. Braun, G. S. Fisher, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 9–11.
- [141] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2544–2551.
- [142] G. Zweifel, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 393–397.
- [143] J. Beckmann, A. Duthie, M. Grassmann, A. Semisch, *Organometallics* **2008**, *27*, 1495–1500.
- [144] A. Marinetti, F.-X. Buzin, L. Ricard, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 297–301.
- [145] J. Beckmann, A. Duthie, M. Grassmann, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 161–166.
- [146] C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, vol. 6, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [147] DIAMOND, V2.1d, K. Brandenburg, C. I. G. Berndt, M. **2002**.
- [148] D. Tzimopoulos, M. Gdaniec, T. Bakas, P. D. Akrivos, *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 1218–1231.
- [149] T. Chivers, D. J. Eisler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6686–6689.

- [150] T. J. Boyle, J. M. Segall, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, J. M. Santana, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6904–6913.
- [151] N. Kasai, K. Yasuda, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 172–173.
- [152] D. Dakternieks, K. Jurkschat, E. R. T. Tiekink, *Main Group Met. Chem.* **1994**, *17*, 471–480.
- [153] B. Jousseau, N. Noiret, M. Pereyre, A. Saux, J. M. Frances, *Organometallics* **1994**, *13*, 1034–1038.
- [154] W. V. Farrar, H. A. Skinner, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 434–436.
- [155] H. Puff, C. Bach, W. Schuh, R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 313–322.
- [156] S. Adams, M. Dräger, *Main Group Met. Chem.* **1988**, *11*, 151–180.
- [157] L. R. Sita, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 189–243.
- [158] M. Fujiki, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 539–563.
- [159] M. Fujiki, H. Nakashima, S. Toyoda, J. R. Koe, in *Top. Stereochem.*, vol. 24, (Herausgegeben von M. M. Green, R. J. M. Nolte, E. W. Meijer), John Wiley and Sons, **2003**, 209–280.
- [160] M. Fujiki, J. R. Koe, K. Terao, T. Sato, A. Teramoto, J. Watanabe, *Polym. J.* **2003**, *35*, 297–344.
- [161] Y. Nakamura, K. Mori, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2175–2182.
- [162] T. Řezanka, K. Sigler, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4277–4284.
- [163] W. Gerrard, K. H. V. French, *Nature* **1947**, *159*, 263–264.
- [164] E. M. Santangelo, A. G. Correa, P. H. G. Zarbin, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5135–5137.
- [165] E. M. Santangelo, P. H. G. Zarbin, Q. B. Cass, J. T. B. Ferreira, A. G. Correa, *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 3685–3698.
- [166] M. G. Organ, Y. V. Bilokin, S. Bratovanov, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5176–5183.
- [167] H. J. Bestmann, R. T. S. Frighetto, N. Frighetto, O. Vostrowsky, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 877–880.

- [168] K. Mori, T. Suguro, M. Uchida, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3119–3123.
- [169] M. Hjalmarsson, H. E. Högberg, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1985**, *B39*, 793–796.
- [170] L. Guoqiang, M. Hjalmarsson, E. Högberg, K. Jernstedt, T. Norin, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1984**, *B38*, 795–801.
- [171] L. Bell, D. C. Brookings, G. J. Dawson, R. J. Whitby, R. V. H. Jones, M. C. H. Standen, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14617–14634.
- [172] G. Zweifel, N. R. Ayyangar, T. Munekata, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1076–1079.
- [173] H. C. Brown, R. G. Naik, R. K. Bakshi, C. Pyun, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5586–5592.
- [174] H. C. Brown, T. Imai, M. C. Desai, B. Singaram, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4980–4983.
- [175] K. Rettinger, *Dissertation: Chirale Fruchtaromastoffe - 2-alkylverzweigte Säuren, Ester und Alkohole*, Frankfurt, **1991**.
- [176] K. Rettinger, C. Burschka, P. Scheeben, H. Fuchs, A. Mosandl, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 965–968.
- [177] T. Kitahara, S. Aono, K. Mori, *Biosci., Biotechnol., Biochem.* **1995**, *59*, 78–82.
- [178] J. D. White, A. T. Johnson, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3347–3358.
- [179] K. Mori, H. Takikawa, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 497–500.
- [180] A. Molenberg, D. Michalke, M. Möller, T. Pieper, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 169–177.
- [181] K. Mori, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3107–3109.
- [182] A. Tanaka, T. Oritani, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1955–1956.
- [183] M. Tsubota, M. Iso, K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1252–1253.
- [184] D. E. Cane, F. Kudo, K. Kinoshita, C. Khosla, *Chem. Biol.* **2002**, *9*, 131–142.
- [185] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512–519.

- [186] F. Bellotta, M. V. D'Auria, V. Sepe, A. Zampella, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3659–3663.
- [187] K. Mori, J. Wu, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 213–217.
- [188] R. D. Miller, R. Sooriyakumaran, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 111–125.
- [189] J. Beckmann, M. Graßmann, *Twelfth International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOCGTL-12)* **2007**, Galway (Ireland), Poster 12 (Abstract book S. 68).
- [190] D. T. Tilley, T. Imori, United States Patent (5488091): High molecular weight polystannanes by metal-catalyzed dehydropolymerization, **1996**.
- [191] S. J. Holder, M. Achilleos, R. G. Jones, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1633–1639.
- [192] W. Peng, M. Motonaga, J. R. Koe, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13822–13826.
- [193] H. Nakashima, M. Fujiki, J. R. Koe, M. Motonaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1963–1969.
- [194] J. R. Koe, M. Motonaga, M. Fujiki, R. West, *Macromolecules* **2001**, *34*, 706–712.
- [195] L. Rosenberg, D. N. Kobus, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 107–112.
- [196] H.-G. Elias, *Mikrokonformationen*, Makromoleküle Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [197] K. Ebihara, S.-y. Koshihara, M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, M. Fujiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, L1211–L1213.
- [198] H. G. Woo, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5698–5707.
- [199] B. Hahn, V. Percec, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2961–2968.
- [200] M.-L. Lechner, M. Trummer, I. Bräunlich, P. Smith, W. Caseri, F. Uhlig, *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 769–776.
- [201] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Programm for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.

- [202] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Programm for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [203] X-STEP32, *Version 1.07b, STOE und Cie GmbH*, Darmstadt, **2000**.
- [204] L. Farrugia, WinGX, V. 1.70.01, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [205] G. Dupont, W. Zacharewicz, *Compt. Rend.* **1934**, *199*, 365.
- [206] K.-Y. Kim, S.-G. Lee, *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 451–454.
- [207] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1540–1547.
- [208] C. R. Krüger, H. Niederprüm, *Inorg. Chem.* **1966**, *8*, 15–19.
- [209] G. Darzens, *Compt. Rend.* **1911**, *152*, 1314–1317.
- [210] W. Gerrard, *J. Chem. Soc.* **1939**, 99–103.
- [211] K. Tamao, Y. Kiso, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9268–9269.
- [212] M. Gielen, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1983**, *92*, 409–410.

## Publikationsliste

Beckmann, J.; Graßmann, M., Route to Chiral Polystannanes. *Twelfth International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOG-GTL-12)* **2007**, Galway (Ireland), poster 12 (abstract book p. 68).

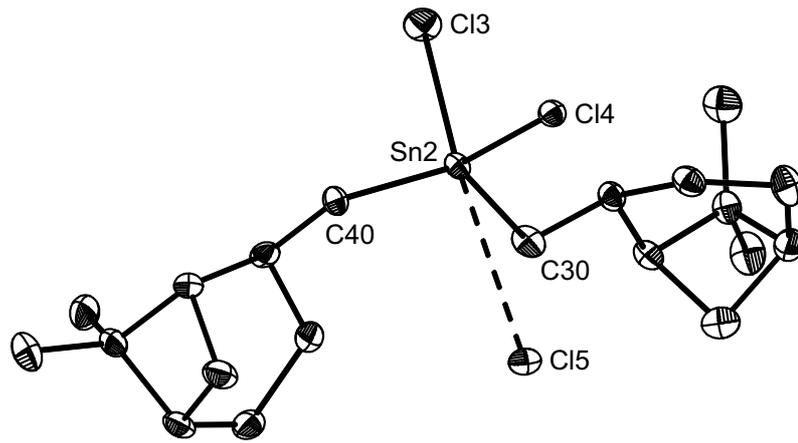
Beckmann, J.; Duthie, A.; Grassmann, M.; Semisch, A., Optically Active Organotin Compounds Derived from  $\beta$ -Pinene. The Quest for Chiral Polystannanes. *Organometallics* **2008**, 27, (7), 1495-1500.

Beckmann, J.; Duthie, A.; Grassmann, M., Synthesis and structure of some *cis*- and *trans*-myrtanylstannanes. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, (2), 161-166.

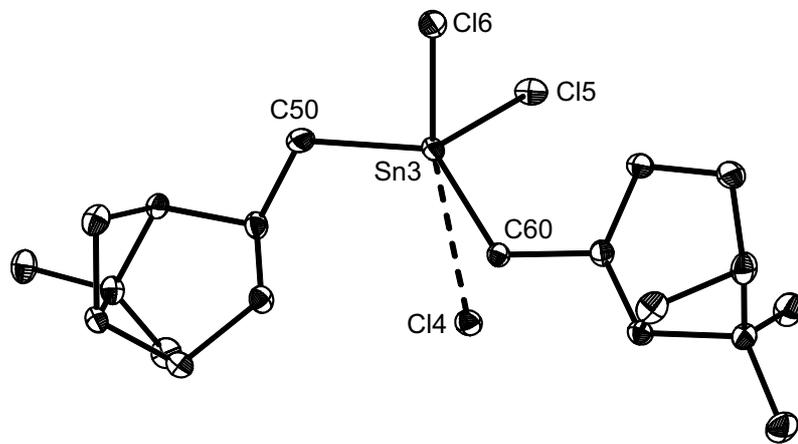
# Anhang

**Tabelle 6.1:** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **3**, **4** und **(2S)-15a**.

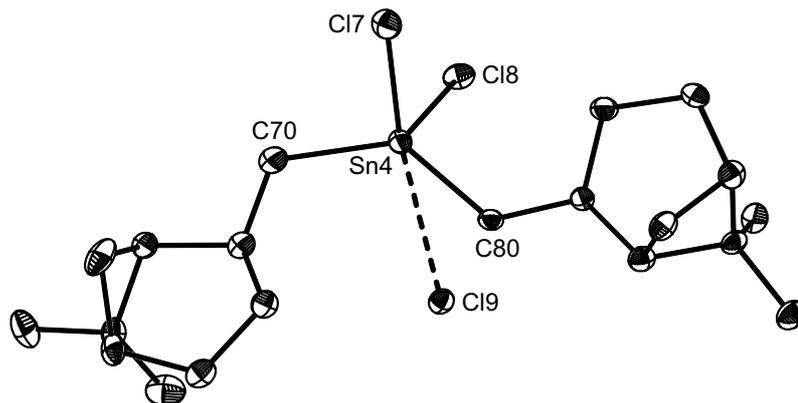
	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>(2S)-15a</b>
Summenformel (Einheit)	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> Sn	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> Sn	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> Sn
Molekulargewicht, g · mol <sup>-1</sup>	464,06	464,06	337,83
Kristallsystem	<i>orthorhombisch</i>	<i>monoklin</i>	<i>triklin</i>
Kristallgröße, mm	0.23 × 0.18 × 0.04	0.65 × 0.30 × 0.06	0.42 × 0.05 × 0.05
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	<i>P2<sub>1</sub></i>	<i>P1<sub>1</sub></i>
<i>a</i> , Å	6.9891(8)	19.346(5)	8.8031(12)
<i>b</i> , Å	15.683(2)	11.282(3)	8.8047(12)
<i>c</i> , Å	19.816(3)	30.018(7)	10.0667(14)
$\alpha$ , °	90	90	77.962(3)
$\beta$ , °	90	102.351(5)	81.634(3)
$\gamma$ , °	90	90	60.218(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2172.0(5)	6400(3)	661.5(12)
<i>Z</i>	4	12	2
$\rho_{\text{ber.}}$ , g · cm <sup>-3</sup>	1.419	1.445	1.696
<i>T</i> , K	133	133	293
$\mu(\text{Mo } K\alpha)$ , mm <sup>-1</sup>	1.421	1.447	1.696
<i>F</i> (000)	952	2856	332
Θ-Meßbereich, °	0.98 bis 29.24	0.98 bis 30.56	0.97 bis 30.51
<i>h, k, l</i> -Werte	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
gemessene Reflexe	17755	77895	8173
Vollständigkeit zu Θ <sub>max</sub> , %	98.4	98.2	96.8
unabh. Reflexe/R <sub>int.</sub>	5744	37726	5485
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3952	28022	4806
Anzahl verfein. Parameter	208	1243	253
Goof ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.000	1.014	1.073
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> ) ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0428	0.0508	0.0316
<i>wR</i> <sub>2</sub> <i>F</i> <sup>2</sup> (alle Daten)	0.1062	0.1150	0.0676
FLACK-Parameter	0.00(4)	0.00(2)	0.04(3)
(Δ/σ) <sub>max</sub>	> 0.001	> 0.001	> 0.001
Restelektronendichte, <i>e</i> · Å <sup>-3</sup>	0.343/-0.777	1.710/-1.320	1.338/-1.542



(a) Konformer 2

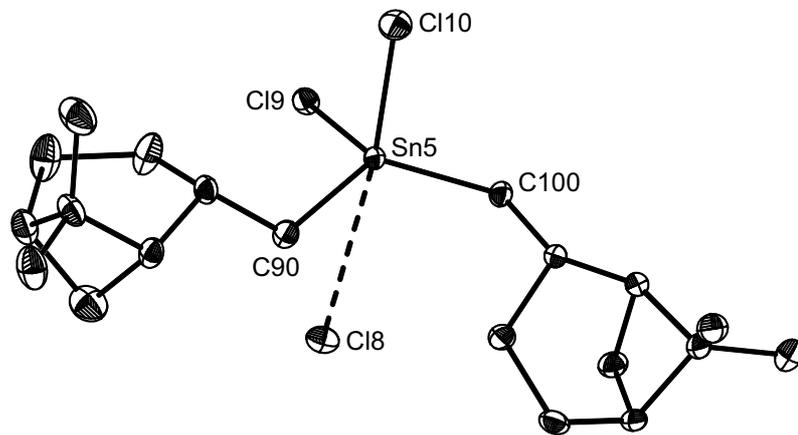


(b) Konformer 3

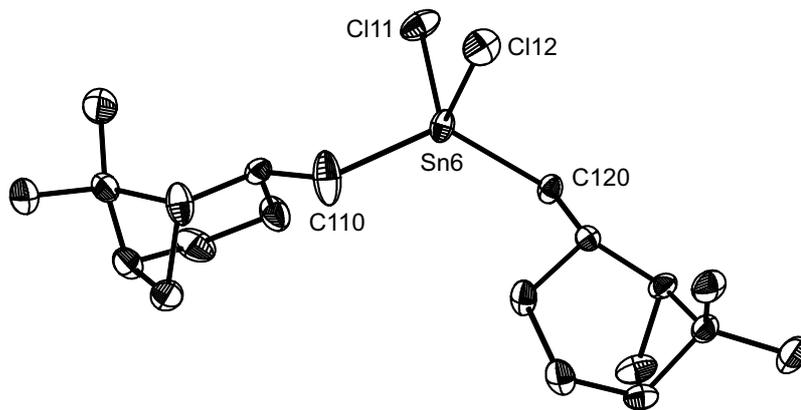


(c) Konformer 4

**Abbildung 6.1:** Molekülstruktur der Konformere 2–4 von 4 auf Seite 18;<sup>[147]</sup> die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



(d) Konformer 5



(e) Konformer 6

**Abbildung 6.1:** Molekülstruktur der Konformere 5 und 6 von **4** auf Seite 18;<sup>[147]</sup> die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.