

DissDo 93 / 245

UB Dortmund



01432927MM

**Untersuchungen zur Diederwinkelabhängigkeit vicinaler
 ^{119}Sn - ^{119}Sn -Kopplungen sowie neue palladiumkatalysierte
Bisstannylierungen**

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung Chemie der
Universität Dortmund

vorgelegt von
Bernd Kowall
aus Nienburg / Weser

UNIV.-BIBL.
DORTMUND

K

DissDo 93 / 0245

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1990 bis Juli 1993 im Bereich Organische Chemie der Universität Dortmund unter Leitung von Herrn Prof. Dr. T.N. Mitchell angefertigt.

Herrn Prof. Dr. T.N. Mitchell danke ich für die interessante Themenstellung und die stets freundliche Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W.P. Neumann danke ich für die Übernahme des Korreferates.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. T.N. Mitchell
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W.P. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 09. Juli 1993

Wenn du eine weise Antwort verlangst,
mußt du vernünftig fragen.

(Goethe)

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen:

allgemeine Abkürzungen

g	Gramm	Sdp.	Siedepunkt
ml	Milliliter	Smp.	Schmelzpunkt
mmol	Millimol	RT	Raumtemperatur
Min.	Minuten	Vers.	Versuch
h	Stunden	Abb.	Abbildung
d	Tage	Tab.	Tabelle
°C	Grad Celsius		
T	Reaktionstemperatur		
t	Reaktionszeit		

Abkürzungen für Substituenten und Verbindungen

R, R', R ⁿ	beliebiger organischer Rest
Me	Methylrest
Et	Ethylrest
n-Bu	n-Butylrest
^t Bu	tertiärer Butylrest
cHex	Cyclohexylrest
Ph	Phenylrest
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
DME	Dimethoxyethan
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
AIBN	Azobisisobutyronitril
MeLi	Methylithium
BuLi	Butyllithium
DBA	Dibenzylidenaceton

spektroskopische Abkürzungen

NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
δ	chemische Verschiebung in Teilen pro 10^6
J	Kopplungskonstante
Hz	Hertz
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
dd	Dublett von Dubletts
m	Multiplett
n.b.	nicht bestimmt
n.z.	nicht zugeordnet
DEPT	<u>D</u> istortionless <u>E</u> nhancement by <u>P</u> olarization <u>T</u> ransfer
IR	Infrarotspektroskopie
cm^{-1}	Wellenzahl
w	schwach
m	mittel
s	stark
MS	Massenspektrometrie
GC	Gaschromatographie

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung	3
3.	Untersuchungen zur Diederwinkelabhängigkeit vicinaler ^{119}Sn - ^{119}Sn - sowie ^{29}Si - ^{119}Sn -Kopplungen	7
3.1.	Darstellung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethanen	7
3.2.	Darstellung von 1,3-Distannacyclopentanen	12
3.2.1.	Darstellung der 1,3-Distannacyclopent-2-ene	12
3.2.2.	Hydrierung von 1,3-Distannacyclopent-2-enen	15
3.3.	Diskussion der NMR-Daten	16
3.3.1.	1,2-Distannylethane	16
3.3.2.	1,3-Distannacyclopentane	26
3.3.3.	Aufstellung einer Karplus-Kurve	29
3.4.	Halodemethylierung der 1,2-Distannylethane	46
3.5.	Versuche zur Cyclopropanierung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethanen	48
3.6.	Untersuchung bisstannylierter Epoxide	55
3.6.1.	Epoxidierungen von Distannylalkenen	55
3.6.2.	NMR-spektroskopische Untersuchung der Distannyloxirane	57
3.7.	Derivatisierungen von 1-Trimethylsilyl-2-triorganostannyl-1-alkenen	65
3.7.1.	Hydrierungen	66
3.7.2.	Halodemethylierungen der hydrierten Verbindungen	77
3.7.3.	Cyclopropanierungen	77
3.7.4.	Epoxidierungen	80
3.8.	Versuch einer Hydroborierung eines Distannylalkens	83
4.	Untersuchungen zu neuen Palladium-katalysierten Bisstannylierungen	85
4.1.	Überprüfung der Eignung verschiedener Katalysatorsysteme für die Bisstannylierung reaktiver Alkine	85

4.2.	Versuche neuer Bisstannylierungen von Alkinen, Alkenen und Isonitrilen	91
4.2.1.	Versuche zur Addition von Hexabutyldistannan an Alkine	91
4.2.2.	Versuche zu Bisstannylierungen von Olefinen, Isonitrilen und mittelständigen Alkinen	93
4.3.	Darstellung und Umsetzungen der ersten 1,1,2-Tristannylethene	96
4.3.1.	Darstellung der 1,1,2-Tristannylethene	97
4.3.2.	Versuche zur Lithiierung von Tris(trimethylstannyl)-ethen	107
4.4.	Bisstannylierung von 1,3-Dienen	111
4.4.1.	Darstellung der 1,4-Bis(trimethylstannyl)-2-butene	111
4.4.2.	Untersuchungen zur Klärung der Konfiguration der 1,4-Addukte	117
4.4.3.	1:2-Additionen von Distannanen an 1,3-Diene	124
4.4.4.	Versuche zur Addition gemischter Dimetallverbindungen an 1,3-Diene	126
4.4.5.	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -katalysierte Reaktionen der 1,3-Dien-Distannan-Addukte mit Aldehyden	130
4.4.6.	Versuche zur Lithiierung und zu Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen von 2-Methyl-1,4-bis(trimethylstannyl)-2-buten	137
5.	Übergangsmetallkatalysierte Hydrostannierungen	140
5.1.	Hydrostannierung von 1,3-Dienen	140
5.2.	Versuche zur Darstellung von Stannyliminen	148
5.3.	Übergangsmetallkatalysierte Hydrostannierungen von Stannylalkinen	148
5.4.	Palladiumkatalysierte Additionen unsymmetrischer Distannane an Alkine	155
6.	Transmetallierungsreaktionen von Distannyl- bzw. Silylstannylalkenen	160
6.1.	Untersuchungen mit Hg-Elektrophilen	160
6.1.1.	Transmetallierungen mit Hg-Elektrophilen	160
6.1.2.	NMR-spektroskopische Untersuchung der Silylmercurialkene	165
6.2.	Transmetallierungen mit Trimethyliodsilan	170
7.	Zusammenfassung	173

8.	Experimenteller Teil	180
8.1.	Allgemeine Arbeitstechnik	180
8.2.	Analysengeräte	180
8.3.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	181
8.4.	Präparative Vorschriften	183
9.	Literaturverzeichnis	239

1. Einleitung

Organozinnverbindungen zeichnen sich durch eine häufig hohe Reaktivität bei gleichzeitig guter Handhabbarkeit aus, da sie eine zwar polarisierte, aber kovalente Metall-Kohlenstoff-Bindung besitzen und sie zudem infolge energetisch niedriger d-Orbitale über die Möglichkeit der Koordinationsaufweitung über die Koordinationszahl vier hinaus verfügen [1-4].

Zinnorganische Verbindungen sind auf vielen Wegen zugänglich: neben lange bekannten Methoden [5-7] wie etwa der Umsetzung von organischen Elektrophilen mit Stannyl-Anionen, der Stannylierung CH-acider Verbindungen mit Stannylamin und radikalischen Hydrostannierungen von Alkenen und Alkinen haben sich in jüngerer Zeit stereoselektive, Übergangsmetall-katalysierte Mono- und Bisstannylierungen bewährt [8-16].

Unter präparativen Gesichtspunkten haben insbesondere Vinyl-, Allyl- und Arylzinnverbindungen wachsende Bedeutung erlangt, weil ihre Stannylreste durch Elektrophile substituiert werden können; besonders häufige Anwendung finden dabei die folgenden Reaktionstypen:

- 1) Palladium-katalysierte Kupplungen mit Organylhalogeniden- und triflaten, die bereits Gegenstand mehrerer Übersichten sind [17-20],
- 2) Transmetallierungen unter Bildung von Organolithiumverbindungen mit anschließenden Abfangreaktionen [21-23],
- 3) Lewissäure-katalysierte Umsetzungen vom Allylstannanen insbesondere mit Aldehyden als eine in der Regel stereoselektive Methode zur Darstellung von Alkoholen [24-27],
- 4) Elektrophile Destannylierungen von Arylstannanen als schonender und regioselektiver Weg der elektrophilen aromatischen Substitution [28].

^{119}Sn -NMR-Spektren können längst routinemäßig aufgenommen werden und stellen eine wichtige Methode zur Charakterisierung zinnorganischer Verbindungen dar [29], da ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen deutlich mit Strukturmerkmalen korrelieren und beispielsweise Indikatoren für Koordinationsphänomene [30], Ringspannungen [31] etc. darstellen. Darüberhinaus liefern Kopplungen des Sn-Kerns mit anderen NMR-aktiven Kernen eine Fülle weiterer leicht zugänglicher Informationen; Zusammenstellungen Sn-NMR-spektroskopischer Daten unter gleichzeitiger Interpretation wesentlicher Phänomene sind bereits publiziert worden [32-33].

Aus den hier angedeuteten Punkten ergibt sich, daß die zinnorganische Chemie ein vielseitiges Arbeitsgebiet im Spannungsfeld von metallorganischer Chemie, organischer Synthese und Spektroskopie darstellt.

2. Problemstellung

Die Abhängigkeit vicinaler $^1\text{H}^1\text{H}$ -Kopplungen vom Diederwinkel nach der Karplus-Beziehung gehört längst zum Lehrbuchwissen für Chemiestudenten [34-36]. Ihre wesentliche Aussage liegt darin, daß die $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H})$ -Kopplung für einen Diederwinkel von 90° minimal wird, während sie bei 0° und 180° ihre größten Werte annimmt, wobei trans-ständige Wasserstoffe größere Kopplungskonstanten aufweisen als cis-ständige.

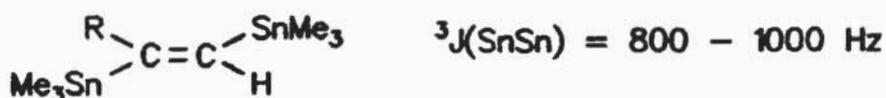
Die Karplus-Kurve hat sich bei Konformations- und Konfigurationsanalysen sowie bei der Interpretation von ^1H -NMR-Spektren als sehr wertvoll erwiesen. So erlaubt die Kenntnis der vicinalen $^1\text{H}^1\text{H}$ -Kopplung Aussagen über das Rotamerengleichgewicht bei Ethanderivaten, bei Ringsystemen - beispielsweise bei der Untersuchung von Pyranosederivaten in der Kohlenhydratchemie - ermöglicht sie Aussagen über das Vorzugskonformer [34].

Mittlerweile sind ähnliche Beziehungen für eine Vielzahl von Paaren anderer Kerne aufgestellt worden, so zum Beispiel für Phosphor und Kohlenstoff [37], Kohlenstoff und Wasserstoff [38], Wasserstoff und Stickstoff [39] u.a.m.

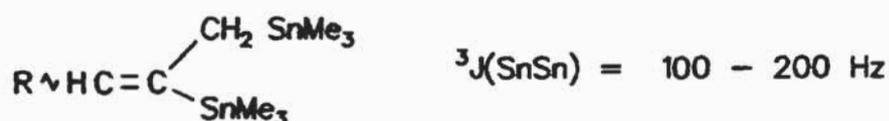
Auch für Kopplungen mit ^{119}Sn -Kernen sind inzwischen analoge Untersuchungen durchgeführt worden. Kitching et al. konnten schon 1974 den Nachweis einer Karplus-Abhängigkeit von $^3\text{J}(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen erbringen, indem sie die ^{13}C -NMR-Spektren von Norbornyl-, Adamantyl- und Nortricyclyltrimethylstannanen auswerteten [40]. Dabei kam ihnen zugute, daß die starren Molekülgerüste eine eindeutige Feststellung der jeweiligen Diederwinkel ermöglichten.

In diesem Arbeitskreis fand Belt Hinweise auf eine Karplus-Beziehung für $^3\text{J}(^{31}\text{P}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen für den Bereich 70 bis 180° , wobei er Stannylphosphinoethane des Typs $\text{Me}_3\text{SnCHRCHR}'\text{PPh}_2$ untersuchte [41]. Diese Verbindungsklasse läßt jedoch keine Aussagen über kleine Diederwinkel zu.

Auch für die vicinale $^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$ -Kopplung gibt es erste Anhaltspunkte für eine Diederwinkelabhängigkeit. So ist in den 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkenen die trans-Kopplung deutlich größer als die cis-Kopplung [13] (obwohl die Karplus-Gleichung an sich nur für Kopplungen über Einfachbindungen gilt, wird sie auch als Erklärung für den im Vergleich zu $^3J(^1\text{H}^1\text{H})_{\text{cis}}$ größeren Wert von $^3J(^1\text{H}^1\text{H})_{\text{trans}}$ herangezogen):



Bei Addukten von Hexamethyldistannan an Allene werden 2,3-Bis(trimethylstannyl)-1-propene erhalten, in denen die Stannylgruppen infolge hyperkonjugativer Stabilisierung vermutlich einen Diederwinkel von 90° einnehmen [14-15,42]. Dies korreliert mit den kleinen Werten der für diese Verbindungen bestimmten Kopplungskonstanten:



Bislang konnten erst vier Verbindungen mit dem 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethan-Grundkörper dargestellt werden [43], so daß die Diederwinkelabhängigkeit vicinaler $^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$ -Kopplungen noch nicht als hinreichend belegt gelten kann.

Aus diesem Grund soll in der vorliegenden Arbeit zunächst nach einer allgemeinen Methode für die Darstellung von substituierten 1,2-Distannylethanen gesucht werden; um auch kleine Diederwinkel berücksichtigen zu können, sollen die Untersuchungen auch auf 1,3-Distannacyclopentane

ausgedehnt werden.

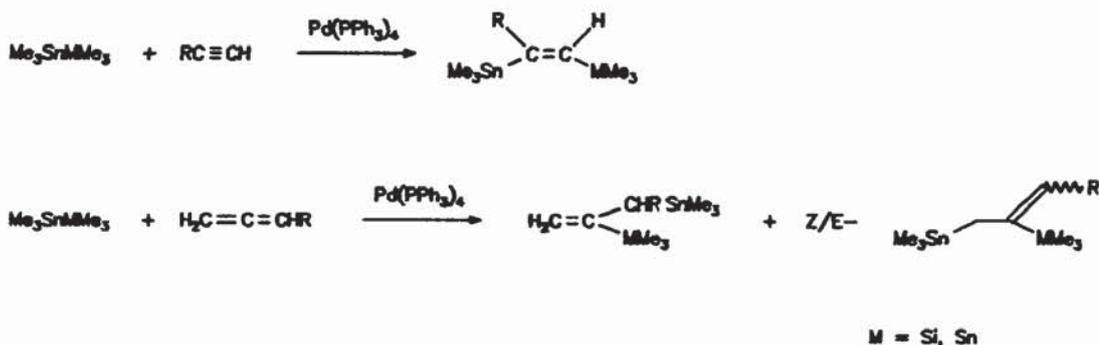
In diesem Zusammenhang soll auch kurz auf die Darstellung schon bekannter und hier als Vorstufe dienender 1,3-Distannacyclopentene eingegangen werden, da sie häufig schwieriger zugänglich sind als Addukte von Distannan an terminale Alkine.

Eine Verbindungsklasse, die die Beobachtung der ^{119}Sn - ^{119}Sn -Kopplung bei einem Diederwinkel von 0° erlaubt, stellen die bislang unbekanntenen cis-1,2-Distannylcyclopropane dar. Auch wenn die besonderen Bindungsverhältnisse in Cyclopropanen zu berücksichtigen sind, soll nach Zugang zu Vertretern dieser Verbindungsklasse gesucht werden, um zu prüfen, inwiefern sich die dabei erhaltenen Daten in die vorher gewonnenen Ergebnisse einfügen.

Epoxide stellen einen weiteren Dreiring dar, dessen bisstannylierte Derivate bislang noch nicht beschrieben worden sind. Somit bietet die Darstellung von Distannyloxiranen – möglichst in allen Substitutionsmustern – ein weiteres in diesem Kontext lohnendes Ziel.

Schließlich ist auch die Diederwinkelabhängigkeit vicinaler ^{29}Si - ^{119}Sn -Kopplungen erst im Ansatz untersucht worden [33]. Das Datenmaterial wird geringer ausfallen, da es noch keinen allgemeinen Syntheseweg für Ringe mit Silicium- bzw. Zinnkernen in 1,3-Stellung zueinander gibt. Jedoch sollten auch die NMR-Daten von 1,2-Silylstannylethanen bzw. -cyclopropanen erste Aussagen ermöglichen.

Durch $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ katalysierte Umsetzungen von Distannanen sowie von Silyl- und Germylstannanen mit ungesättigten Verbindungen sind in diesem Arbeitskreis eingehend untersucht worden [12–15,44–46]; Additionsreaktionen gelangen dabei im wesentlichen nur mit Allenen und terminalen Alkinen, z.B.:



Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit soll daher sein, durch Wahl eines aktiveren Katalysators die Palette der Reaktionspartner für Bismetallierungen zu erweitern, insbesondere soll das Reaktionsverhalten von Olefinen, Isonitrilen, mittelständigen Alkinen, Stannylalkinen und 1,3-Dienen geprüft werden.

Radikalisch induzierte Hydrostannierungen als einfacher Weg zur Knüpfung neuer Sn-C-Bindungen sind bereits 1958 von Van der Kerk beschrieben worden und seitdem intensiv erforscht worden [48–52]. Untersuchungen übergangsmetallkatalysierter Hydrostannierungen hingegen, die prinzipiell andere Regio- und Stereoselektivitäten ermöglichen, sind bislang weitgehend auf Allene und Alkine beschränkt [8–11; 53–54]; daher soll versucht werden, auch die Anwendungsbreite dieser Methode zu vergrößern.

Die Triorganostannylgruppe wird als eine mobile funktionelle Gruppe bezeichnet, da sie unter Knüpfung etwa neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Halogen-Bindungen abgespalten werden kann [17]. So gehen beispielsweise 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-1-alkene Kupplungsreaktionen nach Stille ein [55]. Hingegen sind noch keine Kupplungsreaktionen der Silylstannyl- bzw. der Distannylalkene mit Quecksilberhalogeniden HgX_2 bzw. RHgX durchgeführt worden, obwohl diese starke Elektrophile darstellen. Daher wird in einem weiteren Kapitel untersucht, inwieweit die angesprochenen Dimetallverbindungen einen Zugang zu neuen Vinylquecksilberverbindungen ermöglichen.

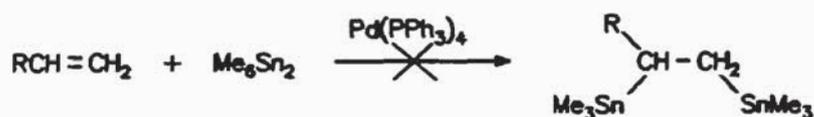
3. Untersuchungen zur Diederwinkelabhängigkeit vicinaler ^{119}Sn ^{119}Sn - sowie ^{29}Si ^{119}Sn -Kopplungen

3.1. Darstellung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethanen

Obwohl die Darstellung von Organozinnverbindungen mit unterschiedlichsten Substitutionsmustern seit mehr als drei Jahrzehnten Gegenstand intensiver Untersuchungen ist, ist bislang noch kein allgemein anwendbares Syntheseverfahren für 1,2-Distannylethane bekannt.

Der scheinbar einfache Weg, Trimethylstannylalkali-Verbindungen mit vicinalen Dihalogeniden umzusetzen, führt lediglich zu Eliminierungen. So beobachten Kuivila et al. bei der Reaktion von 1,2-Dichlorethan mit Me_3SnNa die Dechlorierung der Dihalogenverbindung [56].

Während zahlreiche terminale Alkine leicht palladiumkatalysiert Me_6Sn_2 addieren, gehen auch aktivierte Olefine – wie in einem späteren Teil dieser Arbeit berichtet wird – diese Reaktion nicht ein:

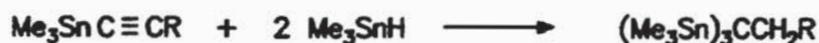


Ein weiterer denkbarer Weg zu 1,2-Distannylethanen besteht in der Hydrostannierung von Vinylstannanen. Vinyltrimethylstannan addiert Me_3SnH unter Bildung beider Regioisomere [57], die substituierten 1-Organo-2-trimethylstannyl-1-alkene ergeben jedoch ausschließlich 1,1-Distannylethane [58] :

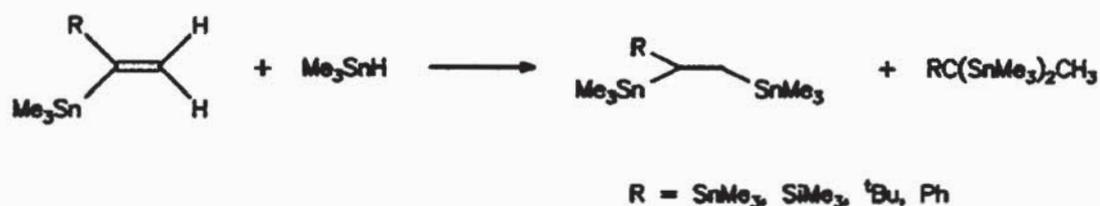


Ferner werden Stannylalkyne durch zweifache Hydrostannierung in die

entsprechenden 1,1,1-Tristannylethane überführt [59]:



Mitchell, Reimann und Nettelbeck konnten schließlich vier 1,2-Distannylethane darstellen, indem sie von 1-Organo-1-trimethylstannyl-1-alkenen ausgingen [43]:



Während für $\text{R} = \text{SnMe}_3$ zu 40% das 1,1-Distannylethan entsteht, bildet sich in den drei anderen Reaktionen fast ausschließlich das in 1,2-Stellung stannylierte Produkt. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in der nicht allgemeinen Zugänglichkeit der als Edukte eingesetzten Vinylstannane.

Der naheliegende Weg, 1,2-Distannylethene zu hydrieren, schlug bislang fehl, da Vinyl- und Alkynylstannane elementaren Wasserstoff übergangsmetallkatalysiert nicht addieren, vermutlich infolge einer Vergiftung der Katalysatoren durch die Zinnverbindungen [60].

Kürzlich beschrieben Lautens et al durch einen kationischen Rhodiumkomplex katalysierte Hydrierungen, die jedoch auf γ -Hydroxyvinylstannane beschränkt sind [61], z.B.:

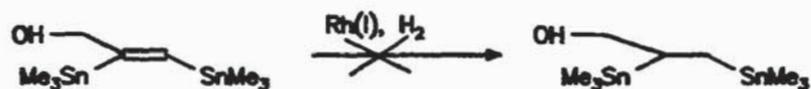


dppb = Diphenylphosphinobutan

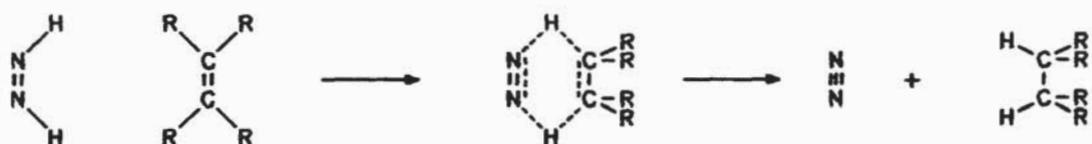
nbd = Norbornadien

Die Hydroxygruppe lenkt die Addition von H_2 auf eine Seite der Doppelbindung und bewirkt so eine hohe Diastereoselektivität der Hydrierung.

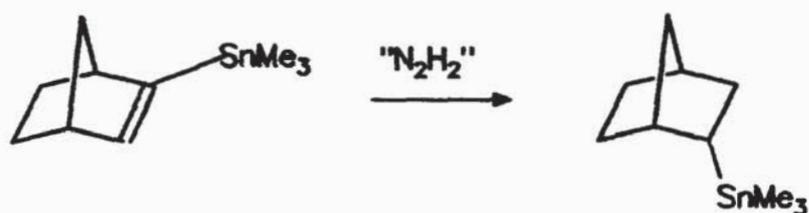
Der Versuch, diese Reaktionen auf ein entsprechend substituiertes Distannylalken zu übertragen, gelingt jedoch nicht [62]:



Eine Alternative zu homogen oder heterogen katalysierten Hydrierungen stellt die Reduktion mit in situ generiertem Diimin dar [63], dessen cis-Isomer in einem cyclischen Übergangszustand den Wasserstoff auf Doppelbindungen überträgt [64]:



Diese Methode wurde bereits 1973 von Kuivila et al. angewendet, um 2-Trimethylstannylnorbornen zu endo-2-Trimethylstannylnorbornan zu reduzieren [65]:

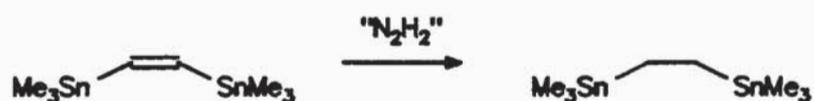


Im folgenden ist lediglich ein einziges Beispiel einer weiteren Reduktion eines Vinylstannans mit Diimin publiziert worden : 1985 beschrieben Rahm et al. die analoge Hydrierung von 2-Triphenylstannyl-norbornen [66].

Die beiden Untersuchungen unterscheiden sich durch das Verfahren zur

Erzeugung von Diimin: Während letztere Kalium-Azodicarboxylat mit Essigsäure in Dioxan einsetzt, benutzt erstere das System N_2H_4 95%ig / H_2O_2 30%ig / $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 1%ig/ EtOH.

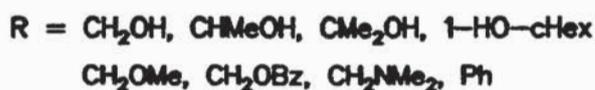
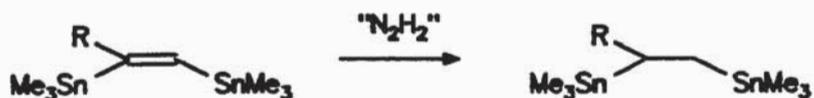
Dieses wird in einer orientierenden Umsetzung für die Reduktion von Z-1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethylen eingesetzt, die quantitativ und nebenproduktfrei abläuft (*Vers.1*) und somit einen allgemeinen Weg zu 1,2-Distannylalkanen eröffnet:



Damit kann 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethan erstmals rein dargestellt werden, ohne daß es im Gemisch mit dem Regioisomer vorliegt. Aus Gründen der besseren Handhabbarkeit ist es vorteilhaft, Hydrazinhydrat anstelle von 95%igem Hydrazin einzusetzen. Tatsächlich verläuft die Reaktion auch bei Verwendung einer kommerziell erhältlichen, 80%igen $N_2H_4 \cdot H_2O$ -Lösung in gleicher Weise (*Vers.2*).

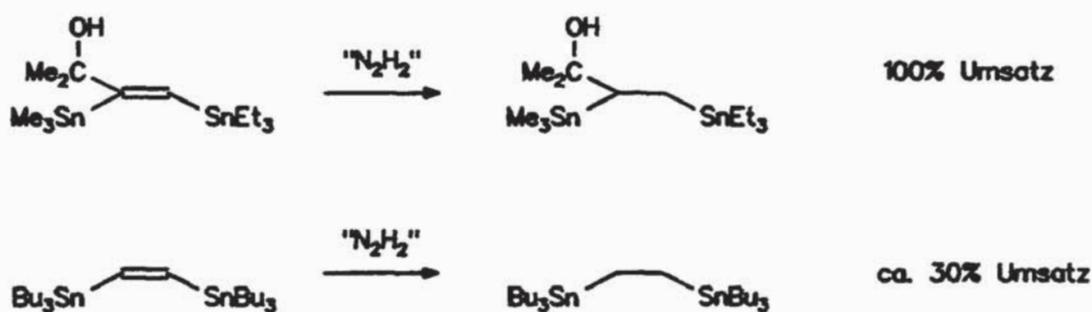
Einer Übersicht über Reduktionen von Olefinen mit Diimin zufolge sinken die Ausbeuten mit steigendem Substitutionsgrad des Olefins drastisch, so daß sie bei trisubstituierten Olefinen nur noch 50% betragen [63]. Dies kann für 1-Organo-1,2-bis(trimethylstannyl)-1-alkene nicht bestätigt werden, da auch bei Variation des organischen Restes in allen Fällen ein vollständiger Umsatz erzielt wird.

Im einzelnen werden folgende Umsetzungen durchgeführt (*Vers.3-10*):



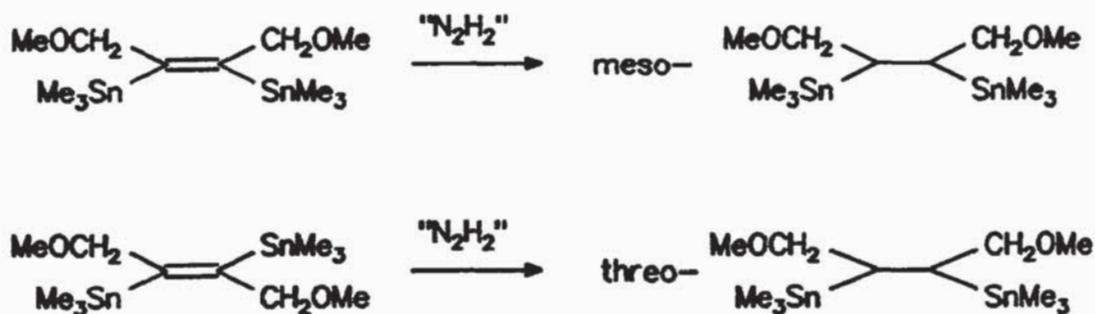
Wie die durchgeführten CH-Analysen zeigen, werden die 1,2-Distannylethane nach extraktiver Aufarbeitung rein erhalten.

In zwei Fällen werden Distannylalkene mit einem höheren Alkylierungsgrad der Stannylgruppen eingesetzt (*Vers.11-12*):



Die zusätzliche sterische Abschirmung wirkt sich erst bei der hexabutylsubstituierten Verbindung aus.

Sieht man von konjugierten Alkinylestern ab, so stellt 1,4-Dimethoxybutin-2 das bislang einzig bekannte Monoalkin dar, das quantitativ bisstannyliert werden kann. Da das Me_6Sn_2 -Addukt photochemisch in das E-Isomer überführt werden kann und die Hydrierungen stereospezifisch syn verlaufen, sollten zwei Diastereomere zugänglich sein (*Vers.13-14*):



Trotz der Vierfachsubstitution beträgt der Umsatz beim Einsatz des Z-Addukts 70%. Da die Z/E-Isomerisierung nur unvollständig verläuft, wird

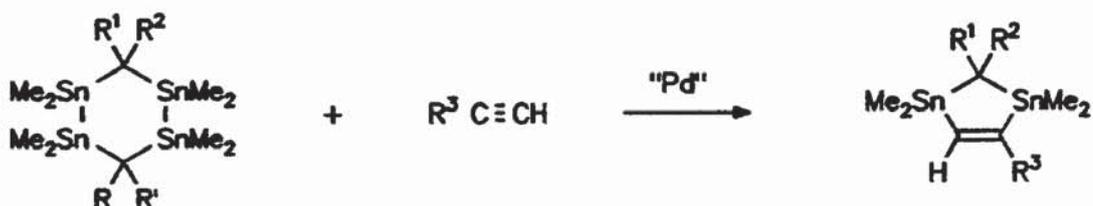
das Isomerengemisch mit Diimin umgesetzt und erwartungsgemäß ein Vierkomponentengemisch erhalten; die zur Charakterisierung der threo-Verbindung erforderlichen NMR-Daten können dennoch eindeutig bestimmt werden.

Die Diskussion der NMR-Daten der acyclischen Hydrierungsprodukte erfolgt in Zusammenhang mit denen der 1,3-Distannacyclopentane in Kap.3.3.

3.2. Darstellung von 1,3-Distannacyclopentanen

3.2.1. Darstellung der 1,3-Distannacyclopentene

1,2,4,5-Tetrastannacyclohexane addieren sich unter Bildung von Fünfringen palladiumkatalysiert an terminale Alkine [16,67] :



Nach Killing läuft diese Reaktion i.a. in 15 h bei 80°C ab, wenn Pd(PPh₃)₄ als Katalysator eingesetzt wird; er beschreibt keine Reaktivitätsunterschiede in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster an der Methylenbrücke. In einer späteren Arbeit konnte Wolf diese Reaktionszeiten nicht reproduzieren und erst nach sehr langer Reaktionsdauer - im Einzelfall 500 h - mäßige Umsätze erreichen [68].

Da eine größere Zahl 1,3-Distannacyclopentene als Ausgangsverbindungen in dieser Arbeit benötigt werden, bietet es sich an, die Frage der Reaktivität der Tetrastannacyclohexane gegenüber Alkinen nochmals zu untersuchen.

Dabei werden folgenden Beobachtungen gemacht (Vers.15–32, vgl. Tab.1):

1. In mehreren Fällen können die Ergebnisse von Killing mit etwas längeren, jedoch noch moderaten Reaktionszeiten reproduziert werden (Vers.16,21,22). Bei einigen – schon beschriebenen – Umsetzungen tritt jedoch bei Verwendung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ keine Reaktion ein (Vers.17,23,24). Demnach scheint die Reaktion eine hohe Abhängigkeit vom Aktivitätsgrad dieses Katalysators zu zeigen.

2. Durch die Wahl des aktiveren Katalysatorsystems $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$ können einige zunächst nicht reproduzierbare Reaktionen erzwungen worden (DBA = Dibenzylidenaceton) (Vers.17,23,24 sowie 19,25).

Eine Reihe von Reaktionen – etwa der Versuch von bislang nicht beschriebenen Additionen an Propargylalkohol – gelingen jedoch auch unter diesen Bedingungen nicht (Vers.15,20,30,32).

3. 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6–Dodecamethyl–1,2,4,5–tetrastannacyclohexan scheint generell eine niedrigere Reaktivität zu besitzen als seine beiden Homologen mit nur einer bzw. keiner Methylgruppe an der Methylenbrücke (Vers.26–29). So können die in der Regel für Bisstannylierungen gut geeigneten Alkine Phenylacetylen, Methylpropargylether und Dimethylpropargylamin auch in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$ nicht erfolgreich eingesetzt werden. Killing führt hier nur zwei erfolgreiche Darstellungen von Fünfringen an, ohne Aussagen über weitere Umsetzungen mit diesem Sechsring zu machen.

Erstmals kann auch ein Fünfring mit dem Substitutionsmuster Me/SiMe₃ an der Methylenbrücke dargestellt werden.

Die NMR–spektroskopischen Daten der beiden neu dargestellten 1,3–Distannacyclopent–2–ene finden sich im experimentellen Teil (Vers.18,31).

Tabelle 1 :

Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei Umsetzungen von Tetrastannacyclohexanen mit Alkinen; bzg. der Bezeichnung der Substituenten vgl. S.12

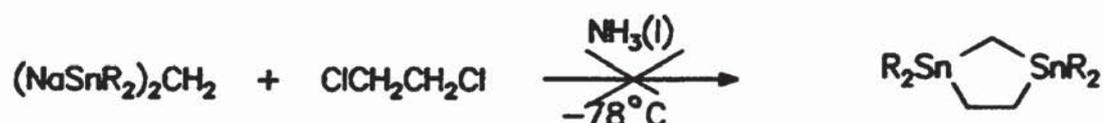
Vers.	R ¹ R ²	R ³	Kat.	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
15	H,H	CH ₂ OH	B	keine Umsetzg.	-
16	H,H	CMe ₂ OH	A	2 d / 80°C	69%
17	H,H	CH ₂ NMe ₂	A	keine Umsetzg.	-
			B	2 d / 80°C	51%
18	H,H	CH ₂ OMe	A	keine Umsetzg.	-
			B	2 d / 80°C	26%
19	H,H	Ph	B	2 d / 70°C	29%
20	H,Me	CH ₂ OH	B	keine Umsetzg.	-
21	H,Me	CMe ₂ OH	A	3 d / 75°C	65%
22	H,Me	CH ₂ OMe	A	3 d / 80°C	61%
23	H,Me	CH ₂ NMe ₂	A	keine Umsetzg.	-
			B	2 d / 80°C	48%
24	H,Me	Ph	A	keine Umsetzg.	-
			B	3 d / 70°C	50%
25	Me,Me	CMe ₂ OH	B	4 d / 70°C	52%
26	Me,Me	Ph	B	keine Umsetzg.	-
27	Me,Me	CH ₂ NMe ₂	B	keine Umsetzg.	-
28	Me,Me	CH ₂ OMe	B	a)	-
29	Me,Me	CH ₂ OH	B	a)	-
30	Me,SiMe ₃	CH ₂ OMe	B	a)	-
31	Me,SiMe ₃	CMe ₂ OH	A	60 h / 70°C	42%
32	Me,SiMe ₃	Ph	B	keine Umsetzg.	-

Kat. A : Pd(PPh₃)₄; Kat. B : Pd(DBA)₂ / P(OEt)₃

a) Zersetzung des Sechsrings

3.2.2. Hydrierung von 1,3-Distannacyclopent-2-enen

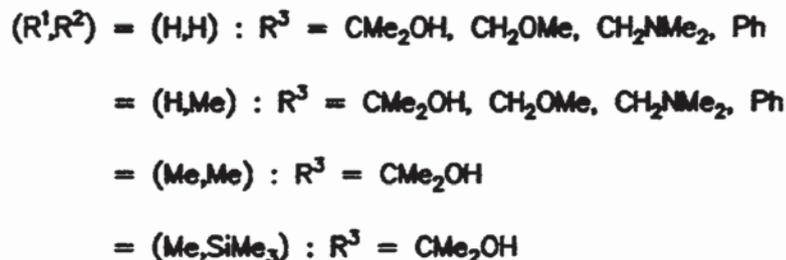
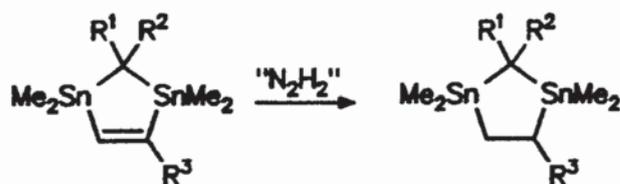
Ebensowenig wie die acyclischen 1,2-Distannylethane können die 1,3-Distannacyclopentane aus den 1,2-Dihalogenethanen und Trimethylstannylalkali-Verbindungen erhalten werden [69]:



So entsteht nach Jurkschat und Gielen für R = Ph ein Rohprodukt, das nach dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum mindestens vierzehn Komponenten enthält.

Daher wird erneut auf die Hydrierung der olefinischen Vorstufe, d.h. der 1,3-Distannacyclopent-2-ene, mit Diimin zurückgegriffen. Diese liefert gesättigte Fünfringe, in denen ein sehr kleiner Diederwinkel zwischen den beiden Fünfringen vorliegt. Nach Mitchell et al. setzt sich der beobachtete Wert der SnSn-Kopplung in den ungesättigten Fünfringen additiv aus der 2J - und der $^3J(\text{SnSn})$ -Kopplung zusammen [16,67]. Um das Vorliegen eines ähnlichen Phänomens bei den hydrierten Verbindungen angemessenen berücksichtigen zu können, ist es erforderlich, das Substitutionsmuster an der Methylenbrücke der Stannaheterocyclen zu variieren. Daher werden Fünfringe mit den Substituenten (H,H), (H,Me), (Me,Me) und (Me,SiMe₃) eingesetzt.

Die nachfolgenden Hydrierungen werden durchgeführt (Vers.33-42):



Da die sterische Zugänglichkeit der Doppelbindung sich bei den Distannacyclopentenen kaum von der der korrespondierenden Z-Distannylalkene unterscheidet, laufen die Hydrierungen erwartungsgemäß quantitativ ab; wiederum wird keine Nebenproduktbildung beobachtet.

Bei den Verbindungen mit unterschiedlichem Substitutionsmuster an der Methylenbrücke werden jeweils zwei Diastereomere gebildet, von denen eines in etwas größerer Menge entsteht. Es ist plausibel, anzunehmen, daß es sich dabei um das Isomer mit Transstellung des größeren der beiden Reste R^1 bzw. R^2 und des Substituenten R^3 handelt.

3.3. Diskussion der NMR-Daten

3.3.1. 1,2-Distannylethane

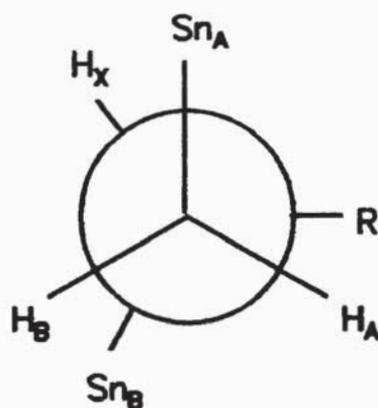
Um eine Karplus-Abhängigkeit der vicinalen $^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$ -Kopplung zu diskutieren, ist es erforderlich, Aussagen über den Diederwinkel zwischen den Sn-Kernen in den dargestellten 1,2-Distannylethanen und 1,3-Distannacyclopentanen zu treffen.

Dies ist durch Bestimmung der $^3J(^1\text{H}^1\text{H})$ - bzw. $^3J(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn})$ -Konstanten möglich, da für diese beiden Paare von Kernen bereits Diederwinkelabhängigkeiten aufgezeigt worden sind [36,40].

Prinzipiell könnten auch die $^3J(^1\text{H}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen herangezogen werden, da auch für die Abhängigkeit von $^3J(^1\text{H}^{119}\text{Sn})$ vom Torsionswinkel eine Gleichung vorgeschlagen wurde und SnD- und SnH-Kopplungen direkt ineinander umgerechnet werden können [70]. Jedoch ist die Bestimmung der entsprechenden SnH-Kopplungen insbesondere bei den Verbindungen, bei denen die Protonen an der zentralen Doppelbindung zusammen mit den Protonen der Substituenten ein Vier- oder Fünfspinsystem bilden, nur schwer zuverlässig möglich, so daß dieses Kriterium im folgenden nicht herangezogen wird. Wenn es gelingen sollte, durch Verwendung von N_2D_4 anstelle von N_2H_4 die entsprechenden deuterierten Verbindungen darzustellen, so könnte die SnD-Kopplung direkt aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum abgelesen werden.

Bei den 1,2-Distannylethanen können die $^1\text{H}^1\text{H}$ -Kopplungen der Protonen an der Ethaneinheit in allen Fällen direkt aus dem Spektrum abgelesen werden, da Spinsysteme erster Ordnung vorliegen. Die Zuverlässigkeit dieses Vorgehens wird in einigen Fällen durch Computersimulation der ^1H -NMR-Spektren bestätigt.

Wie in diesem Abschnitt noch genau begründet wird, liegen die in Vers.3-10 dargestellten Distannylethane vermutlich in einer Vorzugskonformation vor, in der die Stannylgruppen durch den sterischen Druck des Substituenten etwas aus der trans-Stellung abgelenkt sind



Diese Annahme wird durch die beobachteten und in Tab.8 aufgelisteten Kopplungskonstanten bestätigt. Demnach liegt $^3J(H_B H_X)$ in einer Größenordnung, die für eine gauche-Stellung dieser beiden Protonen spricht, während $^3J(H_A H_X)$ für die Substituenten $R = CH_2OH, CH_2OMe, CH_2NMe_2$ und Ph Werte zwischen 11.2 und 13.8 Hz annimmt, die mit einem Torsionswinkel um 150° vereinbar sind. Für die sterisch anspruchsvolleren Substituenten CMe_2OH und $cHex-1-OH$ nimmt $^3J(H_A H_X)$ ab, während $^3J(H_B H_X)$ größer wird; dies entspricht einer größeren Abstoßung zwischen dem Rest R und der Stannylgruppe Sn_A und hat somit einen kleineren Diederwinkel zwischen H_A und H_X zur Folge.

Die geminale Kopplung zwischen H_A und H_B ist praktisch konstant; H_A wird uneinheitlich bei zum Teil tieferem, zum Teil höherem Feld als H_B beobachtet.

Da vicinale 1H -Kopplungskonstanten außer vom Torsionswinkel auch von der Elektronegativität der Substituenten, von der Bindungslänge der zentralen CC-Bindung sowie vom HCC-Valenzwinkel abhängen [40], kann aus den beiden jeweils erhaltenen 3J -Kopplungen kein exakter Diederwinkel bestimmt werden, der nun mit den zugehörigen $^3J(^{119}Sn^{119}Sn)$ -Kopplungen korreliert werden könnte.

Jedoch kann man sich die Tatsache zunutze machen, daß der Torsionswinkel zwischen H_A und H_X einerseits und den beiden Sn-Kernen andererseits identisch ist; darüberhinaus wirken sich die drei genannten Faktoren, die außer dem Diederwinkel die Größe der vicinalen Kopplung beeinflussen, auf die beiden zugehörigen 3J -Kopplungen natürlich in genau gleicher Weise aus.

Wenn daher für vicinale SnSn-Kopplungen eine Karplus-Beziehung in gleicher Weise wie für Protonen gültig ist, so sollte $^3J(^{119}Sn^{119}Sn)$ in den 1,2-Distannylethanen proportional zu $^3J(H_A H_X)$ sein.

Dies wird durch eine auf S.20 dargestellte Auftragung bestätigt. Die

zugehörige Wertetabelle findet sich in Tab.2; dabei werden auch drei schon literaturbekannte Verbindungen mit den Resten $R = {}^t\text{Bu}$, SiMe_3 und SnMe_3 berücksichtigt [43].

Die Regressionsgerade wird durch die Gleichung

$$y = 78.9x + 27.8 \quad r = 0.95$$

beschrieben.

Tabelle 2 :

Korrespondierende HH- und SnSn-Kopplungen in den Distannylalkanen des Typs $\text{Me}_3\text{SnCRHCH}_2\text{SnMe}_3$

R	${}^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X})$	${}^3J(\text{SnSn})$
H	-	1124
Ph	13.8	1048
CH_2NMe_2	12.5	1098
CH_2OMe	11.5	964
CH_2OH	11.2	894
CHMeOH	n.b.	846 / 886
CMe_2OH	9.6	788
cHex-1-OH	8.8	736
Me_3Sn	7.5	612
Me_3Si	6.7	468
${}^t\text{Bu}$	4.6	440

Ein weiteres diagnostisches Kriterium zur Bestimmung des Diederwinkels stellt der Wert der ${}^3J({}^{119}\text{Sn}{}^{13}\text{C}_\text{R})$ -Konstanten dar, wobei C_R das direkt an die Methingruppe gebundene Kohlenstoffatom bezeichnet. Wie die in Tab.7 aufgeführten Werte zeigen, ist eine Charakterisierung der beiden ${}^{119}\text{Sn}{}^{13}\text{C}$ -

Korrespondierende HH- und SnSn-Kopplungen der Distannylalkane

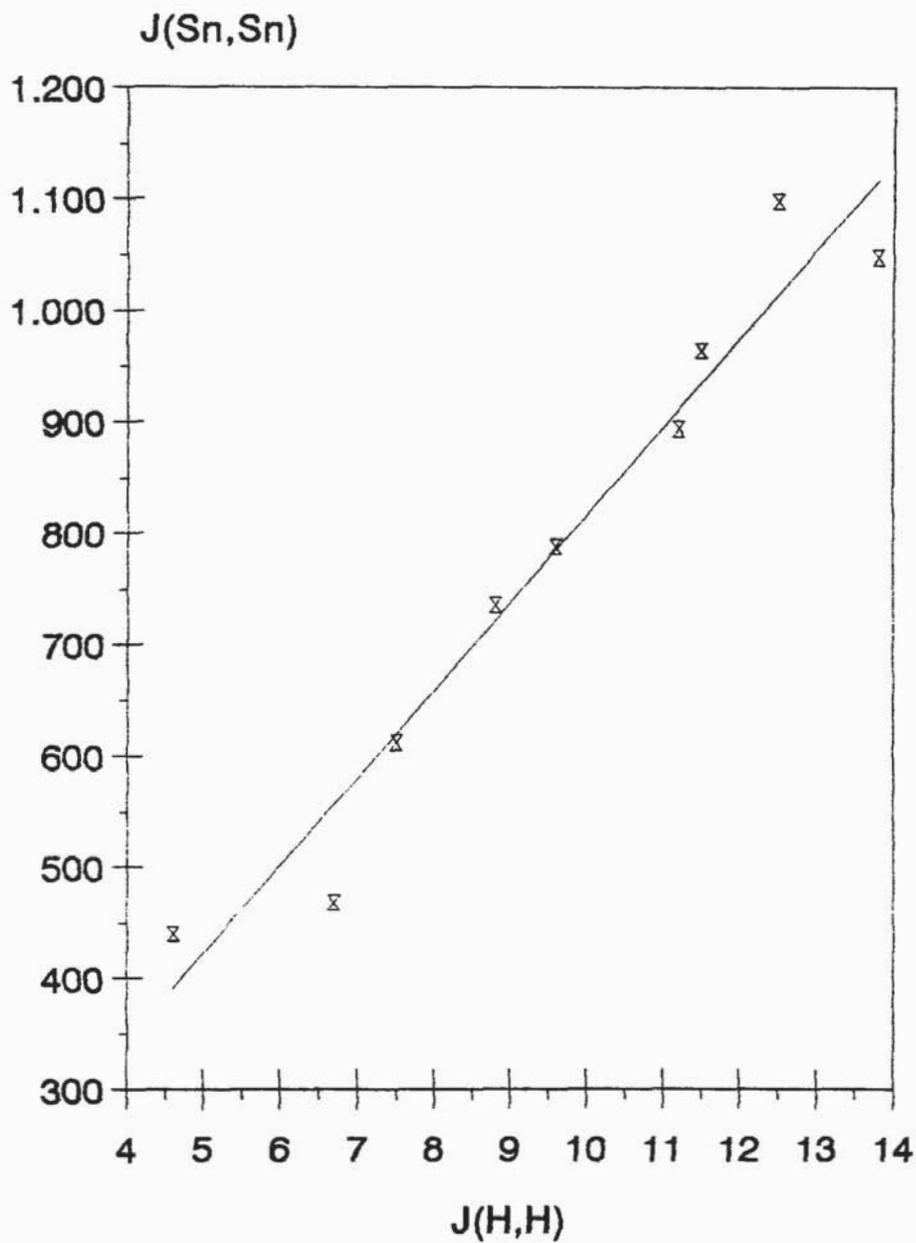
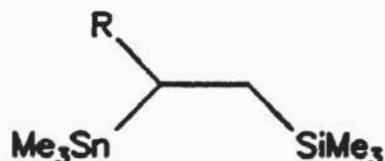


Abb. 1

Kopplungen als 1J - bzw. 3J -Kopplung nicht unmittelbar klar.

Jedoch sprechen mehrere Gründe dafür, die Kopplungen von ca. 30 Hz als 1J - und die mit zwei Ausnahmen nicht mehr beobachteten Kopplungen als 3J -Kopplung zu identifizieren :

1. In den homologen 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-ethanen, die in dieser Arbeit erstmals dargestellt werden (Kap.3.7.), weist C_R nur die entsprechende 1J -Kopplung auf:

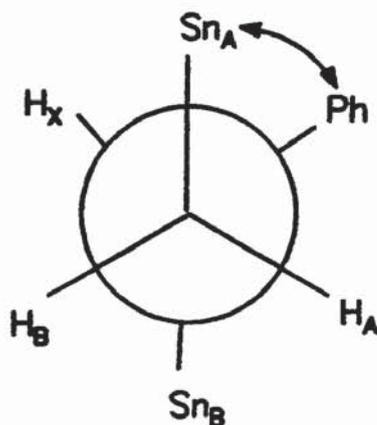


Der Einfluß der Me_3Si -Gruppe auf diese Kopplung – insbesondere auf den Bindungswinkel $\underline{C_RCSn}$ – sollte gering sein. Für $R = Ph$ nimmt ${}^1J(SnC_R)$ einen Wert von 33 Hz an, der seine Entsprechung bei der Distannylverbindung mit einer Kopplung von 31 Hz findet. Zwar liegt ${}^1J(SnC_R)$ bei den weiteren Silylstannylethanen ziemlich konstant bei ca. 20 Hz und damit näher bei dem für ${}^1J(SnC_R)$ in den Distannylethanen zugeordneten Wert von ca. 30 Hz, doch kann dieses Argument noch nicht befriedigen.

2. Die beiden weiteren in den 1,2-Distannylethanen auftretenden geminalen SnC -Kopplungen, i.e. ${}^1J(SnCH)$ bzw. ${}^1J(SnCH_2)$, liegen mit ca. 25 bzw. 35 Hz in der gleichen Größenordnung wie die als ${}^1J(SnC_R)$ klassifizierten Kopplungen. Zwar reagieren geminale Kopplungen empfindlich auf Änderungen der Bindungsverhältnisse, doch ist dies dennoch ein deutliches Indiz für die Richtigkeit der getroffenen Zuordnung.

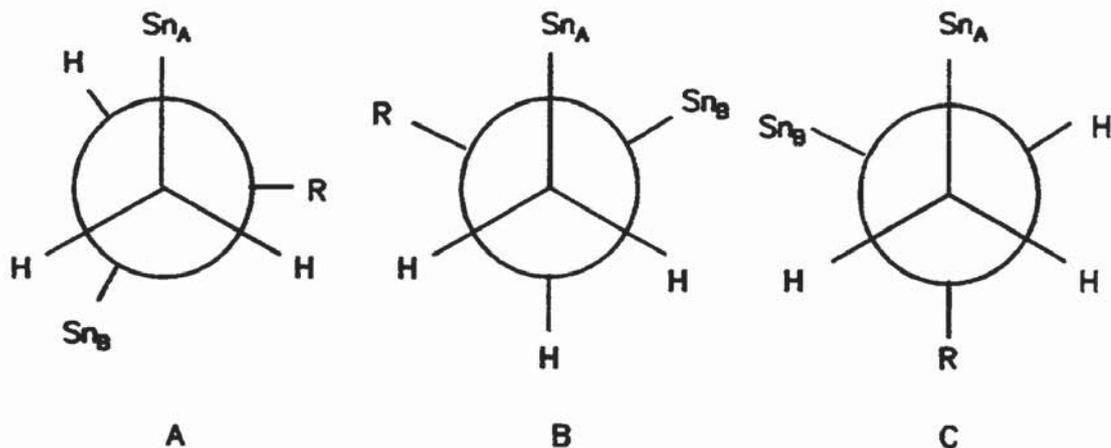
3. Innerhalb der Reihe der hier untersuchten Distannylethane treten keine Faktoren auf, die deutliche Unterschiede der geminalen SnC_R -Kopplung hervorrufen könnten; hingegen unterliegt die vicinale SnC_R -Kopplung naturgemäß der Abhängigkeit vom Torsionswinkel. Dies deckt sich mit der Beobachtung, daß bei den als ${}^1J(SnC_R)$ angenommenen Kopplungen wesentlich

geringere Schwankungen auftreten als bei den $^3J(\text{SnC}_R)$ -Kopplungen. Der kleine Wert von $^3J(\text{SnC}_R)$ spricht nach der für vicinale SnC-Kopplungen bekannten Karplus-Abhängigkeit für einen SnC-Torsionswinkel in der Nähe von 90° , was durch die schon diskutierten HH-Kopplungen bestätigt wird. Daß $^3J(\text{SnC}_R)$ beim 1-Phenyl-1,2-bis(trimethylstannyl)-ethan mit 22 Hz ungewöhnlich groß ist, kann demnach durch die geringere Abstoßung zwischen der zweidimensionalen Phenylgruppe und der benachbarten Stannylgruppe gedeutet werden:



Beim Übergang zu dreidimensionalen Substituenten wird der SnC_R -Torsionswinkel größer und liegt damit näher beim Minimum der Karplus-Kurve für SnC-Kopplungen.

Im konformativen Gleichgewicht liegen die 1,2-Distannylethane sicherlich in allen drei gestaffelten Rotameren vor, so daß neben der Konformation A, die nach der bisherigen Diskussion bevorzugt eingenommen wird, auch die Rotameren B und C eine Rolle spielen:



Abweichungen der Rotameren B und C von der idealen gestaffelten Konformation sind hier nicht berücksichtigt.

Das Vorliegen einer Vorzugskonformation C wäre ohne Kenntnis der hier dargestellten Zusammenhänge sicherlich denkbar. Da etwa die CMe_2OH -Gruppe in ihrer Raumerfüllung der ${}^t\text{Bu}$ -Gruppe nur wenig nachsteht, wäre es vorstellbar, daß sich die Stannylgruppe Sn_A bevorzugt in der Nähe der zweiten Stannylgruppe Sn_B als in Nachbarschaft zum Rest R befindet. Diese Möglichkeit wird jedoch durch den Wert von ${}^3J(\text{SnC}_R)$ ausgeschlossen, der gerade für den Torsionswinkel $\underline{\text{SnCC}}_R$ im Rotamer C besonders groß sein sollte.

Bei den schon literaturbekannten 1,2-Distannylethanen mit $\text{R} = {}^t\text{Bu}$, SiMe_3 und SnMe_3 , die eine größere Raumerfüllung als die hier eingeführten Reste aufweisen, ändern sich die Verhältnisse. Das Rotamer C wird auch dort ausgeschlossen, doch werden die weiteren spektroskopischen Daten im Sinne einer Vorzugskonformation B interpretiert [43].

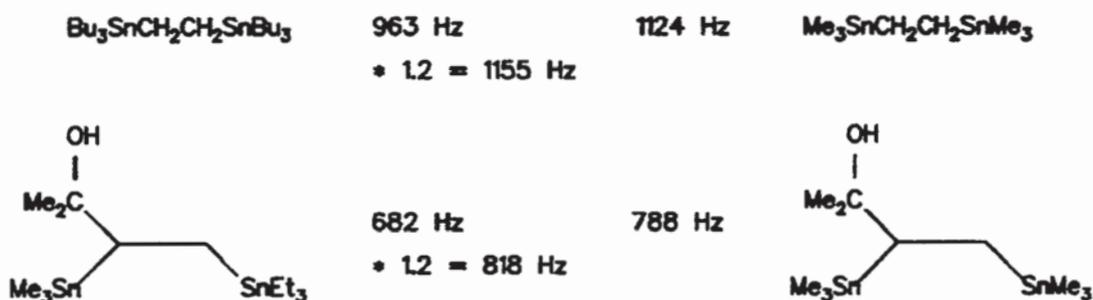
Im folgenden sollen noch weitere Belege dafür geliefert werden, daß die in dieser Arbeit untersuchten Distannylethane bevorzugt in der Konformation A vorliegen, während die Rotamere B und C nur einen geringen Gleichgewichtsanteil aufweisen.

1. Wenn man bei den Verbindungen mit einer Alkoholgruppe den Rest R sukzessiv vergrößert, d.h. $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHMeOH} - \text{CMe}_2\text{OH} - 1\text{-HO-cHex}$, so nimmt ${}^3J(\text{SnSn})$ in gleicher Richtung ab. Dies bestätigt, daß sich eine der Stannylgruppen – im Gegensatz zu Rotamer C – in der Nähe von R befindet, so daß eine zunehmende Vergrößerung dieses Restes eine größere Abstoßung zwischen dieser Stannylgruppe und dem Rest zur Folge hat, woraus eine Verkleinerung des Torsionswinkels zwischen den Sn-Kernen und damit – in diesem Bereich der Karplus-Kurve – auch eine kleinere SnSn-Kopplung resultiert.

2. Ein Tieftemperatur- ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Distannylethans mit $\text{R} = \text{CMe}_2\text{OH}$ zeigt, daß $^3\text{J}(\text{SnSn})$ bei -50°C etwas größer ist als bei Raumtemperatur: Die Kopplung steigt von 788 auf 858 Hz an. Dies bedeutet, daß die energetisch am niedrigsten liegende Konformation A mit einem größeren Torsionswinkel zwischen den Sn-Kernen bei tieferer Temperatur in noch höherem Maße eingenommen wird; der nur geringe Anstieg der Kopplung kann so interpretiert werden, daß die Rotamere B und C nur einen kleinen Anteil am Konformationsgleichgewicht besitzen.

3. Durch die Einführung höher alkylierter Stannylgruppen sollte das Rotamer mit trans-ständigen R_3Sn -Gruppen bevorzugt erhalten werden.

Nachstehend sind die SnSn-Kopplungen der in Vers.11-12 dargestellten Verbindungen denen der entsprechenden hexamethylsubstituierten Distannylethane gegenübergestellt :



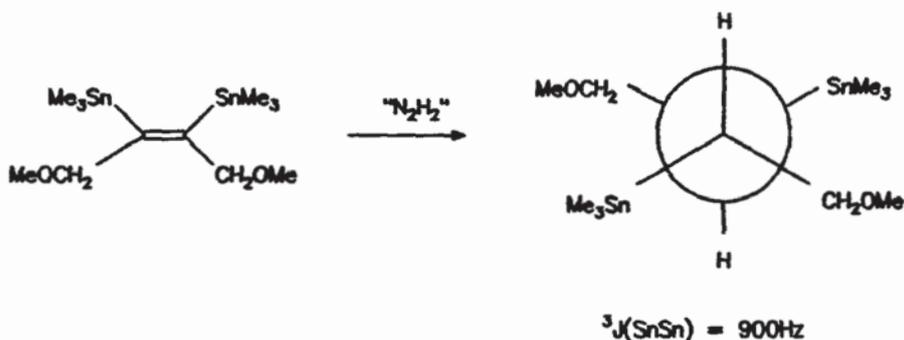
Um eine Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten, werden die SnSn-Kopplungen der Ethyl- bzw. Butylverbindungen mit einem Faktor 1.2 multipliziert. Um diesen Wert werden vicinale SnSn-Kopplungen erfahrungsgemäß durch den I-Effekt höherer Alkylgruppen am Sn-Atom verringert [42,67] (bezüglich der neuartigen Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Triorganostannylgruppen vgl. Kap.5.4.).

Es zeigt sich, daß die Einführung der höheren Alkylgruppen nur eine geringfügige Vergrößerung der SnSn-Kopplung zur Folge hat, woraus man schließen kann, daß die Bis(trimethylstannyl)-ethane bereits weitgehend in einer Konformation mit näherungsweise trans-ständigen Stannylgruppen

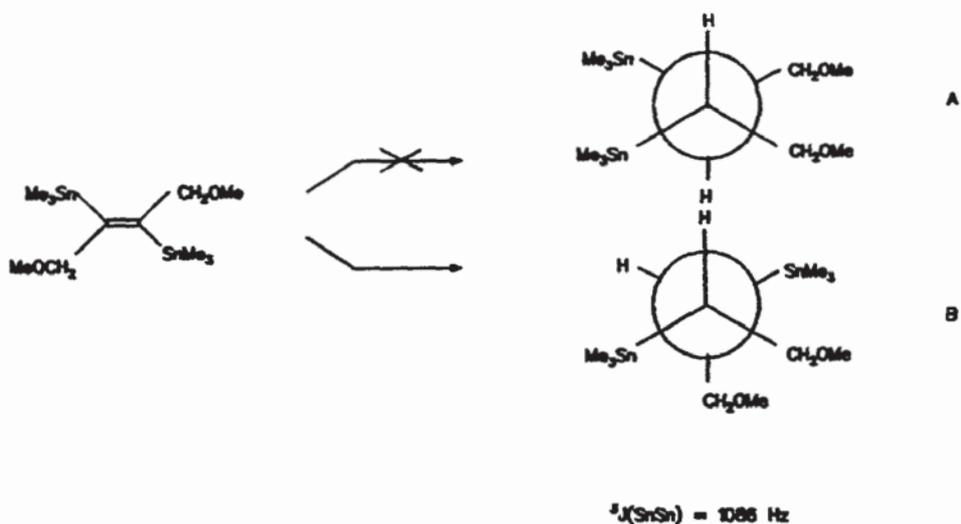
vorliegen.

Die Interpretation dieser Daten deckt sich demnach völlig mit der der Tieftemperaturmessung.

Bei der Hydrierung des Z-Addukts von Me_3Sn_2 an 1,4-Dimethoxybutin-2 bildet sich erwartungsgemäß ein Rotamer mit trans-ständigen Me_3Sn -Gruppen:



Demgegenüber ist es denkbar, daß das durch Hydrierung des E-Isomers zugängliche threo-Diastereoisomer als Rotamer A mit gauche-ständigen Stannylgruppen vorliegt und somit einen sonst nur schwierig zugänglichen Wert von ${}^3J(\text{SnSn})$ bei einem Torsionswinkel von etwa 60° liefert. Tatsächlich aber spricht die gemessene Kopplungskonstante für eine Vorzugskonformation B mit trans-ständigen Sn-Kernen:



Zwar liegen in der "butterfly"-Konformation B drei und nicht wie bei Konformation A nur zwei gauche-Wechselwirkungen vor, doch scheint die Vermeidung der Nachbarschaft zweier relativ sperriger Trimethylstannylgruppen ausschlaggebend zu sein.

3.3.2. 1,3-Distannacyclopentane

In den 1,3-Distannacyclopentanen gibt es zwei Wege für die Kopplung zwischen den beiden Sn-Kernen. Allgemein nimmt man an, daß sich die beobachtete Kopplungskonstante in cyclischen Systemen, in denen mehrere Kopplungswege existieren, additiv aus den Kopplungskonstanten für die einzelnen Kopplungswege zusammensetzt [71-73]. Um die in der Diskussion der Diederwinkelabhängigkeit der SnSn-Kopplung interessierende vicinale Kopplung zu bestimmen, muß demnach der Wert der geminalen Kopplung von der beobachteten Kopplung subtrahiert werden:

$${}^3J(\text{SnSn}) = {}^{2+3}J(\text{SnSn})_{\text{gemessen}} - {}^2J(\text{SnSn})$$

Um ${}^3J(\text{SnSn})$ in den 1,3-Distannacyclopentanen zu bestimmen, benutzte Killing die Werte von ${}^2J(\text{SnSn})$ in den 1,2,4,5-Tetrastannacyclohexanen mit gleichem Substitutionsmuster an der Methylenbrücke [67].

Daß die von ihm so berechneten Werte von ${}^3J(\text{SnSn})$ in den Fünfringen in den meisten Fällen gut mit den SnSn-Kopplungen in den korrespondierenden Z-1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkenen übereinstimmen, wertete er als Bestätigung für die Anwendbarkeit des Konzepts der Additivität von Mehrwegkopplungen in den Distannacyclen.

Bei den hydrierten Fünfringen schwanken die gemessenen SnSn-Kopplungen bei gleichem Rest R^3 an der Ethanbrücke erheblich in Abhängigkeit von den Substituenten an der C1-Brücke (vgl. Tab.9). Dies erklärt sich durch die große Empfindlichkeit, mit der ${}^2J(\text{SnCSn})$ auf Änderungen des Bindungs-

winkels SnCSn reagiert : dabei durchläuft diese Kopplung nach Mitchell et al. in den Tetrastannacyclohexanen einen Vorzeichenwechsel, wenn man von CH_2 ($^1\text{J}(\text{SnSn}) = +156\text{Hz}$) über CHMe ($^1\text{J}(\text{SnSn}) = +/-18\text{Hz}$) zu CMe_2 ($^1\text{J}(\text{SnSn}) = -268\text{Hz}$) übergeht [73]. Für einen solchen Vorzeichenwechsel von $^1\text{J}(\text{SnCSn})$ finden sich auch in offenkettigen Verbindungen Anhaltspunkte [89].

Die Verwendung der $^1\text{J}(\text{SnSn})$ -Konstanten aus den 1,2,4,5-Tetrastannacyclohexanen ist nur mit mehreren Einschränkungen möglich:

- Die tatsächlich in den Tetrastannacyclen registrierte Kopplung ist $^{2+4}\text{J}(\text{SnSn})$, wobei $^4\text{J}(\text{SnSn})$ zwar relativ klein, aber nicht in jedem Fall vernachlässigbar ist [73].

- Die Geometrie am SnCSn -Fragment in den diskutierten Fünfringen ist sicherlich deutlich von der in den Tetrastannacyclohexanen verschieden, was angesichts der großen Abhängigkeit der geminalen Kopplung vom Bindungswinkel bedeutsam scheint.

- Schließlich verwendete Killing bei den ungesättigten Fünfringen die $^1\text{J}(\text{SnSn})$ -Kopplungen der Sechsringe mit entgegengesetztem Vorzeichen, als sie von Mitchell et al in den Tetrastannacyclen bestimmt wurden.

Diese Vorgehensweise scheint bei den 1,3-Distannacyclopentenen trotz dieser Einwände letztlich durch das Ergebnis gerechtfertigt, und auch bei den hier vorliegenden 1,3-Distannacyclopentanen erhält man mit dieser Methode recht einheitliche Werte für die Ringe mit gleichen Substituenten R^3 an der C2-Brücke (Tabelle 3).

Die Schwankungen, die sich für die reduzierte $^1\text{J}(\text{SnSn})$ -Kopplung bei gleichem Substitutionsmuster an der C1-Brücke bei Variation von R^3 ergeben, sind recht erheblich (für die Ringe mit einer CH_2 -Brücke werden Werte zwischen 220 und 396 Hz erhalten) und lassen sich in diesem Rahmen nicht weiter deuten.

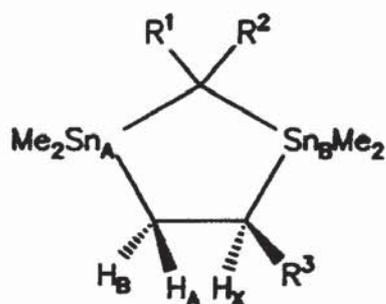
Tabelle 3 :

Berechnung von $^3J(\text{SnSn})$ in den 1,3-Distannacyclopentanen

R^1R^2	R^3	$^{2+3}J(\text{SnSn})$	$^2J(\text{SnSn})$	$^3J(\text{SnSn})$
H,H	CMe_2OH	98	-156	254
H,Me	" cis	234	18	216
H,Me	" trans	228	18	210
Me, SiMe_3	" cis	98	-178	276
Me, SiMe_3	" trans	85	-178	263
Me,Me	"	438	268	170
H,H	CH_2OMe	199	-156	355
H,Me	" cis	362	18	344
H,Me	" trans	356	18	338
H,H	CH_2NMe_2	240	-156	396
H,Me	" cis	394	18	376
H,Me	" trans	401	18	383
H,H	Ph	92	-156	248
H,Me	" cis	238	18	220
H,Me	" trans	208	18	190

Fünfgliedrige Ringe liegen bekanntlich in einer "Briefumschlag"-Konformation vor, d.h., ein Ringatom liegt über der Ebene, die von den vier anderen Atomen gebildet wird. Dabei können auch fluktuierende Strukturen auftreten [74].

Anhaltspunkte, ob die SnCCSn -Einheit planar ist, können aus den entsprechenden $^3J(\text{H}_\beta\text{H}_\alpha)$ - bzw. $^3J(\text{Sn}_A\text{C}_R)$ -Kopplungen entnommen werden (vgl.Tab.10, 11):



Die Protonendaten bestätigen, daß der Diederwinkel zwischen den Sn-Kernen nahe bei 0° liegt, da die Torsionswinkel $\underline{\text{Sn}}_A\text{CC}\underline{\text{Sn}}_B$ und $\underline{\text{H}}_B\text{CCH}_X$ identisch sind und $^3J(\underline{\text{H}}_B\underline{\text{H}}_X)$ sehr große Werte annimmt, die nur mit einem sehr kleinen Torsionswinkel vereinbar sind.

Die einzig beobachteten Ausnahmen stellen die beiden Ringe mit $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{OMe}$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, H}$ bzw. H, Me) dar, was entweder durch eine Abweichung von der Planarität der SnCCSn -Einheit oder durch einen elektronischen Effekt des Substituenten erklärt werden kann.

$^3J(\text{Sn}_A\text{C}_R)$ nimmt ungewöhnlich große Werte zwischen 70 bis 80 Hz an, die größer sind, als die sich maximal aus der von Kitching et al. aufgestellten Beziehung für $^3J(\text{SnC})$ als Funktion des Diederwinkels ergebenden. Auffällig ist, daß auch diese Kopplung für die Ringe mit $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{OMe}$ wiederum deutlich kleinere Werte aufweist.

Die Konformationsanalyse muß also bei den 1,3-Distannacyclopentanen allein aus den Werten von $^3J(\underline{\text{H}}_B\underline{\text{H}}_X)$ erfolgen, die aber eine eindeutige Aussage ermöglichen.

3.3.3. Aufstellung einer Karplus-Kurve

Daß für vicinale SnSn-Kopplungen eine Karplus-Beziehung besteht, konnte anhand der Proportionalität von $^3J(\text{SnSn})$ und $^3J(\text{H H})$ - Bezeichnung gemäß S.17 - bei den 1,2-Distannylethanen wahrscheinlich gemacht werden.

Abschließend soll nun versucht werden, ${}^3J(\text{SnSn})$ mit Hilfe der neuen und einiger literaturbekannter Daten graphisch als Funktion des Diederwinkels darzustellen.

Für den Diederwinkel von 0° werden die berechneten ${}^3J(\text{SnSn})$ -Kopplungen der hydrierten Fünfringe zugrundegelegt, diese umfassen einen Bereich von 200 bis 400 Hz. Für den Diederwinkel von 180° wird die Kopplungskonstante des unsubstituierten 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethans von 1124 Hz herangezogen.

Da bei den substituierten 1,2-Distannylethanen aus ${}^3J(\text{H}_A\text{H}_X)$ - wie bereits erwähnt - immer nur auf einen recht großen Diederwinkelbereich geschlossen werden kann, soll hier anders vorgegangen werden:

${}^3J(\text{SnC}_R)$ wird bei diesen Verbindungen nicht beobachtet, was einen SnSn-Torsionswinkel von 150° als Anhaltspunkt ergibt; allein für $R = \text{CH}_2\text{NMe}_2$ bzw. Ph nimmt diese Kopplung Werte von 12.8 bzw. 21.6 Hz an, die - wie bereits diskutiert - auf etwas größere Diederwinkel schließen lassen, die hier etwas willkürlich mit 155° bzw. 160° angenommen werden. Da bei den Alkoholen in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad sukzessiv kleinere Werte für ${}^3J(\text{H}_A\text{H}_X)$ auftreten, ${}^3J(\text{SnC}_R)$ aber nicht gemessen wird, wird hier - wiederum etwas willkürlich - von etwas kleineren Torsionswinkeln als 150° ausgegangen, i.e. 145° ($R = \text{CHMeOH}$), 140° ($R = \text{CMe}_2\text{OH}$) und 135° ($R = \text{cHex-1-OH}$).

In den Addukten von Hexamethyldistannan an Allene liegen auf Grund hyperkonjugativer Stabilisierung Diederwinkel von ca. 90° vor, die für diese Verbindungsklasse bestimmten Werte von ${}^3J(\text{SnSn})$ liegen im Bereich von 100 bis 200 Hz (vgl. Tab.4) und sollen für die angestrebte graphische Darstellung herangezogen werden.

Für einen Diederwinkel von 60° gibt es bislang noch kein zuverlässiges Datenmaterial. Zwar nehmen Kuivila et al für 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-

distannacyclooctan, in dem $^3J(\text{SnSn})$ 89Hz beträgt [56], genau diesen Diederwinkel an, doch liefern sie dafür keine zwingende Begründung, so daß dieses Wertepaar hier nicht aufgenommen werden soll.

Die in Abb.2 dargestellte Kurve ist nach dem bisher Dargestellten mit Vorbehalt zu werten, jedoch wird deutlich, daß auch $^3J(\text{SnSn})$ als Funktion des Torsionswinkels einen Karplus-ähnlichen Verlauf aufweist, wobei die Kurve bei kleinen Diederwinkeln schwächer ansteigt als etwa bei vicinalen $^1\text{H}^1\text{H}$ - oder $^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}$ -Kopplungen.

Tabelle 4:

Wertepaare für die Erstellung einer Karplus-Kurve für vicinale SnSn-Kopplungen

Zugrundeliegende Verbindung	Diederwinkel [°]	$^3J(\text{SnSn})$ [Hz]
1,3-Distannacyclopentane (Tab.3)	0	170 - 396
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{SnMe}_3)\text{CH}_2\text{SnMe}_3$	90	130
Z-n-BuCH=C(SnMe ₃)CH ₂ SnMe ₃	90	118
E-n-BuCH=C(SnMe ₃)CH ₂ SnMe ₃	90	110
Z-MeOCH=C(SnMe ₃)CH ₂ SnMe ₃	90	130
E-MeOCH=C(SnMe ₃)CH ₂ SnMe ₃	90	181
$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}(\text{cHex-1-OH})\text{SnMe}_3$	135	736
$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}(\text{CMe}_2\text{OH})\text{SnMe}_3$	140	788
$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}(\text{CHMeOH})\text{SnMe}_3$	145	846, 886
$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CHRSnMe}_3$ R = CH ₂ OH, CH ₂ OMe, CH ₂ OBz	150	894, 944, 964
$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CHPhSnMe}_3$	155	1048
$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{SnMe}_3$	160	1098
$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3$	180	1124

Diederwinkelabhängigkeit der SnSn-Kopplung

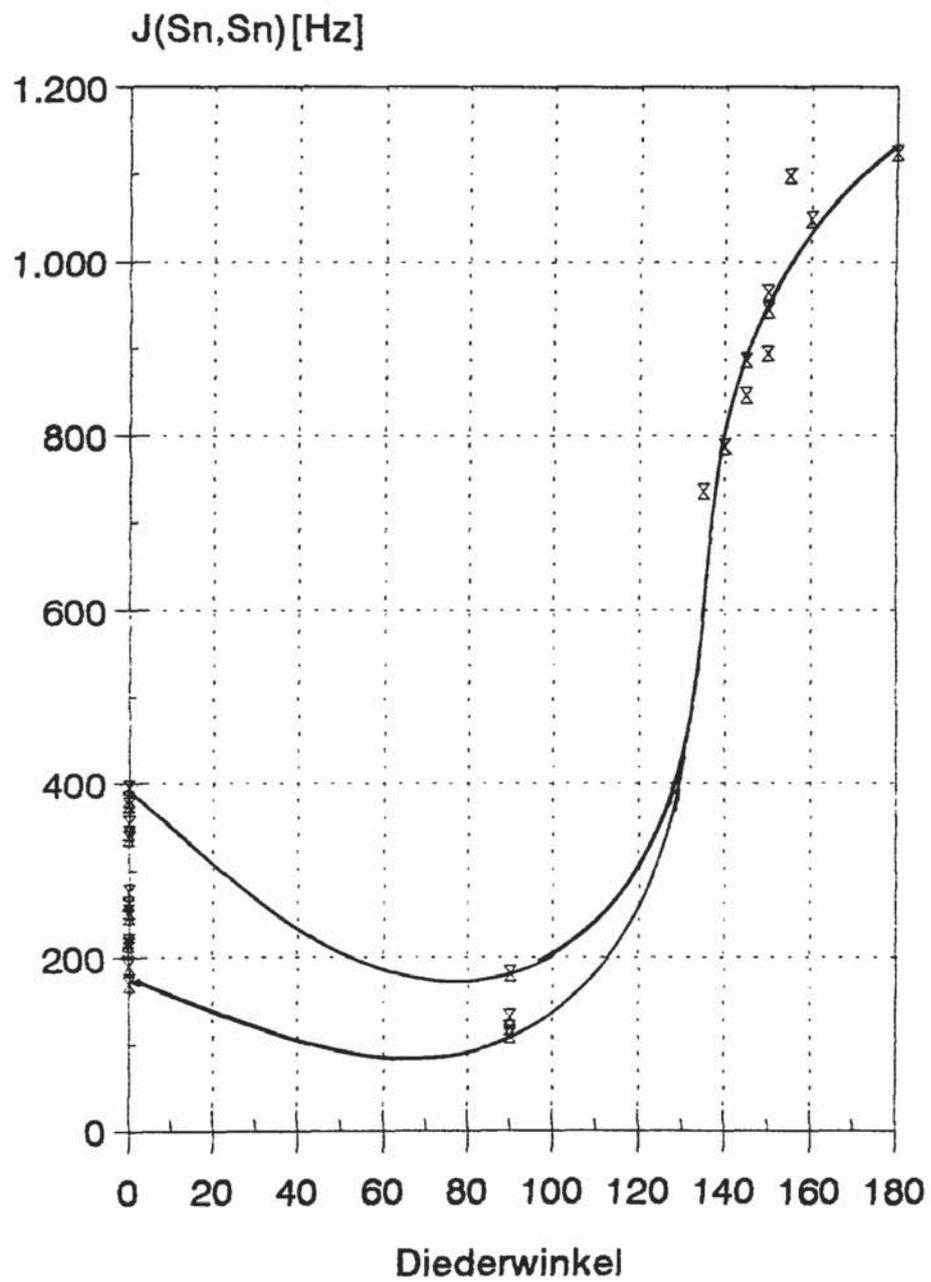


Abb. 2

Tabelle 5:

^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungen des Typs $\text{Me}_3\text{SnCRHCR}'\text{HSnMe}_3$

Vers.	R, R'	δ [ppm]	$^3J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ [Hz]
2	H, H	0.4	1124 c)
3	CH_2OH , H	-2.2 / -1.4	894
4(I)	CHMeOH , H	-5.8 / -1.7	886
4(II)	CHMeOH , H	-7.6 / -1.9	846
5	CMe_2OH , H	-6.2 / -4.5	788
6	c-Hex-1-OH, H	-7.8 / -5.1	736
7	CH_2OMe , H	-3.4 / 0.4	964
8	CH_2OBz , H	-2.8 / 0.2	944
9	CH_2NMe_2 , H	-5.4 / -2.9	1098
10	Ph, H	0.1 / 9.1	1048
13	CH_2OMe , CH_2OMe a)	-2.6	900 c)
14	CH_2OMe , CH_2OMe b)	-6.1	1086 c)

a) meso-Verbindung; b) threo-Verbindung

c) durch Multiplikation von $^3J(^{117}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ mit dem Faktor 1.0465

Tabelle 6 :

^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungen des Typs $\text{R}'_3\text{SnCRHCH}_2\text{SnR}''$;

Vers.	R	R', R''	δ [ppm]	$^3J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ [Hz]
11	CMe_2OH	Me, Et	-5.6 / -4.1	682
12	H	Bu, Bu	-13.5	963

Tabelle 7 :

 ^{13}C -NMR-Daten : $\text{Me}_3\text{Sn}^2\text{CRH}^1\text{CH}_2\text{SnMe}_3$

Vers.	R	$\delta(\text{SnMe}_3)$ $^1\text{J}(\text{SnC})$	$\delta(\text{SnMe}_3)$ $^1\text{J}(\text{SnC})$	$\delta(^1\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$	$\delta(^2\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$	$\delta(\text{C}_R)$ $^2\text{J}(\text{SnC}_R)$ $^3\text{J}(\text{SnC}_R)$	$\delta(\text{R})$
2	H	-10.6 (308)	-	6.9 (356) (38)	-	-	-
3	CH_2OH	-10.6 (310)	-9.2 (308)	12.1 (346) (25)	28.1 (376) (36)	67.9 (36) -	-
4(I)	CHMeOH	-9.2 (305)	-9.1 (n.b.)	12.2 (346) (25)	35.2 (376) (36)	73.2 (31) -	23.2
4(II)	CHMeOH	-9.1 (n.b.)	-8.9 (313)	12.2 (346) (25)	35.3 (376) (33)	73.3 (33) -	23.5
5	CMe_2OH	-8.4 (320)	-8.3 (308)	11.1 (366) (n.b.)	39.6 (379) (36)	75.2 (30) -	27.9 31.5
6	cHex-OH	-8.3 (320)	-7.9 (305)	10.0 (369) (22)	39.9 (387) (33)	75.5 (28) -	a)
7	CH_2OMe	-10.6 (320)	-9.1 (313)	13.1 (351) (28)	25.4 (371) (38)	78.7 (31) -	58.3
8	CH_2OBz	-10.4 (309)	-9.1 (309)	13.0 (345) (28)	25.6 (375) (38)	76.5 (31) (13)	b)

a) CH_2 -Gruppen des cHex-1-OH -Restes: 22.1, 22.2, 25.8, 35.9 ($\text{J}(\text{SnC})=20\text{Hz}$), 38.1 ($\text{J}(\text{SnC})=18\text{ Hz}$); b) $\delta(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}) = 72.8$; $\delta(\text{Ph}) = 127.3, 127.6, 128.1, 138.5$

Fortsetzung Tabelle 7:

Vers.	R	$\delta(\text{SnMe}_2)$	$\delta(\text{SnMe}_3)$	$\delta(^1\text{C})$	$\delta(^2\text{C})$	$\delta(\text{C}_R)$	$\delta(\text{R})$
		$^1\text{J}(\text{SnC})$	$^1\text{J}(\text{SnC})$	$^1\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$	$^1\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$	$^2\text{J}(\text{SnC}_R)$ $^3\text{J}(\text{SnC}_R)$	
9	CH_2NMe_2	-10.4 (305)	-9.0 (305)	13.8 (348) (33)	24.7 (410) (38)	66.5 (31) (13)	45.8
10	Ph	-10.6 (305)	-9.3 (308)	14.2 (336) (28)	31.5 (315) (36)	147.7 (31) (21)	g)
11	CMe_2OH d)	- 8.3 (306)	1.4/11.4 (320/20) (SnEt ₃)	7.4 (305) (23)	39.8 (379) (33)	75.4 (25)	h)
13	CH_2OMe e)	- 8.7 (308)	-	-	32.0 (369) (28)	74.0 (20) (13)	58.1
14	CH_2OMe f)	- 8.7 (n.b.)	-	-	28.9 (329) (38)	72.9 (33)	58.9

d) terminaler SnEt₃-Rest; e) meso-Verbindung; f) threo-Verbindung;
g) $\delta(\underline{\text{CH}})_{\text{Ph}} = 123.5, 125.7, 128.1$; h) $\delta(\underline{\text{CMe}}_2) = 28.2$ ($\text{J}(\text{SnC}) = 20$ Hz),
31.4 ($\text{J}(\text{SnC}) = 13$ Hz)

Tabelle 8:

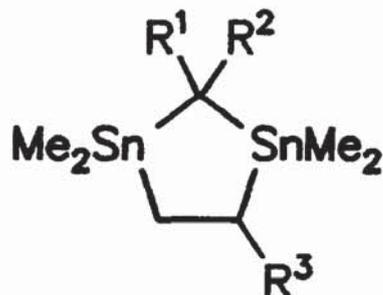
$^1\text{H-NMR-Daten}$: $\text{Me}_3\text{SnCRHCH}_2\text{SnMe}_3$, Bezeichnung der Protonen gemäß S.17

Vers.	R	$\delta(\text{SnMe}_3)$ $^2\text{J}(\text{SnH})$	$\delta(\text{SnMe}_3)$ $^2\text{J}(\text{SnH})$	$\delta(\text{H}_A)$ $^2\text{J}(\text{H}_A\text{H}_B)$ $^3\text{J}(\text{H}_A\text{H}_X)$	$\delta(\text{H}_B)$ $^3\text{J}(\text{H}_B\text{H}_X)$	$\delta(\text{H}_X)$	$\delta(\text{R})$
2 a)	H	0.05	-	0.97 -	-	-	-
3	CH_2OH	0.02 (51.2)	0.04 (51.2)	1.03 (13.5) (11.2)	1.11 (5.6)	1.64	3.71/ 3.75
5	CMe_2OH	0.02 (51.4)	0.05 (50.1)	1.10 (13.6) (9.6)	0.95 (6.2)	1.61	1.18/ 1.25
6	c-Hex-OH	0.01 (49.9)	0.07 (49.9)	1.10 (13.5) (8.8)	0.93 (6.2)	verd.	1.15- 1.69
7	CH_2OMe	0.29 (51.2)	0.29 (51.2)	1.02 (13.5) (11.5)	1.11 (4.6)	1.70	c)
9	CH_2NMe_2	-0.01 (50.5)	0.04 (51.2)	0.90 (12.8) (12.8)	1.18 (4.3)	1.69	d)
10	Ph	-0.14 (51.8)	-0.03 (50.6)	1.62 (13.5) (13.8)	1.39 (4.3)	2.76	6.85- 7.45
13	CH_2OMe b)	0.02 (51.2)	-	1.85 -	-	-	e)

a) Lit. [57] b) meso-Verbindung c) 3.26 (s, OMe), 3.42 (m, CH_2OMe)
d) 2.10 (s, NMe_2), 2.23/2.26 (m, CH_2NMe_2) e) 3.21 (s, OMe), 3.46 (m, CH_2OMe)

Tabelle 9:

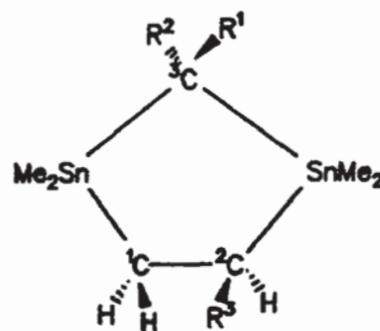
^{119}Sn -NMR-Daten von 1,3-Distannacyclopentanen des Typs



Vers.	R ¹ R ²	R ³	δ (ppm)	$^{2+3}J(\text{SnSn})$
33	H H	CMe ₂ OH	59.7 / 75.3	98
34	H Me	" ,cis	60.2 / 71.1	234
	H Me	" ,trans	55.8 / 73.6	228
35	Me SiMe ₃	" ,cis	70.6 / 83.0	98
	Me SiMe ₃	" ,trans	68.3 / 84.1	85
36	Me Me	"	51.0 / 64.3	442
37	H H	CH ₂ OMe	80.2 / 80.9	199
38	H Me	" ,cis	78.1 / 78.9	362
	H Me	" ,trans	75.9 / 76.8	356
39	H H	CH ₂ NMe ₂	70.6 / 77.7	240
40	H Me	" ,cis	71.1 / 71.7	394
	H Me	" ,trans	67.6 / 76.4	401
41	H H	Ph	75.0 / 80.7	92
42	H Me	" ,cis	71.7 / 80.1	238
	H Me	" ,trans	72.9 / 74.9	208

Tabelle 10:

^{13}C -NMR-Daten der
Distannacyclopentane



Vers.	R^1R^2	R^3	$\delta(\text{SnMe}_2)$	$\delta(^1\text{C})$	$\delta(^2\text{C})$	$\delta(^3\text{C})$
				$^1\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$	$^1\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$	$^1\text{J}(\text{Sn}^3\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Sn}^3\text{C})$
33	H,H	CMe_2OH	-9.3(303)	10.6	44.3	-17.7
			-8.1(303)	(356)	(400)	(252)
			-7.6(298)	(23)	(9)	(239)
			-6.1(298)			
34	H,Me	$\text{CMe}_2\text{OH}_{\text{cis}}$	-12.4 a)	10.3	44.2	-4.8
			-11.4	(341)	(381)	(272)
			-10.7	(20)	(n.b.)	
			-9.9			
34	H,Me	$\text{CMe}_2\text{OH}_{\text{tr}}$	-9.1 a)	10.6	43.4	-4.7
			-8.7	(341)	(381)	(275)
			-8.6	(19)	(n.b.)	
			-6.9			
35	Me, SiMe ₃	$\text{CMe}_2\text{OH}_{\text{cis}}$	-11.2 a)	9.9	45.2	-2.1
			-10.2	(336)	(387)	(n.b.)
			-9.1	(20)	(n.b.)	
			-7.8			
35	Me, SiMe ₃	$\text{CMe}_2\text{OH}_{\text{tr}}$	-7.3 a)	11.6	43.1	-1.7
			-6.8	(336)	(388)	(n.b.)
			-6.1	(22)	(n.b.)	
			-4.4			

a) Signale für beide Isomere nicht getrennt zugeordnet

Fortsetzung Tabelle 10

Vers.	R ¹ R ²	R ³	$\delta(\text{SnMe}_2)$	$\delta(^1\text{C})$	$\delta(^1\text{C})$	$\delta(^3\text{C})$
				$^1\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$	$^1\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$	$^1\text{J}(\text{Sn}^3\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Sn}^3\text{C})$
36	Me,Me	CMe ₂ OH	-12.2(275)	10.4	43.6	8.0
			-11.4(277)	(331)	(389)	(313)
			-10.9(267)	(15)	(n.b.)	(300)
			-9.3(267)			
37	H,H	CH ₂ OMe	-10.3	14.1	28.1	-17.8
			-8.5	(373)	(389)	(262)
			-7.9	(23)	(13)	(262)
			-7.8			
38	H,Me	CH ₂ OMe cis	-13.1	14.6	28.5	-5.0
			-11.2	(364)	(374)	(297)
			-9.2	(n.b.)	(n.b.)	(297)
		-8.8				
	H,Me	CH ₂ OMe trans	-11.6	14.2	28.0	-4.9
			-11.5	(359)	(374)	(292)
-11.0			(n.b.)	(n.b.)	(292)	
	-8.3					
39	H,H	CH ₂ NMe ₂	-11.3(305)	13.6	27.9	-18.6
			-9.2	(362)	(423)	(258)
			-7.8(299)	(33)	(14)	(220)
			-7.3(308)			
40	H,Me	CH ₂ NMe ₂ cis	-14.3 a)	13.3	27.8	-5.8
			-12.5	(351)	(404)	(n.b.)
			-12.1	(15)	(10)	
			-11.1			

a) Signale für beide Isomere nicht getrennt zugeordnet

Fortsetzung Tabelle 10:

Vers.	R ¹ R ²	R ³	$\delta(\text{SnMe}_2)$	$\delta(^1\text{C})$	$\delta(^2\text{C})$	$\delta(^3\text{C})$
				$^1\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$	$^1\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$	$^1\text{J}(\text{Sn}^3\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Sn}^3\text{C})$
40	H,Me	CH ₂ NMe ₂ trans	-10.5 a)	13.6	27.4	-5.7
			-9.9	(348)	(404)	(n.b.)
			-8.5	(13)	(13)	
			-8.2			
41	H,H	Ph	-10.6 (308)	14.6	34.1	-16.9
			-9.0 (308)	(361)	(331)	(247)
			-8.2 (291)	(18)	(15)	(234)
			-7.7 (300)			
42	H,Me	Ph,cis	-13.5 (295)	14.1	34.1	-3.1
			-11.0 (n.b.)	(348)	(318)	(264)
			-9.6 (287)	(18)	(13)	(264)
			-8.8 (267)			
	H,Me	Ph,trans	-12.3 (295)	14.3	33.5	-3.3
			-11.5 (n.b.)	(347)	(318)	(264)
			-11.3 (277)	(15)	(15)	(264)
			-8.4 (287)			

a) Signale für beide Isomere nicht getrennt zugeordnet

Fortsetzung Tabelle 10:

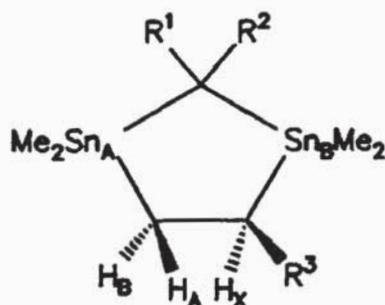
Vers.	R ¹ R ²	R ³	$\delta(R^1)$	$\delta(R^2)$	$\delta(C_R^3)$ $^3J(SnC_R^3)$	$\delta(R^3)$ J(SnC)
33	H,H	CMe ₂ OH	-	-	75.7 (71)	29.6 (18) 30.2 (25)
34	H,Me	CMe ₂ OH cis	-	14.7	75.8 (69)	29.7 (18) 29.8 (18)
	H,Me	CMe ₂ OH trans	-	15.0	75.8 (69)	30.2 (23) 30.2 (23)
35	Me, SiMe ₃	CMe ₂ OH cis	17.0	0.2	75.6 (75)	29.5 30.1
	Me, SiMe ₃	CMe ₂ OH trans	17.5	0.2	75.7 (76)	29.5 30.1
36	Me,Me	CMe ₂ OH	26.8	27.2	75.5 (67)	29.6 (17) 29.9 (22)
37	H,H	CH ₂ OMe	-	-	79.9 (51)	58.0
38	H,Me	CH ₂ OMe cis	-	14.4	79.8 (41)	58.1
	H,Me	CH ₂ OMe trans	-	14.9	79.9 (48)	58.1
39	H,H	CH ₂ NMe ₂	-	-	67.5 (81)	45.6
40	H,Me	CH ₂ NMe ₂ cis	-	15.3	67.8 (76)	45.5

Fortsetzung Tabelle 10:

Vers.	R ¹ R ²	R ³	$\delta(R^1)$	$\delta(R^2)$	$\delta(C_R^3)$ $^3J(SnC_R^3)$ $^2J(SnC_R^3)$	$\delta(R^3)$ J(SnC)
40	H,Me	CH ₂ NMe ₂ trans	-	15.3	67.5 (79)	45.5
41	H,H	Ph	-	-	149.9 (66) (19)	122.9(15) 124.7(20) 128.1(10)
42	H,Me	Ph,cis	-	15.3	150.0 (68) (20)	122.9 124.7 128.1
	H,Me	Ph,trans	-	15.2	150.0 (68) (20)	122.9 124.7 128.1

Tabelle 11:

$^1\text{H-NMR}$ -Daten der
Distannacyclopentane



Vers.	R^1R^2	R^3	$\delta(\text{SnMe}_2)$	$\delta(\text{H}_A)$ $^2\text{J}(\text{H}_A, \text{H}_B)$ $^3\text{J}(\text{H}_A, \text{H}_X)$	$\delta(\text{H}_B)$ $^3\text{J}(\text{H}_B, \text{H}_X)$	$\delta(\text{H}_X)$	$\delta(\text{R}^1)$ $\text{J}(\text{SnH})$	$\delta(\text{R}^2)$	$\delta(\text{R}^3)$
33	H,H	CMe_2CH	0.06(49.8)	verd.	0.66	1.41	-0.46	-0.46	1.21/
			0.14(51.8)	(13.5)	(13.5)	(43.4)	(43.4)	1.24	
			0.18(51.2)	(5.6)					
			0.18(51.2)						
34	H,Me	CMe_2CH cis	0.03-0.17 a)	1.20 (n.b.)	0.76 (n.b.)	1.50	0.44	1.39	1.23/ 1.24
	H,Me	CMe_2CH trans	0.03-0.17 a)	1.20 (12.1) (n.b.)	0.68 (14.1)	1.50	0.45	1.39	1.23/ 1.24
35	SiMe_3, Me	CMe_2CH cis	0.06-0.23 a)	1.33 (12.1) (6.2)	0.83 (15.1)	1.55	-0.01	1.43	1.23/ 1.26
	SiMe_3, Me	CMe_2CH trans	0.06-0.23 a)	1.33 (12.1) (6.2)	0.70 (15.1)	1.55	-0.01	1.45	1.23/ 1.26

a) SnMe_2 -Signale für beide Isomere nicht getrennt zugeordnet

Fortsetzung Tabelle 11

Vers.	R ¹ R ²	R ³	$\delta(\text{SnMe}_2)$	$\delta(\text{H}_\text{A})$ $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X})$	$\delta(\text{H}_\text{B})$ $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X})$	$\delta(\text{H}_\text{X})$	$\delta(\text{R}^1)$	$\delta(\text{R}^2)$	$\delta(\text{R}^3)$ b)
36	Me, Me	CMe ₂ OH	0.04	1.27	0.79	1.52	1.49	1.50	1.21/
			0.08	(12.1)	(14.4)	(70)	(70)	1.23	
			0.09	(5.6)					
			0.10						
37	H, H	CH ₂ OMe	0.06	1.12	0.79	1.79	-0.53	-0.53	3.23
			0.07	(12.8)	(8.5)			3.37/	
			0.09	(6.6)				3.54	
			0.10						
38	H, Me	CH ₂ OMe cis	0.02 a)	1.07	0.91	1.82	0.35	1.38	3.26
			-0.12	(12.8)	(7.5)		(74.2)	3.37/	
			(6.8)			3.51			
	H, Me	CH ₂ OMe trans	0.02 a)	1.19	0.78	1.82	0.43	1.39	3.24
-0.12			(12.8)	(8.5)		(73.6)	3.37/		
		(6.5)			3.51				
39	H, H	CH ₂ NMe ₂	0.01	1.27	0.54	1.58	-0.56	-0.56	2.13
			0.07	(12.5)	(12.5)			2.22/	
			0.16	(6.5)				2.43	
			0.17						
40	H, Me	CH ₂ NMe ₂ cis	-0.03 a)	1.25	0.67	1.60	0.38	1.40	2.13
			-0.13	(12.1)	(12.1)			2.2/	
		(6.2)				2.4			
	H, Me	CH ₂ NMe ₂ trans	-0.03 a)	1.33	0.54	1.60	0.37	1.40	2.13
-0.13			(12.5)	(12.5)			2.2/		
		(6.6)			2.4				

a) SnMe₂-Signale für beide Isomere nicht getrennt zugeordnet

b) in Vers. 37-40 gibt der zuerst angegebene Wert $\delta(\text{OMe})$ bzw. $\delta(\text{NMe}_2)$ an

Fortsetzung Tabelle 11

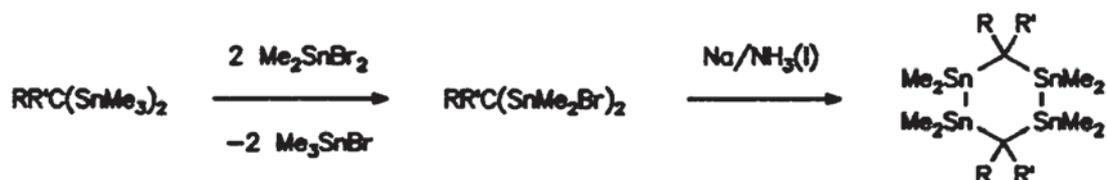
Vers.	R ¹ R ²	R ³	$\delta(\text{SnMe}_2)$	$\delta(\text{H}_\lambda)$ $^2J(\text{H}_\lambda\text{H}_\beta)$ $^3J(\text{H}_\lambda\text{H}_\gamma)$	$\delta(\text{H}_\beta)$ $^3J(\text{H}_\beta\text{H}_\lambda)$	$\delta(\text{H}_\gamma)$	$\delta(\text{R}^1)$	$\delta(\text{R}^2)$	$\delta(\text{R}^3)$
41	H,H	Ph	-0.15 0.19 0.21 0.32	1.50 (12.8) (5.6)	1.27 (12.8)	2.70	-0.24	-0.24	6.98- 7.23
42	H,Me	Ph,cis	-0.14 a) - 0.30	n.z.	n.z.	n.z.	0.74	1.47	7.07- 7.28
	H,Me	Ph,trans	-0.14 a) - 0.30	n.z.	n.z.	n.z.	0.74	1.54	

a) SnMe_2 -Signale für beide Isomere nicht getrennt zugeordnet

n.z.: wegen Signalüberlappung nicht zugeordnet

3.4. Halodemethylierung der 1,2-Distannylethane

Halodemethylierungen von Tetraorganostannanen führen zu einer Funktionalisierung am Sn-Atom, die weitere Folgereaktionen ermöglicht [75]. So sind etwa die 1,2,4,5-Tetrastannacyclohexane aus bromodemethylierten Bausteinen darstellbar [76] :



Auch 1,1- und 1,2-Distannylalkene lassen sich problemlos bromodemethylieren, wenn für jede im Molekül vorhandene Stannylgruppe ein Äquivalent Me_2SnBr_2 eingesetzt wird, so daß Gemische aus mono- und dihalogenierten Verbindungen vermieden werden.

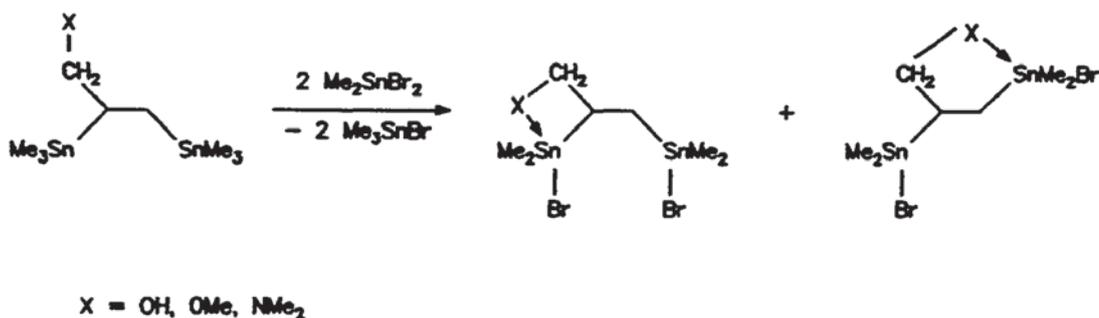
Ein Regioisomerengemisch aus 1,1- und 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethan wurde bereits in einer früheren Arbeit erfolgreich mit Me_2SnBr_2 zu den entsprechenden Bis(bromodimethylstannyl)-ethanen umgesetzt [77].

Die substituierten 1,2-Distannylethane, deren organischer Rest am C3-Kohlenstoff eine OH-, OMe oder NMe_2 -Gruppe trägt, reagieren jedoch nicht in gleicher Weise (Vers.43-45):

So wird für $\text{R} = \text{cHex-1-OH}$ nach Entfernen des gebildeten Me_3SnBr ein weißer, in gängigen Lösungsmitteln unlöslicher Feststoff erhalten, dessen Elementaranalyse für die Bildung von $\text{Me}_2\text{SnBr}(\text{OH})$ spricht.

Setzt man die Verbindungen mit den Substituenten CH_2OMe bzw. CH_2NMe_2 ein, so wird in den ^{13}C - bzw. ^{119}Sn -NMR-Spektren eine Vielzahl von Signalen beobachtet, die auf eine vollständige Zersetzung der Substanzen schließen lassen.

Die hier eingesetzten Substrate unterscheiden sich von den entsprechenden Alkenen durch die freie Drehbarkeit um die C1-C2-Bindung, so daß in den primär gebildeten bromodemethylierten Verbindungen eine Koordination der funktionellen Gruppen sowohl über einen Vier- als auch einen Fünfring möglich ist :



Die Ausbildung der kovalenten Sn-X-Bindung führt dann zur Zersetzung der Verbindungen.

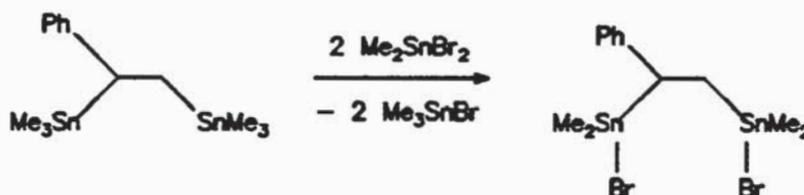
Entsprechend konnte Wickenkamp bei den 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-1-alkenen eine β -Eliminierung von Me₂SnBr(OH) nachweisen [55] :



Bei den 1,2-Distannylethanen liegen die Verhältnisse allerdings komplizierter, da eine aus dem Fünfring erfolgende γ -Eliminierung nicht

erkennbar in einem einfachen Reaktionsschritt erfolgen kann.

1-Phenyl-1,2-bis(trimethylstannyl)-ethan lässt sich wegen des Fehlens einer koordinationsfähigen Gruppe erwartungsgemäß mit Me_2SnBr_2 zum zweifach bromodemethylierten Produkt umsetzen (Vers.46) :



Der Brom-Methyl-Austausch äußert sich in einer drastischen Tieffeldverschiebung der ^{119}Sn -NMR-Signale sowie in einer Tieffeldverschiebung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanz der Me_2Sn -Gruppen. Die ^1J bzw. $^2\text{J}(\text{SnC})$ -Konstanten sind im Vergleich zur Ausgangsverbindung nur geringfügig vergrößert. Die Kopplungskonstanten der Protonen der CHCH_2 -Einheit sprechen erwartungsgemäß für eine trans-Stellung der Me_2SnBr -Gruppen.

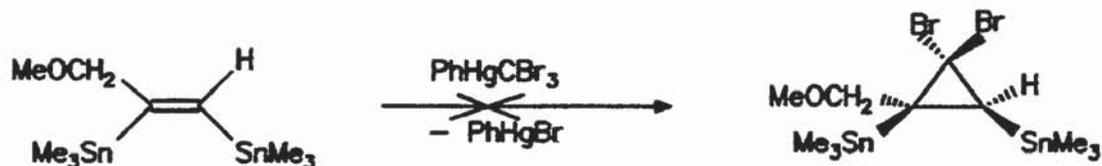
Die vollständigen NMR-Daten der Verbindung finden sich im experimentellen Teil.

3.5. Versuche zur Cyclopropanierung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkenen

In 1,2-Stellung bisstannylierte Cyclopropane, die weiteres Datenmaterial bezüglich der Torsionswinkelabhängigkeit vicinaler SnSn-Kopplungen liefern könnten, sind bislang noch nicht dargestellt worden.

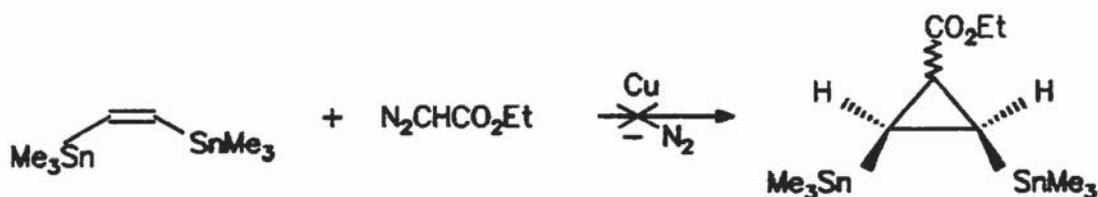
Zwar stellt die Vinyl-Sn-Bindung eine recht starke kovalente Bindung dar, doch dürften die Bedingungen der Hine-Reaktion, in der Dichlorcarben aus CHCl_3 und konzentrierter Natronlauge unter Phasentransferkatalyse generiert wird, ihre Stabilitätsgrenze überschreiten [78].

Hingegen kann nach Seyferth et al. PhHgCBr_3 als Reagenz zur Cyclopropanierung unter neutralen Bedingungen eingesetzt werden, da die α -Eliminierung von PhHgBr rein thermisch erfolgt [79]. Ein entsprechender Versuch verläuft jedoch erfolglos (Vers.47) :



Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird Me_3SnBr als Hauptprodukt detektiert, dabei treten diverse, nicht charakterisierte Verbindungen in jeweils geringer Menge auf.

Während Cyclopropanierungen mit Diazomethan mit einer erheblichen Explosionsgefahr verbunden sind [80–81], kann Diazoessigester gefahrlos gehandhabt werden [82]. Bei einer in Gegenwart von Cu-Pulver geführten Umsetzung wird das Distannylalken unverändert zurückgewonnen (Vers.48) :



Mitchell und Fabisch beschreiben eine Modifizierung der Simmons-Smith-Reaktion, die durch Verwendung von CH_2Br_2 / Zn Cyclopropanierungen in konkurrenzfähigen Ausbeuten ermöglicht, so daß auf die sonst erforderliche Darstellung eines Zn / Cu-Paares verzichtet werden kann [83]. Das nach wäßriger Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt enthält jedoch nach dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum mindestens zehn Substanzen (Vers.49).

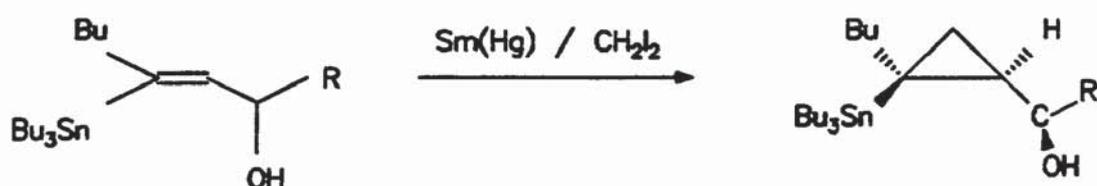
Auch nach Wiederholung dieser Reaktion gemäß der klassischen Variante mit

CH_2I_2 / $\text{Zn}(\text{Cu})$ [84] findet sich kein Hinweis auf die Bildung eines Dreirings (Vers.50).

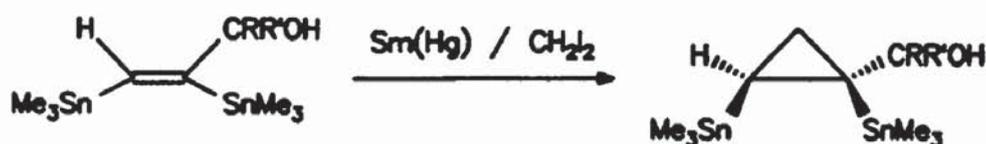
Da die hier angesprochenen Reaktionswege generell mit Nachteilen behaftet sind – bei Anwendung des Seyferth-Reagenzes muß das gebildete Dihalogencyclopropan reduziert werden, die Anwendbarkeit der Simmons-Smith-Reaktion ist häufig durch die geringe Reaktivität des Zinks eingeschränkt–, entwickelten Molander et al. eine alternative Methode der Cyclopropanierung, bei der sie amalgamiertes Samarium und Methyleniodid einsetzen [85–86].

Mit diesem Reagenz können ausschließlich Allylalkohole umgesetzt werden, was der hohen Affinität des Samariums zum Sauerstoff zugeschrieben wird. Olefine mit anderen funktionellen Gruppen, aber auch Homoallylalkohole gehen diese Reaktion nicht ein.

Lautens et al. übertrugen diese Methode der Cyclopropanierung auf silyl- bzw. stannylsubstituierte Substrate, wobei ein zehnfacher Überschuß an Samarium erforderlich war. Dabei beobachteten sie sehr hohe Diastereoselektivitäten, in Einzelfällen die Bildung nur eines einzigen Diastereomers [87]:



Distannylalkene, die über eine Allylalkoholfunktion verfügen, weisen eine in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad an der $\text{CRR}'\text{OH}$ -Gruppe deutlich abgestufte Reaktivität auf (Vers.51–53) :



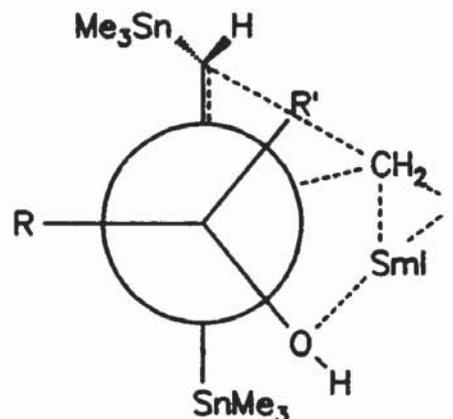
Vers.51 : R = R' = H vollständiger Umsatz; 64% Ausbeute

Vers.52 : R = Me, R' = H 26% Umsatz

Vers.53 : R = R' = Me kein Umsatz

Houk et al. schlagen für die Addition von Carbenoiden an Olefine ein Modell vor, das diesem Ergebnis Rechnung trägt [88]; dabei koordiniert sich das CH_2 -Fragment an der Doppelbindung, während das Sm durch die OH-Gruppe komplexiert wird:

Für den Fall $\text{R}' = \text{Me}$ ist die sterische Hinderung demnach so groß, daß die Reaktion nicht eintritt. In Vers.53 findet daher keine Cyclopropanierung statt, während in Vers.52 nur eines der beiden gestaffelten Konformere der hier gezeichneten Struktur ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{H}$) reaktiv ist, wodurch sich auch die festgestellte Diastereoselektivität erklärt.



Es können somit die beiden ersten 1,2-Distannylcyclopropane erhalten werden, die in der Natur des Reagenzes $\text{Sm}(\text{Hg}) / \text{CH}_2\text{I}_2$ liegenden Beschränkungen verhindern die Darstellung weiterer Vertreter dieser Substanzklasse.

NMR-spektroskopische Untersuchung der 1,2-Distannylcyclopropane

Cyclopropane besitzen außergewöhnliche Bindungseigenschaften, die sich auch in ihren NMR-spektroskopischen Daten widerspiegeln. So sind die

Wasserstoff- und Kohlenstoffatome des Grundkörpers in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren infolge diamagnetischer Anisotropie des Dreirings stark abgeschirmt ($\delta_{\text{H}} = +0.22$ ppm; $\delta_{\text{C}} = -2.8$ ppm) [34].

Die Hybridisierung in den CC-Bindungen wird mit näherungsweise sp^5 angegeben, während für die exoständigen Bindungen etwa eine sp^2 -Hybridisierung vermutet wird; letzteres drückt sich beim unsubstituierten Cyclopropan in einem $^1\text{J}(\text{CH})$ -Wert von 160 Hz aus, was mit der bekannten Korrelation zwischen $^1\text{J}(\text{CH})$ und dem s-Anteil der CH-Bindung übereinstimmt [34].

Die für die bisstannylierten Cyclopropane ermittelten vicinalen SnSn-Kopplungen von 281 bzw. 289 Hz fügen sich zwar in den in dieser Arbeit für Diederwinkel von 0° bestimmten Bereich von 200 bis 400 Hz ein, sie müssen aber wegen der angeführten besonderen strukturellen Eigenschaften des Cyclopropanringes gesondert betrachtet werden. Insbesondere können diese vicinalen Kopplungen nicht mit solchen über eine Einfachbindung hinweg verglichen werden, da es auch Anhaltspunkte für einen partiellen Doppelbindungscharakter der CC-Bindungen dieses Dreirings gibt [90–92]. Ferner ist zu erwägen, daß die angegebenen Kopplungen auch einen – vermutlich nicht großen – ^4J -Anteil infolge Mehrwegkopplung enthalten.

Ein Vergleich mit der cis-vicinalen $^1\text{H}^1\text{H}$ -Kopplung von Cyclopropanen zeigt, daß deren Wert von ca. 6 – 10 Hz etwas unter dem von der Karplus-Beziehung vorhergesagten von ca. 9 – 12 Hz liegt [34].

In den ^{13}C -NMR-Spektren der 1,2-Distannylcyclopropane fällt die im Vergleich zum Trimethylstannylcyclopropan [93] hohe Tieffeldverschiebung der Ringkohlenstoffe auf:

	$\delta(\underline{\text{CH}})$	$\delta(\underline{\text{CH}}_2)$	$\delta(\text{Cq})$
c-PrSnMe ₃	-7.3	1.3	-
	7.6/8.3	11.1/11.3	17.5/23.2

Die Daten des monostannylierten Dreirings entsprechen der allgemein für Alkylzinnverbindungen geltenden Tendenz einer Hochfeldverschiebung der α - und einer Tieffeldverschiebung der β -Kohlenstoffe [33]. Da sich die tertiären bzw. quartären Ringkohlenstoffe der Distannylcyclopropane sowohl α - als auch β -ständig zu einer Stannylgruppe befinden, scheint der Einfluß der β -Stannylgruppen überdurchschnittlich hoch zu sein. Dies erklärt auch die Resonanzen der CH_2 -Kohlenstoffe, die im Vergleich zum unsubstituierten Cyclopropan um bei 14 ppm tieferen Feld erscheinen.

Die SnC-Kopplungen der mono- und der bisstannylierten Ringe stimmen in der Größenordnung überein, $^1\text{J}(\text{SnC})$ -Kopplungen von mehr als 500 Hz reflektieren wiederum die strukturelle Sonderstellung des Cyclopropan.

Die ^1H -NMR-Spektren zeichnen sich jeweils durch drei charakteristische Dubletts von Dubletts der Ringprotonen aus, deren Kopplungskonstanten im üblichen Rahmen organisch substituierter Cyclopropane liegen.

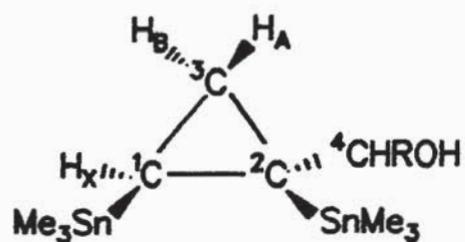
Tabelle 12:

NMR-Untersuchung der
Distannylcyclopropane



^{119}Sn -NMR:	R = H :	$\delta = 1.0 / 12.6$ ppm	$^3\text{J}(\text{SnSn}) = 281$ Hz
	R = Me :	$\delta = -1.0 / 6.3$ ppm	$^3\text{J}(\text{SnSn}) = 289$ Hz

^{13}C -NMR:



R	$\delta(\text{SnMe}_3)$ $^1\text{J}(\text{SnC})$	$\delta(^1\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$	$\delta(^2\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$	$\delta(^3\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^3\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^3\text{C})$	$\delta(^4\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^4\text{C})$
H	-9.0 (331) -8.7 (336)	7.6 (503) (14)	17.5 (519) (n.b.)	11.3 (20) (10)	76.4 (20)
Me	-8.3 (336) -7.7 (328)	8.3 (498) (13)	23.2 (519) (n.b.)	11.1 (20) (10)	80.7 (22) $\delta(\text{Me})=23.1$

^1H -NMR:

R	$\delta(\text{SnMe}_3)$ $^2\text{J}(\text{SnH})$	$\delta(\text{H}_X)$ $^3\text{J}(\text{H}_A\text{H}_X)$ $^3\text{J}(\text{H}_B\text{H}_X)$	$\delta(\text{H}_A)$ $^2\text{J}(\text{H}_A\text{H}_B)$	$\delta(\text{H}_B)$	$\delta(\text{CHROH})$
H	0.08 (52.5) 0.09 (52.5)	-0.14 (6.9) (9.8)	0.53 (3.6)	0.61	3.06 / 3.70 (CH_2), $^2\text{J}(\text{HH}) = 10.8$ 1.47 (OH) $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.2 / 4.3$
Me	0.07 (n.b.) 0.07 (n.b.)	-0.08 (6.9) (10.1)	0.50 (3.9)	0.68	1.20 (CHMe), $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.5$ n.z. (CHMe)

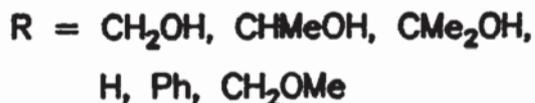
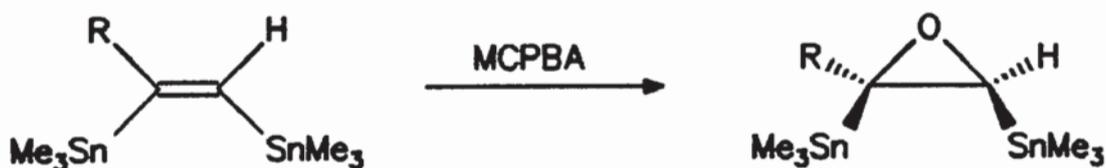
3.6. Untersuchung bisstannylierter Epoxide

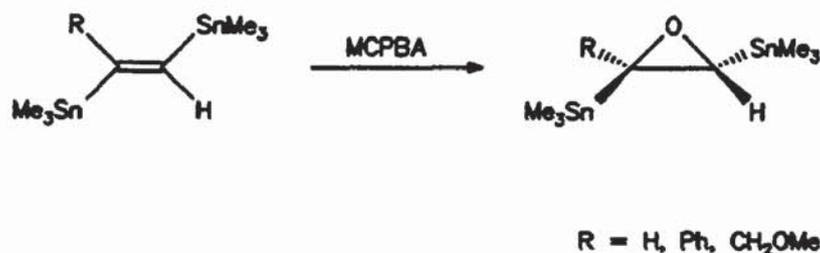
3.6.1. Epoxidierungen von Distannylalkenen

Stannylierte Oxirane sind bislang selten Gegenstand der Forschung gewesen. In den wenigen Publikationen, die diese Substanzklasse zum Inhalt haben, werden vor allem Transmetallierungen zur Darstellung von Oxiranyllithium-Verbindungen sowie Ringöffnungsreaktionen beschrieben, während NMR-spektroskopische Untersuchungen in den Hintergrund treten [94–97].

Die in dieser Arbeit beschriebenen Derivatisierungen von Distannylalkenen sollen nun um Epoxidierungen erweitert werden. Diese neuartigen, bisstannylierten Epoxide eröffnen u.a. die Möglichkeit, die hier postulierte Karplus-Abhängigkeit der $^3J(\text{SnSn})$ -Kopplung am Beispiel von Paaren cis- und trans-1,2-distannylierter Oxirane zu überprüfen.

M-Chlorperbenzoesäure ist das am häufigsten gebrauchte Reagenz zur Epoxidierung von Olefinen, das auch für die Darstellung der literaturbekannten Monostannyloxirane verwendet wurde. Die Persäure toleriert mit Ausnahme von Aminogruppen die meisten Substituenten [98], und auch die 1,2-Distannylalkene lassen sich problemlos in die bismetallierten Epoxide überführen (*Vers. 54–62*) :





Ein hoher, in der Regel 1.5 bis 2.5 facher Überschuß an Persäure garantiert einen vollständigen Umsatz. Da sowohl die Persäure als auch die gebildete *m*-Chlorbenzoesäure mit Kaliumfluorid schwerlösliche Komplexe bilden [99], können die Oxirane nach KF-Zusatz bis auf geringe Mengen an Säure rein erhalten werden.

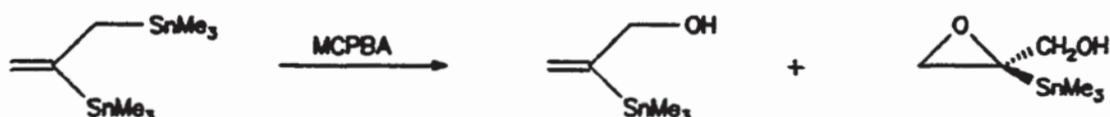
Die beiden unsubstituierten 1,2-Bis(trimethylstannyl)-oxirane erweisen sich als instabil : sie verfärben sich bereits nach wenigen Stunden und zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages. Das *trans*-1,2-Bis(tributylstannyl)-oxiran ist demgegenüber erheblich beständiger (*Vers.63*).

Auch zwei geminal-bisstannylierte Olefine werden erfolgreich eingesetzt (*Vers.64-65*) :



Hingegen gelingt die Epoxidierung des 1,1,2-Tris(trimethylstannyl)-ethens (vgl. Kap.4.3) offensichtlich aus sterischen Gründen nicht (*Vers.66-67*): Bei äquimolarem Einsatz der Persäure beobachtet man nach dem ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum neben nicht umgesetztem Tristannylethen eine Zinn-Sauerstoff-Verbindung, bei dreifacher Menge an Epoxidierungsreagenz findet eine vollständige Zersetzung des Edukts statt.

Die Umsetzung mit 2,3-Bis(trimethylstannyl)-1-propen führt zu einem überraschenden Ergebnis : es tritt zunächst eine Spaltung der labilen Allyl-Zinn-Bindung ein; der gebildete Alkohol wird von noch vorhandener Persäure epoxidiert, so daß am Ende zwei Produkte nebeneinander vorliegen (Vers.68) :



Auch Chong et al. berichten, daß ihnen die Epoxidierung von Allyltributylstannan nicht gelingt, sie machen jedoch keine Angaben über den Reaktionsverlauf [97].

3.6.2. NMR-spektroskopische Untersuchung der Distannyloxirane

Die untersuchten Bis(trimethylstannyl)-oxirane weisen eine Reihe NMR-spektroskopischer Charakteristika auf :

1. Wie vermutet, ist $^3J(\text{SnSn})$ bei den trans-bisstannylierten Epoxiden mit einem Diederwinkel der Sn-Kerne von ca. 70° wesentlich kleiner als bei den cis-Verbindungen mit einem Diederwinkel von 0° ; für R = Ph nimmt der Wert dieser Kopplung um die Hälfte (33 bzw. 18 Hz), für R = H bzw. CH_2OMe um zwei Drittel (75 / 25 Hz bzw. 49 / 16 Hz) ab.

Dies spricht dafür, daß die Kurve, die $^3J(\text{SnSn})$ vs Torsionswinkel (SnSn) darstellt (vgl. Abb.3), zunächst nur flach ansteigt, wenn man, vom Minimum bei 90° ausgehend, die 3J -Werte für kleiner werdende Diederwinkel aufträgt.

2. Wie ein Vergleich mit den Daten der bisstannylierten Cyclopropane zeigt, müssen die generell sehr kleinen Werte der vicinalen SnSn-Kopplungen auf die Elektronegativität des Sauerstoffs zurückgeführt werden.

Für eine Beurteilung der Abhängigkeit von $^3J(\text{SnSn})$ von anderen als rein

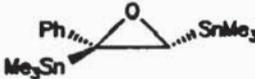
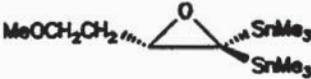
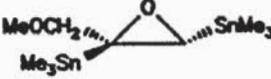
sterischen Faktoren, wie sie bei den 1,2-Distannylethanen diskutiert wurden, sind jedoch noch nicht ausreichend spektroskopische Daten verfügbar.

Immerhin wird auch bei ${}^3J({}^1\text{H}{}^1\text{H})$ eine Verkleinerung der Kopplung durch elektronegative Substituenten beobachtet, die für Ethanderivate auch quantitativ erfaßt wurde, wenn $E_X - E_H$ die Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Substituenten und Wasserstoff bezeichnet [34] :

$${}^3J(\text{HH}) = 8.0 - 0.8 (E_X - E_H)$$

3. Die beiden hier bestimmten geminalen SnSn-Kopplungen von Distannyl-oxiranen sind mit 751 bzw. 777 Hz ($R = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) außerordentlich groß. Es ist bisher noch nicht gelungen, einen systematischen Zusammenhang zwischen ${}^2J(\text{SnSn})$ und strukturellen Merkmalen herzustellen, doch konnte Wrackmeyer zeigen, daß zwischen ${}^2J(\text{SnSn})$ und ${}^2J(\text{SnC})$ eine Proportionalität besteht, wenn man eine Me_3Sn -Gruppe der Distannylverbindung durch eine Methylgruppe ersetzt [100]. Diese Beziehung hat Gültigkeit, solange die sterischen und elektronischen Verhältnisse in den jeweiligen Verbindungs-paaren vergleichbar sind, und wurde von Wrackmeyer durch eine Regres-sionsgleichung beschrieben, der auch die Wertepaare für Distannyl-oxirane genügen:

$${}^2J(\text{SnSn}) = -14.2 {}^2J(\text{SnC}) - 32.0$$

	${}^2J(\text{SnSn})$	${}^2J(\text{SnC})$	
	gef. 751 Hz ber. - 756 Hz für ${}^2J(\text{SnC})$ positiv ber. + 692 Hz für ${}^2J(\text{SnC})$ negativ	51 Hz	
	gef. 777 Hz ber. - 785 Hz für ${}^2J(\text{SnC})$ positiv ber. + 721 Hz für ${}^2J(\text{SnC})$ negativ	53 Hz	

Der Betrag der berechneten $^2J(\text{SnSn})$ -Werte liegt unabhängig vom angenommenen Vorzeichen von $^2J(\text{SnC})$ in der Größenordnung der gemessenen Werte; für ein positives Vorzeichen von $^2J(\text{SnC})$, das zu einem negativen Vorzeichen von $^2J(\text{SnSn})$ führt, ist die Gleichung offensichtlich besser erfüllt.

4. Eine sichere Zuordnung von $^2J / ^3J(\text{SnH}_R)$ einerseits und $^2J / ^3J(\text{SnC}_R)$ andererseits wird durch Vergleich mit den Silylstannyloxiranen (vgl. Kap.3.7.) möglich (H_R bezeichnet das Ringproton, C_R den direkt an den Ring gebundenen Kohlenstoff des Substituenten).

Dabei fällt auf, daß die Vergrößerung von $^2J(\text{SnX})$ und die Verkleinerung von $^3J(\text{SnX})$ nicht nur, wie unter Punkt 2. und 3. besprochen, für $X = \text{Sn}$ zutreffen, sondern auch für $X = \text{H}$ bzw. C und somit ein allgemeines Merkmal der Distannyloxirane darstellen. So liegt $^2J(\text{SnC}_R)$ mit Werten zwischen 51 und 64 Hz im oberen Bereich der für diese Kopplungskonstante bekannten Werte, während $^3J(\text{SnC}_R)_{\text{cis}}$ mit 11 bzw. 18 Hz weitaus kleiner ist, als von der von Kitching et al. aufgestellten Karplus-Beziehung vorhergesagt [40].

5. Erstaunlicherweise findet man für die Z / E-1,2-Distannyloxyde, daß $^3J(\text{SnH})_{\text{cis}} \approx ^3J(\text{SnH})_{\text{trans}}$ (24-34 Hz, vgl. Tab.16). Da nach der von Quintard et al. vorgeschlagenen Gleichung [70]

$$^3J(\text{SnD}) = 9\cos 2\gamma - 3\cos \gamma + 8.5$$

für einen Torsionswinkel von 0° $^3J(\text{SnH})_{\text{cis}}$ etwa 95 Hz betragen sollte, muß auch dieser überraschende Befund auf die allgemeine, drastische Verkleinerung vicinaler SnX-Kopplungen von Distannyloxiranen zurückzuführen sein.

6. Starke sterische Wechselwirkungen mit einem geminalen organischen oder einem cis-vicinalen Stannylrest bewirken eine Hochfeldverschiebung der ^{119}Sn -NMR-Resonanz.

So absorbieren beide Sn-Kerne in den trans-1,2-Distannyloxiranen bei

jeweils 4 bis 10 ppm tieferem Feld als in den isomeren cis-Verbindungen; zudem erscheint die an den quartären Ringkohlenstoff gebundene Stannylgruppe generell ca. 10 ppm, bei den Phenyloxiranen sogar mehr als 20 ppm hochfeldverschoben.

Die vollständigen NMR-Daten der Distannyloxirane sind in den Tab. 13-17 angeführt.

Tabelle 13:

^{119}Sn -NMR-Daten der Distannyloxirane des Typs $\text{Me}_3\text{Sn}\overline{\text{CHO}}\text{CR}(\text{SnMe}_3)$

Vers.	R	$\delta(\text{ppm})$	$^3J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$	
			(Hz)	b)
54	H (Z)	-18.5	75	
55	Ph (Z)	-24.3 / -3.9	33	
56	CH_2OMe (Z)	-21.5 / -10.6	49	
57	CH_2OH (Z)	-20.6 / -11.6	53	
58	CHMeOH (Z) (I)	-21.4 / -14.8	57	
	CHMeOH (Z) (II)	-20.7 / -9.2	55	
59	CMe_2OH (Z)	-22.2 / -11.5	61	
60	H (E)	-8.0	25	
61	Ph (E)	-18.5 / 5.5	18	
62	CH_2OMe (E)	-17.1 / -5.4	16	
63	H (E) a)	-27.6	n.b.	

a) $\text{Bu}_3\text{Sn}\overline{\text{CHO}}\text{CH}(\text{SnBu}_3)$

b) Im Fall von Vers. 54/60 durch Multiplikation von $^3J(^{117}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ mit dem Faktor 1.0465 erhalten

Tabelle 14:

^{119}Sn -NMR-Daten der Distannyloxirane des Typs $\text{R}\overline{\text{CHO}}(\text{SnMe}_3)_2$

Vers.	R	δ (ppm)	$^3\text{J}(\text{SnSn})$ (Hz)
64	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	-9.9 / 3.8	777
65	Ph	-11.4 / 8.4	751

Tabelle 15:

^{13}C -NMR-Daten der Distannyloxirane des Typs $\text{Me}_3\text{Sn}^1\overline{\text{CHO}}^2\text{CR}(\text{SnMe}_3)$

Vers.	R	$\delta(\text{SnMe}_3)$	$\delta(^1\text{C})$	$\delta(^2\text{C})$	$\delta(\text{C}_R)$	$\delta(\text{R})$
		$^1\text{J}(\text{SnC})$	$^1\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$	$^1\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$	$^2\text{J}(\text{SnC}_R)$	
54	H (Z)	-9.6 (341)	51.2 (506) (n.b.)	-	-	-
55	Ph (Z)	-9.0 (341) -8.6 (338)	63.0 (470) (22)	62.5 (519) (n.b.)	147.6 (53)	128.2 / 128.8 / 129.6
56	CH_2OMe (Z)	-9.0 (343) -8.9 (341)	55.6 (491) (20)	60.9 (521)	82.7 (51)	58.6
57	CH_2OH (Z)	-9.0 (346) -8.9 (338)	55.1 (483) (20)	62.7 (509)	71.3 (64)	-

Fortsetzung Tabelle 15:

Vers.	R	$\delta(\text{SnMe}_3)$	$\delta(^1\text{C})$	$\delta(^2\text{C})$	$\delta(\text{C}_R)$	$\delta(\text{R})$
		$^1\text{J}(\text{SnC})$	$^1\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$	$^1\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$	$^2\text{J}(\text{SnC}_R)$	
58	CHMeOH (Z)	-9.1 (343)	55.2	68.2	79.6	19.2
	(I)	-8.9 (338)	(483)	(512)	(46)	(CHMe)
			(20)	(n.b.)		
	CHMeOH (Z)	-8.8 (338)	52.8	64.5	69.9	19.0
	(II)	-7.7 (337)	(484)	(502)	(76)	(CHMe)
			(20)	(n.b.)		
59	CMe ₂ OH (Z)	-8.5 (343)	54.4	69.3	73.9	24.4 /
		-6.8 (336)	(483)	(532)	(58)	28.4
			(23)			
60	H (E)	-11.0 (343)	48.7	-	-	-
			(477)			
			(14)			
61	Ph (E)	-10.5 (336)	58.8	61.1	145.1	124.3 /
		-10.1 (343)	(473)	(481)	(51)	125.5 /
			(n.b.)	(15)	(11) b)	127.8
62	CH ₂ OMe (E)	-10.4 (341)	52.4	60.9	79.6	58.6
		-9.0 (346)	(465)	(491)	(53)	
				(18)	(18) b)	
63	H (E) a)	8.6 (331)	48.6	-	-	-
		13.6 / 27.3 /	(397)			
		29.1	(n.b.)			

a) $\text{Bu}_3\text{Sn}\overline{\text{CHO}}\text{CR}(\text{SnMe}_3)$ b) $^3\text{J}(\text{SnC}_R)$

¹³C-NMR-Daten der Distannyloxirane des Typs R¹ $\overline{\text{CHO}^2\text{C}}$ (SnMe₃)₂

Vers.	R	$\delta(\text{SnMe}_3)$	$\delta(^1\text{C})$	$\delta(^2\text{C})$	$\delta(\text{C}_R)$	$\delta(\text{R})$
		¹ J(SnC)	² J(Sn ¹ C) ² J(Sn ¹ C)	¹ J(Sn ² C) ¹ J(Sn ¹ C)	³ J(SnC _R)	
64	CH ₂ CH ₂ OMe	-10.2 (318)	58.0	59.1	35.6	58.0
		-8.5 (323)	(17) (11)	(328) (303)	(18)	70.0
65	Ph	-9.8 (320)	60.2	65.1	140.5	125.4 /
		-8.6 (327)	(14)	(n.b.)	(10)	127.3 /
			(14)	(n.b.)		128.3

Tabelle 16:

¹H-NMR-Daten der Distannyloxirane des Typs Me₃Sn $\overline{\text{CHO}^2\text{C}}$ SnMe₃

Vers.	R	$\delta(\text{SnMe}_3)$	$\delta(\text{H}_{\text{Ring}})$	$\delta(\text{R})$
		² J(SnH)	² J(SnH) ³ J(SnH)	
54	H (Z)	-0.07 (55.0)	2.73 (n.b.)	-
55	Ph (Z)	0.20 (54.4) 0.30 (55.2)	2.62 (108.2) (24.2)	7.0-7.4
56	CH ₂ OMe (Z)	0.14 (53.8) 0.17 (53.8)	2.54 (97.8) (24.2)	3.27 / 3.46 (CH ₂) ² J(HH) = 10.2 3.31 (OMe)

Fortsetzung Tabelle 16:

Vers.	R	$\delta(\text{SnMe}_2)$ $^2J(\text{SnH})$	$\delta(\text{H}_{\text{eq}})$ $^2J(\text{SnH})$ $^3J(\text{SnH})$	$\delta(\text{R})$
57	$\text{CH}_2\text{OH (Z)}$	0.17 (n.b.) 0.18 (52.8)	2.74 (103.6) (26.8)	3.45 / 3.82 $^2J(\text{HH}) = 11.4$
58	CHMeOH (Z) (I)	0.11 (53.5) 0.11 (53.5)	2.42 (n.b.) (27.0)	1.05 (d) 3.00 (q) $^3J(\text{HH}) = 6.6$
	CHMeOH (Z) (II)	0.10 (52.5) 0.11 (53.5)	2.86 (n.b.) (27.0)	1.06 (d) 3.88 (q) $^3J(\text{HH}) = 6.6$
59	$\text{CMe}_2\text{OH (Z)}$	0.11 (52.6) 0.14 (53.8)	2.79 (94.5) (28.0)	1.05 / 1.18
60	H (E)	0.09 (53.8)	2.58 (124.0) (34.0)	-
61	Ph (E)	-0.20 (55.8) 0.10 (54.2)	2.96 (117.4) (23.6)	6.9-7.3
62	$\text{CH}_2\text{OMe (E)}$	0.12 (54.4) 0.17 (55.2)	2.64 (109.0) (27.8)	3.06 a) / 3.73 b) (CH_2) $^2J(\text{HH}) = 10.8$ 3.31 (OMe)
63	H (E) c)	0.81 - 1.69	2.60 (n.b.) (n.b.)	

a) $J(\text{SnH}) = 48.6 / 3.9$ b) $J(\text{SnH}) = 9.8$ c) $\text{Bu}_3\text{Sn} \overline{\text{C}}\text{HOCH}(\text{SnBu}_3)$

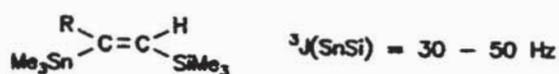
Tabelle 17:

^1H -NMR-Daten der Distannyloxirane des Typs $\text{R}^1\overline{\text{CHO}^2}\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$

Vers.	R	$\delta(\text{SnMe}_3)$ $^2\text{J}(\text{SnH})$	$\delta(\text{H}_{\text{Ring}})$ $^3\text{J}(\text{SnH})$ $^3\text{J}(\text{SnH})$	$\delta(\text{Ph})$
64	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	0.07 (51.2) 0.13 (52.4)	3.52 (n.b.)	1.57 (m), 1.91 (m), 3.15 (m) ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 3.32 (OMe)
65	Ph	-0.19 (53.2) 0.20 (52.6)	4.20 (28.2) (23.0)	7.15-7.45

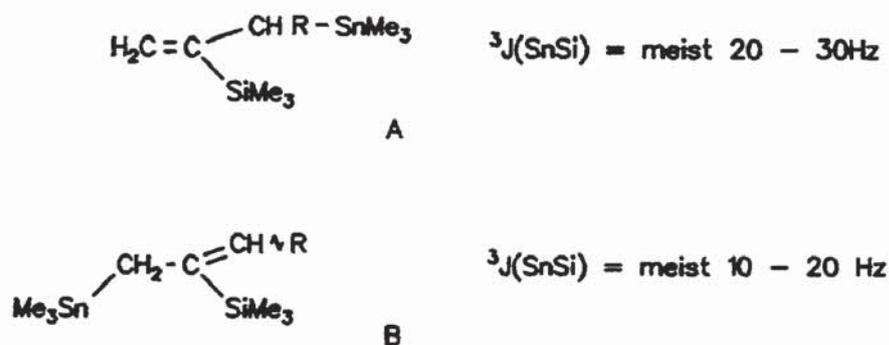
3.7. Derivatisierungen von 1-Trimethylsilyl-2-triorganostannyl-1-alkenen

Die bisher bekannten Literaturdaten legen nahe, daß auch für $^3\text{J}(\text{SnSi})$ eine Torsionswinkelabhängigkeit besteht. So ist in den 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-1-alkenen die trans-Kopplung deutlich größer als die cis-Kopplung [55] :



Bei den Addukten von $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ an monosubstituierte Allene findet man

generell kleinere Werte von 10 bis 30 Hz, dabei zeichnet sich das Isomer mit dem organischen Rest in Allylstellung durch eine meist größere $^3J(\text{SnSi})$ -Kopplung aus, als sie in den Z / E-Isomeren mit vinylischem Rest gefunden wird [42] :

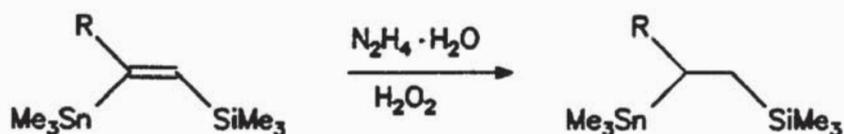


Die Größenordnung der Kopplungen erklärt sich wie bei den Distannylanaloga durch einen durch hyperkonjugative Stabilisierung bedingten Diederwinkel von ca. 90° , die größeren Werte für die Verbindungen A resultieren vermutlich aus einer durch den sterischen Druck des Restes R hervorgerufenen Abweichung von dieser Konformation.

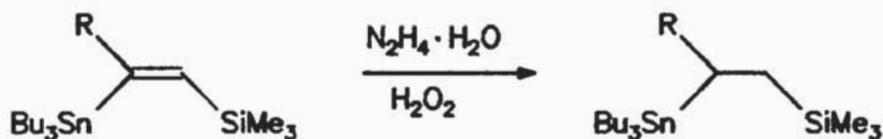
Im folgenden sollen die Untersuchungen an Distannylalkenen auf Silylstannylalkene übertragen werden, um die Kenntnisse über die Diederwinkelabhängigkeit vicinaler SnSi-Kopplungen zu vertiefen.

3.7.1. Hydrierungen

Die Hydrierungen von 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-1-alkenen mit Diimin verlaufen unproblematisch und führen quantitativ ohne Nebenproduktbildung zu den gewünschten Silylstannylethanen (Vers.69-74) :



Auch die entsprechenden Tributylstannylverbindungen können hydriert werden, wiewohl der Umsatz bei Einhaltung der bei den vorangegangenen Versuchen gewählten molaren Verhältnisse bei nur ca. 20 bis 30% liegt (Vers. 75-77) :



Da die interessierenden spektroskopischen Daten eindeutig bestimmt werden können, wird auf die Möglichkeit verzichtet, die hydrierte Verbindung durch wiederholte Reaktionsdurchführung im Edukt / Produkt-Gemisch anzureichern.

Ein einfacher Weg, um zu überprüfen, inwieweit sich die vicinalen SnSi-Kopplungen ähnlich wie die bereits untersuchten vicinalen SnSn-Kopplungen verhalten, besteht darin, $^3\text{J}(\text{SnSn})$ der 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethane gegen $^3\text{J}(\text{SiSn})$ in den homologen 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-ethanen aufzutragen. Der Wert von $^3\text{J}(\text{SiSn})$ für $\text{R} = \text{H}$ wird der Literatur entnommen [43], die Tabelle 18 liegt der Abbildung 3 zugrunde.

Tabelle 18:

Korrespondierende SnSi- und SnSn-Kopplungen in den Verbindungen $\text{Me}_3\text{SnCRHCH}_2\text{SiMe}_3$ und $\text{Me}_3\text{SnCRHCH}_2\text{SnMe}_3$

R	$^3J(\text{SnSi})$	$^3J(\text{SnSn})$
H	107	1124
Ph	91	1048
CH_2NMe_2	89	1098
CH_2OH	61	894
CHMeOH	59 / 59	846 / 886
CMe_2OH	24	788
CH_2OMe	71	964

In der Tat wird eine Proportionalität beobachtet, man erhält eine Regressionsgerade

$$y = 5.63x + 548.3 \quad r = 0.94$$

Das Wertepaar für den CMe_2OH -Rest stellt einen "Ausreißer" dar; es wurde für die Berechnung der Regressionsgerade nicht berücksichtigt, da die SnSi-Kopplung im Vergleich zu den beiden niedriger substituierten Alkoholen ($\text{R} = \text{CHMeOH}, \text{CH}_2\text{OH}$) außerordentlich klein ist. Dies legt die Vermutung nahe, daß die sterische Wechselwirkung zwischen der Me_3Si - und der CMe_2OH -Gruppe kleiner, die zwischen der Me_3Si - und der CH_2OH -Gruppe hingegen größer ist als die zwischen den beiden Trimethylmetallresten. Daher sollte der dimethylsubstituierte Alkohol in einer Vorzugskonformation B mit gauche-ständigen Trimethylmetallresten vorliegen, während die beiden anderen Alkohole die auch für die 1,2-Distannylethane angenommene Konformation A bevorzugen.

Korrespondierende SnSn- und SnSi-Kopplungen der Silylstannylalkane

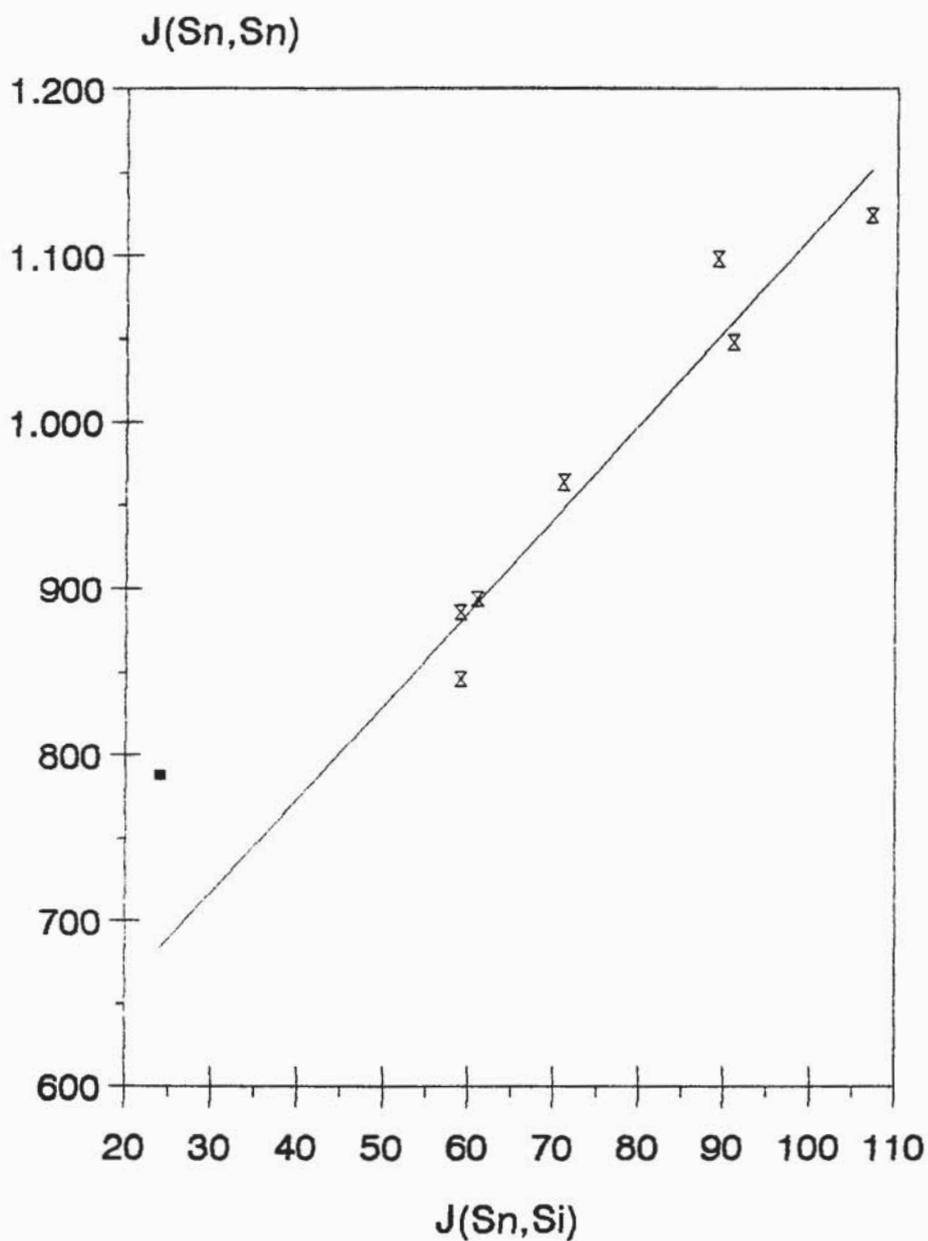
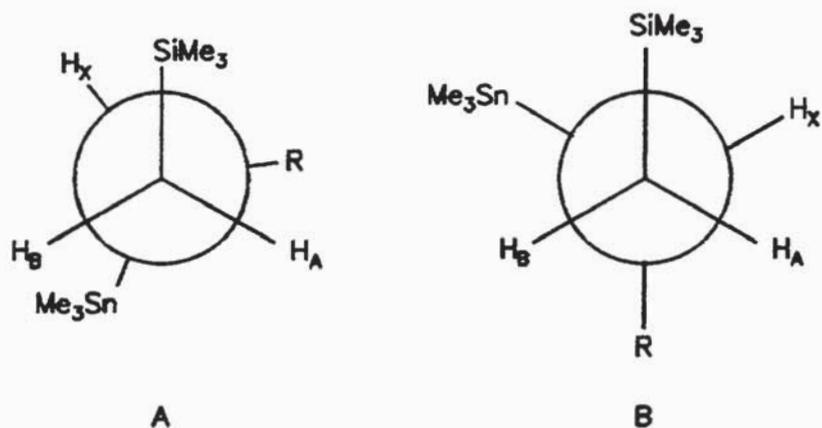


Abb. 3



Demnach sollte für den Fall $R = CMe_2OH$ bei Austausch der $SnMe_3$ - gegen die $SnBu_3$ -Gruppe wieder die "normale", d.h. annähernd trans-ständige Stellung des Silyl- und des Stannylrestes mit einem Diederwinkel von ca. 140 bis 150° (vgl. Kap.3.3.) vorliegen. Jedoch zeigt die beobachtete Kopplung von 31 Hz anstelle von 24 Hz bei der Trimethylzinnverbindung, daß die Konformation A zwar tatsächlich in höherem Maß eingenommen wird, daß das Rotamer B aber immer noch bevorzugt wird. Demnach ist die konformative Beweglichkeit der n-Butylgruppen so hoch, daß sie der Me_3Si -Gruppe zu einem gewissen Grad ausweichen können.

Für $R = CH_2NMe_2$ führt der Methyl-Butyl-Austausch am Sn zu einer Verkleinerung der Kopplung von 89 auf 83 Hz, was weitgehend durch den rein induktiven Effekt der Butylgruppe gedeutet werden kann, der in der Regel eine Verkleinerung von SnSi-Kopplungen um ca. 10 bis 15% mit sich bringt; demnach liegt die aminosubstituierte Verbindung bereits so bevorzugt als Rotamer A vor, daß die Einführung der Bu_3Sn -Gruppe keine entscheidende Auswirkung hat.

Für $R = CH_2OMe$ ist $^3J(SnSi)$ für die Bu_3Sn -Verbindung mit 75 vs 71 Hz sogar etwas größer, so daß bei der Trimethylstannylverbindung auf einen etwas höheren Gleichgewichtsanteil des Konformers B geschlossen werden kann.

Mit der ${}^3J(\text{SnC}_R)$ -Konstanten fehlt bei den 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-ethanen ein wichtiger Indikator der Konformationsbestimmung; die ${}^2J(\text{SnC}_R)$ -Konstanten wurden bereits bei der Zuordnung der SnC-Kopplungen der homologen Distannylverbindungen herangezogen. Bis auf eine durchweg zu beobachtende Vergrößerung der ${}^1J(\text{SnCH})$ -Kopplung bei den Si-Verbindungen sind die ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten bei den beiden durch Hydrierung zugänglichen, neuen Verbindungsklassen vergleichbar.

Die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Silylstannane können für $R = \text{Ph}$ und CH_2NMe_2 als Spektren 1.Ordnung behandelt werden, so daß die ${}^3J(\text{HH})$ -Daten direkt bestimmt werden können. Für $R = \text{CH}_2\text{OH}$, CMe_2OH und CH_2OME liegen Spinsysteme höherer Ordnung vor, so daß die Kopplungen durch Computersimulation ermittelt werden.

Für $R = \text{CMe}_2\text{OH}$ wird wegen der für diese Verbindung angenommenen anderen Vorzugskonformation der kleinere Wert von 4.6 Hz als ${}^3J(\text{H}_A\text{H}_X)$ eingesetzt und der größere Wert von 7.5 Hz der ${}^3J(\text{H}_B\text{H}_X)$ -Kopplung zugeordnet.

Eine Auftragung von ${}^3J(\text{SnSi})$ vs ${}^3J(\text{H}_A\text{H}_X)$ - bzg. der Indizierung der Protonen vgl. Rotamer A auf S.70, die zugehörigen Wertepaare finden sich in Tab. 19 - zeigt eine Proportionalität an und stellt damit den zweiten hier erbrachten Beleg für eine Karplus-Beziehung der vicinalen SnSi-Kopplung dar (Abb.4). Die Regressionsgerade wird durch die Gleichung

$$y = 8.90x - 10.4 \quad r = 0.97$$

beschrieben.

Wie bereits bei der entsprechenden Auftragung für die 1,2-Distannylethane fällt der etwas zu hohe Wert für den Dimethylaminomethylrest auf, für dieses Phänomen kann jedoch noch keine Erklärung gegeben werden.

Korrespondierende HH- und SnSi-Kopplungen der Silylstannylalkane

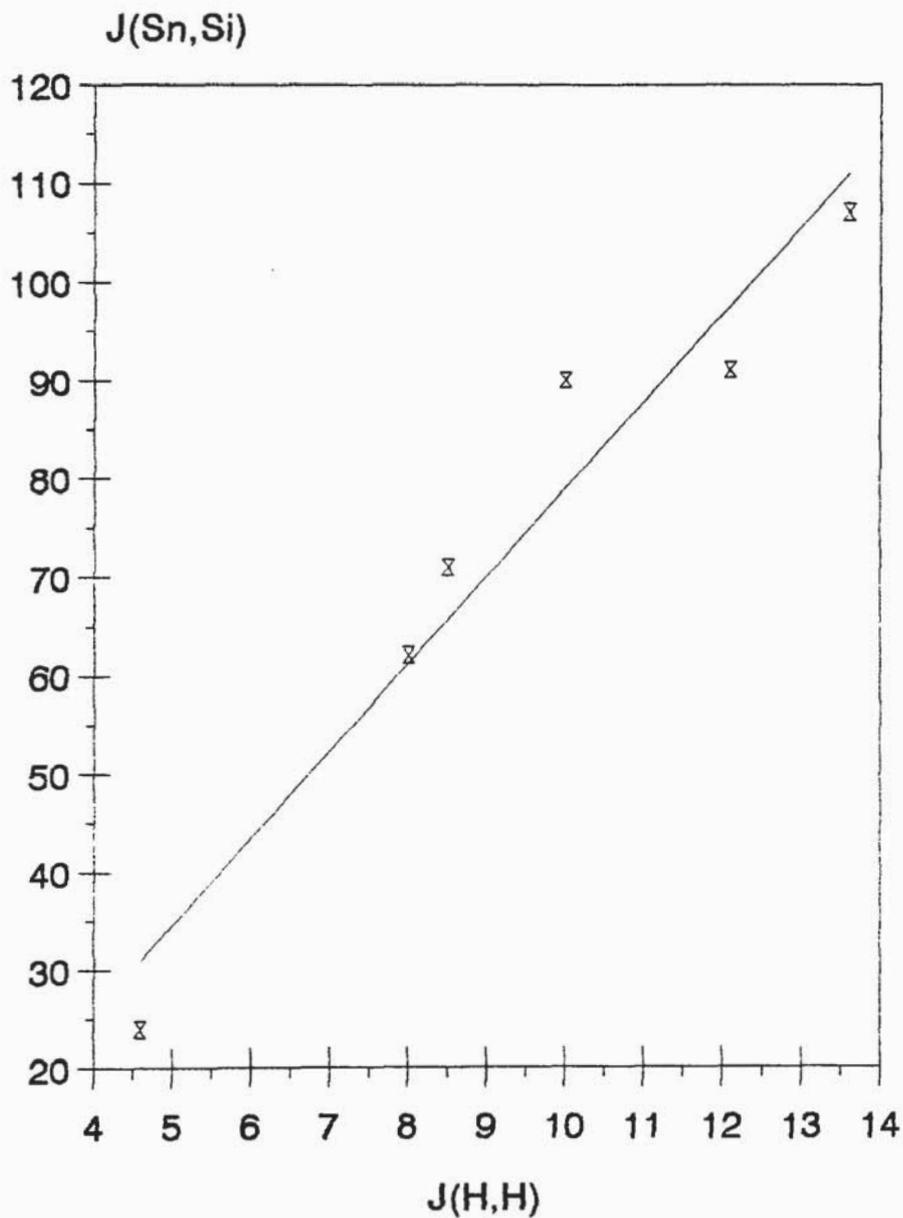


Abb.4

Tabelle 19:

Korrespondierende vicinale SnSi- und HH-Kopplungen in den Verbindungen $\text{Me}_3\text{SnCRHCH}_2\text{SiMe}_3$

R	$^3J(\text{SnSi})$	$^3J(\text{HH})$
H	107	13.6
Ph	91	12.1
CH_2NMe_2	89	10.0
CH_2OMe	71	8.5
CH_2OH	61	8.0
CMe_2OH	24	4.6

Tabelle 20:

^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{SnCHR}'\text{CH}_2\text{SiMe}_3$

Vers.	R	R'	$\delta(\text{Sn})$ (ppm)	$\delta(\text{Si})$ (ppm)	$^3J(\text{SnSi})$ (Hz)
69	Me	CH_2OH	3.9	1.5	61
70	Me	CHMeOH (I)	-1.1	1.7	59
	Me	CHMeOH (II)	-3.1	1.7	59
71	Me	CMe_2OH	-2.2	1.4	24
72	Me	CH_2OMe	5.8	1.6	71
73	Me	CH_2NMe_2	-1.8	1.6	89
74	Me	Ph	1.2	2.3	91
75	Bu	CH_2NMe_2	-16.3	1.5	83
76	Bu	CH_2OMe	-11.4	1.5	75
77	Bu	CMe_2OH	-16.0	1.7	31

Tabelle 21:

 ^{13}C -NMR-Daten der Silylstannylalkene $\text{R}'_3\text{Sn}^2\text{CHR}^1\text{CH}_2\text{SiMe}_3$

Vers.	R'	R	$\delta(\text{SnR}'_3)$ $^1\text{J}(\text{SnC})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$ $^1\text{J}(\text{SiC})$	$\delta(^1\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Si}^1\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$	$\delta(^2\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$	$\delta(\text{C}_R)$ $^2\text{J}(\text{SnC}_R)$	$\delta(\text{R})$
69	Me	CH_2OH	-10.2 (313)	-1.0 (51)	16.5 (51) (19)	25.3 (389)	67.7 (20)	-
70	Me	CHMeOH (I)	-8.8 (310)	-0.9 (51)	15.7 (50) (19)	32.4 (383)	72.5 (18)	22.6 (31)
	Me	CHMeOH (II)	-8.8 (310)	-1.0 (51)	16.3 (50) (19)	32.4 (383)	72.9 (20)	23.8 (18)
71	Me	CMe_2OH	-7.4 (310)	-1.2 (51)	15.5 (n.b.) (15)	37.7 (402)	75.3 (15)	29.2 29.3
72	Me	CH_2OMe	-10.2 (313)	-0.9 (50)	17.1 (n.b.) (22)	22.6 (392)	78.4 (22)	58.2
73	Me	CH_2NMe_2	-10.1 (308)	-0.7 (51)	17.8 (n.b.) (28)	22.2 (430)	65.6 (22)	45.7
74	Me	Ph	-10.7 (308)	-1.0 (51)	18.7 (51) (24)	28.6 (333)	148.0 (33)	123.3 125.9 128.0

Fortsetzung Tabelle 21:

Vers.	R'	R	$\delta(\text{SnR}'_3)$ $^1\text{J}(\text{SnC})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$ $^1\text{J}(\text{SiC})$	$\delta(^1\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Si}^1\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$	$\delta(^2\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$	$\delta(\text{C}_R)$ $^2\text{J}(\text{SnC}_R)$	$\delta(\text{R})$
75	Bu	CH_2NMe_2	a)	-0.7 (n.b.)	18.4 (n.b.) (25)	21.9 (n.b.)	65.9 (18)	45.8
76	Bu	CH_2OMe	11.1, 13.7 27.5, 29.3	-0.9 (50)	17.7 (n.b.) (23)	22.3 (333)	78.2 (20)	58.0
77	Bu	CMe_2OH	10.6, 13.7 27.7, 29.3	-0.9 (50)	15.8 (n.b.) (15)	36.8 (313)	75.4 (10)	29.5 30.1

a) wegen Überlappung mit Eduktsignalen nicht zugeordnet

Tabelle 22:

¹H-NMR-Daten der Silylstannylalkane Me₃SnCHRCH₂SiMe₃, Bezeichnung der Protonen gemäß S.70, Rotamer A

Vers.	R	$\delta(\text{SnMe}_3)$ $^2J(\text{SnH})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$	$\delta(\text{H}_A)$ $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ $^3J(\text{H}_A\text{H}_X)$	$\delta(\text{H}_B)$ $^3J(\text{H}_B\text{H}_X)$	$\delta(\text{H}_X)$	$\delta(\text{R})$
69	CH ₂ OH	-0.01 (51.2)	-0.07	0.70 (14.0) (8.0)	0.72 (4.5)	1.45	a)
70	CHMeOH (I)	0.02 (50.6)	-0.03	n.z.	n.z.	1.54	b)
	CHMeOH (II)	0.06 (50.6)	0.05	n.z.	n.z.	1.42	c)
71	CMe ₂ OH	0.03 (50.6)	-0.02	0.76 (14.5) (4.6)	0.76 (7.5)	1.37	d)
72	CH ₂ OMe	-0.01 (51.8)	-0.02	0.72 (14.5) (8.5)	0.77 (5.0)	1.55	e)
73	CH ₂ NMe ₂	-0.04 (51.2)	-0.03	0.58 (15.1) (10.0)	0.81 (4.6)	1.59	f)
74	Ph	-0.16 (51.2)	-0.04	1.02 (14.8) (12.1)	1.35 (3.9)	2.61	6.92- 7.21

a) CH₂OH: 3.59 (m), 3.76 (m) b) CHMe: 4.04 (m), CHMe: 1.12 (d,

³J(HH) = 5.9) c) CHMe: 3.97 (m), CHMe: 1.14 (d, ³J(HH) = 5.9)

d) CMe₂OH: 1.15 (s), 1.16 (s) e) OMe: 3.26 (s), CH₂OMe: 3.35 (dd, ²J(HH) =

8.9, ³J(HH) = 6.9), 3.55 (dd, ³J(HH) = 6.6) f) CH₂NMe₂: 2.21 (dd,
²J(HH) = 11.5, ³J(HH) = 11.5), 2.35 (dd, ³J(HH) = 6.9), NMe₂: 2.10 (s)

n.z.: wegen Signalüberlappung nicht zugeordnet

3.7.2. Halodemethylierungen der hydrierten Verbindungen

Für die Halodemethylierungen der Silylstannylethane wird HgCl_2 anstelle von Me_2SnBr_2 eingesetzt, da im Rahmen von Untersuchungen zu Mercurodestannylierungen (vgl. Kap.6.1.) auch die – wenngleich unwahrscheinliche – Möglichkeit eines Hg-Si-Austausches berücksichtigt werden sollte. Dabei zeigt sich, daß sich die Silylstannylethane bei Halodemethylierungen in gleicher Weise wie die Distannylethane verhalten.

Enthält die Ausgangsverbindung einen koordinationsfähigen Substituenten, hier $\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$, findet eine Zersetzung statt, so daß das Molekülgerüst im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht mehr nachgewiesen werden kann (Vers.78).

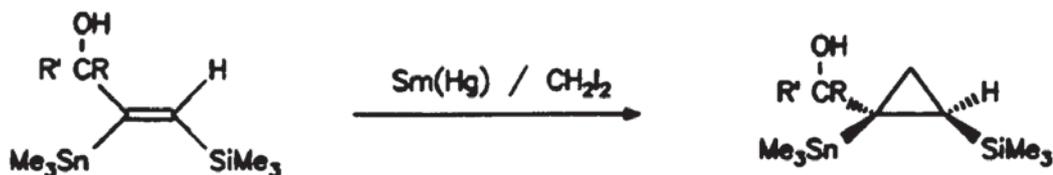
Hingegen läßt sich die Phenylverbindung glatt chlorodemethylieren (Vers.79) :



Die spektroskopischen Parameter zeigen die erwarteten Veränderungen, insbesondere eine deutliche Erhöhung von $^3\text{J}(\text{SnSi})$. Die beiden $^3\text{J}(\text{HH})$ -Kopplungen belegen eine annähernde Transstellung der Metallreste. Die vollständigen NMR-Daten finden sich im experimentellen Teil.

3.7.3. Cyclopropanierungen

Auch bei den Cyclopropanierungen von Silylstannylalkenen kann weitgehend auf das bereits bei den Distannylverbindungen Erörterte verwiesen werden. Setzt man allylische Alkohole ein, so beobachtet man erneut einen drastische Abhängigkeit des Umsatzes vom Substitutionsgrad an der $\text{CRR}'\text{OH}$ -Gruppe (Vers.80-81) :



Vers.80 : R = R' = H 100% Umsatz, 68% Ausbeute

Vers.81 : R = H, R' = Me 40% NMR-Umsatz

Für die CHMeOH-substituierte Verbindung kann nur ein Diastereomer spektroskopisch identifiziert werden.

Die NMR-Daten der 1,2-bisstannylierten und der 1-Silyl-2-stannylcyclopropane weisen keine auffälligen Unterschiede auf. Die beobachteten $^3J(\text{SnSi})$ -Kopplungen sind mit 26 bzw. 28 Hz etwa um den Faktor 10 kleiner als die entsprechenden $^3J(\text{SnSn})$ -Werte, was dem allgemein gültigen Größenunterschied zwischen SnSi- und SnSn-Kopplungen etwa entspricht, und liefern somit ein weiteres Indiz dafür, daß sich die beiden hier untersuchten Paare vicinaler Kopplungen gleichartig verhalten.

Tabelle 23:

NMR-Untersuchung der
Silylstannylcyclopropane



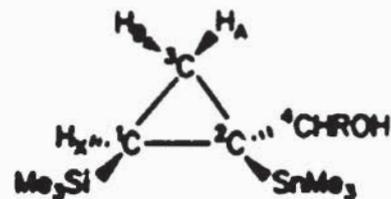
^{119}Sn -NMR: R = H $\delta = 9.7$ ppm $^3J(\text{SiSn}) = 26$

R = Me $\delta = 3.1$ ppm $^3J(\text{SiSn}) = 28$

^{29}Si -NMR: R = H $\delta = 1.2$ ppm

R = Me $\delta = 1.2$ ppm

^{13}C -NMR:



R	$\delta(\text{SnMe}_3)$ $^1\text{J}(\text{SnC})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$ $^1\text{J}(\text{SiC})$	$\delta(^1\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Si}^1\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$	$\delta(^1\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})$	$\delta(^2\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$	$\delta(^4\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Sn}^4\text{C})$
H	-8.1 (336)	-0.9 (51)	11.0 (69) (13)	17.9 (509)	10.7 (10)	76.5 (18)
Me	-7.1 (333)	-0.6 (51)	8.3 (n.b.) (9)	23.1 (n.b.)	10.4 (12)	76.8 a) (33)

a) $\delta(\text{CHMe}) = 23.2$

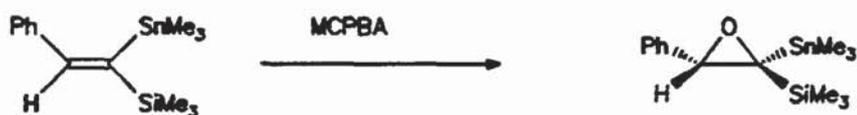
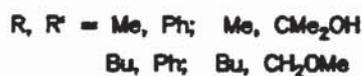
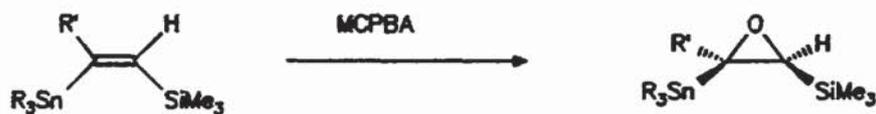
^1H -NMR:

R	$\delta(\text{SnMe}_3)$ $^2\text{J}(\text{SnH})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$	$\delta(\text{H}_X)$ $^3\text{J}(\text{H}_A\text{H}_X)$ $^3\text{J}(\text{H}_B\text{H}_X)$	$\delta(\text{H}_A)$ $^2\text{J}(\text{H}_A\text{H}_B)$	$\delta(\text{H}_B)$	$\delta(\text{R})$
H	0.11 (50.6)	-0.02	-0.47 (6.9) (10.2)	0.44 (3.6)	0.54	2.84 3.81 a)
Me	0.10 (51.8)	-0.01	-0.29 (7.2) (10.2)	0.39 (3.6)	0.70	b)

a) CH_2OH . $^3\text{J}(\text{HH}) = 10.5$. b) wegen Überlappung mit Eduktsignalen nicht zugeordnet

3.7.4. Epoxidierungen

An vier 1,2- und einem 1,1-substituierten Vertreter wird demonstriert, daß sich Silylstannylalkene mit *m*-Chlorperbenzoesäure ohne Schwierigkeiten epoxidieren lassen: (Vers.82-86) :



Die Einführung des Me₃Si-Restes hat auf die NMR-spektroskopischen Daten im Vergleich zu den Distannyloxiranen kaum Einfluß : die ³J(SnSi)- bzw. ²J(SnSi)-Kopplungen sind erneut um etwa den Faktor 10 verringert, d.h., die Analogie zwischen SnSn- und SnSi-Kopplungen beweist sich wiederum.

Die Me₃Si-Gruppen der vicinal substituierten Oxirane absorbieren praktisch bei konstantem Feld (δ = -1 ppm), während der Silylrest des 1,1-Silylstannylepoxids bei um 5 ppm tieferen Feld erscheint.

Die Stannylgruppen werden mit einer Ausnahme in einem Bereich von -18 bis -30 ppm registriert, was der Resonanz der Me₃Sn-Gruppen mit geminalem organischen Rest in den Distannyloxiranen entspricht.

Die vollständigen Multikern-NMR-Daten sind in den Tab. 24 - 26 angeführt.

Tabelle 24:

²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-Daten der Silylstannyloxirane des Typs



Vers.	R	R'	δ(Si) (ppm)	δ(Sn) (ppm)	³ J(SiSn) (Hz)
82	Me	Ph	-1.0	-7.4	4.4
83	Me	CMe ₂ OH	-1.0	-18.3	7.2
84	Bu	Ph	-1.1	-26.1	3.3
85	Bu	CH ₂ OMe	-1.0	-29.7	4.4
86	Me a)	Ph	4.1	-18.8	81.4

a) Me₃Sn- und Me₃Si-Rest geminal

Tabelle 25:

 ^{13}C -NMR-Daten der Silylstannyloxirane $\text{Me}_3\text{Si}^1\overline{\text{CHO}^2}\text{CR}'(\text{SnR}_3)$

Vers.	R	R'	$\delta(\text{SnR}_3)$ $^1\text{J}(\text{SnC})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$	$\delta(^1\text{C})$ $^1\text{J}(\text{SiC})$ $^2\text{J}(\text{SnC})$	$\delta(^2\text{C})$ $^1\text{J}(\text{SnC})$	$\delta(\text{C}_R)$ $^2\text{J}(\text{SnC})$	$\delta(\text{R})$
82	Me	Ph	-0.6	5.1	67.8	70.6	155.1	131.0
			(341)	(53)	(67)	(504)	(50)	132.9
					(15)			135.4
83	Me	CMe_2OH	-5.7	-1.8	52.7	70.2	73.8	24.0
			(337)	(52)	(69)	(521)	(58)	27.9
					(18)			
84	Bu	Ph	10.9, 13.7	-2.2	60.3	64.0	148.8	123.9
			27.4, 28.8	(52)	(69)	(409)	(46)	125.5
					(14)			128.0
85	Bu	CH_2OMe	10.3, 13.6	-2.2	54.6	61.4	83.2	58.5
			27.4, 29.0	(52)	(69)	(417)	(46)	
					(13)			
86	Me a)	Ph	-8.1	-2.9	60.1 b)	62.7 c)	139.7	125.8
			(331)	(53)	(15)	(343)	(11)	127.3
								128.1

a) Me_3Si - und Me_3Sn -Rest geminalb) tertiärer Ringkohlenstoff, $^2\text{J}(\text{SnC})$ c) quartärer Ringkohlenstoff, $^1\text{J}(\text{SnC})$

Tabelle 26:

$^1\text{H-NMR}$ -Daten der Distannyloxirane $\text{Me}_3\text{Si}\overline{\text{CHO}}\text{CR}'(\text{SnR}_3)$

Vers.	R	R'	$\delta(\text{SnR}_3)$ $^2\text{J}(\text{SnH})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$	$\delta(\text{H}_{\text{Ring}})$ $^3\text{J}(\text{SnH})$	$\delta(\text{R})$
82	Me	Ph	0.15 (53.8)	0.19	2.18 (20.4)	7.10–7.30
83	Me	CMe_2OH	0.22 (53.2)	0.12	2.40 (23.6)	b)
84	Bu	Ph	0.75–1.05 1.16–1.58	0.19	2.11 (19.0)	7.05–7.33
85	Bu	CH_2OMe	0.67–0.98 1.19–1.56	0.07	1.97 (17.8)	c)
86	Me a)	Ph	-0.18 (53.8)	0.12	4.14 (19.6)	7.20–7.30

a) Me_3Si - und Me_3Sn -Rest geminal b) CMe_2OH : 1.12 (s), 1.25 (s),
 OH : 2.00 c) CH_2OMe : 3.26 (m), 3.27 (m), OMe : 3.26

3.8. Versuch einer Hydroborierung eines Distannylalkens

Die Vermutung, daß das Reaktionspotential der olefinischen Doppelbindung in Distannylalkenen noch nicht erschöpft ist, wird durch eine exemplarische Umsetzung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethen mit 9-BBN belegt (Vers. 87) :



Versuche radikalisch initiiertes Additionen an 1,2-Distannylalkene waren bislang selten erfolgreich: so gelang die radikalische Addition von Me_3SnH nur in zwei Fällen [101], während mit Ph_2PH unerwünschte Folgereaktionen des durch primären Angriff von Ph_2P gebildeten Radikals eintreten [102]. Der Erfolg der durchgeführten Hydroborierung scheint demnach maßgebend durch den nicht radikalischen Reaktionsablauf – bekanntlich wird für Hydroborierungen ein Vierzentrenmechanismus angenommen [98] – bedingt zu sein.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum erscheint die zum Borylrest geminale Stannylgruppe deutlich tieffeldverschoben bei +14.3 ppm, zudem erfährt das Signal dieser Stannylgruppe eine starke Verbreiterung durch die Nachbarschaft der Quadrupolkerne ^{10}B / ^{11}B . Die $^3\text{J}(\text{SnSn})$ -Konstante von 840 Hz spricht für ein Vorzugskonformer, in dem die Me_3Sn -Gruppen durch den Borylrest etwas aus der trans-Stellung abgelenkt sind.

Eine Analyse des Dreispinsystems an der Ethanbrücke wird im ^1H -NMR-Spektrum durch die breiten Signale des Borylrestes verhindert.

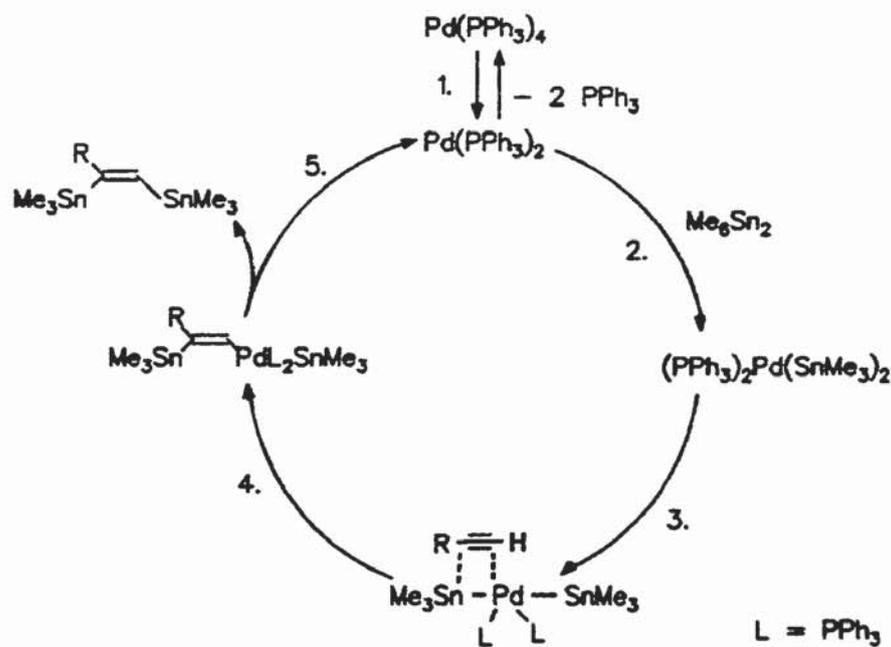
Eine Auslotung der Möglichkeit zur Hydroborierung von Distannyl- und auch Silylstannylalkenen soll weitergehenden Untersuchungen vorbehalten bleiben.

4. Untersuchungen zu neuen palladiumkatalysierten Bisstannylierungen

4.1. Überprüfung der Eignung verschiedener Katalysatorsysteme für die Bisstannylierung reaktiver Alkine

Additionen von Distannan an Alkine und Allene wurden, wie erwähnt, bislang fast ausschließlich durch $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ katalysiert, ohne daß nach alternativen Katalysatoren gesucht wurde [12–15].

Um Entscheidungskriterien für die Wahl eines reaktiveren Katalysators zu gewinnen, soll der für Bismetallierungen durch $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ allgemein akzeptierte Katalysatorcyclus am Beispiel der Addition von Me_3Sn_2 an terminale Alkine kurz skizziert werden. Die katalytische Wirksamkeit des Pd-Komplexes beruht dabei, wie bei der homogenen Katalyse durch metallorganische Verbindungen allgemein, auf seiner Fähigkeit, durch Dissoziation in eine koordinativ ungesättigte Spezies überzugehen, die nach Durchlaufen mehrerer Elementarschritte regeneriert wird.



1. Dissoziation des Palladium-Komplexes unter Bildung eines 14-Elektronenkomplexes
2. Oxidative Insertion von Pd(0) in die SnSn-Bindung
3. Koordinative Anlagerung an die Dreifachbindung
4. Addition an die Dreifachbindung
5. Reduktive Eliminierung des Distannylalkens unter Wiederherstellung des Pd(0)-Komplexes

Welche Möglichkeiten der Variation des Palladium-Komplexes bieten sich nun an?

- Nach Erfahrungen aus diesem Arbeitskreis schwankt die katalytische Aktivität von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ bei Bisstannylierungen je nach verwendeten Katalysator erheblich. Durch ein Katalysatorsystem, bei dem sich die Vorstufe der eigentlich aktiven Spezies erst in situ bildet, könnte die Abhängigkeit von der physikalischen Katalysatoraktivität vermieden werden.
- Ein Weg, zumindest die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, besteht darin, Komplexe mit schwächer gebundenen Liganden einzusetzen, so daß die Bildung des 14-Valenzelektronen-Komplexes PdL_2 leichter erfolgt als im Fall von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, da PPh_3 nach dem σ -Donator / π -Akzeptor-Synergismus relativ stark gebunden ist. Solche alternativen Liganden sind Olefine, häufig Cyclooctatetraen oder Dibenzylidenaceton [103-105]. Weiterhin ist auch die Möglichkeit bekannt, den niedervalenten Pd-Komplex in situ zu erzeugen, indem man etwa $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ zum Dihydrido-Komplex reduziert, der spontan H_2 abspaltet [106-108].
- Die Rolle der im ungesättigten PdL_2 verbleibenden Liganden ist bei Bismetallierungen unbekannt; im Fall von Stille-Kupplungen sind Liganden in wenigen Arbeiten empirisch variiert worden, ohne daß allgemeine Gesetzmäßigkeiten bekannt sind [109-112].

Phenylacetylen, Dimethylpropargylamin, Methylpropargylether und 3-Methylbutin-3-ol stellen reaktive Alkine für Pd(PPh₃)₄-katalysierte Additionsreaktionen mit Me₅Sn₂ dar [13]. Daher sollen diese Alkine im folgenden bei der Überprüfung der Aktivität verschiedener Katalysatoren eingesetzt werden.

Das leicht darstellbare und - im Gegensatz zu Pd(PPh₃)₄ - luftstabile Pd(DBA)₂ (DBA = E,E-PhCH=CHC(O)CH=CHPh) weist den Vorteil eines deutlich auf der Seite des niedervalenten Pd-Komplexes liegenden Dissoziationsgleichgewichts auf. Dieser Komplex soll daher sowohl alleine als auch in der Kombination mit verschiedenen Liganden im Molverhältnis 1:2 eingesetzt werden: als Liganden werden PPh₃, P(OEt)₃, P(OCH₂)₃CEt und Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ gewählt. Pd(DBA)₂ / 2 PPh₃ ermöglicht den Vergleich mit Pd(PPh₃)₄, Pd(DBA)₂ / 2P(OCH₂)₃CEt wurde bereits bei der Bissilylierung von Phenylacetylen erfolgreich eingesetzt [123]. Im Fall von Pd(DBA)₂ / Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ soll der Einfluß eines Chelatliganden erstmals geprüft werden.

Pd(OAc)₂ / ^tBuMe₂NC katalysiert die intramolekulare Bissilylierung eines Alkens [206] und sollte demnach auch Bisstannylierungen katalysieren.

Einige wenige stabile 14-Elektronenkomplexe des Palladiums sind literaturbekannt. Sie werden erhalten, indem man (η⁵-C₅H₅)(η³-C₃H₅)Pd mit sterisch anspruchsvollen Phosphinen umsetzt [113]:



Das so dargestellte Pd(PcHex₃)₂ soll exemplarisch als ein ungesättigter Komplex eingesetzt werden, bei dem die die Addition einleitende Dissoziation des Pd-Katalysators nicht erforderlich ist.

In Tab.27 sind die Umsätze mit den zugehörigen Reaktionszeiten und Temperaturen angegeben (Vers.88-98).

Tabelle 27:

^1H -NMR-spektroskopisch erhaltene Umsätze bei der Reaktion von Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CH}$ mit Me_6Sn_2 in Gegenwart verschiedener Katalysatoren

Vers.	Kat.	R	T [°C]	Umsatz / t
88	$\text{Pd}(\text{DBA})_2 / 2 \text{PPh}_3$	Ph	70	100 % / 3 h
89	$\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	Ph	70	0 % / 5 d
90	" / "	CMe_2CH	70	0 % / 5 d
91	$\text{Pd}(\text{PcHex}_3)_2$	Ph	70	100 % / 3 h
92	"	CMe_2CH	70	100 % / 2 h
93	$\text{Pd}(\text{OAc})_2 / 2 \text{}^t\text{BuCH}_2\text{CMe}_2\text{NC}$	Ph	70	95 % / 3 h
94	$\text{Pd}(\text{DBA})_2 / 2 \text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CET}$	Ph	70	88 % / 3 h a)
95	" / "	CMe_2CH	65	85 % / 4 h b)
96	$\text{Pd}(\text{DBA})_2 / 2 \text{P}(\text{OEt})_3$	Ph	70	95 % / 3 h
97	$\text{Pd}(\text{DBA})_2$	CH_2CMe	RT	100 % / 1.5 h
98	$\text{Pd}(\text{DBA})_2$	CH_2NMe_2	RT	100 % / 6 h
[13]	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Ph	80	c) / 72 h
[13]	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	CMe_2CH	80	c) / 65 h
[13]	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	CH_2CMe	75	c) / 42 h
[13]	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	CH_2NMe_2	70	c) / 65 h

a) Nebenreaktion Alkinpolymerisation ; b) Nebenprodukt Me_4Sn

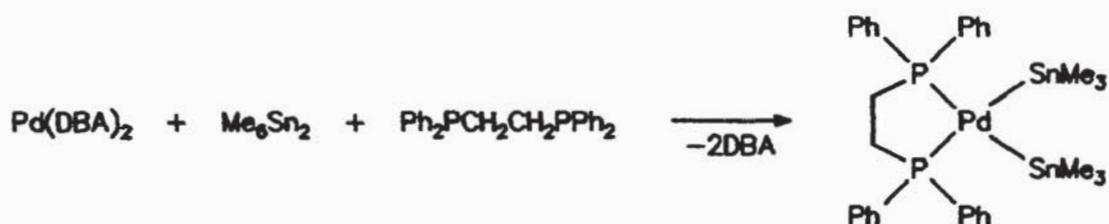
c) vermutlich vollständiger Umsatz

Folgende Schlußfolgerungen können gezogen werden :

1. Während die Aktivität von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ eine Abhängigkeit von der jeweiligen Katalysatorbeschaffenheit zeigt, garantiert $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / 2\text{PPh}_3$ eine minimale Reaktionszeit. In situ-Bildung der eigentlich katalytisch aktiven Spezies sowie hohe Stabilität des eingesetzten Pd-Komplexes sind entscheidende

Vorteile.

2. Die Kombination $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ katalysiert die Reaktion überraschend nicht. Eine denkbare Erklärung könnte in der Bildung eines stabilen Sn-Pd-Komplexes liegen; dieser ist – auf anderem Weg dargestellt – in der Literatur beschrieben, die dort ausschließlich schwingungsspektroskopische Charakterisierung ist jedoch unbefriedigend [114] :



Um die Vermutung der Bildung einer solchen stabilen Zwischenstufe zu prüfen, werden $\text{Pd}(\text{DBA})_2$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ und Me_6Sn_2 äquimolar in Benzol- d_6 umgesetzt (Vers.99). Es fällt ein gelber, in Benzol etwas löslicher Feststoff aus; im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird ausschließlich Me_6Sn_2 detektiert, im ^{31}P -NMR-Spektrum finden sich ein Haupt- und drei Nebenprodukte. Der postulierte Sn-Pd-Komplex bildet sich demnach nicht.

3. Setzt man mit $\text{Pd}(\text{PcHex}_3)_2$ einen stabilen 14-Elektronenkomplex ein, so wird eine hohe Katalysatoraktivität beobachtet. Gegen eine routinemäßige Verwendung dieses Komplexes spricht seine geringe Stabilität sowie seine aufwendige – da mehrstufige – Darstellung.

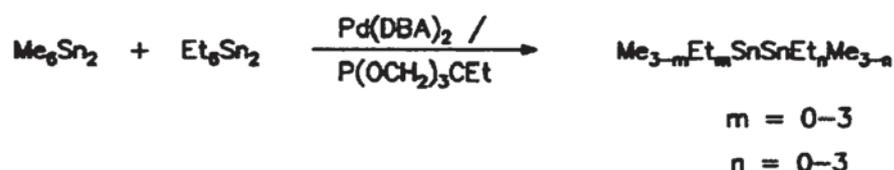
4. Phosphit-Liganden sind für die Katalyse der Bisstannylierung grundsätzlich geeignet, eine Abgrenzung gegenüber Triphenylphosphin kann jedoch erst bei Verwendung weniger aktiver Alkine erfolgen (vgl. Kap.4.3.).

Die unerwartete Bildung von Me_4Sn in Vers.95 ist bisher erst in einem Fall von Killing beschrieben worden, der bei der Reaktion von 3-Chlor-3-methyl-butin-1 mit Me_6Sn_2 , Me_4Sn als Hauptprodukt beobachtet :



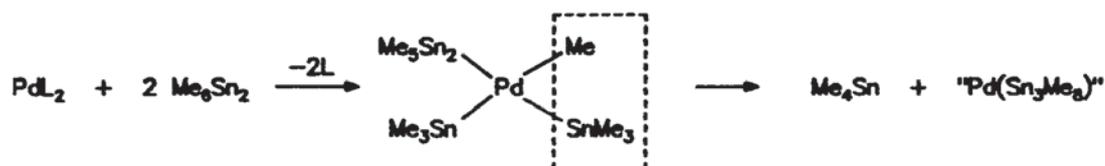
Da bei weiteren in dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen von Me_6Sn_2 mit wenig reaktiven Mehrfachbindungssystemen unter Katalyse von $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / Phosphit in mehreren Fällen teilweise große Mengen an Me_4Sn gebildet werden, soll dieses Phänomen bereits an dieser Stelle erörtert werden.

Als Schlüsselexperiment erweist sich die Umsetzung von Me_6Sn_2 mit Et_6Sn_2 unter Zusatz von $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / $2\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CEt}$. Nach 3 d Reaktionszeit bei 70°C haben sich alle denkbaren gemischten Distannane in gleichem Verhältnis gebildet (Vers.100):



Dieses Ergebnis ist nur zu deuten, indem man neben dem Einschub in die Sn-Sn- auch einen Einschub in die Sn-C-Bindung annimmt. Daß sich die Dissoziationsenergien beider Bindungen nicht sehr unterscheiden, ist bekannt, denn bei photochemischen Umsetzungen mit Me_6Sn_2 können beide Bindungen homolytisch gespalten werden [115].

Wenn man annimmt, daß sich ein Pd-Atom gleichzeitig in eine Sn-Sn- und eine Sn-C-Bindung einschleibt, so wird die Me_4Sn -Bildung plausibel :



Der gleichzeitige Einschub in zwei Bindungen ist aus der Symmetrisierung

von Silylstannanen zu Disilan und Distannan ebenfalls bekannt (vgl. Kap.4.4.). Eine analog zu Vers.100 durchgeführte Umsetzung in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ führt zu keiner Umsetzung (Vers.101).

Setzt man Monostannane ein, so bleibt der Einschub in die Sn-C-Bindung ebenfalls aus, was im Vergleich der Sn-C-Bindungsenergien der Mono- und Distannane einsichtig ist (Vers.102).

5. Die katalytische Aktivität ist - wie das Beispiel $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / $2\text{-Me}_3\text{CCH}_2\text{CMe}_2\text{NC}$ zeigt - nicht auf Phosphin- bzw. Phosphit-Liganden beschränkt.

6. Setzt man $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ ohne Ligand ein, so kann die Reaktion erstmals bei Raumtemperatur durchgeführt werden; im Fall des Methylpropargylethers verläuft sie sogar stark exotherm.

4.2. Versuche neuer Bisstannylierungen von Alkinen, Alkenen und Isonitrilen

4.2.1. Versuche zur Addition von Hexabutyldistannan an Alkine

Im Unterschied zu Hexamethyldistannan addiert sich Hexa-n-butyldistannan unter konventionellen Bedingungen ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator; $T = 70\text{-}85^\circ\text{C}$) nur unvollständig an aktivierte, terminale Alkine. Da es sich bei den Pd-katalysierten Bisstannylierungen um Gleichgewichtsreaktionen handelt - vgl. auch Kap. 4.3 / 4.4 dieser Arbeit -, kann der Umsatz unter Ausnutzung der Tatsache, daß das Reaktionsvolumen der Additionen negativ ist, durch Durchführung der Reaktionen unter Hochdruck gesteigert werden [127].

Da sich Methylpropargylether mit $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ exotherm mit Me_6Sn_2 umsetzt (vgl. Vers.97), soll nun geprüft werden, inwieweit durch Wahl dieses Katalysators Additionen von Bu_6Sn_2 zu einem höheren Grad ablaufen. Das Ergebnis dieser Versuche ist den bisher bekannten Ergebnissen in Tab.28 gegenübergestellt.

Im Fall des Methylpropargylethers führt die durch $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ katalysierte Reaktion zu einem dem unter Hochdruck erhaltenen vergleichbaren Umsatz (Vers.103). Der mäßige Umsatz im Fall des 3-Methyl-butin-3-ols zeigt jedoch, daß auch unter $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ -Katalyse der Durchbruch zu wenigstens weitgehend vollständigen Bisstannylierungen mit Bu_6Sn_2 nicht gelingt (Vers.104).

Tabelle 28:

Reaktionsbedingungen und Umsätze bei Additionen von Bu_6Sn_2 an Alkine $\text{RC}\equiv\text{CH}$

Vers.	R	Reaktionsbedingungen	Umsatz
	MeOCH_2	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ / 3 d / 70°C / 0.1 MPa	77% [167]
	"	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ / 39 h / 60°C / 750 MPa	67% [127]
	"	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ / 5 d / 20°C / 1300 MPa	≥95% [127]
103	"	$\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / 2 d / 20°C / 0.1 MPa	90%
103	"	$\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / 2 d / 70°C / 0.1 MPa	95%
	Me_2COH	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ / 15 h / 80°C / 0.1 MPa	30% [67]
104	"	$\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / 2 d / 70°C / 0.1 MPa	20%

4.2.2. Versuche zur Bisstannylierung von Olefinen, Isonitrilen und mittelständigen Alkinen

Die Addition eines Distannans an ein Olefin ist bislang noch nicht gelungen. Jedoch beschrieben Hayashi et al. kürzlich die zweifache Germylierung von Ethylen, die sie durch unterschiedliche Pd-Komplexe katalysierten [116] :



Katalysator : Pd(PPh ₃) ₄	15%
PdCl ₂ (PMe ₃) ₂	77%
Pd(DBA) ₂ / P(OCH ₂) ₃ CEt	100%

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse erscheint es sinnvoll, das Katalysatorsystem Pd(DBA)₂ / 2P(OEt)₃ auch für die Bisstannylierung von Ethylen sowie einiger aktivierter Olefine, i.e. Norbornen, Tetrachlorethylen und Fumaronitril, einzusetzen. Die gewünschten Distannylethane werden in keinem Fall gebildet (Vers.105-108).

Im Fall der drei substituierten Olefine entstehen beträchtliche Mengen Me₄Sn, am meisten mit ca. 75% in der Umsetzung des Fumaronitrils.

Die Pd(PPh₃)₄-katalysierte Umsetzung von Isonitrilen mit Disilanen und Silylstannanen führt nach Ito et al. zu einem Einschub des Isonitrils in die jeweilige Metall-Metall-Bindung [117-118] :



Hingegen ist eine entsprechende Darstellung bisstannylierter Imine aus Isonitrilen und Distannan unbekannt. Zwar besitzt Me_6Sn_2 eine im Vergleich zu $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ abgeschwächte Reaktivität – $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ kann im Unterschied zu Me_6Sn_2 an viele mittelständige Alkine $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ -katalysiert addiert werden [55] –, jedoch sollte die Verwendung eines aktiveren Katalysatorsystems dies kompensieren können. Orientierende Versuche verlaufen dennoch negativ (*Vers.109–110*):



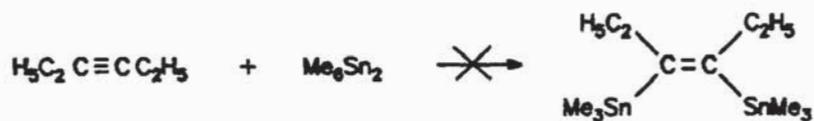
$\text{R} = \text{Ph}, n\text{-Bu}$

Katalysator: $\text{Pd}(\text{DBA})_2/\text{P}(\text{OEt})_3$

Es entstehen große Mengen Me_4Sn , ohne daß eine Adduktbildung beobachtet wird. Daher werden keine weiteren Versuche in dieser Richtung unternommen.

Sieht man von substituierten Propiolsäureestern ab, so konnten bis auf zwei Ausnahmen bislang nur terminale Alkine palladium-katalysiert bisstannyliert werden; bei den reaktiven Alkinen handelt es sich um 1,4-Dimethoxybutin-2, das eine zweifach aktivierte Doppelbindung aufweist, sowie um 1,4-Diphenyl-butadiin [13,67].

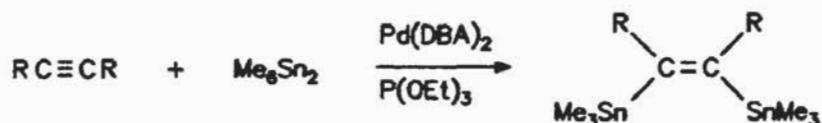
In dem Bemühen, die Palette von Addukten aus Me_6Sn_2 und mittelständigen Alkinen zu erweitern, wird zunächst 3-Hexin in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / Phosphit umgesetzt. Dabei tritt keine Reaktion ein (*Vers.111–112*):



Katalysator: a) $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$
 b) $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CEt}$

Auch die Umsetzung eines Alkins mit einer Koordinationsstelle in α -Stellung zur Dreifachbindung führt nicht zum Erfolg: 1-Phenyl-2-diphenylphosphinoacetylen verhält sich in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$ gegenüber Me_6Sn_2 inert (Vers. 113).

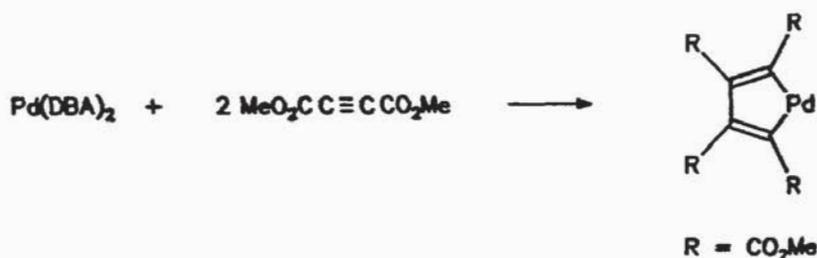
Größere Erfolgsaussichten bestehen bei den aktivierten Alkinen Tolan und Acetylendicarbonsäuredimethylester; in der Tat wird nun die Bildung neuer Distannylethene beobachtet (Vers. 114–115)



$\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}; \text{Ph}$

Im Fall des Diesters ist die Selektivität der Reaktion jedoch gering und es werden ca. 45% Me_4Sn gebildet, im Fall des Tolans wird ein Umsatzgrad von 30% nicht überschritten.

Mosley und Maitlis beschreiben die Bildung eines Palladacyclopentadiens aus der stöchiometrischen Umsetzung von $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ und Acetylendicarbonsäuredimethylester [119]:



Daß die Addition des Distannans an den Diester dennoch gelingt und die

Reaktion nicht auf der Stufe des Palladacyclus stehenbleibt, zeigt, daß die Pd-Insertion in die SnSn-Bindung offensichtlich bevorzugt ist.

Die NMR-Daten der neu dargestellten Distannylethene finden sich in Tab.29.

Tabelle 29:

NMR-Daten der Distannylalkene des Typs $Z-R^1C(SnMe_3)=^1CR(SnMe_3)$

	Ph	CO ₂ Me
$\delta(Sn)$	-43.8	-33.1
$^3J(^{119}Sn^{119}Sn)$	370 c)	341 c)
$\delta(SnCH_3)$	-6.4	-7.1
$^1J(SnC)$	334	366
$\delta(^1C)$	161.0	161.3
$^1J(Sn^1C)$	449	n.b.
$^2J(Sn^1C)$	71	28
$\delta(C_R)$	146.6 a)	171.9 b)
$^2J(SnC_R)$	46	41
$^3J(SnC_R)$	86	48
$\delta(SnCH_3)$	0.1	0.1
$^2J(SnH)$	54	58
$\delta(R)$	7.1-7.4	3.5

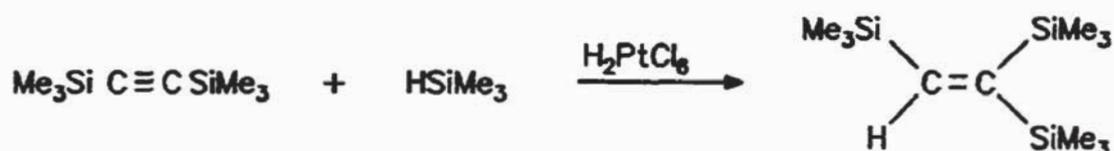
a) $\delta(CH_2)$ = 124.2, 127.0, 131.3 ppm b) $\delta(CO_2CH_3)$ = 51.6 ppm

c) durch Multiplikation von $^3J(^{117}Sn^{119}Sn)$ mit 1.0465

4.3. Darstellung und Umsetzungen der ersten 1,1,2-Tristannylethene [143]

Über die Synthese drei- und vierfach silylierter Ethene ist in der Literatur mehrfach berichtet worden. So wurde Tris(trimethylsilyl)ethen erstmals als

Nebenprodukt bei der Umsetzung von $(\text{Cl}_2\text{SiCCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ mit Methylmagnesiumchlorid erhalten [120]. Einen systematischen Zugang zu trisilylierten Ethenen eröffnet die platinkatalysierte Hydrosilylierung von Disilylethin [121],

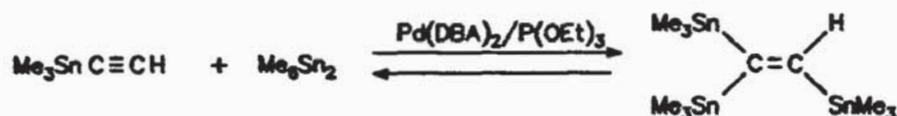


wobei unter analoger Reaktionsführung auch SiCl_2 -substituierte Edukte erfolgreich eingesetzt wurden.

Schließlich beschreiben Sakurai et al. Tetrakis(trimethylsilyl)ethen, das sie aus 1,1,2,2-Tetramethyl-3,4-bis(trimethylsilyl)-1,2-disila-3-cyclobuten durch sukzessive Umsetzung mit Brom und Methylolithium erhalten [122].

4.3.1. Darstellung der 1,1,2-Tristannylethene

Tri- und Tetrastannylethene sind hingegen bislang unbekannt. Daher soll versucht werden, durch katalytische Bisstannylierung von Stannylalkinen Zugang zu dieser Verbindungsklasse zu erhalten, wofür sich das gewöhnlich eingesetzte $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ nicht eignet. Die größere Aktivität des Katalysatorsystems $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$ erweist sich dabei erneut (*Vers.116*) :

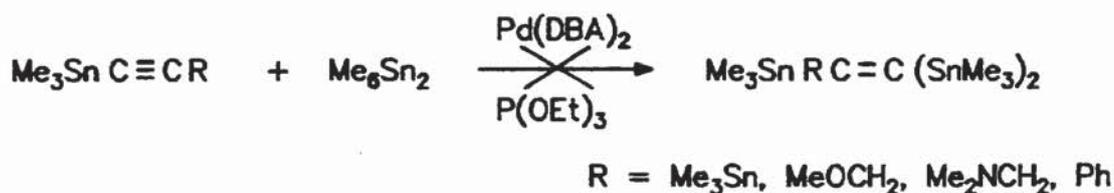


Die Reaktion verläuft nur bis zu einem Gleichgewichtsumsatz, der auch bei Verlängerung der Reaktionsdauer nicht überschritten wird. Bei der Destillation tritt – wie auch an anderer Stelle beobachtet (vgl. Kap.4.4.) – teilweise Zersetzung unter Rückbildung der Edukte und somit unter

Verringerung der Ausbeute ein. Desaktiviert man den Katalysator durch Zusatz von PPh_3 , so läßt sich die Verbindung problemlos destillieren.

An dieser Stelle sei eingefügt, daß tert.-Butylacetylen und Trimethylsilylacetylen mit dem gleichen Katalysatorsystem keine Additionsreaktionen eingehen (*Vers.117-118*). Dies kann als Beleg dafür gesehen werden, daß der sterische Anspruch von Me_3E -Gruppen ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn}$) weniger durch den Radius des Atoms E als vielmehr durch den E-C-Bindungsabstand bestimmt wird. Aus dem gleichen Grund wird bei Additionen von $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ an 1-Alkine der Trimethylsilylrest stets in terminaler Position beobachtet [44-45].

Weitere Versuche, Bis(trimethylstannyl)ethin sowie mit aktivierenden Resten substituierte Stannylalkine analog umsetzen, scheitern (*Vers.119-122*) :

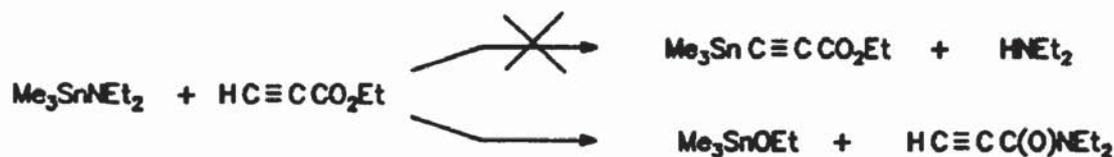


In Kap.4.1. wurde gezeigt, daß reaktive Alkine mit Pd(DBA)_2 ohne Zusatz eines Liganden sogar bei Raumtemperatur Me_6Sn_2 addieren. Es wird daher exemplarisch versucht, den in terminaler Position trimethylstannylierten Methylpropargylether unter katalytischer Wirkung von Pd(DBA)_2 umzusetzen; dies führt weder bei Raumtemperatur noch nach Temperaturerhöhung auf 70°C zur Bildung eines Tristannylethens. (*Vers.123*).

Die Estergruppe stellt den bei Bisstannylierungen am stärksten aktivierenden Substituenten dar, denn terminal substituierte Propiolsäureester können nach Piers et al. im Unterschied zum allgemeinen Reaktionsverhalten mittelständiger Alkine $\text{Pd(PPh}_3)_4$ -katalysiert bisstannyliert werden [124-125].

Stannylierte Propiolsäureester sind nach der für Stannylalkine üblichen

Darstellungsmethode nicht zugänglich. Setzt man nämlich Propiolsäureester mit Stannylamin um, wird ein Stannylether gebildet [23]:

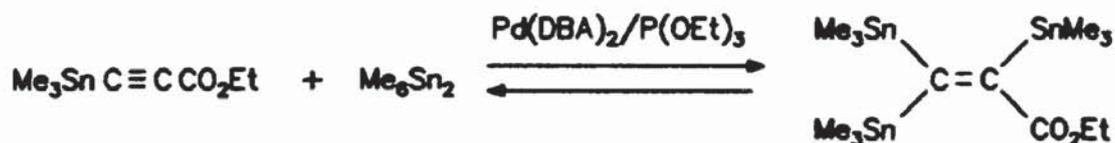


Alternativ wird daher versucht, den Propiolsäureester gezielt in 1-Stellung zu lithieren und das Lithioalkin mit Me_3SnCl abzufangen. Entscheidend ist die Verwendung einer wenig nucleophilen Base, die nicht an der Estergruppe angreift. Diese Bedingung wird von Lithiumdiisopropylamid erfüllt (*Vers.124*):



Das neue Stannylalkin wird in 46% Ausbeute erhalten, die spektralen Daten finden sich im experimentellen Teil.

Bei gleicher Reaktionsführung wie in *Vers.116* kann nun ein zweites Tristannylethen dargestellt werden (*Vers.125*):



In diesem Fall kann auch der Zusatz von Triphenylphosphin ein erhebliches Maß an Rückreaktion bei der Destillation nicht unterbinden.

Versuche, Tristannylethene mit höher alkylierten Stannylgruppen zu synthetisieren, gelingen nicht (*Vers.126–127*). Bei der Umsetzung sowohl von

Me_3Sn_2 mit Tributylstannylacetylen als auch von Et_3Sn_2 mit Trimethylstannylacetylen beobachtet man einen Alkylgruppenaustausch an den Stannylgruppen, der sich u.a. in der Bildung gemischter Distannane äußert. Der Einschub des Katalysators in die SnC-Bindungen stellt demnach den bevorzugten Reaktionsweg dar.

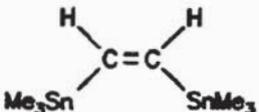
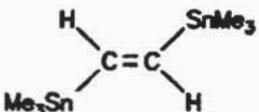
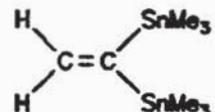
Die Derivatisierung des Tris(trimethylstannyl)ethens durch Bromodemethylierung mit Me_3SnBr_2 , eine in der Regel mit Distannylalkenen problemlos ablaufende Umsetzung, führt nicht zum Erfolg (*Vers.128*). Die Reaktion verläuft unter rascher Schwarzfärbung, nach Entfernen von Me_3SnBr werden nur Zersetzungsprodukte beobachtet.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der beiden Tristannylethene führt trotz der einfachen Struktur der Moleküle zu einem Zuordnungsproblem. Während die jeweils größte aus den beiden Tripeln von $^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$ -Kopplungen als $^3J(\text{SnSn})_{\text{trans}}$ identifiziert werden kann, ist eine Unterscheidung zwischen den beiden jeweils verbleibenden Kopplungen zunächst nicht möglich, und damit kann vorerst nur die an der trans-Kopplung nicht beteiligte Stannylgruppe eindeutig zugeordnet werden. Eine Gegenüberstellung mit den SnSn-Kopplungen der 1,1- und Z/E-1,2-Distannylethene liefert keine weiteren Aufschlüsse, da die bei den Tristannylethenen beobachteten Kopplungen erheblich größer und damit nicht vergleichbar sind.

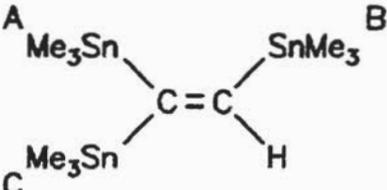
Um dennoch eine Zuordnung erzielen zu können, werden folgende Wege beschritten :

1. Anwendung einer Inkrementenmethode
2. Vergleich mit einer analogen Si-Verbindung
3. Versuche zur Darstellung cyclischer Tristannylethene

zu 1: Durch Vergleich der ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen der drei isomeren Bis-(trimethylstannyl)-ethene [13,33] mit denen des Trimethylstannylethens [33] können Verschiebungsinkremente für die jeweils zweite in das Molekül eingeführte Trimethylstannylgruppe ermittelt werden :

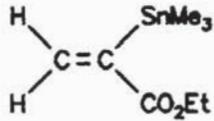
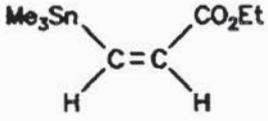
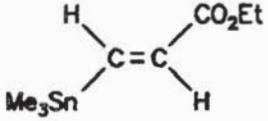
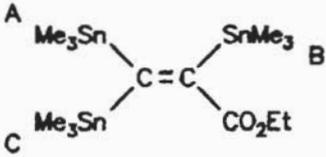
	$\delta^{119}\text{Sn}(\text{ppm})$	Inkrement
$\text{Me}_3\text{SnCH}=\text{CH}_2$	- 40.0	
	- 60.6	- 20 für eine cis-vicinale SnMe_3 -Gruppe
	-52.3	- 12 für eine trans-vicinale SnMe_3 -Gruppe
	-19.3	+ 20 für eine geminale SnMe_3 -Gruppe

Verwendet man die so ermittelten Inkremente, so erhält man für das Tris-(trimethylstannyl)-ethen die nachfolgenden ^{119}Sn -Verschiebungen :

		berechnet	gemessen
	$\text{Me}_3\text{Sn A}$	- 40	- 50
	$\text{Me}_3\text{Sn B}$	- 72	-80
	$\text{Me}_3\text{Sn C}$	- 32	-30

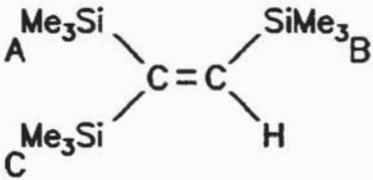
Diese lassen sich qualitativ den gemessenen Werten zuordnen; durch Vergleich mit den Meßwerten ergibt sich daraus als Hypothese, daß die geminale SnSn-Kopplung größer als die cis-vicinale ist.

Wiederholt man dieses Verfahren mit dem Ester, so wird trotz der Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen ^{119}Sn -Verschiebungen wiederum eine qualitative Zuordnung möglich [126]:

	$\delta^{119}\text{Sn}$ (ppm)	Inkrement
	-27.8	+12.2 für eine geminale CO ₂ Et-Gruppe
	-51.2	-11.2 für eine cis-vicinale CO ₂ Et-Gruppe
	-32.5	+7.5 für eine trans-vicinale CO ₂ Et-Gruppe
		
Me ₃ Sn A	berechnet -32.5	gemessen -37
Me ₃ Sn B	-60	-52
Me ₃ Sn C	-43	-48

Auch in diesem Fall folgt, daß die geminale SnSn-Kopplung die cis-vicinale übertrifft.

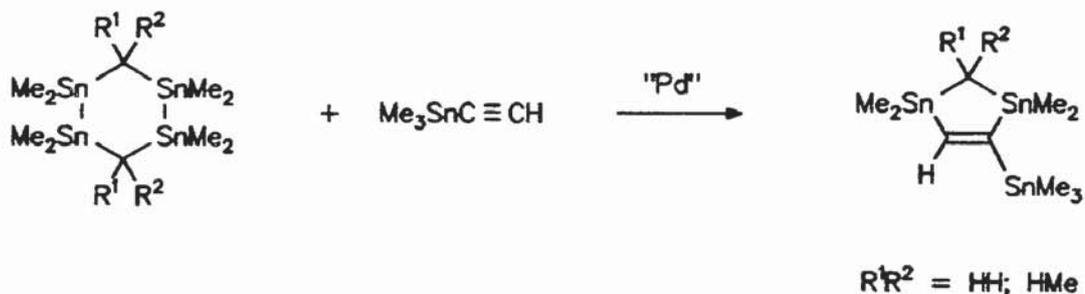
zu 2: Der Vergleich mit dem Tris(trimethylsilyl)ethen bekräftigt die Annahme, daß die zum Wasserstoff geminale Stannygruppe bei höchstem, die zum Wasserstoff cis-vicinale bei tiefstem Feld erscheint [121] :

	SiMe ₃ A	-8.3
	SiMe ₃ B	-11.3
	SiMe ₃ C	-0.9

zu 3: Nach Mitchell und Killing entstehen bei der Pd(PPh₃)₄-katalysierten Reaktion von Tetrastannacyclohexanen mit Alkinen 1,3-Distannacyclopentene

(vgl. Kap.3.2.1.).

Unter Verwendung des Katalysatorsystems $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$ gelingt es, diesen Reaktionstyp auf die Synthese zweier Tristannylethene auszudehnen, bei denen zwei Stannylgruppen in den Ring involviert sind (*Vers.129-130*):



Setzt man den an den beiden C-Brücken jeweils dimethylsubstituierten Sechsring ein, so findet keine Reaktion statt (*Vers.131*). Dies steht in Einklang mit den in Kap.3.2.1. erörterten Ergebnissen, denenzufolge das Dodecamethyltetrastannacyclohexan im Vergleich mit den acht- bzw. zehnfach methylierten Ringen eine niedrigere Reaktivität besitzt.

Bei den beiden erfolgreichen Umsetzungen werden als Nebenprodukte $\text{CRH}(\text{SnMe}_2)_2$ und Me_6Sn_2 beobachtet, diese "aufmethylierten" Fragmente der Sechsringe stellen offensichtlich Analoga zu dem bei Reaktionen mit Me_3Sn_2 häufig beobachteten Me_4Sn dar (vgl. Kap.4.1.).

Die Spektrenanalyse der neuen Fünfringe bestätigt die oben getroffene Zuordnung der ^{119}Sn -NMR-Daten der beiden acyclischen Tristannylethene. Die chemische Verschiebung von Sn-Kernen reagiert empfindlich auf Ringspannungen [31,33]; daher erscheinen die beiden im Ring befindlichen Sn-Kerne bei ca. 100 ppm tieferem Feld als die exständige Stannylgruppe. Letztere kann somit eindeutig zugeordnet werden, die kleinere der beiden ^{119}Sn - ^{119}Sn -Kopplungen dieser Stannylgruppe muß daher der geminalen Kopplung entsprechen.

Für die SnSn-Kopplungen in den Tristannylethenen bestätigt sich die vermutete Beziehung

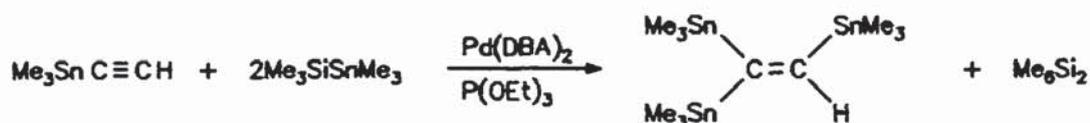
$${}^3J(\text{SnSn})_{\text{trans}} > {}^2J(\text{SnSn}) > {}^3J(\text{SnSn})_{\text{cis}}$$

Ein ähnliches Zuordnungsproblem stellt sich nochmals bei den SnH_{vin} -Kopplungen, kann jedoch durch Aufnahme des gekoppelten ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrums leicht gelöst werden. Im Unterschied zum Tris(trimethylsilyl)-ethen [121] ist die cis-vicinale Metall-Wasserstoff-Kopplung größer als die geminale :

$${}^3J(\text{SnH})_{\text{trans}} > {}^3J(\text{SnH})_{\text{cis}} > {}^2J(\text{SnH})$$

Die NMR-Daten der Tristannylethene finden sich in der Tabelle 30.

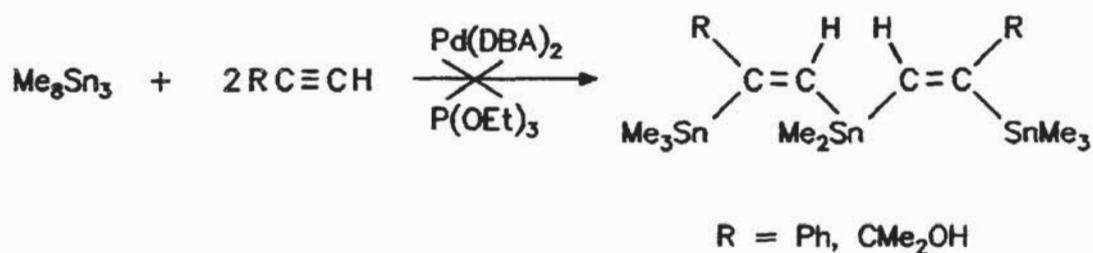
An die Untersuchungen der Tristannylethene anschließend, liegt es nahe, zu prüfen, ob auch 1-Trimethylsilyl-2,2-bis-(trimethylstannyl)-ethen analog durch Addition von $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ an Trimethylstannylacetylen erhalten werden kann. Überraschend wird dabei die Bildung des Tristannylethens beobachtet (*Vers.132*):



Dies bedeutet, daß das Silylstannan einer palladiumkatalysierten Disproportionierung zu Distannan und Disilan unterliegt, Me_6Sn_2 addiert sich im nächsten Schritt zum Tristannylethen, während sich Me_6Si_2 inert verhält. In diesem Zusammenhang kann auch das Ergebnis von Versuchen zu Additionen mit Octamethyltristannan interpretiert werden:

Me_6Sn_3 verhält sich in Gegenwart von $\text{Pd(PPh}_3)_4$ als Katalysator reaktions-

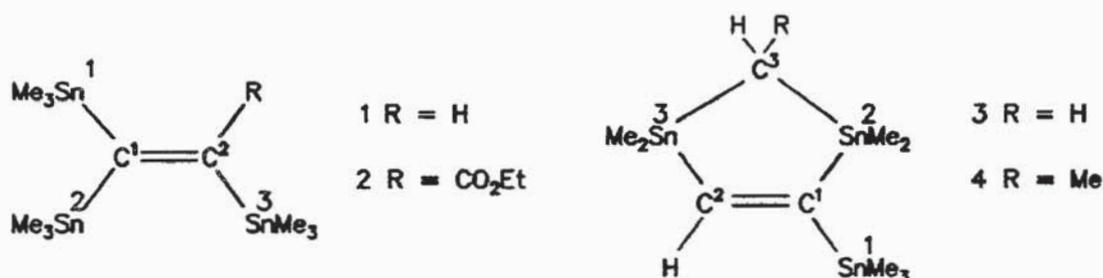
träger als Me_6Sn_2 und setzt sich mit terminalen Alkinen nicht um [128]. Auch mit dem aktiveren Katalysatorsystem $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$ tritt der erwartete zweifache Einschub in die beiden SnSn -Bindungen des Tristannans nicht ein (Vers.133-134):



Stattdessen beobachtet man eine Vielzahl von Zersetzungsprodukten des Tristannans; dies läßt den Schluß zu, daß der gewählte Katalysator mit unsymmetrischen Di- bzw. Trimetallverbindungen generell Symmetrisierungsreaktionen eingeht, die die erwünschte Produktbildung verhindern.

Tabelle 30:

Multikern-NMR-Daten der 1,1,2-Tristannylethene



	1	2	3	4
$\delta(\text{Sn}^1)$	-30.6	-48.0	-30.5	-32.8
$\delta(\text{Sn}^2)$	-50.2	-37.7	94.5	87.1
$\delta(\text{Sn}^3)$	-81.3	-52.0	56.8	50.1
$^2J(\text{SnSn})$	1011	736	1188	1078
$^3J(\text{SnSn})_{\text{cis}}$	824	622	736	936
$^3J(\text{SnSn})_{\text{trans}}$	1513	1070	1546	1569
$\delta((\text{CH}_2)_3\text{Sn}^1)$	-6.8	-4.5	-8.9	b)
$^1J(\text{SnC}^1)$	329	333	n.b.	
$\delta((\text{CH}_2)_3\text{Sn}^2)$	-7.4	-4.8	-7.0	
$^1J(\text{SnC}^2)$	334	328	n.b.	
$\delta((\text{CH}_2)_3\text{Sn}^3)$	-8.2	-4.9	-6.7	
$^1J(\text{SnC}^3)$	324	335	n.b.	
$\delta(\text{C}^1)$	176.2	167.6	174.7	175.9
$^1J(\text{SnC}^1)$	249,366	n.b.	257,320	253,n.b.
$^2J(\text{SnC}^1)$	42	n.b.	28	n.b.
$\delta(\text{C}^2)$	167.5	166.4	166.6	167.2
$^1J(\text{SnC}^2)$	467	n.b.	435	418
$^2J(\text{SnC}^2)$	42,66	n.b.	38,56	37,56
$\delta(\text{C}^3)$	-	194.2 a)	-19.9	-10.0 c)
$\delta((\text{CH}_2)_3\text{Sn}^1)$	0.11	0.10	0.14	0.12
$^2J(\text{SnH}^1)$	50.8	n.b.	n.b.	n.b.
$\delta((\text{CH}_2)_3\text{Sn}^2)$	0.17	0.21	0.20	0.14
$^2J(\text{SnH}^2)$	51.4	n.b.	n.b.	n.b.
$\delta((\text{CH}_2)_3\text{Sn}^3)$	0.18	0.21	0.20	0.17
$^2J(\text{SnH}^3)$	52.8	n.b.	n.b.	n.b.
$\delta(=\text{CH})$	7.77	-	8.34	8.30
$^2J(\text{SnH})$	132.9		144.4	147.0
$^3J(\text{SnH})_{\text{cis}}$	174.9		198.8	188.4
$^3J(\text{SnH})_{\text{trans}}$	268.7		264.4	253.4

a) CO_2Et ; $\delta(\text{OEt}) = 14.2/60.8$

b) $\delta(\text{SnMe}) = -9.6, -9.5, -9.1, -7.5, -7.3$, nicht einzeln zugeordnet

c) $\delta(\text{CHMe}) = 14.6$

4.3.2. Versuche zur Lithiierung von Tris(trimethylstannyl)-ethen

Organolithiumverbindungen besitzen einen hohen synthetischen Wert, da sie durch viele Nucleophile abgefangen werden können und so neue C-C-Verknüpfungen und zahlreiche Transmetallierungen erlauben. Einen einfachen Zugang zu Organolithiumverbindungen ermöglicht der Zinn-Lithium-Austausch an Stannylalkenen, der mit Methyl- bzw. Butyllithium bei tiefer Temperatur abläuft und lediglich unreaktives Tetraorganostannan als Nebenprodukt liefert [21-23].

Vor diesem Hintergrund wurden 1,1- und 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkene ausführlich untersucht. Dabei zeigte sich, daß das Lithiierungsgleichgewicht bei den 1,2-Distannylalkenen deutlich auf der linken Seite liegt,



so daß Rutschow nur für R = Ph, CH₂NMe₂ Hydrolysate der Lithiostannylalkene nachweisen konnte [101].

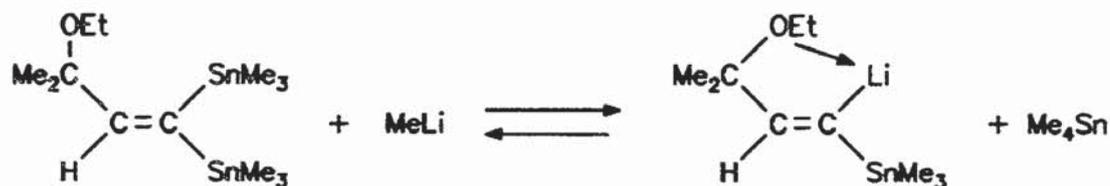
Bei den 1,1-Distannylalkenen des Typs RCH=C(SnMe₃)₂ gelangen Amamria nur mit den Resten ^tBu und Ph Transmetallierungen, für die er den sterischen Druck der Substituenten verantwortlich machte [129] :



Bei weitergehenden Untersuchungen ergaben sich die nachstehenden Möglichkeiten, das Transmetallierungsgleichgewicht zu verschieben [23,130,131] :

1. Die Vergrößerung des sterischen Drucks des Substituenten durch Einbau

organischer Reste in Allylposition unter gleichzeitiger koordinativer Stabilisierung des Anionoids erweitert die Palette der aus 1,1-Distannylalkenen zugänglichen α -Lithiostannylalkene, z.B.:



2. Der Übergang zu 1,1-Distannylalkenen ohne olefinischen Wasserstoff ermöglicht vielfach glatte Lithierungen, da die Anionoiden eine deutliche Stabilisierung erfahren.

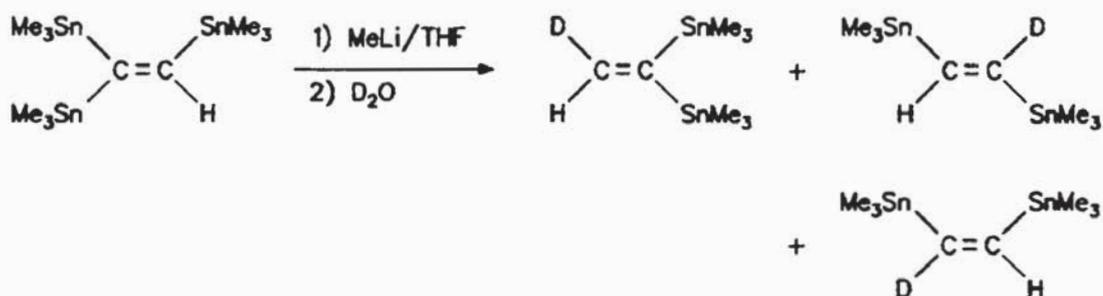
3. Die Wahl komplexierender Lösungsmittel erhöht die Carbanion-Aktivität des eingesetzten Alkylolithiums und kann zugleich das gewünschte Anionoid durch Chelatisierung stabilisieren. Auf diese Weise konnten vorher unreaktive Distannylalkene des Typs $\text{RCH}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$ erstmals lithiiert werden.

4. Durch kurzzeitiges Erwärmen der Anionoid-Lösung auf 0°C und Entfernen von Me_4Sn aus dem Gleichgewicht können einige wenige, sonst nicht mögliche Reaktionen von 1,2-Distannylalkenen erzwungen werden.

Das Tris(trimethylstannyl)-ethen enthält die Strukturmerkmale sowohl der 1,1- als auch der 1,2-Distannylethene, und es erscheint interessant zu untersuchen, inwieweit die bei diesen Verbindungen gewonnenen Erkenntnisse zu Lithierungen übertragen werden können.

Ein unter standardisierten Bedingungen ($T = -78^\circ\text{C}$, THF als Lösungsmittel, D_2O als Abfangreagenz) durchgeführter, orientierender Versuch verläuft wenig vielversprechend, da das Gleichgewicht deutlich auf der Eduktseite liegt und alle drei denkbaren Regioisomeren, wenngleich in unterschiedlichen

Mengen, nebeneinander gebildet werden (*Vers.135*):



Da die aus nur zwei Vertretern bestehende Klasse der Tristannylethene keine Variation der Substituenten erlaubt, bleiben nur die unter 3. und 4. genannten Möglichkeiten der Gleichgewichtsverschiebung.

Bei der Wahl von Dimethoxyethan als zweifach koordinierendem Lösungsmittel erhält man eine Anionidlösung tieferer Färbung; die Abfangreaktion mit H_2O liefert jedoch neben nicht umgesetztem Edukt (ca. 80%) nur unerwartet gebildetes Me_6Sn_2 sowie Spuren an Distannylethenen (*Vers.136*). Bei Verwendung von Me_3SiCl als Abfangreagenz finden sich keine Hinweise auf einen Sn-Si-Austausch, vielmehr ist die beobachtete Produktbildung dieselbe wie bei der Hydrolyse (*Vers.137*).

Es zeigt sich demnach, daß das Lithierungsgleichgewicht beim Tristannylethen deutlich auf der linken Seite liegt und daß die von einer geminalen und einer vicinalen Me_3Sn -Gruppe flankierte Stannylgruppe keinen der tert-Butylgruppe vergleichbaren sterischen Druck erfährt.

Um die Methode der Gleichgewichtsverschiebung durch Absaugen von Me_4Sn im Wasserstrahlvakuum anwenden zu können, muß mit TMEDA als Lösungsmittel geringer Flüchtigkeit gearbeitet werden. Bereits die im Vergleich zu den Umsetzungen in DME weit weniger intensive Färbung der Anionidlösung, die sich auch nach längerem Anlegen des Vakuums bei 0°C nicht vertieft, deutet auf ein weiterhin auf der Eduktseite liegendes Gleichgewicht hin. Nach einer wäßrigen Aufarbeitung findet sich Z-1,2-Bis-

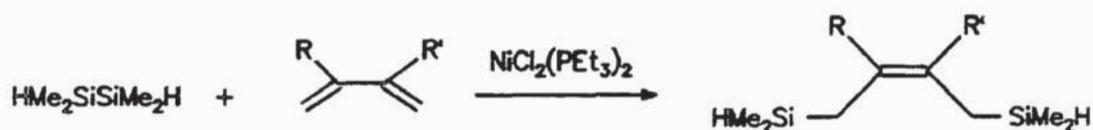
(trimethylstannyl)-ethen in geringer Menge, das geminal substituierte Distannylethen in Spuren (*Vers.138*).

Es bleibt somit festzustellen, daß Tris(trimethylstannyl)-ethen für Transmetallierungsreaktionen mit Methyllithium aufgrund des ungünstigen Lithiierungsgleichgewichts nicht zur Verfügung steht.

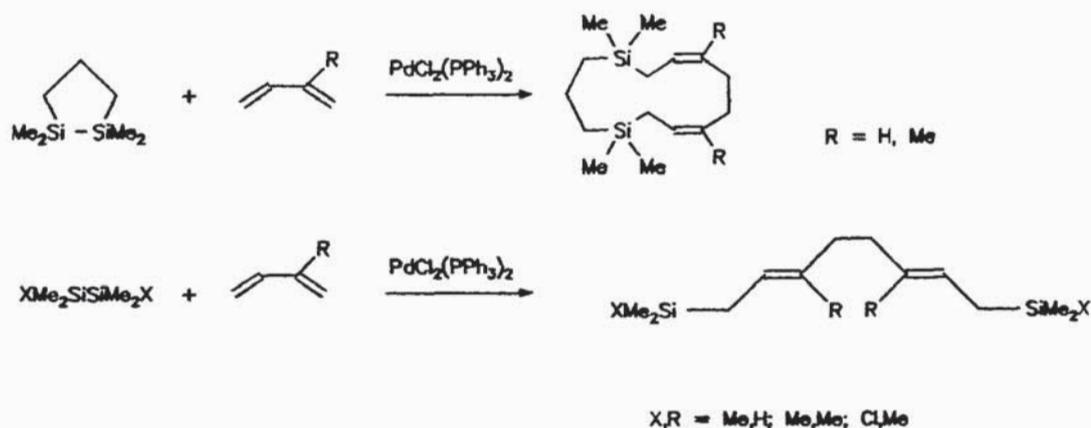
4.4. Bisstannylierungen von 1,3-Dienen [139]

4.4.1. Darstellung der 1,4-Bis(trimethylstannyl)-2-butene

Additionen von Dimetallverbindungen der 4.Hauptgruppe an 1,3-Diene beschränken sich bislang weitestgehend auf Disilane. Die erstmalige Bissilylierung von 1,3-Dienen wurde 1972 von Kumada et al. beschrieben, die die unter Ni-Katalyse ablaufende 1,4-Addition von 1,2-Dihydro-1,1,2,2-tetramethyldisilan zum Z-Addukt beobachteten [132]:



Sakurai et al. beschreiben im Gegensatz dazu die unter Pd(II)-Katalyse verlaufende 1:2-Cycloaddition verschiedener Disilane an Butadien und Isopren [133]:

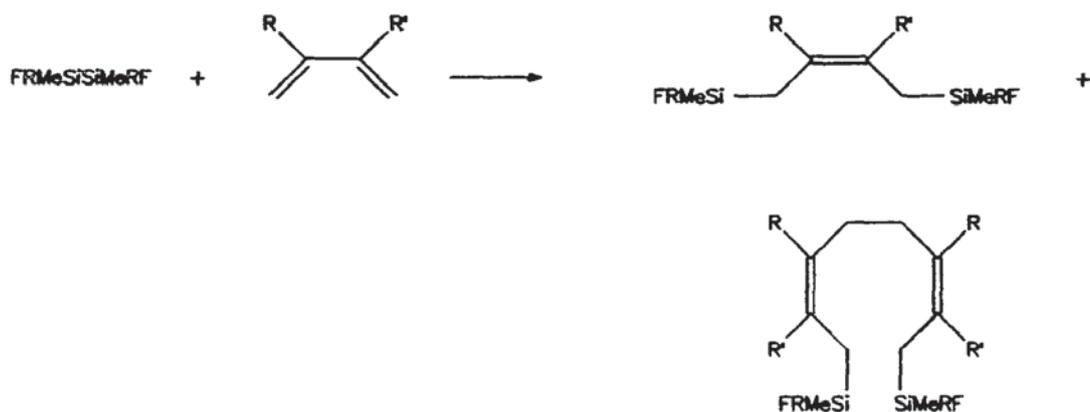


Hierbei ist zum einen die Abhängigkeit des Eintretens der Reaktion vom gewählten Katalysatorsystem bemerkenswert, da Pd(0)-Komplexe die Additionen nicht katalysieren, zum anderen verlaufen die Reaktionen streng stereospezifisch, d.h. unter Kopf-Kopf-Verknüpfung und unter Bildung der trans-trans-konfigurierten acyclischen bzw. der cis-cis-konfigurierten

cyclischen Verbindungen.

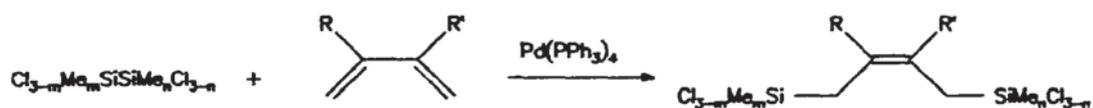
Auch in den nachfolgenden Veröffentlichungen zu diesem Thema werden unterschiedliche Produktbildungen berichtet :

Kumada et al. beobachten beim Einsatz von 1,2-Difluordisilanen ein Gemisch aus an den Doppelbindungen in allen Fällen cis-konfigurierten 1:1- und 1:2-Addukten [134]:

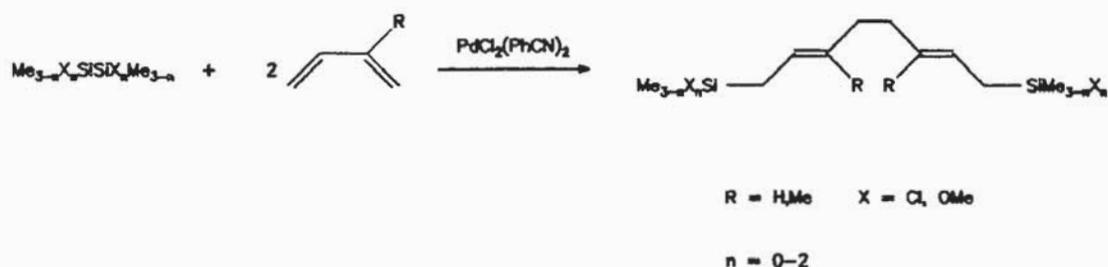


Katalysator : $\text{Pd(PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

Hingegen finden Watanabe et al. nur Z-1:1-Addukte, wenn sie chlorierte Disilane einsetzen [135]:



Sakurai et al. schließlich finden 1984 bei der Wahl von $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ wiederum 1:2-Addukte, die sich durch Kopf-Kopf-Verknüpfung und trans-substituierte Doppelbindungen auszeichnen [136]:

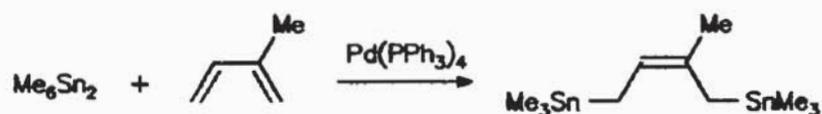


Eine Germylierung von Isopren mit $\text{ClMe}_2\text{GeGeMe}_2\text{Cl}$ in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CET}$ ergibt ein 1:1-Addukt mit E-Konfiguration [116].

Insgesamt zeigt sich, daß die verschiedenen denkbaren Reaktionswege, die zu den stereoisomeren 1:1- und 1:2-Addukten führen, energetisch nah beieinander liegen, und weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet [137,138] konnten weder zu einer befriedigenden Interpretation der Befunde noch zu einer gezielten Reaktionsführung beitragen.

Im Fall von Alkinen und Allenen konnte das zunächst auf Disilane angewandte Konzept der Palladium-katalysierten Bismetallierung erfolgreich auf Hexamethyldistannan übertragen werden.

Somit liegt es nahe, auch 1,3-Diene mit Me_6Sn_2 umzusetzen; ein entsprechender Versuch von Killing führte in 17% Ausbeute zu einem 1,4-Addukt von Me_6Sn_2 an Isopren [67] :



Das Produkt konnte NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden, jedoch konnte die Reaktion nie reproduziert werden. Bei späteren Versuchen konnten bei Umsetzung von Butadien und Isopren NMR-spektroskopisch Umsätze von max. 2-3% festgestellt werden [42]. Hier erweist sich, daß die Katalysatoraktivität von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ deutlich von der jeweils eingesetzten Substanz - vermutlich von der Oberflächenbeschaffenheit - abhängt.

Wie bereits erörtert, entfällt dieser Nachteil bei Verwendung des Katalysatorsystems $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$. Da der Übergang von PPh_3 zu $\text{P}(\text{OEt})_3$ zudem eine höhere Aktivität mit sich bringt, scheint eine erneute Umsetzung von 1,3-Dienen mit Me_6Sn_2 sinnvoll: In der Tat gelingt nun die erstmalige reproduzierbare 1,4-Bisstannylierung von 1,3-Dienen (*Vers.139-141*) :



Zwei Aspekte fallen dabei ins Auge :

1. Die Additionen erweisen sich als Gleichgewichtsreaktionen, d.h., auch bei großen Überschüssen an Dien wird Me_6Sn_2 nicht vollständig verbraucht, der entsprechende Umsatzgrad wird auch bei Verlängerung der Reaktionszeiten nicht überschritten.

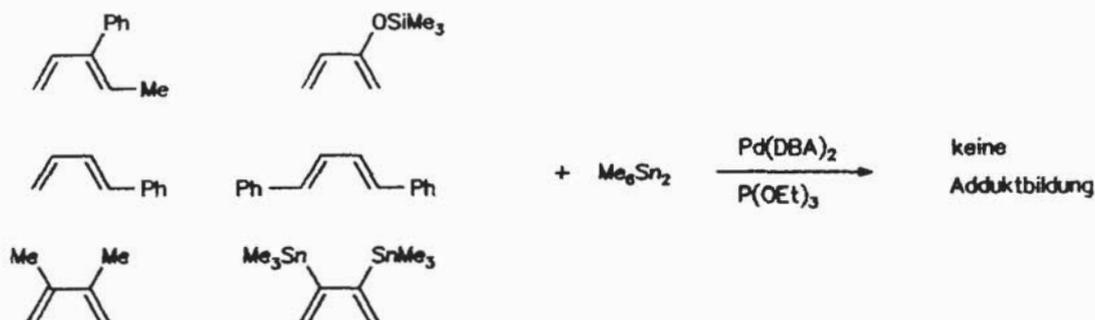
Werden die jeweiligen Rohprodukte nach Entfernen überschüssiger Edukte destilliert, tritt vollständige Rückbildung von Me_6Sn_2 ein; dies leuchtet ein, da das System $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$ sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion katalysiert. Aus diesem Grund werden nach Erreichen des Gleichgewichtsumsatzes Liganden zugegeben, in deren Gegenwart die Hinreaktion nicht abläuft (*Vers.140*). Dies gelingt mit zwei Äquivalenten $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ pro Äquivalent Pd-Komplex, da dieser Chelatligand in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ selbst die Addition von Me_6Sn_2 an terminale Alkine nicht bewirkt; doch auch das preisgünstigere PPh_3 verhindert die Rückbildung der Edukte bei der Destillation vollständig.

Im Fall der höher substituierten Distannane Et_6Sn_2 und Bu_6Sn_2 liegt das Gleichgewicht stark auf der Seite der Edukte (*Vers.142-144*):



Die angegebenen Umsätze werden aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum abgeschätzt, da eine destillative Abtrennung der Addukte von den hochsiedenden Distannanen nicht möglich ist.

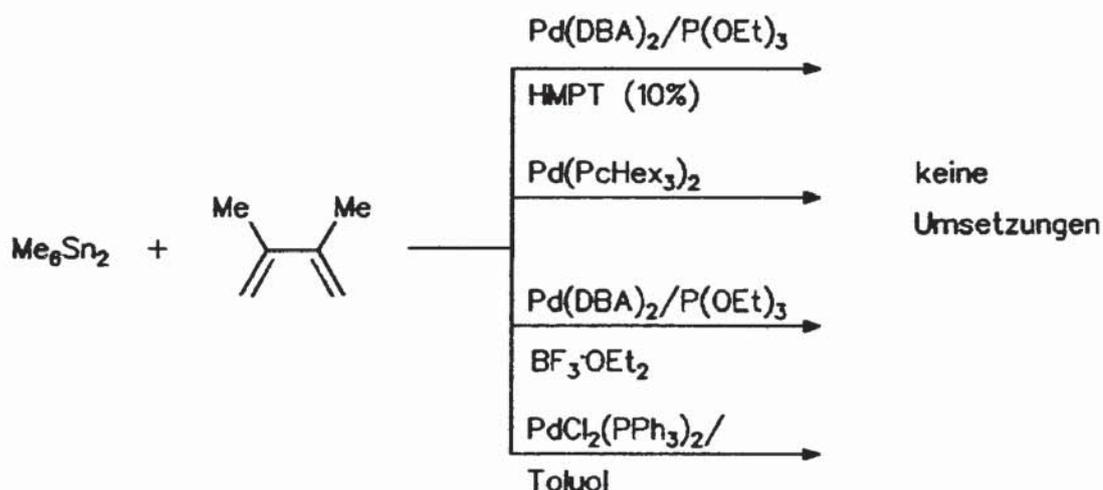
2. Die Reaktion ist auf nur drei Diene beschränkt, Substituenten in 1-Stellung, aber auch Me_3SiO - als alternativer Substituent in 2-Stellung werden nicht toleriert (*Vers.145-150*):



Dies entspricht einerseits den bei Bissilylierungen gemachten Erfahrungen, denn auch dort konnte nur eine kleine Palette von 1,3-Dienen – häufig genau dieselben – erfolgreich eingesetzt werden [132-138]. Andererseits überrascht das Ausbleiben der Reaktion mit 2,3-Dimethylbutadien, da sich die im Vergleich zu Isopren zusätzliche Methylgruppe im intermediär vermutlich gebildeten Palladacyclopenten abseits des Reaktionszentrums

befindet und zudem das Gleichgewicht zwischen s-cis- und s-trans-Form gegenüber Isopren praktisch unverändert ist: Die Energiebarrieren zwischen beiden Konformeren werden mit 3.9 kcal / mol für Isopren bzw. 3.4 kcal / mol für Dimethylbutadien angegeben [140]. Somit müssen geringe, durch den +I-Effekt der Me-Gruppe bewirkte elektronische Einflüsse für das Nichteintreten der Reaktion verantwortlich sein.

Da die Aktivierungsenergien für die Adduktbildung mit Isopren bzw. Dimethylbutadien nicht sehr unterschiedlich sein sollten, wird versucht, durch Variation der Reaktionsbedingungen eine Reaktion des Dimethylbutadiens mit Me_6Sn_2 zu erzwingen; dabei erweist sich keiner der eingeschlagenen Wege als erfolgreich (Vers.151-154) :



Das System $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 / \text{Toluol}$ erlaubt eine Temperaturerhöhung auf 110°C , ohne daß eine Zersetzung des Katalysators eintritt; dieser Weg führt ebensowenig wie die Verwendung des stabilen divalenten Komplexes $\text{Pd}(\text{PcHex}_3)_2$ zu einer Addition.

Balas et al. beobachteten, daß Kupplungsreaktionen unsymmetrischer Stannane mit Carbamoylchloriden durch den Zusatz von 10% HMPT erzwungen werden [141]; dieser rein empirische Befund, für den die Autoren keine Begründung geben, läßt eine Übertragung auf die hier untersuchte Reaktion

möglich erscheinen, jedoch bleibt auch mit dem Katalysatorsystem $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3 / \text{HMPT}$ die gewünschte Reaktion aus.

Auch der Versuch, durch den Einsatz katalytischer Mengen der Lewisäure $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ die elektronischen Verhältnisse im 1,3-Dien im Sinne der gewünschten Reaktion zu verändern, scheitert, es wird die Bildung von elementarem Zinn beobachtet.

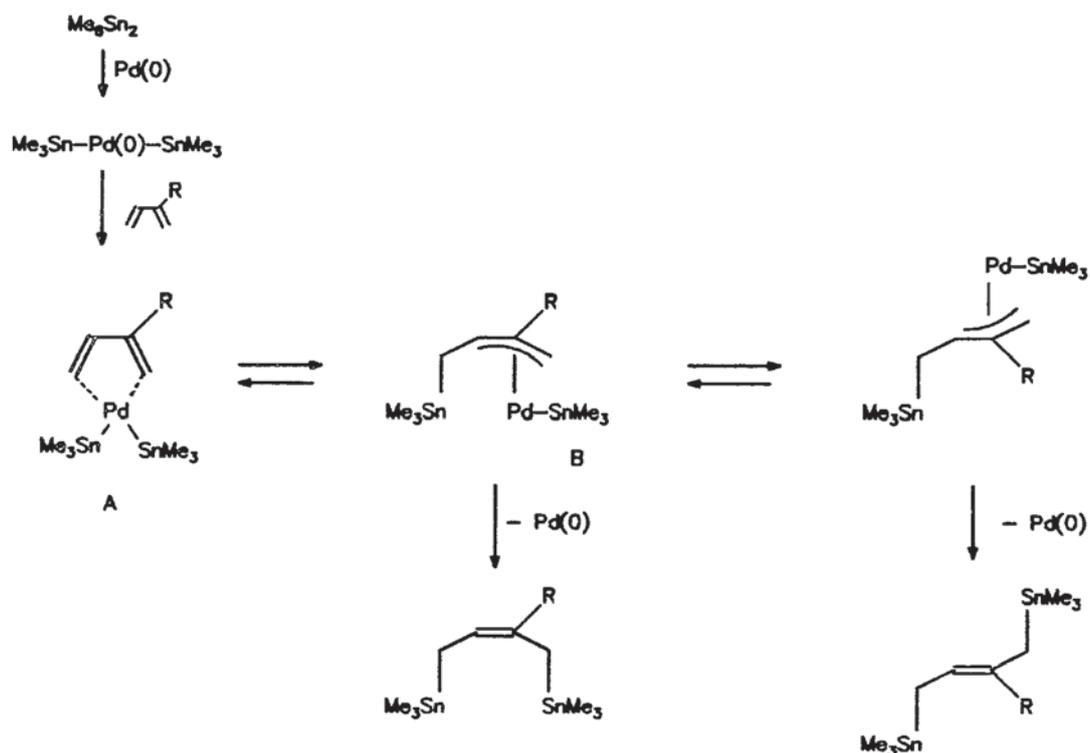
Eine Ausweitung der beschriebenen Methode zur 1,4-Bisstannylierung von 1,3-Dienen auf ein Tetrastannacyclohexan gelingt nicht (*Vers.155-156*): 1,1,2,2,3,4,4,5,5,6-Decamethyl-1,2,4,5-tetrastannacyclohexan setzt sich in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$ weder mit Isopren noch mit 2-Phenylbutadien um.

Dies spiegelt erneut die geringere Reaktivität der in die Sechsringe involvierten Sn-Sn-Bindungen im Vergleich zu den acyclischen Distannanen wider.

4.4.2. Untersuchungen zur Klärung der Konfiguration der 1,4-Addukte

Bei den literaturbekannten Bissilylierungen und Bisgermylierungen werden auch trans-konfigurierte Addukte beschrieben. Bei den hier dargestellten Bis(trimethylstannyl)-2-butenen ist die Konfiguration spektroskopisch nicht unmittelbar klar und wird bislang nur hypothetisch als cis angenommen.

Nach mechanistischen Betrachtungen sind beide Möglichkeiten gegeben :
Legt man die für die Bismetallierung von Alkinen und Allenen gemachten Annahmen zu Grunde [135,142], so erscheint folgender Mechanismus für die 1,4-Bisstannylierung von 1,3-Dienen plausibel:



Für die Bildung einer Zwischenstufe A spricht die Neigung des Palladiums zur Bildung von Pallada-Fünfringen, wie sie etwa als isolierbare Produkte bei der Reaktion von $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ mit Acetylendicarbonsäuredimethylester entstehen [119].

Stellt man sich den Austritt des Palladiums zweistufig unter sukzessiver Bildung beider neuen Sn-C-Bindungen vor, so wird eine allylische Zwischenstufe B durchlaufen, aus der auch die Bildung eines trans-Adduktes möglich ist.

Die Frage nach der Stereochemie der Addukte soll im Rahmen NMR-spektroskopischer Untersuchungen sowie auf chemischem Weg gelöst werden:

Zunächst ist festzustellen, daß die $^5\text{J}(\text{SnSn})$ -Kopplung bei den drei Addukten in der gleichen Größenordnung liegt (vgl. Tab.31), so daß die Stereochemie als bei allen Vertretern einheitlich angesehen werden kann. Es fallen die

großen Werte von ${}^5J(\text{SnSn})$ auf, die mit 275 – 306 Hz erheblich über den Werten liegen, die bei den Verbindungen mit einer verschobenen Doppelbindung gemessen werden [144]:



Dies erklärt man sich durch Hyperkonjugation in den Allylzinnverbindungen, die eine Übertragung der Kopplung über fünf Bindungen ermöglicht.

Da eine trans-Kopplung von zwei Sn-Kernen über eine planare C_4 -Einheit größer sein sollte als eine entsprechende cis-Kopplung, könnte eine photochemische Isomerisierung Aufschluß über die Konfiguration der Addukte liefern. Jedoch führt die Bestrahlung neben nicht identifizierten Verbindungen hauptsächlich zur Bildung von Hexamethyldistannan (*Vers.157*). Diese Neigung zum Zerfall in Distannan und 1,3-Dien zeigte sich bereits bei der Destillation in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$; der photochemisch induzierte Zerfall ist verständlich, wenn man sich die Labilität der Allyl-Zinn-Verbindung im Vergleich zur Vinyl-Zinn-Bindung vor Augen hält, die sich in den unterschiedlichen Bindungsenergien von 37 bzw. 57 kcal/mol manifestiert [5].

In den beiden unsymmetrischen Addukten ist die eindeutige Zuordnung sowohl der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Methylenkohlenstoffe als auch der ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signale auf direktem Weg wegen der geringen Verschiebungsdifferenzen nicht möglich.

Für das Isopren-Addukt konnte eine Klärung mit Hilfe zweier 2D-Experimente erfolgen. Mit Hilfe einer 2D C-H-Korrelation kann gezeigt werden, daß sich diejenigen Methylenprotonen, die eine Dublettaufspaltung durch das olefinische Protonen erfahren, an dem Kohlenstoffatom mit der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung von 13.0 ppm befinden.

Die Zuordnung der ^{119}Sn -NMR-Signale erfolgt durch eine - erstmals an diesem Molekül durchgeführte - zweidimensionale ^{13}C - ^{119}Sn -Korrelation [145]. Aus den dabei erhaltenen Spektren kann direkt bestimmt werden, welche Methylen- bzw. Methylgruppe an welches Sn-Atom gebunden ist (vgl. Tab. 31).

Wegen der Dublett-Aufspaltung der Kreuzsignale können darüberhinaus auch sehr kleine ^{13}C - ^{119}Sn -Kopplungen leicht abgelesen werden. Auf diese Weise kann einerseits eindeutig gezeigt werden, daß beide olefinischen Kohlenstoffe jeweils zwei annähernd gleich große ^2J - bzw. $^3\text{J}(\text{SnC})$ -Kopplungen aufweisen; andererseits können auch $^4\text{J}(\text{SnC})$ -Kopplungen direkt abgelesen werden.

Um der 1,3-Allylspannung auszuweichen, wird bei Allylverbindungen in der Regel eine Vorzugskonformation mit möglichst geringer sterischer Wechselwirkung eingenommen. Unter Bezugnahme auf die bereits in Kap.3 mehrfach hinzugezogene Karplus-Beziehung für Sn-C-Kopplungen kann auf die Position der beiden Stannylgruppen relativ zum planaren C5-Gerüst des Isopren-Gerüsts geschlossen werden.

Zieht man die $^3\text{J}(\text{SnC})$ -Kopplungen der olefinischen Kohlenstoffe heran, so korreliert deren Wert von etwa 50 Hz mit einem Diederwinkel von ca. 160° , d.h., die beiden Stannylgruppen befinden sich ca. 20° über bzw. unter der Ebene des C5-Gerüsts.

Hingegen läßt sich dieses Ergebnis nicht mit der $^3\text{J}(\text{SnC})$ -Konstanten der an die Doppelbindung gebundenen Methylgruppe in Einklang bringen, da der gemessene Wert von 10 bzw. 15 Hz für einen größeren Torsionswinkel als 20° spricht.

Für $^4\text{J}(\text{SnC})$ -Kopplungen gibt es nur wenige Vergleichsdaten; ihre überraschend großen Werte im vorliegenden Molekül dürften wie bei entsprechenden Fernkopplungen von Protonen aus der wirksamen Übertragung

der Kopplungsinformation durch die π -Elektronen resultieren.

Wie bereits angesprochen, ist die direkte Konfigurationsbestimmung des durch Addition von Me_6Sn_2 an Butadien erhaltenen Adduktes wegen der Äquivalenz der olefinischen Protonen nicht möglich.

Grundsätzlich könnten zwar bei symmetrischen, 1,2-disubstituierten Olefinen die ^{13}C -Satelliten der Vinylprotonen ausgewertet werden, da das Strukturelement $^1\text{H}-^{13}\text{C}-^{12}\text{C}-^1\text{H}$ ein AA'X-System enthält. Da dieser Weg praktisch häufig nicht gangbar ist, könnte das gleiche Spinsystem auch im nicht-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum analysiert werden. Dies erfordert jedoch die Kenntnis aller theoretisch zu erwartenden Frequenzen und Intensitäten, deren vollständige Ermittlung in der Regel nicht gelingt.

Aus diesem Grund entwickelten Radeaglia et al. ein Verfahren, die $^3\text{J}(\text{HH})$ -Kopplung symmetrischer Olefine aus ^{13}C -off-resonance-Spektren zu ermitteln [146-150]. Es wird dabei so eingestrahlt, daß nur die beiden $^{13}\text{C}^1\text{H}$ -Kopplungen - die der AX- bzw. A'X-Kopplung entsprechen - verringert werden, während die vicinale Protonenkopplung, d.h., die AA'-Kopplung, konstant bleibt. Man erhält dabei ein Multiplett aus vier Linien, das infolge einer Reihe von Näherungen meist mit einer einfachen Formel ausgewertet werden kann. Wenn y den halben Abstand zwischen den beiden äußeren Linien und x den halben Abstand zwischen den beiden inneren Linien bezeichnet, so ergibt sich die Kopplung $\text{J}(\text{AA}')$ aus folgender Gleichung :

$$\text{J}(\text{AA}') = \sqrt{y^2 - x^2}$$

Bei 1,2-Bis(alkylthio)-ethenen wurden mit dieser Methode HH-Kopplungen ermittelt, die mit den aus den ^{13}C -Satelliten in den ^1H -NMR-Spektren bestimmten identisch waren.

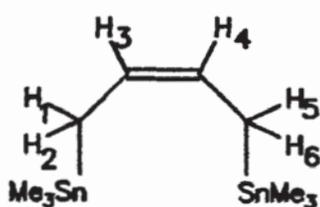
Der für das Butadien-Addukt berechnete Wert von $^3\text{J}(\text{HH})$ spricht für die angenommene Z-Konfiguration:

$$2y = 47.1 \text{ Hz}$$

$$2x = 42.7 \text{ Hz}$$

$$J(HH) = \sqrt{47.1^2 - 42.7^2} \text{ Hz} = 9.9 \text{ Hz}$$

Einen weiteren NMR-spektroskopischen Beleg für die cis-Addition des Distannans an die 1,3-Diene liefert die Computersimulation des ^1H -NMR-Spektrums des Butadien-Addukts. Bereits mit einfachen Annahmen für die HH-Kopplungen wird eine völlige Übereinstimmung zwischen den simulierten und den gemessenen Spektren erreicht :



$${}^2J(H_1H_2) = {}^2J(H_3H_4) = -13 \text{ Hz}$$

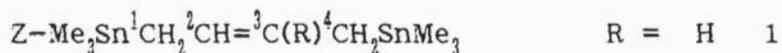
$${}^3J(H_3H_4) = 10 \text{ Hz}$$

$${}^3J(H_1H_3) = {}^3J(H_2H_3) = {}^3J(H_4H_5) = {}^3J(H_4H_6) = 10 \text{ Hz}$$

$${}^4J(H_3H_5) = {}^4J(H_3H_6) = {}^4J(H_1H_4) = {}^4J(H_2H_4) = -1 \text{ Hz}$$

Tabelle 31 :

Multikern-NMR-Daten der Verbindungen des Typs



R = H 1

Me 2

Ph 3

	1	2	3
$\delta(\text{Sn})$	-3.3	-1.6/-3.2	-0.6/-0.7
$^5\text{J}(\text{SnSn})$ a)	306 b)	279	275
$\delta(\text{CH}_3\text{Sn})/$ $^1\text{J}(\text{SnC})$	-10.3 (319)	-9.1 (314)/ -9.6 (314)	-9.0 (317)/ -9.3 (317)
$\delta(^1\text{C})/\delta(^4\text{C})$	12.0	13.0 c)/17.5 d)	15.0/15.2
$^1\text{J}(\text{Sn}^1\text{C})/$ $^1\text{J}(\text{Sn}^4\text{C})$	310 -	306/322	295/303
$\delta(^2\text{C})$	122.7	117.5	121.7
$^{2/2}\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$	51	52/46	56/43
$\delta(^3\text{C})$	-	129.8	134.0
$^{2/3}\text{J}(\text{Sn}^2\text{C})$	-	51/51	50/50
$\delta(\text{R})$	-	25.6 e)	125.5/125.7/ 128.5/144.3
$\delta(\text{CH}_3\text{Sn})/$ $^2\text{J}(\text{SnH})$	0.08	0.08 (52.2)/ 0.11 (52.2)	0.09 (52.4)/ 0.22 (52.4)
$\delta(\text{CH}_2)/$ $^3\text{J}(\text{HH})$	1.64 10.0	1.57/1.64 8.9	1.89/2.16 9.1
$\delta(\text{CH}=\text{C})/$ $^3\text{J}(\text{HH})$	5.28 9.9	5.05 -	5.83 -
$\delta(\text{H}_\beta)$	-	1.66	7.21-7.43

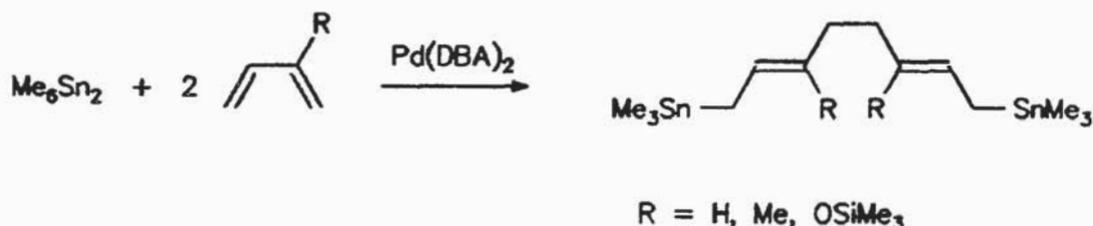
a) Kopplung zwischen ^{119}Sn -Kernen b) durch Multiplikation von $^3\text{J}(^{117}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$

mit dem Faktor 1.0465 c) $^4\text{J}(\text{SnC}) = 13 \text{ Hz}$ d) $^4\text{J}(\text{SnC}) = 14 \text{ Hz}$

e) $\text{J}(\text{SnC}) = 10/15 \text{ Hz}$

4.4.3. 1:2-Additionen von Distannanen an 1,3-Diene

Nach Abschluß der hier berichteten Untersuchungen erschien eine Publikation von Tsuji et al., derzufolge Me_6Sn_2 ein 1:2-Addukt mit 1,3-Dienen bildet [151]:



Umsetzungen mit Bu_6Sn_2 ergeben das Produkt einer Hydrostannierung.

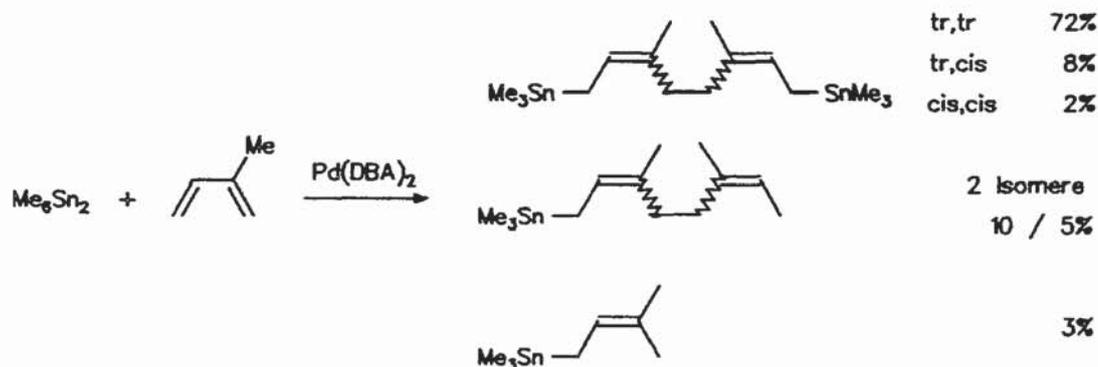
Die Reaktionsführung unterscheidet sich dabei in zwei Punkten von der in Vers. 143–145 beschriebenen: zum einen wird der Pd-Komplex ohne Zusatz eines Liganden eingesetzt, zum anderen wird die Reaktion bei Raumtemperatur, im Falle des Butadiens sogar bei -30°C durchgeführt.

Da diese Ergebnisse zunächst im Widerspruch zu den in dieser Arbeit angeführten zu stehen scheinen und die Autoren zudem keine ^{119}Sn -NMR-Daten angeben, wird die Umsetzung von Me_6Sn_2 mit Isopren unter den alternativen Reaktionsbedingungen wiederholt. Die Bildung des 1,8-Distannyl-octadiens-2,6 kann bestätigt werden, jedoch zeigt eine GC-MS-Untersuchung, daß sich Nebenprodukte bilden (Vers.158).

Es werden drei Verbindungen nachgewiesen, deren Massenspektrum einem 1:2-Addukt entspricht; als schwerstes Fragment wird jeweils $\text{M}^+ - 15$ beobachtet, die Abspaltung einer Methylgruppe ist für Massenspektren von Methylzinnverbindungen charakteristisch. Dies bedeutet, daß neben dem von Tsuji als einzigem Produkt angegebenen trans,trans-Addukt auch das cis,trans- sowie das cis,cis-Addukt entstehen. Darüberhinaus bilden sich zwei isomere Verbindungen, die 1:2-Addukten aus Me_3SnH und Isopren

entsprechen.

Schließlich wird auch das Produkt der Hydrostannierung von Isopren im Verhältnis 1:1 gefunden. Insgesamt ergibt sich die folgende Produktpalette:



Die unterschiedliche Produktbildung, insbesondere die fehlende Stereoselektivität bei den 1:2-Bisstannylierungen, deutet darauf hin, daß der in dieser Arbeit benutzte Katalysator eine höhere Aktivität als der von Tsuji verwendete besitzt; ein vergleichbares Phänomen wird auch bei der Silylstannylierung von 1,3-Dienen (vgl. Kap.4.4.4.) beobachtet. Die Bildung aller denkbaren Isomere nebeneinander kann als Indiz dafür gewertet werden, wie nah die verschiedenen Reaktionswege energetisch beieinander liegen.

Wegen der hohen Reaktivität von Butadien-1,3 gegenüber Me_3Sn_2 in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ ohne Ligand erscheint ein erneuter Versuch, Tetrastannacyclohexane mit 1,3-Dienen umzusetzen, sinnvoll. Das Reaktionsprodukt von 1,1,2,2,3,4,4,5,5,6-Decamethyl-1,2,4,5-tetrastannacyclohexan und Butadien kann auch nach zweimaliger Destillation nicht von Polymerisaten des Butadiens abgetrennt werden. Eine GC-MS-Untersuchung zeigt, daß drei isomere Verbindungen aus einer $\text{Me}_2\text{SnCHMeSnMe}_2$ -Einheit und zwei Isopren-Molekülen vorliegen, wobei ein Elfring oder eine acyclische Verbindung als Folge einer zweifachen Hydrostannierung vorstellbar sind (Vers.159). Ferner zeigt die GC-MS-Untersuchung in geringer Menge drei Substanzen an, deren Massenspektrum für die Addition einer

$\text{Me}_2\text{SnCHMeSnMe}_2$ -Einheit an nur ein Dienmolekül spricht.

Die geringere Reaktivität der in Sechsringe involvierten SnSn-Bindungen im Vergleich zu offenkettigen Distannanen spiegelt sich darin wider, daß bereits mit Isopren nur zu ca. 10% eine Addition stattfindet (*Vers.160*); im übrigen tritt eine cis-trans-Isomerisierung des Tetrastannacyclus ein, wie sie in Einzelfällen auch von Killing beobachtet wurde [67].

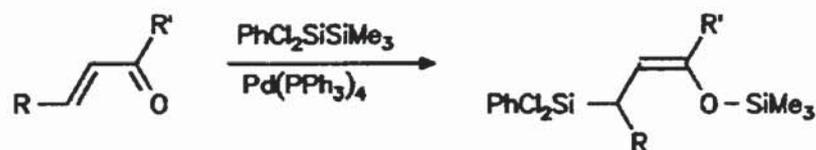
Zwischen Butadien und dem dodecamethylierten Tetrastannacyclohexan findet mit $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ bis auf die Polymerisation des Diens keine Reaktion statt, was die in Kap.3.2.1. getroffene Aussage hinsichtlich der Reaktivitätsabstufung der Tetrastannacyclohexane bekräftigt (*Vers.161*).

4.4.4. Versuche zur Addition gemischter Dimetallverbindungen an 1,3-Diene

Das bisher erörterte Prinzip der Bismetallierung von 1,3-Dienen ist in zweifacher Hinsicht erweiterbar, indem man einerseits auf zu den reaktiven 1,3-Dienen isoelektronische Enone übergeht und andererseits gemischte Dimetallverbindungen verwendet.

Beide Möglichkeiten werden bereits in der Literatur beschrieben :

Hayashi et al. konnten 1988 ein aktiviertes Disilan palladiumkatalysiert an mehrere Enone addieren, wobei die Ausbildung einer stabilen Si-O-Bindung die Triebkraft der Reaktion darstellt [152] :

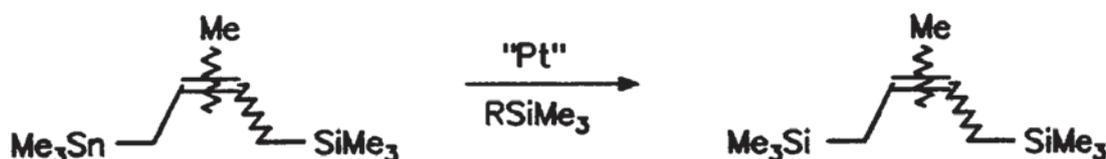


Kürzlich gelang es Tsuji et al., Silylstannane platinkatalysiert an 1,3-Diene zu addieren, wobei sie eine regio- und stereoselektive Produktbildung formulieren [153] :

Die fehlende Produktselektivität legt nahe, daß der eingesetzte Pt-Katalysator analog zu den in Vers.158 gemachten Beobachtungen deutlich aktiver ist als der von Tsuji benutzte und liefert somit einen neuen Beweis dafür, daß der Verlauf übergangsmetallkatalysierter Bismetallierungen von Doppelbindungssystemen eine deutliche Abhängigkeit von der Beschaffenheit des jeweiligen Katalysators zeigt.

Für die Bildung der bissilylierten Verbindung bieten sich zwei Erklärungen an:

1. Das durch Disproportionierung von $\text{Bu}_3\text{SnSiMe}_3$ entstandene Me_6Si_2 - vor der Destillation aufgenommene ^{29}Si - bzw. ^{119}Sn -NMR-Spektren der Reaktionsmischung zeigen die Bildung von Me_6Si_2 und Bu_6Sn_2 an - addiert sich in 1,4-Stellung an Isopren.
2. Der Pt-Komplex katalysiert einen Austausch des labil gebundenen allylischen Stannylrestes gegen die Me_3Si -Gruppe :



Trifft die erste Annahme zu, so sollte es gelingen, Me_6Si_2 unter Katalyse von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4(\text{CO})_2$ an Isopren zu addieren, was die erstmalige 1,4-Addition von Me_6Si_2 an ein 1,3-Dien bedeuten würde.

Auch bei Verwendung eines zehnfachen Überschusses an Isopren kann jedoch im ^{29}Si -NMR-Spektrum nur Me_6Si_2 beobachtet werden (Vers.164).

Wie aus Vers.134 hervorgeht, bewirkt das Katalysatorsystem $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$ eine Zersetzung von $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ unter Bildung von Distannan und Disilan. Wegen der hohen Reaktivität von Me_6Sn_2 gegenüber 1,3-Dienen in

Gegenwart des ohne Phosphit-Ligand eingesetzten Katalysators $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ sollte nun geklärt werden, ob sich Silyl- bzw. Germylstannan ohne vorhergehende Disproportionierung an Isopren addieren. Die Reaktionen verlaufen im Fall der Siliciumverbindung mit einer starken, im Fall der Germaniumverbindung mit einer schwachen Wärmetönung. Nach destillativer Abtrennung der in erheblichem Maß gebildeten Isopren-Polymerisate erhält man in beiden Fällen die Produkte einer Hydrostannierung (*Vers.165-166*):



M = Si, Ge

Die Identifizierung gelingt mit Hilfe literaturbekannter NMR-Vergleichsdaten [154].

Solche Hydrostannierungen laufen, wie in Kapitel 4.4.3. erwähnt, auch bei 1:2-Additionen von R_3Sn_2 an 1,3-Diene als Haupt- (R = Bu) oder Nebenreaktion ab.

Die Frage nach der Herkunft des addierten Wasserstoffs kann nicht plausibel beantwortet werden : einerseits besitzt keiner der Reaktionspartner eine in Betracht zu ziehende CH-Aktivität, andererseits ist die Allylzinn-Bindung schwächer als die Allylsilicium-Bindung, so daß eine primäre Addition der Dimetallverbindung mit anschließender Si-C-Bindungsspaltung als Erklärung ausscheidet.

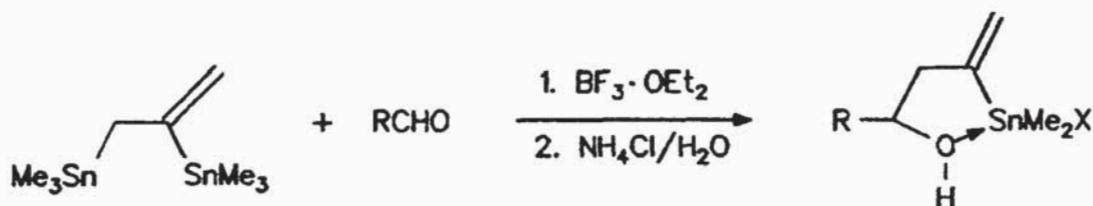
Ein abschließender Versuch, Methylvinylketon auf gleiche Weise entweder zu hydrostannieren oder zu bisstannylieren, gelingt nicht (*Vers.167*). Die Reaktion verläuft schwach exotherm, das ^{119}Sn -NMR-Spektrum weist jeweils mehrere Signale in den Bereichen 0 bis 5 ppm bzw. 96 bis 109 ppm auf, was für die Ausbildung von Allyl-Zinn- bzw. Allyl-Sauerstoff-Bindungen spricht. Jedoch läßt sich das Produktgemisch nicht destillativ aufarbeiten,

so daß weitere Untersuchungen nicht möglich sind.

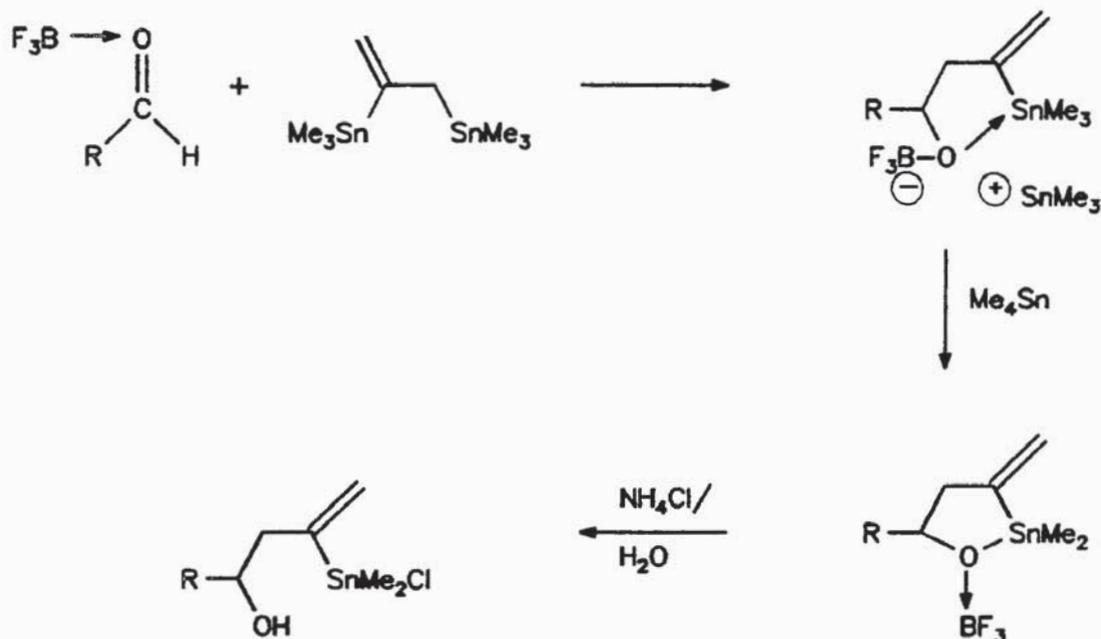
4.4.5. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -katalysierte Reaktionen der 1,3-Dien-Distannan-Addukte mit Aldehyden

Lewisäure-katalysierte Umsetzungen von Allylstannanen mit Aldehyden [25-27], aber auch Ketonen [155-156], Acetalen [157] und Epoxiden [158], führen unter Abspaltung der Stannylgruppe und gleichzeitiger CC-Verknüpfung zu Alkoholen. In der Mehrzahl der zahlreichen in den letzten Jahren zu diesem Thema erschienenen Publikationen wird BF_3 -Etherat als Katalysator gewählt, da es eine hohe Stereoselektivität gewährleistet. Auf den allgemeinen Reaktionstyp soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden und auf einen Übersichtsartikel verwiesen werden [24].

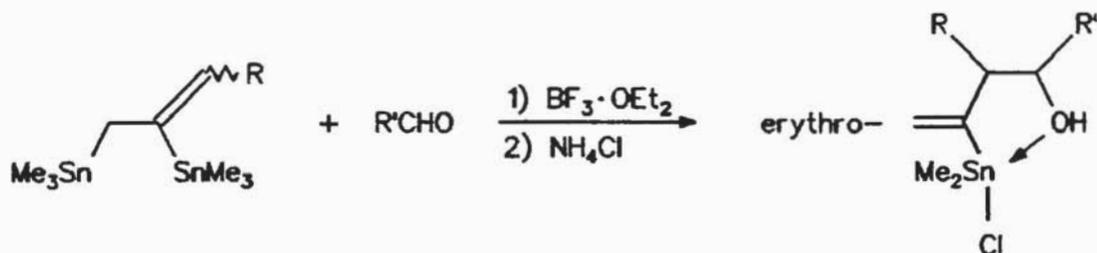
Mitchell et al. übertrugen die Allylzinn-Aldehyd-Reaktion auf Verbindungen, die neben der allylischen auch eine vinyliche Stannylgruppe enthalten [159]. Wird als einfachster Vertreter das Addukt aus Me_6Sn_2 und Allen eingesetzt, so findet nach einer Aufarbeitung mit wäßriger NH_4Cl -Lösung eine unerwartete Chlorodemethylierung an der im Molekül verbleibenden vinylichen Stannylgruppe statt :



Im ersten Schritt wird die Doppelbindung endständig durch den Aldehyd- BF_3 -Komplex angegriffen, der intermediär auftretende Komplex stabilisiert sich, wie durch Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen gezeigt wurde, durch Fünfring-Addukt-Bildung unter Abspaltung einer Methylgruppe am verbleibenden Sn-Atom:

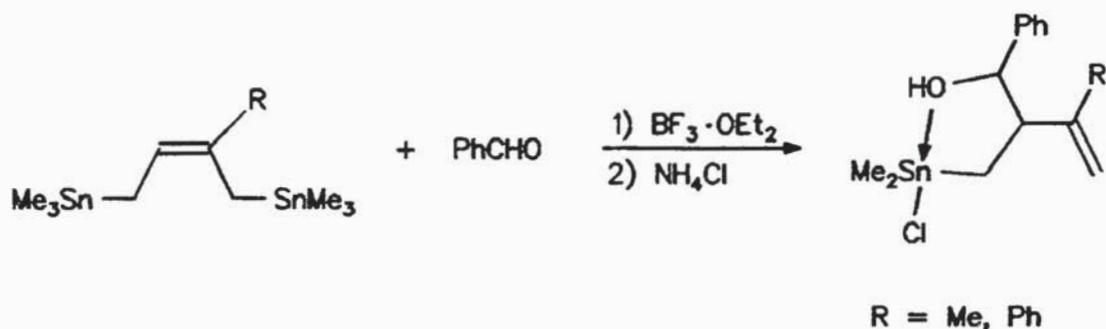


Die Sn-O-Bindung wird unter den Hydrolysebedingungen wieder gespalten. Werden Addukte von Me_6Sn_2 mit monosubstituierten Allenen eingesetzt, so reagiert das in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ allein vorliegende E/Z -1-Organo-2,3-Bis(trimethylstannyl)-1-propen in analoger Weise unter erythro-Selektivität :



Mit den neuen Addukten aus Me_6Sn_2 und 1,3-Dienen liegen Verbindungen vor, die zwei allylisch gebundene Stannylgruppen enthalten, und es schien nun interessant, die Übertragbarkeit der $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -katalysierten Reaktionen mit Aldehyden auf diese Substanzklasse zu untersuchen.

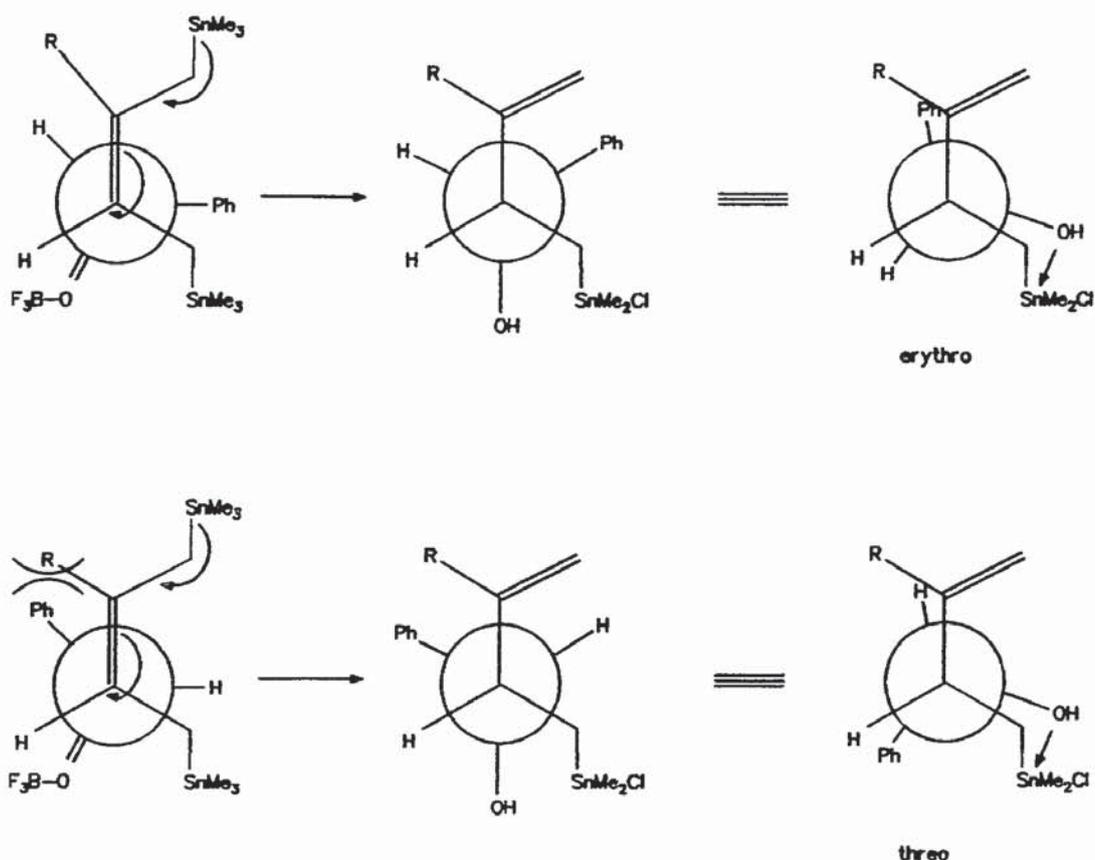
Umsetzungen mit Benzaldehyd führen zu einer Produktbildung, die der mit den 2,3-bisstannylierten Propenen beobachteten analog ist (Vers.168-169):



Als Nebenprodukt wird wie bei den Allen-Addukten erwartungsgemäß Me_4Sn beobachtet.

Die Entstehung der Alkohole erfolgt :

1. regioselektiv, d.h., der Aldehyd- BF_3 -Komplex greift die Doppelbindung ausschließlich von der monosubstituierten Seite an; infolge der Allylinversion befindet sich die verbleibende Stannylgruppe in einer Homoallylposition, in der sie nicht mehr angegriffen wird. Somit kann von den beiden allylischen Stannylgruppen nur eine gegen eine Alkoholgruppe ausgetauscht werden.
2. unter Halodemethylierung, da sich die OH-Gruppe wiederum über einen Fünfring am Sn koordinieren kann, wodurch die primär erfolgende Demethylierung offensichtlich begünstigt wird.
3. erythroselectiv. Zur Erklärung kann der erstmals von Yamamoto für den allgemeinen Reaktionstyp formulierte Übergangszustand herangezogen werden; jedoch soll hier angenommen werden, daß die electrophil eintretende Carbonyl- und die die electrofuge Stannylgruppe enthaltende CH_2SnMe_3 -Gruppe sich in anti-Stellung bezüglich der zentralen CC-Doppelbindung befinden:



Man erkennt, daß im zum threo-Produkt führenden Übergangszustand eine ungünstige sterische Wechselwirkung zwischen der Phenylgruppe und dem Rest R auftritt.

Nimmt man an, daß das 1,4-Distannyl-2-buten trans-konfiguriert vorliegt, so ergibt sich eine zusätzliche Abstoßung zwischen der mit BF_3 assoziierten Carbonylgruppe und der zweiten CH_2SnMe_3 -Gruppierung. Damit liefert die Reaktion ein weiteres, chemisches Indiz für die cis-Konfiguration der 1,3-Dien-Addukte von Hexamethyldistannan.

Die Struktur der Alkohole wird durch NMR-, IR- und MS-Spektren sowie durch CH-Analysen belegt. Einige für die Strukturaufklärung entscheidende spektrale Daten seien herausgehoben :

Die Halodemethylierung am Zinn äußert sich in der Tieffeldverschiebung und Verbreiterung der ^{119}Sn -NMR-Signale sowie in den für Triorganozinnhalogenide typischen großen Werten der $^1\text{J}(\text{SnC})$ -Kopplungen.

Es ist bemerkenswert, daß die beiden Methylgruppen am Zinn in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für $\text{R} = \text{Ph}$ getrennt erscheinen, nicht aber für $\text{R} = \text{Me}$. Dies spricht für eine geringere freie Drehbarkeit und damit eine bei Raumtemperatur beobachtbare magnetische Inäquivalenz der beiden CH_3 -Gruppen, was durch den größeren sterischen Druck der - zweidimensionalen - Phenylgruppe nicht zwingend erklärt werden kann.

Die Diastereoselektivität der Reaktion zeigt sich für $\text{R} = \text{Me}$ an der ^3J -Kopplung der Protonen an den beiden Methin-Kohlenstoffen: ein Wert von 10 Hz ist bei gleichzeitiger Annahme der Fünfringbildung nur mit dem Vorliegen des erythro-Produkts vereinbar.

Im Massenspektrum ergibt sich das Fragment höchster Masse durch H_2O -Abspaltung aus dem Molekülion, charakteristisch ist ferner eine aus einer McLafferty-Umlagerung resultierendes Ion, das durch Abspaltung von Benzaldehyd aus dem Molekülion entsteht. Aus McLafferty-Umlagerungen gebildete Ionen wurden bereits bei den aus den Allen-Addukten dargestellten Alkoholen beobachtet [159].

Setzt man das Me_6Sn_2 -Isopren-Addukt mit weiteren Carbonylverbindungen um, so verlaufen die Reaktionen weniger glatt. Im Fall von Propionaldehyd und 3,3-Dimethylacrolein können die den mit Benzaldehyd erhaltenen Produkten entsprechenden Verbindungen NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden, jedoch wird die Bildung mehrerer Nebenprodukte beobachtet, deren Identifizierung nicht gelingt (*Vers.170-171*).

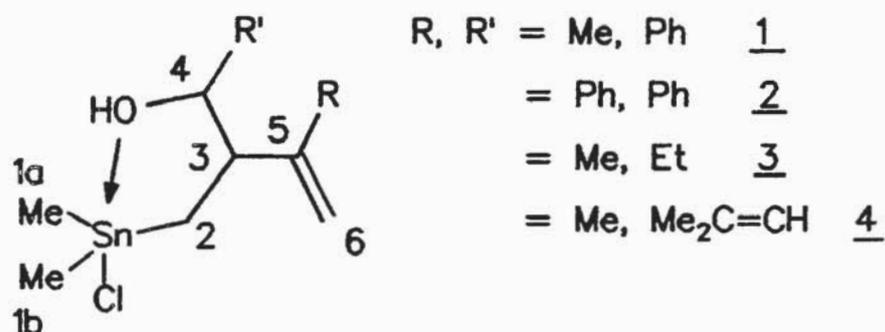
Mit Zimtaldehyd und Benzil verlaufen die Umsetzungen schließlich völlig unspezifisch; zwar zeigen die ^{13}C -NMR- und IR-Spektren exoständige Methylen- sowie OH-Gruppen an, doch ist eine Zuordnung der NMR-Daten nicht möglich (*Vers.172-173*).

Die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der eingesetzten Carbonylverbindung überrascht, aber auch Dornseifer erhielt bei $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -katalysierten

Umsetzungen von Stannylgermyl- und Stannylsilyl-Allen-Addukten sowie von Stannylsilylpropenen mit Carbonylverbindungen in den meisten Fällen komplexe Gemische, deren Zusammensetzung sie nicht genau klären konnte [182].

Tabelle 32:

NMR-Daten der Alkohole des Typs



	1	2	3	4
$\delta(\text{Sn})$	33.8	65.7	28.7	26.8
$\delta(^{13}\text{C})$	0.2	-0.4	0.5	0.5
$^1\text{J}(\text{SnC})$	450	425	458	455
$\delta(^{13}\text{C})$	0.2	1.8	0.5	0.5
$^1\text{J}(\text{SnC})$	450	442	458	455
$\delta(^{13}\text{C})$	21.4	16.8	21.0	21.4
$^1\text{J}(\text{SnC})$	477	488	506	506
$\delta(^{13}\text{C})$	51.3	45.9	48.5	50.3
$^2\text{J}(\text{SnC})$	20	(n.b.)	23	20
$\delta(^{13}\text{C})$	77.8	75.6	75.7	71.7
$^3\text{J}(\text{SnC})$	(n.b.)	(n.b.)	13	10
$\delta(^{13}\text{C})$	145.3	149.0	146.3	146.1
$^3\text{J}(\text{SnC})$	92	89	84	91
$\delta(^{13}\text{C})$	112.7	115.7	111.9	111.8
$\delta(\text{R})$	19.6	a)	18.5	18.1/19.2
$\delta(\text{R}')$	126.3/127.5 127.9/140.3	a)	8.7/ 26.6	25.5/124.5 137.8 b)
$\delta(\text{SnMe}_2)$	0.58	0.68/0.81	0.56	c)
$^2\text{J}(\text{SnH})$	62.6	n.b.	62.4	
$\delta(\text{CH}_2\text{Sn})$	1.45	1.28/1.63		
$\delta(^3\text{CH})$	2.58	3.65	2.33	
$\delta(^4\text{CH})$	4.37	4.90	3.46	
$^3\text{J}(\text{HH})$	10.0	n.b.	(n.b.)	
$\delta(^6\text{CH}_2)$	4.53/4.59	4.77/5.18	4.71/4.71	
$\delta(\text{R})$	1.51	7.2-7.4	1.61	
$\delta(\text{R}')$	7.1-7.2	"	0.84/verd.	

a) 126.5, 126.8, 127.3, 127.7, 128.0, 128.6, 138.5, 141.5

b) Me-Gruppen nicht einzeln zugeordnet

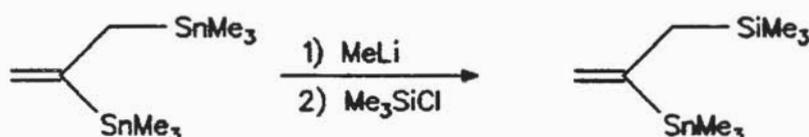
c) ^1H -NMR-Daten nicht sicher zuzuordnen

4.4.6. Versuche zur Lithiierung und zu Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen von 2-Methyl-1,4-bis(trimethylstannyl)-buten-2

Um das synthetische Potential der 1,3-Dien- Me_6Sn_2 -Addukte zu ermitteln, sollen nun Möglichkeiten der Knüpfung von CC-Bindungen durch Umsetzung von Vinyl- bzw. Allylzinnverbindungen mit Elektrophilen exemplarisch am Beispiel des Isopren- Me_6Sn_2 -Addukts erprobt werden.

a) Lithiierungen

Schneider fand, daß 2,3-Bis(trimethylstannyl)-1-propene leicht in Allylstellung lithiiert und in glatter Reaktion mit Me_3SiCl organometalliert werden können, z.B. [42] :



Da das 2-Methyl-1,4-bis(trimethylstannyl)-buten-2 zwei allylische Stannylgruppen enthält, ist es denkbar, unter Einhaltung der von Schneider gewählten Bedingungen eine oder beide Me_3Sn -Gruppen gegen die Me_3Si -Gruppe auszutauschen.

Um zu gewährleisten, daß die Diallylzinnverbindung im Vergleich zu Methyllithium im Überschuß vorliegt und so die Möglichkeit einer Zweifachlithiierung geringzuhalten, wird das Distannylbuten in großer Verdünnung vorgelegt und langsam mit Methyllithium versetzt.

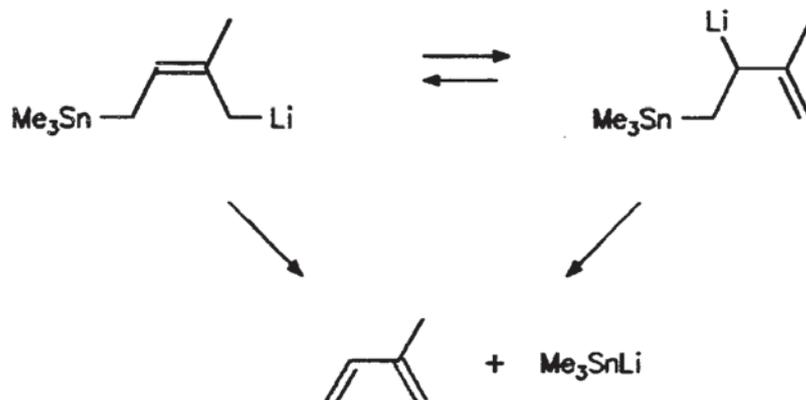
Sowohl bei dieser als auch bei der entgegengesetzten Reaktionsführung wird jedoch ein Verlust des Molekülgerüsts beobachtet, als Hauptprodukt wird $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ neben wenig Me_6Si_2 identifiziert (*Vers.174-175*).

Die einzig plausible Erklärung für die Entstehung der gemischten Dimetallverbindung stellt die Reaktion von Me_3SiCl mit während der Reaktion

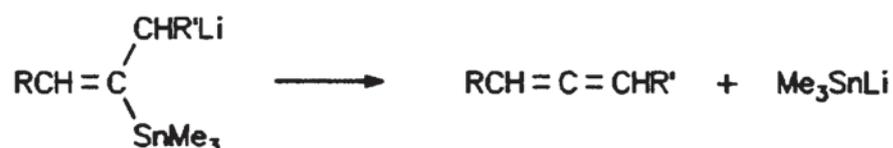
gebildetem Me_3SnLi dar :



Die Bildung von Me_3SnLi ist durch eine 1,4- oder 1,2-Eliminierung aus dem primär gebildeten Anionoid zu verstehen :



Die Schwäche der Allylzinnbindung scheint demnach den Zerfall des Anionoids maßgebend zu bestimmen. Für diese Annahme spricht auch die analoge β -Eliminierung von Me_3SnLi aus 3-Lithio-2-trimethylstannyl-1-propenen, bei der sogar eine Vinylzinn-Bindung gelöst wird und die bei Organometallierungen mit Me_3SiCl zur Bildung von etwa 5% $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ führt [42] :

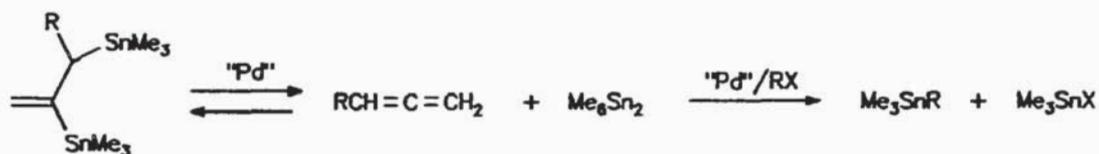


Der Versuch, durch Verwendung eines doppelten Überschusses an Methylthium das Dianionoid mit Me_3SiCl abzufangen, führt zu einem unveränderten Ergebnis (*Vers.176*).

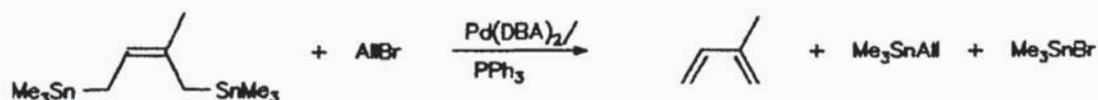
b) Pd-katalysierte Kupplungen

2,3-Bis(trimethylstannyl)-1-propene sind Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen nicht zugänglich, da in Gegenwart des Katalysators stets eine

geringe Konzentration an Me_6Sn_2 vorliegt, das seinerseits eine Kupplungsreaktion eingeht [42,160] :



Da die 1,4-Bis(trimethylstannyl)-2-butene zwei schwache Sn-C-Bindungen enthalten und ihre Bildung aus dem 1,3-Dien und Me_6Sn_2 reversibel verläuft, stellt man nun – beinahe erwartungsgemäß – ein gleichartiges Ergebnis fest (Vers.177):



Abschließend kann das Fazit gezogen werden, daß die 1,3-Dien-Addukte von Me_6Sn_2 infolge der Labilität der beiden Allylzinnverbindungen weder für Lithiierungs- noch für Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen geeignet sind.

5. Übergangsmetallkatalysierte Hydrostannierungen

Erste Untersuchungen zu radikalischen und polaren Hydrostannierungen von Doppelbindungssystemen, insbesondere von Alkinen, sind bereits in den 60er Jahren durchgeführt worden [48–52]. Während etwa die platinkatalysierte Hydrosilylierung von Alkinen einen langen bekannten Zugang zu Vinylsilanen darstellt [161–163], sind übergangsmetallkatalysierte Additionen von R_3SnH an Dreifachbindungen erst in neuester Zeit publiziert worden. Dies überrascht um so mehr, als auch palladiumkatalysierte Additionen von Dimetallverbindungen der 4. Hauptgruppe schon länger bekannt waren. Die Ursache dafür, daß eine bewährte Methode erst verhältnismäßig spät auf Zinnhydride übertragen wurde, scheint darin zu liegen, daß diese in Gegenwart etwa von $Pd(PPh_3)_4$ rasch zu Distannanen reagieren [13,164], so daß eine Addition der Hydride an Alkine eher unwahrscheinlich erscheinen mußte.

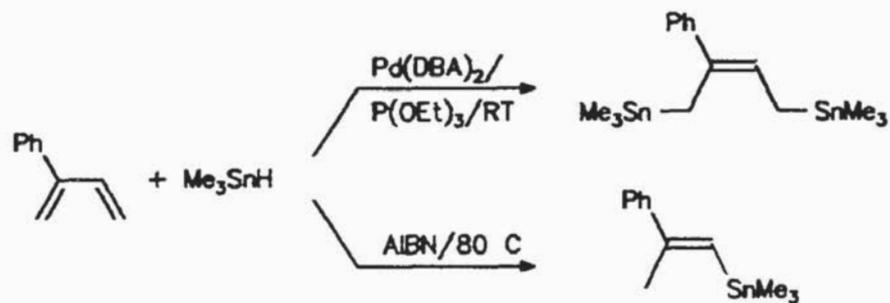
Im vorangegangenen Kapitel wurde die erstmalige Bisstannylierung von 1,3-Dienen und Stannylalkinen beschrieben. Da zum Zeitpunkt der Durchführung dieser Arbeit noch nichts über die übergangsmetallkatalysierte Hydrostannierung beider Substanzklassen bekannt war, soll die Anwendbarkeit dieses Reaktionweges auf diese Verbindungen geprüft werden.

5.1. Hydrostannierung von 1,3-Dienen

Bei der Umsetzung von Me_3Sn_2 mit 1,3-Dienen wurde eine 1,4-Addition unter Ausbildung einer Z-konfigurierten Doppelbindung beobachtet. Dies ist mechanistisch plausibel, wenn man annimmt, daß sich das 1,3-Dien s-cis-konfiguriert an die $(Me_3Sn)_2Pd$ -Einheit koordiniert. Bei einem analogen Verhalten einer $(Me_3Sn)PdH$ -Einheit besteht die Aussicht, durch Pd-katalysierte Umsetzung von Triorganozinnhydriden mit 1,3-Dienen stereo- und möglicherweise regioselektive Hydrostannierungen zu erreichen. Ein solches Verfahren wäre präparativ von hohem Wert, da die entsprechenden AIBN-induzierten Reaktionen im allgemeinen unselektiv verlaufen.

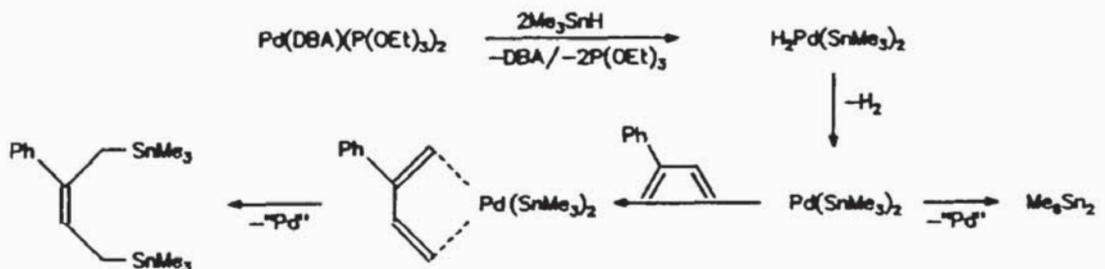
So erhalten Kuivila et al bei der radikalisch geführten Umsetzung von Me_3SnH mit Butadien, Isopren und 2,3-Dimethylbutadien alle vier denkbaren Isomere in unterschiedlichen Mengenverhältnissen nebeneinander [165].

Setzt man 2-Phenyl-butadien-1,3 äquimolar mit Me_3SnH um, wobei die Reaktion einmal radikalisch und einmal Pd-katalysiert geführt wird, so werden bei der ersten Umsetzung als Hauptprodukt das Addukt der 1,4-Hydrostannierung, bei der zweiten jedoch das Produkt der 1,4-Bisstannylierung gebildet (Vers.178-179):



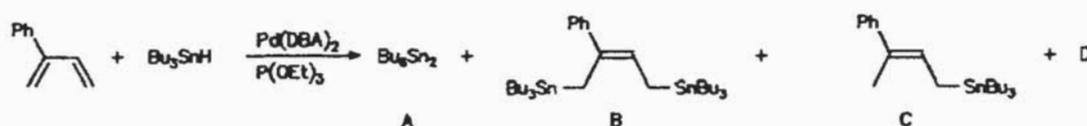
Eine Übergangsmetallkatalysierte Bisstannylierung via Zinnhydrid ist bislang bei keinem Doppelbindungssystem bekannt geworden. Ein Kontrollversuch zeigt, daß sich Me_3Sn_2 bei Raumtemperatur nicht an 2-Phenyl-butadien-1,3 addiert (Vers.180).

Dies bedeutet, daß die aus dem Pd-Komplex und Me_3SnH gebildete Zwischenstufe $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}$ bei Raumtemperatur eine Lebensdauer besitzt, die ausreicht, sich mit dem 1,3-Dien zu koordinieren :



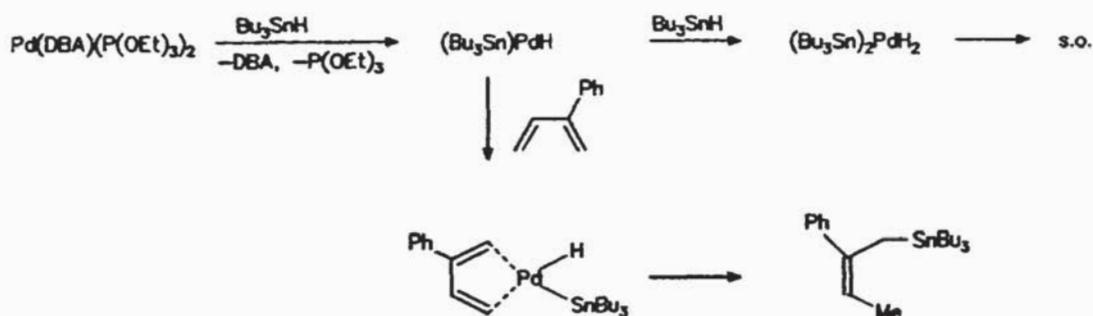
Der quantitative Umsatz zur bisstannylierten Verbindung zeigt, daß diese Methode unter Bedingungen abläuft, unter denen sich das Gleichgewicht mit den Edukten noch nicht einstellt.

Die Addition höher alkylierter Distannane an Isopren und 2-Phenylbutadien führt zu wenig befriedigenden Umsätzen (vgl. Kap.4.4.1.). Daher liegt es nahe, formale R_6Sn_2 -Addukte ($R = Bu, Ph$) durch Reaktion von 2-Phenylbutadien-1,3 mit dem entsprechenden Hydrid R_3SnH in Gegenwart des Katalysatorsystems $Pd(DBA)_2 / P(OEt)_3$ darzustellen. Ein unter Zutropfen von Bu_3SnH geführter Versuch führt zu einem Gemisch aus Bu_6Sn_2 A, Bisstannylierungs- und Hydrostannierungsprodukt B und C sowie einem nicht identifizierten Addukt D (Vers.181):



Die Identifizierung von B und C erfolgt mit Hilfe von in den Versuchen 144 und 186 erhaltenen NMR-Daten.

Demnach ist das obige Schema zur mechanistischen Deutung des Reaktionsablaufs um die ursprünglich ins Auge gefaßte Reaktionsmöglichkeit zu erweitern:



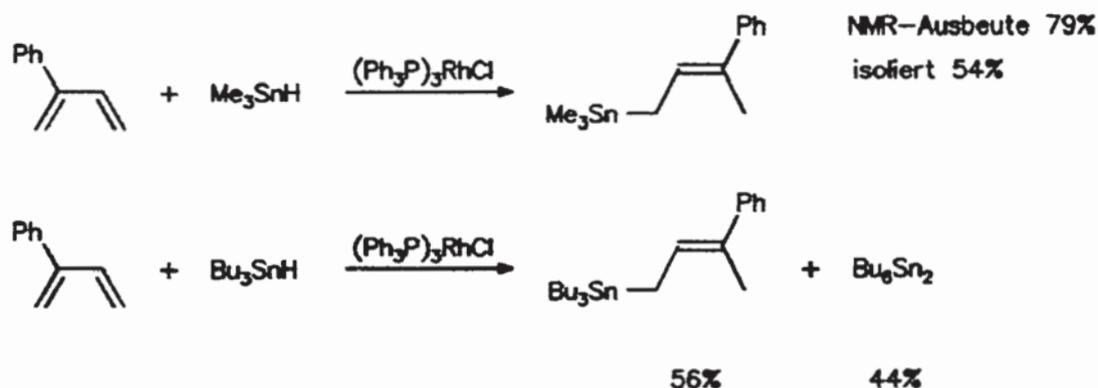
Um die Bu_6Sn_2 -Bildung zu reduzieren und mehr Bisstannylierungsprodukt zu

erhalten, muß die Lebensdauer der postulierten Zwischenstufe $\text{Pd}(\text{SnBu}_3)_2$ erhöht werden. Aus diesem Grund wird der Versuch bei -50°C bei sonst gleicher Reaktionsführung wiederholt, jedoch werden jetzt 88% Distannan neben 12% Bisstannylierungsprodukt erhalten (*Vers.182*).

Der Versuch bestätigt die hohe Tendenz des Systems $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$, Triorganozinnhydride in Distannane zu überführen, wenn nicht ein sehr reaktives "Abfangreagenz" vorhanden ist. Entsprechend berichten Guibé et al., daß sich Pd-Katalysatoren mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden für die Hydrostannierung von Alkinen mit Bu_3SnH nicht eignen, da überwiegend Bu_6Sn_2 gebildet wird [8].

Eine Bestätigung dieser Aussage findet sich in der analog *Vers.181* geführten Reaktion von 2-Phenyl-butadien-1,3 mit Ph_3SnH , bei der ausschließlich Ph_6Sn_2 entsteht (*Vers.183*).

Im folgenden werden alternative Katalysatoren eingesetzt, die nicht spontan mit Zinnhydriden zu Distannanen reagieren. Die Umsetzung von 2-Phenyl-butadien-1,3 mit Me_3SnH und Bu_3SnH mit katalytischen Mengen $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ verläuft im ersten Fall erfolgreich zum Hydrostannierungsprodukt, während mit Bu_3SnH erneut das schwer abzutrennende Bu_6Sn_2 gebildet wird (*Vers.184-185*):



Der Mo-Komplex $\text{AllMoBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_2$ neigt bei der Hydrostannierung von

Alkinen nur wenig dazu, die Bu_6Sn_2 -Bildung zu katalysieren [8]. Mit diesem Katalysator geführte Umsetzungen von 2-Phenyl-butadien-1,3 mit Bu_3SnH und Ph_3SnH gelingen unter regioselektiver Hydrostannierung (Vers.186-187):



R = Bu (30% Bu_6Sn_2), Ph

"Mo" = $\text{AlMoBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_2$

2-Phenyl-butadien-1,3 lässt sich demnach durch Wahl der geeigneten Rh- bzw. Mo-Katalysatoren mit drei verschiedenen Zinnhydriden in 1,4-Position regioselektiv hydrostannieren.

Um zu prüfen, inwiefern diese Methode einen allgemeinen, präparativ brauchbaren Weg zu Allylzinnverbindungen darstellt, werden mehrere 1,3-Diene, ein 1,3-Diin sowie Methylvinylketon in Gegenwart verschiedener Katalysatoren mit Zinnhydriden umgesetzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie, da sie einen schnellen Überblick über die Menge an gebildetem Distannan sowie über die Anzahl an gebildeten Addukten und somit die Selektivität der Reaktion erlaubt. Wie aus Tab. 33 hervorgeht, ist entweder das Distannan-Addukt-Verhältnis ungünstig oder die Umsetzungen verlaufen unselektiv unter Bildung komplexer Produktgemische (Vers.188-201).

Tabelle 33:

Reaktionsbedingungen und Produktverteilungen bei der Umsetzung von 1,3-Dienen mit Zinnhydriden

Vers.	1,3-Dien	Zinnhydrid	Kat.	t / T	Produkte
188	Isopren	Me ₃ SnH	c)	1 h/RT	Me ₆ Sn ₂
189	"	"	d)	2 d/RT	Me ₆ Sn ₂ (75%), ein Addukt
190	"	"	e)	12 h/60°C	Me ₆ Sn ₂ , 4 Addukte
191	"	"	f)	24 h/60°C	Me ₆ Sn ₂ , 3 Addukte
192	"	Bu ₃ SnH	c)	1 h/RT	Bu ₆ Sn ₂ (70%), ein Addukt
193	"	"	g)	15 h/60°C	Bu ₆ Sn ₂
194	"	Ph ₃ SnH	h)	2 d/75°C	6 Addukte
195	2,3-Dimethylbutadien	Me ₃ SnH	c)	1 h/RT	Me ₆ Sn ₂
196	1-Methyl-2-phenyl-butadien	"	h)	2 d/75°C	Me ₆ Sn ₂ , 6 Addukte
197	"	Bu ₃ SnH	e)	2 d/75°C	Bu ₆ Sn ₂ , 4 Addukte
198	"	Ph ₃ SnH	e)	40 h/75°C	5 Addukte
199	a)	Me ₃ SnH	e)	50 h/70°C	Me ₆ Sn ₂
200	b)	"	i)	2 d/RT	"
201	Methylvinylketon	"	c)	1 h/RT	"

- a) 2,3-Bis(trimethylstannyl)-butadien b) 1,4-Bis(trimethylsilyl)-butadien
 c) Pd(DEA)₂ / P(OEt)₃ d) Pd(PPh₃)₄ e) AlMoBr(MeCN)₂(CO)₂ f) Pt(PPh₃)₄
 g) AlEtN h) RhCl(PPh₃)₃ i) PdCl₂(PPh₃)₂

Nach Beendigung dieser Untersuchungen erschien eine Publikation einer japanischen Arbeitsgruppe, die Bu₃SnH unter Pd(PPh₃)₄-Katalyse an fünf 1,3-

Diene addiert [154,166]. Dabei ergeben sich in zwei Punkten Unterschiede zu den hier erzielten Ergebnissen :

1. Die Autoren beobachten eine zu der bei den drei hier beschriebenen Hydrostannierungen von 2-Phenyl-butadien-1,3 entgegengesetzte Regioselektivität :

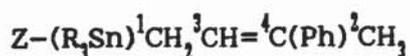


2. Sie machen keine Aussagen über die Bildung von Distannan sowie über die Grenzen der Methode. Über den Einfluß des Aktivitätsgrades des von ihnen eingesetzten $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ kann nur spekuliert werden.

Als Fazit ergibt sich, daß die Übergangsmetallkatalysierte Hydrostannierung von 1,3-Dienen in Einzelfällen gelingt, aber noch keinen generellen Zugang zu 1-Triorganylstannyl-2-butenen bietet. Durch weitere Variation der Katalysatoren, für deren Auswahl jedoch keine sicheren Kriterien vorliegen, sind hingegen Fortschritte denkbar.

Tabelle 34:

NMR-Daten der 1-Triorganostannyl-3-phenyl-2-butene

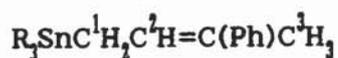


<u>^{119}Sn-NMR:</u>	R = Me	$\delta = 3.2$ ppm
	R = Bu	$\delta = -8.6$ ppm
	R = Ph	$\delta = -120.2$ ppm

¹³C-NMR:

Vers.	R	$\delta(\text{SnR}_3)$	$\delta(^1\text{C})$ $^1J(\text{Sn}^1\text{C})$	$\delta(^2\text{C})$	$\delta(^3\text{C})$	$\delta(^4\text{C})$ $^3J(\text{Sn}^4\text{C})$
185	Me a)	-9.5 (320)	14.6 (287)	15.2	116.5	129.0 (51)
186	Bu	9.7,13.7 27.4,29.2	12.9 (n.b.)	15.3	b)	128.4 (n.b.)
187	Ph	c)	14.6 (320)	15.6	c)	131.4 (56)

a) Phenylrest : 125.0, 127.0, 127.9, 144.0 ; b) tertiäre phenylische und vinylische Kohlenstoffe : 125.0, 125.5, 127.7, 128.0 ; phenylischer quartärer Kohlenstoff : 144.3 ; c) tertiäre phenylische und vinylische Kohlenstoffe: 125.0, 125.1, 125.9, 128.0, 128.3, 129.0 , 136.1 ; quartäre phenylische Kohlenstoffe : 138.3, 143.8

¹H-NMR:

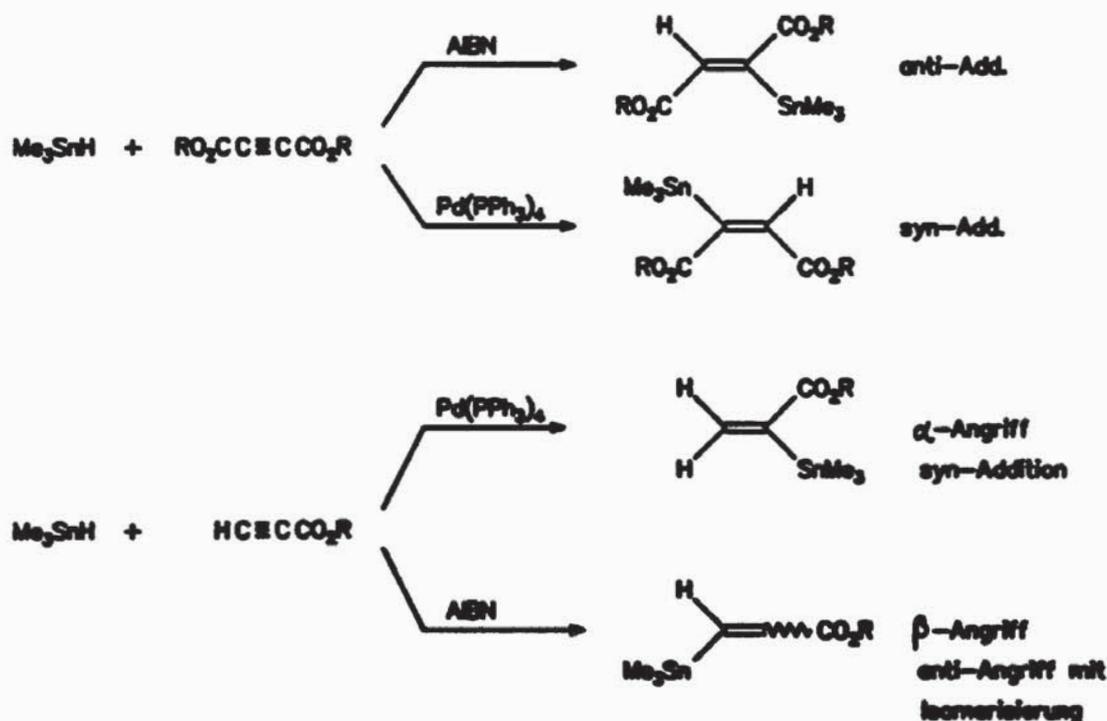
Vers.	R	$\delta(\text{SnR}_3)$	$\delta(^1\text{H})$ $^3J(\text{H}^1\text{H}^2\text{H})$	$\delta(^2\text{H})$	$\delta(^3\text{H})$	$\delta(\text{Ph})$
185	Me	0.10 (51.8)	1.94 (9.5)	2.00	6.08	7.2-7.4
186	Bu	0.7-1.6	1.92 (10.0)	1.99	6.06	7.1-7.4
187	Ph	7.1-7.5	2.60 (9.5)	1.83	6.14	7.1-7.5

5.2. Versuche zur Darstellung von Stannyliminen

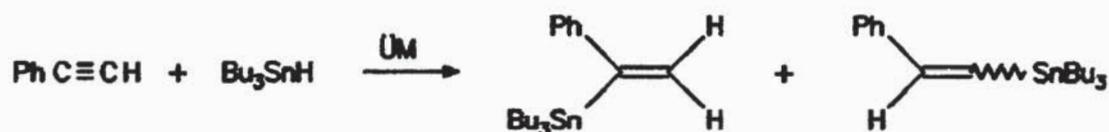
Wie bereits in Kap. 4.2.2. dieser Arbeit erwähnt, sind palladiumkatalysierte Insertionen von Isonitrilen in Si-Si- bzw. Si-Sn-Bindungen bereits beobachtet worden [117-118]. Entsprechend sind auch Einschübe in die Sn-H-Bindung vorstellbar, Versuche mit Phenylisonitril führen jedoch ausnahmslos zur Bildung von Distannan (Vers. 202-205).

5.3. Übergangsmetallkatalysierte Hydrostannierungen von Stannylalkinen

Die Wahl der Reaktionsbedingungen für Hydrostannierungen beeinflusst den regio- und stereoselektiven Ablauf der Addition maßgebend. Ein Beispiel dafür stellen die Umsetzungen von Me_3SnH mit Propiol- bzw. Acrylsäureester dar, die jeweils in zwei unterschiedliche Richtungen gelenkt werden können [11] :

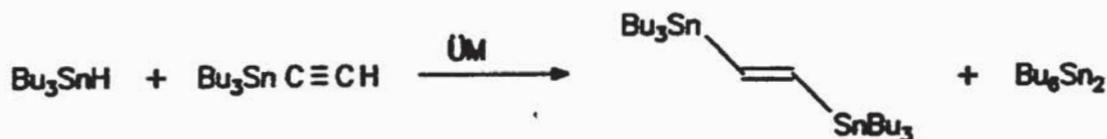


Übergangsmetallkatalysierte Umsetzungen von Alkinen mit Zinnhydriden führen in der Regel zu einer syn-Addition, die Regiochemie der Addition kann teilweise über die Katalysatora Auswahl gesteuert werden, z.B. [10] :



UM = RhCl(PPh ₃) ₃	88	12
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	43	51
RuCl ₂ (PPh ₃) ₂	11	89

Durch Übertragung dieser Methode auf Stannylalkine sollte es möglich sein, das bestehende Repertoire an Darstellungen für Distannylalkene zu erweitern und je nach der sich ergebenden Produktpalette einen möglicherweise effektiveren Zugang zu bestimmten Substitutionsmustern zu eröffnen. Da die Bildung von Distannanen, wie angesprochen, eine unerwünschte Konkurrenzreaktion darstellt, soll zunächst anhand einer einfachen Modellreaktion ein Katalysator gefunden werden, der ein optimales Verhältnis von Distannylalken und Distannan garantiert. Um sterische und elektronische Effekte außer acht zu lassen, wird Bu₃SnH mit dem unsubstituierten Tributylstannylacetylen umgesetzt (Vers.206-211):



Die nachfolgende Tabelle zeigt, daß die Distannanbildung mit Pt(PPh₃)₄ als Katalysator weitestgehend unterdrückt wird; die Ergebnisse geben zusammengenommen dennoch den Eindruck, daß die R₃Sn₂-Bildung bei dem untersuchten Reaktionstyp eine erhebliche Rolle spielt, da beispielsweise Pd(PPh₃)₄Cl₂, das sich für Hydrostannierungen von Alkinen und Allenen

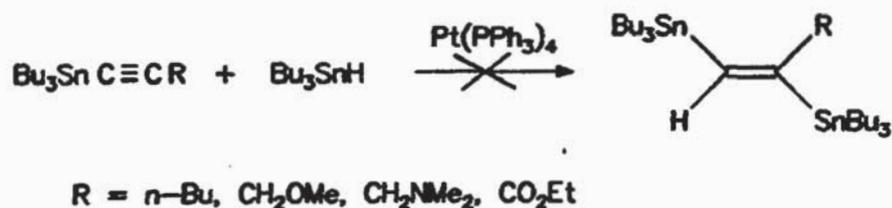
bewährt hat, eine fünfzigprozentige Distannanbildung bewirkt.

Tabelle 35:

Verhältnisse Distannan / Distannylethen bei der Umsetzung von Bu_3SnH mit Tributylstannylacetylen in Gegenwart verschiedener Katalysatoren

Katalysator	Verhältnis Bu_3Sn_2 : Distannylethen
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	1 : 1.1
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	1 : 1
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	1 : 1.2
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$	62 : 1
$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$	1 : 2.8
$\text{AllMoBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_2$	5.7 : 1

$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ -katalysierte Umsetzungen mit Tributylstannylacetylenen, die sukzessive stärker aktivierende Substituenten enthalten, verlaufen allesamt enttäuschend (Vers.212-216):



Mit den drei zuerst genannten Alkinen wird lediglich Bu_3Sn_2 gefunden. Selbst mit dem stannylierten Propiolsäureester, der mit Blick auf die ungewöhnlich hohe Reaktivität mittelständiger Alkinylester bei Bisstannylierungen auch bei diesem Reaktionstyp aktiviert sein sollte, gelingt die Reaktion nicht:

man erhält ein unübersichtliches ^{119}Sn -NMR-Spektrum, das keinen Hinweis auf das Distannylalken gibt.

Die Darstellung des Tributylstannylpropionsäureesters erfolgt in Analogie zu Vers.124, die spektroskopischen Daten finden sich im experimentellen Teil (Vers.217).

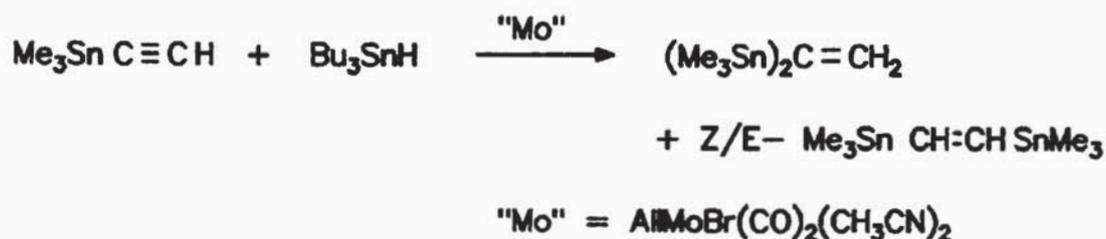
Die Umsetzungen von Tributylstannylacetylen mit Trimethylstannan könnte einen Weg zu den bislang nicht charakterisierten Distannylalkenen mit unterschiedlich alkylierten Stannylgruppen darstellen.

Für eine Modellreaktion zwischen unsubstituiertem Tributylstannylacetylen und Me_3SnH werden fünf verschiedene Katalysatoren, i.e. $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ und $\text{AlMoBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_2$, eingesetzt (Vers.218–222); das gewünschte, unsymmetrische Distannylalken wird dabei in keinem Fall beobachtet:



Stattdessen findet sich im ^{119}Sn -NMR-Spektrum neben dem Eduktalkin und Me_6Sn_2 v.a. Bu_6Sn_4 , Trimethylstannylacetylen sowie E-1,2 und 1,1-Bis-(trimethylstannyl)-ethen in variierenden Mengenverhältnissen. Weitere Signale sind nicht zuzuordnen, die Produktpalette der einzelnen Reaktionen ist im experimentellen Teil angegeben.

Geht man von Trimethylstannylacetylen aus, so werden alle isomeren Bis-(trimethylstannyl)-ethene gebildet (Vers.223):



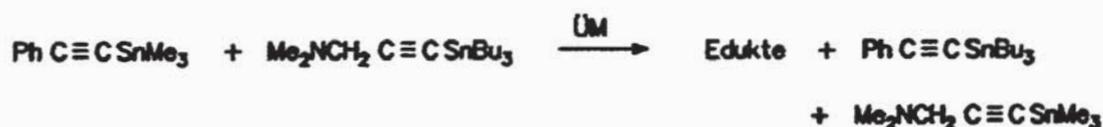
Um den unerwarteten Austausch der Stannylgruppen mechanistisch zu deuten, werden zwei Möglichkeiten untersucht :

A. Trotz fehlenden Radikalstarters kann ein zumindest teilweise radikalischer Reaktionsverlauf nicht ausgeschlossen werden, dafür spricht auch die in Vers.223 beobachtete anti-Addition von Me_3SnH , die zum Z-1,2-Distannylethen führt.

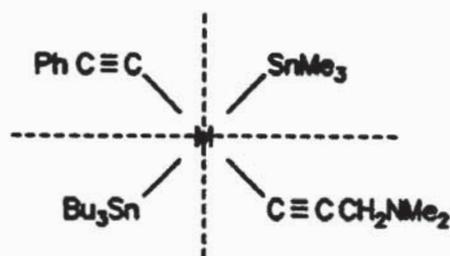
B. Alternativ könnte die Abspaltung der R_3Sn -Gruppe auch durch Einschub der Katalysatoren in die schwache Alkinyl-Sn-Bindung bewirkt werden.

Gegen die Möglichkeit A spricht, daß bei Wiederholung der Reaktion von Tributylstannylacetylen und Me_3SnH mit dem Katalysator $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ auch in Gegenwart von Galvinoxyl als Radikalfänger E-1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethen entsteht (Vers.224).

Zur Prüfung von Hypothese B werden zwei Stannylalkine in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ sowie von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ umgesetzt. Tatsächlich liegen anschließend alle vier möglichen Stannylalkine nebeneinander vor (Vers.225-226):



Dies belegt, daß sich zwei Stannylalkine gleichzeitig am Übergangsmetall koordinieren, wobei eine Insertion in die Alkinyl-Sn-Bindungen stattfindet:



Der Zerfall des Komplexes kann in Richtung der gestrichelten Linien erfolgen, so daß sich entweder die Edukte zurückbilden oder die beiden neuen Stannylalkine entstehen. Die Tatsache, daß keine Diine und keine symmetrischen oder unsymmetrischen Distannane - $\text{Bu}_3\text{SnSnMe}_3$ würde vermutlich zu Bu_6Sn_2 und Me_6Sn_2 disproportionieren, vgl. Kap.5.4. - identifiziert werden, spricht für eine trans-Stellung der beiden im Vergleich zu den eindimensionalen Alkynylgruppen sperrigen Stannylgruppen in den quadratisch-planaren Pd- bzw. Pt-Komplexen.

Die Annahme zweier gleichzeitiger Insertionen an einem Metallatom ist im übrigen nicht ungewöhnlich, zumal sie auch als Erklärung für die Symmetrisierung unsymmetrischer Dimetallverbindungen herangezogen wird.

Abschließend sollen noch Umsetzungen beschrieben werden, bei denen sowohl das Alkin als auch das Zinnhydrid einen Me_3Sn -Rest tragen, da die gewünschte Produktbildung aus sterischen Gründen nun leichter erfolgen könnte.

Ein erster Versuch mit dem unsubstituierten Stannylacetylen, bei dem das von Guibé et al. für Hydrostannierungen organischer Alkine eingesetzte $\text{AlMoBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_2$ als Katalysator verwendet wird, führt zu einem Gemisch der drei isomeren Distannylalkene, wobei Me_6Sn_2 nur in geringen Mengen gebildet wird (*Vers.227*):

den Hintergrund, wenn sehr reaktive Reaktionspartner wie Allene oder sterisch nicht übermäßig anspruchsvolle Alkine angeboten werden. Dies entspricht der Reaktivitätsabstufung, wie sie bei Pd-katalysierten Umsetzungen von Me_6Sn_2 mit Allenen, terminalen Alkinen und Stannylalkinen festgestellt wird.

- Durch die Leichtigkeit der Insertion des Katalysators in die Alkinyl-Zinn-Bindung werden weitere, unerwünschte Reaktionen ermöglicht; zudem treten häufig Nebenprodukte auf, die nicht identifiziert werden.
- In den Beispielen erfolgter Hydrostannierungen treten mehrere Isomere nebeneinander auf – darunter auch das Produkt einer anti-Addition –, so daß sich der hier eingeschlagene Reaktionsweg schon aus diesem Grund als nachteilhaft erweist.

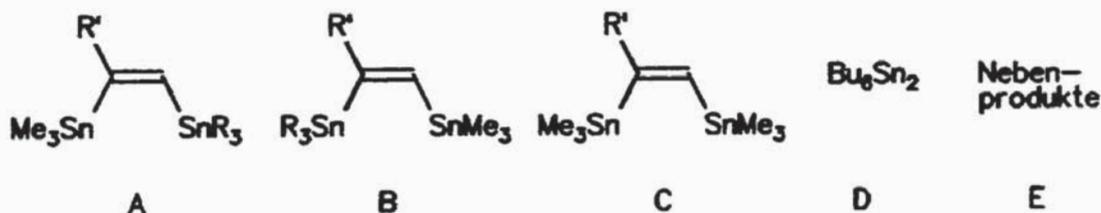
5.4. Palladiumkatalysierte Additionen unsymmetrischer Distannane an Alkine

Distannylalkene mit unterschiedlich alkylierten Stannylgruppen sind, wie erörtert, durch Hydrostannierung von Stannylalkinen nicht zugänglich. Um dennoch Verbindungen mit diesem Substitutionsmuster zu erhalten, werden einige terminale Alkine mit $\text{Me}_3\text{SnSnBu}_3$ bzw. $\text{Me}_3\text{SnSnEt}_3$ umgesetzt. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tab. 36 zusammengefaßt (Vers. 231–236).

Tabelle 36:

Reaktionsdaten, Produktverteilungen und Ausbeuten bei den Umsetzungen von $\text{Me}_3\text{SnSnR}_3$ mit Alkinen $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CH}$

Vers.	R	R'	Rkts.bed. (h/°C)	Sdp. (°C/Torr)	Produktverteilung					Ausbeute (%) d)
					A	B	C	D	E (%)	
231	Bu	CH_2OMe	24/70	$140/10^{-3}$	67	19	-	14	-	25
232	Bu	CH_2NMe_2	24/70	$140/10^{-3}$	65	20	10	5	-	17
233	Bu	CH_2OH	24/70	a)	38	12	10	2	39	
234	Bu	Ph	24/70	b)						
235	Et	OMe_2CH	18/70	$100/10^{-2}$	60	c)	15	-	25	48
236	Et	Ph	18/70	b)						



- a) Zersetzung bei der Destillation, Produktverteilung des Rohprodukts;
 b) nicht destilliert, da sehr unselektiver Reaktionsverlauf;
 c) nicht sicher identifiziert; d) bezogen auf den Anteil an A im Destillat;

Die Selektivität der Reaktion in Richtung der gemischtalkylierten Distannylalkene wird durch die Disproportionierung der eingesetzten Distannane als Parallelreaktion begrenzt. Das dabei gebildete Me_6Sn_4 addiert sich an das Alkin, die 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethene können auf Grund der geringen Siedepunktsdifferenzen in den Vers. 241 und 244 nicht vollständig destillativ abgetrennt werden.

Während Additionen von $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ und $\text{Bu}_3\text{SnGeMe}_3$ ganz oder weitestgehend regioselektiv verlaufen [44-46], reicht der Unterschied in der Raumbesetzung zwischen den beiden jeweiligen Stannylgruppen nicht aus, um die

jeweils größeren vollständig in die terminale Position zu dirigieren.

Die NMR-Daten der neuen Distannylalkene lassen sich gut mit denen der entsprechenden 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethene vergleichen. Zwei wesentliche Unterschiede seien herausgestellt :

1. Während die Me_3Sn -Gruppen bei annähernd gleichem Feld absorbieren wie die sich jeweils in gleicher Position befindlichen Stannylgruppen in den Me_3Sn_2 -Addukten, erscheinen die Bu_3Sn -Signale zwischen 7 bis 10 ppm hochfeldverschoben.

Die Signale der Kohlenstoffe in den beiden Verbindungsklassen werden dagegen als fast lagekonstant registriert.

2. Kopplungen mit dem Sn-Kern der Bu_3Sn -Gruppe sind erwartungsgemäß signifikant erniedrigt : SnSn-Kopplungen sind ca. 20%, SnC- und SnH-Kopplungen ca. 15% niedriger. Die SnC-Kopplungen der olefinischen Kohlenstoffatome können daher als Beleg der getroffenen Regioisomerenzuordnungen dienen.

Tabelle 37:

^{119}Sn -NMR-Daten der Distannylalkene $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{R}')=\text{CH}(\text{SnR}_3)$ A
 $\text{R}_3\text{SnC}(\text{R}')=\text{CH}(\text{SnMe}_3)$ B

Vers.	R	R'	Isomer	$\delta(\text{SnMe}_3)$	$\delta(\text{SnR}_3)$	$^3J(\text{SnSn})$
231	Bu	CH_2OMe	A	-50.5	-67.6	309
	Bu	CH_2OMe	B	-56.2	-60.5	313
232	Bu	CH_2NMe_2	A	-56.4	-68.9	330
	Bu	CH_2NMe_2	B	-59.2	-63.8	334
233	Bu	CH_2OH	A	-51.6	-66.3	310
235	Et	CMe_2OH	A	-54.2	-58.5	360

Tabelle 38:

^{13}C -NMR-Daten der Distannylalkene $\text{Me}_3\text{Sn}^1\text{C}(\text{R}')=\text{CH}(\text{SnR}_3)$ A
 $\text{R}_3\text{Sn}^1\text{C}(\text{R}')=\text{CH}(\text{SnMe}_3)$ B

Vers.	R, R'	Isomer	$\delta(\text{SnCH}_3)$	$\delta(\text{SnR}_3)$	$\delta(^1\text{C})$	$\delta(^2\text{C})$	$\delta(\text{R})$
			$^1\text{J}(\text{SnC})$		$^1\text{J}(\text{SnC})$	$^1\text{J}(\text{SnC})$	$\text{J}(\text{SnC})$
					$^2\text{J}(\text{SnC})$	$^2\text{J}(\text{SnC})$	
231	Bu, CH ₂ OMe	A	-7.7	10.8/13.7	165.1	143.6	84.9
			(336)	27.5/29.3	(496)	(417)	(96.6)
					(n.b.)	(71)	57.3
	Bu, CH ₂ OMe	B	-7.8	10-30	164.9	144.1	84.5
			(n.b.)		(n.b.)	(n.b.)	(n.b.)
					(n.b.)	(n.b.)	57.6
232	Bu, CH ₂ NMe ₂	A	-7.2	10.8/13.8	169.0	141.7	76.0
			(333)	27.4/29.3	(526)	(430)	(59)
					(33)	(79)	45.0
	Bu, CH ₂ NMe ₂	B	-7.7	10-30	168.9	143.0	76.2
			(343)		(n.b.)	(514)	(n.b.)
					(n.b.)	(64)	45.1
233	Bu, CH ₂ OH	A	-7.7	10.7/13.6	167.1	140.6	74.1
			(335)	27.3/29.1	(n.b.)	(n.b.)	(n.b.)
					(n.b.)	(69)	
235	Et, CMe ₂ OH	A	-5.3	2.7 (341)	178.4	135.0	30.4(8)
			(313)	11.0 (23)	(524)	(432)	78.3
					(25)	(74)	

Tabelle 39:

¹H-NMR-Daten der Distannylalkene $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{R}')=\text{CH}(\text{SnR}_3)$ A
 $\text{R}_3\text{SnC}(\text{R}')=\text{CH}(\text{SnMe}_3)$ B

Vers.	R,R'	Isomer	$\delta(\text{SnMe}_3)$ $^2J(\text{SnH})$	$\delta(\text{SnR}_3)$	$\delta(=\text{H})$ $^3J(\text{SnH})$ $^2J(\text{SnH})$	$\delta(\text{R})$
231	Bu, CH ₂ OMe	A	0.22 (53.8)	0.93–1.52	6.88 (195.6) (74.8)	3.30 4.06 ^{a)}
		B	0.21 (52.0)	0.90–1.60	6.93 (174.0) (85.0)	3.33 4.03 ^{b)}
232	Bu, CH ₂ NMe ₂	A	0.11 (53.8)	0.76–1.60	6.69 (206.8) (80.0)	2.10 3.00 ^{c)}
		B	0.16 (53.8)	0.76–1.60	6.70 (n.b.) (n.b.)	2.09 2.97 ^{d)}
233	Bu, CH ₂ OH	A	0.17 (54.0)	0.78–1.60	6.82 (195.0) (72.8)	4.21
235	Et, OMe ₂ CH	A	0.17 (53.0)	0.90–1.45	6.61 (216.0) (62.2)	1.30

a) OCH₂, J(SnH) = 41.4 Hz ; b) OCH₂, J(SnH) = 34.8 Hz ; c) CH₂N, J(SnH) = 49.2 Hz ;

d) CH₂N, J(SnH) = 44.6 Hz

6. Transmetallierungsreaktionen von Distannyl- bzw. Silylstannylalkenen

Das Synthesepotential der 1,1- bzw. 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkene sowie der 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-1-alkene ist in diesem Arbeitskreis ausführlich untersucht worden [23,42,45,55,167]. Dazu zählen CC-Verknüpfungen durch Pd-katalysierte Kupplungen, darüberhinaus wurden Organometallierungen durch Abfangreaktionen von aus Vinylzinnverbindungen zugänglichen Carbanioniden durchgeführt, die u.a. die Einführung einer Me₃Si-, Me₃Ge- oder Me₃Pb-Gruppe ermöglichen.

Zwei weitere, bislang noch nicht realisierte Transmetallierungsreaktionen sollen im folgenden auf die genannten bismetallierten Alkene übertragen werden : zum einen Umsetzungen mit starken Hg-Elektrophilen der Struktur HgX₂ bzw. RHgX, zum anderen Pd-katalysierte Kupplungen mit Trimethyliodsilan.

6.1. Untersuchungen mit Hg-Elektrophilen

6.1.1. Transmetallierungen mit Hg-Elektrophilen

Der synthetische Nutzen von Organozinnverbindungen zur Darstellung von Hg-organischen Verbindungen ist bereits früh erkannt worden, zumal sie eine höhere Reaktivität gegenüber Hg-Salzen aufweisen als ihre Si-Analoga [169-173].

Für Transmetallierungen von RSnMe₃ wird folgende Reaktivitätsabstufung berichtet :

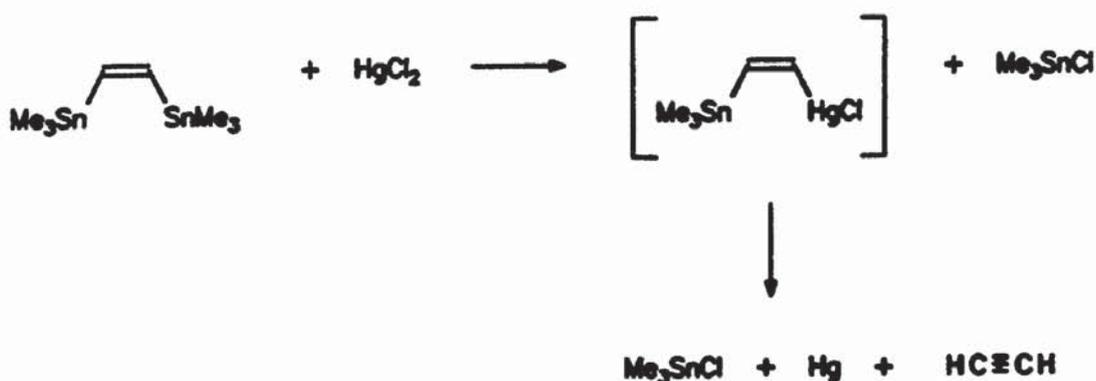


wobei man die Reaktion mechanistisch als bimolekulare elektrophile Substitution deutet [168]. Demnach sollte eine selektive Mercurodestannylierung von Distannylalkenen unter Spaltung einer Vinyl-Sn-Bindung erfolgen können.

Versetzt man eine Lösung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethen in Diethylether tropfenweise mit einer äquimolaren Menge in Diethylether gelöstem HgCl_2 , so beobachtet man die Bildung eines weißen Feststoffs, der sich nach beendetem Zutropfen rasch unter Ausscheidung von elementarem Quecksilber zersetzt (Vers. 237).

Wenn man die Reaktionspartner im NMR-Rohr vereinigt und die Probe unmittelbar danach vermischt, so tritt im ^{119}Sn -NMR-Spektrum neben dem Signal von Me_3SnCl ein weiteres im Vinylzinn-Bereich bei -56 ppm auf, das während der Messung kleiner wird.

Zusammengenommen legen die Beobachtungen nahe, daß das durch Mercurodestannylierung entstandene 1-Chloromercuri-2-trimethylstannyl-ethen unter intramolekularer Me_3SnCl -Abspaltung weiterreagiert :



Um einen solchen intramolekularen Angriff der HgCl -Gruppe auf die Vinylzinn-Gruppe zu unterbinden, werden anstelle eines cis- nun zwei trans-konfigurierte Distannylalkene eingesetzt. Dabei wird NMR-spektroskopisch in beiden Fällen ein quantitativer Zerfall unter Bildung des jeweiligen Alkins

festgestellt (Vers.238-239):



Alternativ ist es denkbar, die in den vorangegangenen Versuchen nur als nicht isolierbare Zwischenstufe faßbaren Mercurialkene mit β -ständiger Stannylgruppe dadurch zu stabilisieren, daß man von HgCl_2 zu PhHgCl übergeht, so daß die Mercurodestannylierung eine Diorganoquecksilberverbindung liefert, in der die verbleibende Vinylzinn-Gruppe nicht elektrophil angegriffen wird.

PhHgCl verhält sich deutlich reaktionsträger als HgCl_2 , da 0.5 h nach Vereinigung der Edukte noch keine Umsetzung festgestellt wird; nach 20 h Reaktionszeit hat sich dennoch elementares Quecksilber gebildet (Vers.240):



Die erörterten Versuche lassen den Schluß zu, daß Olefine, die an der Doppelbindung sowohl eine Stannyl- als auch eine Mercurigruppe tragen, generell instabil sind.

Eine β -ständige Silylgruppe sollte hingegen in mehrfacher Hinsicht stabilisierend auf eine benachbarte Organoquecksilbergruppe wirken [174]:

~ Im Unterschied zu Tetraorganostannanen tritt eine Koordinationsaufweitung bei Tetraorganosilanen i.a. nicht auf, da vielmehr elektronegative Substituenten die Voraussetzung für eine Penta- oder Hexakoordination am Silicumatom darstellen.

- Die Raumerfüllung der Trimethylsilylgruppe sollte darüberhinaus auch eine sterische Abschirmung des Mercurirestes zur Folge haben.
- Schließlich wird die Silylgruppe, durch die größere Si-C-Bindungsstärke bedingt, weniger leicht elektrophil durch Hg-Salze angegriffen als die Stannylgruppe, da dazu häufig besondere Bedingungen, etwa der Zusatz von Fluoridionen, erforderlich sind [168].

Kupplungsreaktionen von 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-1-alkenen gelingen nun in der Tat; die Beobachtung, daß sich das in THF nur geringfügig lösliche HgCl_2 bei Zugabe zu einer Lösung der Dimetallverbindung in THF sofort auflöst, spricht für einen spontanen Reaktionsverlauf (Vers. 241-245):



Die spektralen Daten der beiden bislang noch nicht charakterisierten Silylstannylalkene mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}, \text{CMe}_2\text{OH}$ sind im experimentellen Teil angeführt (Vers. 246-247).

Die NMR-spektroskopischen Daten der Reaktionslösungen zeigen eine quantitative Umsetzung der Silylstannylalkene an.

Bei der Aufarbeitung stellt die Abtrennung von Bu_3SnCl ein Problem dar: Auch durch zweimalige Fällung mit Kaliumfluorid kann die Zinnverbindung nicht vollständig entfernt werden, auch eine Sublimation der Hg-Verbindung führt nicht zum Ziel.

Daher werden drei Versuche mit den Trimethylstannylverbindungen

wiederholt (Vers.248–250):



Die Abtrennung des Zinnhalogenids als Me_3SnF gelingt vollständig, die Sublimation führt mit Ausnahme von $\text{R} = \text{Ph}$ zu kristallinen Feststoffen. Aus den Massenspektren sind Hinweise auf die Bildung sehr geringer Mengen der Divinylquecksilberverbindungen ableitbar : für $\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OMe}$ werden die Signale der Molekül-Ionen dieser Nebenprodukte angezeigt, was durch Simulation der Isotopengatter bestätigt wird.

Dies erklärt auch, warum in den CH-Analysen der sublimierten Verbindungen die Prozentwerte für Kohlenstoff und Wasserstoff jeweils etwas zu hoch liegen. Demnach sollte in weiteren Untersuchungen geprüft werden, ob es möglich ist, die Diorganoquecksilberverbindungen durch Änderung der Stöchiometrie gezielt darzustellen.

Auch ein Mercurisilylalken mit geminalen Metallresten läßt sich mit der beschriebenen Methode darstellen (Vers.251):

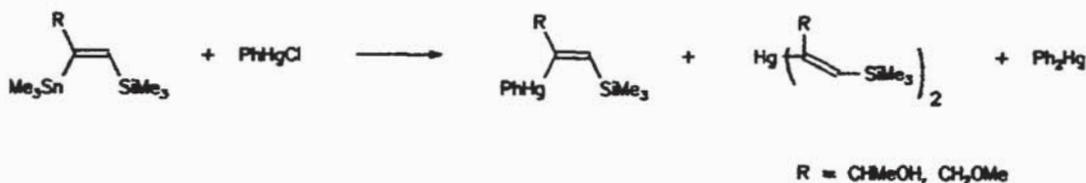


Eine Ausweitung des Reaktionstyps auf Kupplungsreaktionen mit Organoquecksilberchloriden erfordert höhere Temperaturen und deutlich längere Reaktionszeiten. So findet bei einer exemplarischen Reaktion mit MeHgCl bei Raumtemperatur keine Umsetzung statt, nach 14 d bei 70°C werden nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches noch ca. 25% Edukt beobachtet

(Vers.252):



Analoge Umsetzungen mit PhHgCl verlaufen rascher (3 d / 70°C), führen jedoch zu einem Gemisch aus der durch einfache Kupplung entstandenen unsymmetrischen sowie der durch anschließende Disproportionierung gebildeten Divinylquecksilberverbindung (Vers.253–254):



Das als Nebenprodukt der Disproportionierung gebildete Diphenylquecksilber wird anhand von Literaturdaten in den ^{199}Hg - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren identifiziert [183].

6.1.2. NMR-spektroskopische Untersuchung der Silylmercurialkene

a) Untersuchung der silylierten Vinylquecksilberchloride

Innerhalb der Gruppe der 1-Trimethylsilyl-2-chloromercuri-1-alkene sind die strukturelevanten NMR-Parameter, namentlich $\delta(^{199}\text{Hg})$, $\delta(^{29}\text{Si})$, $^3J(^{199}\text{Hg}^{29}\text{Si})$ und $^nJ(^{199}\text{Hg}^{13}\text{C})$, praktisch konstant.

$\delta(^{199}\text{Hg})(\text{CDCl}_3)$ liegt in einem engen Bereich von -1127 bis -1150 ppm, in den sich der literaturbekannte Wert für $\delta(^{199}\text{Hg})(\text{DMSO})$ von $\text{CH}_2=\text{CHHgCl}$

einfügt, wobei jedoch die starke Lösungsmittelabhängigkeit von Hg-Verschiebungen anzumerken ist [175].

Die ^{29}Si -Resonanz erscheint bei -8 bis -9 ppm und somit im typischen Bereich vinyllischer Silane.

Die Ermittlung von $^3\text{J}(\text{HgSi})$ ist infolge der Verbreiterung der ^{199}Hg -Satelliten in den ^{29}Si -NMR-Spektren, die auf die Anisotropie des Hg-Kerns zurückzuführen ist [176], erschwert. Da es für diese vicinale Kopplung nach unserem Wissen noch keine Literaturwerte gibt, ist eine vergleichende Einordnung der bestimmten Werte von 182 bis 192 Hz nicht möglich.

Im 2-Chloromercuri-2-trimethylsilyl-styrol erscheint das Hg-Signal im Vergleich zum 1,2-substituierten Isomer um 143 ppm tieffeldverschoben, $^2\text{J}(\text{HgSi})$ ist nur geringfügig gegenüber der ^3J -Kopplung vergrößert. Die ungewöhnliche ^{29}Si -NMR-Verschiebung entspricht der des Edukts.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der 1-Trimethylsilyl-2-chloromercuri-1-alkene unterscheiden sich geringfügig von denen der trimethylstannylsubstituierten Ausgangsverbindungen:

Die ^{13}C -NMR-Signale der Kohlenstoffe ^1C bzw. C_R erscheinen um jeweils 2 bis 5 ppm hochfeldverschoben, die Signale der ^2C -Atome um 2 bis 7 ppm tieffeldverschoben (bzgl. der Bezeichnung der C-Atome vgl. Tab. 41).

Für die HgC-Kopplungen gilt der Zusammenhang $^2\text{J}(\text{Hg}^1\text{C}) > ^2\text{J}(\text{HgC}_R)$.

Ein Vergleich von $^1\text{J}(\text{HgC})$ in den 1,2-Isomeren und im 1,1-Isomer (ca. 2200 bzw. 1468 Hz) bestätigt die Erfahrungstatsache, daß diese Kopplung eine starke Abhängigkeit von der Molekülstruktur aufweist.

Die vollständigen Daten der 1-Trimethylsilyl-2-chloromercuri-1-alkene finden sich in den Tabellen 40 - 42.

b) Untersuchung der silylierten Diorganoquecksilberverbindungen

In den Versuchen 256 und 257 entstehen jeweils die Divinyl- und die Phenylvinylquecksilberverbindung nebeneinander. Eine eindeutige Zuordnung der beiden Sätze von Signalen der silylierten Vinylreste zu den symmetrischen bzw. unsymmetrischen Hg-Verbindungen gelingt nicht, jedoch sind die Differenzen etwa der ^{13}C -NMR-Verschiebungen und der HgC-Kopplungen ohnehin sehr gering.

Die ^{199}Hg -Resonanzen liegen im Bereich derjenigen vergleichbarer, literaturbekannter Verbindungen, wie bei den silylierten Vinylquecksilberchloriden wird die ^{29}Si -NMR-Verschiebung durch die Mercurigruppe nicht wesentlich beeinflusst.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebungstendenzen gleichen denen der unter a) besprochenen chlorierten Verbindungen, wobei die quartären, vinyllischen Kohlenstoffatome C^2 eine noch stärkere Tieffeldverschiebung von ca. 25 ppm erfahren. $^1\text{J}(\text{HgC}^2)$ ist um etwa die Hälfte verkleinert, was den Werten dieser Kopplungskonstante in Vinylquecksilberchlorid bzw. Divinylquecksilber (2517 bzw. 1161 Hz) entspricht.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß die NMR-Parameter der Silylmercuriethene sich kaum von denen der Silicium- bzw. Quecksilberverbindungen unterscheiden, d.h., der jeweils hinzukommende Metallrest übt nur einen geringen Einfluß aus.

Die NMR-Daten der Umsetzungsprodukte mit MeHgCl bzw. PhHgCl finden sich im experimentellen Teil.

Tabelle 40:

²⁹Si- und ¹⁹⁹Hg-NMR-Daten von ClHgC(R)=CHSiMe₃

Vers.	R	δ(Si)	δ(Hg)	³ J(SiHg)
244	CH ₂ OMe	-8.8	-1150	186
245	CH ₂ NMe ₂	-9.4	-1130	192
246	Ph	-8.2	-1157	182
247	CH ₂ OH	-8.5	-1143	185
248	CMe ₂ OH	-8.2	-1127	n.b.
254	Ph a)	-1.5	-1014	198

a) ClHg- und Me₃Si-Rest geminal

Tabelle 41:

 ^{13}C -NMR-Daten von $\text{ClHg}^2\text{C}(\text{R})=\text{C}^1\text{HSiMe}_3$

Vers.	R	$\delta(\text{SiMe}_3)$ $^2\text{J}(\text{SiC})$	$\delta(^1\text{C})$ $^2\text{J}(\text{Hg}^1\text{C})$ $^1\text{J}(\text{SiC})$	$\delta(^2\text{C})$ $^1\text{J}(\text{Hg}^2\text{C})$	$\delta(\text{C}_\text{R})$ $^2\text{J}(\text{HgC}_\text{R})$	$\delta(\text{R})$
244	CH_2OMe	-0.9 (53)	140.1 (243) (66)	168.3 (2212)	80.4 (153)	57.6
245	CH_2NMe_2	-0.6 (53)	141.3 (234) (66)	170.8 (2254)	72.1 (170)	44.8
246	Ph	-0.2 (53)	143.0 (234) (66)	168.6 (2204)	144.0 (183)	127.2/ 127.8/ 128.5
247	CH_2OH	-0.4 (52)	139.5 (243) (66)	170.5 (n.b.)	70.9 (178)	-
248	CMe_2OH	-0.4 (53)	134.1 (250) (68)	181.0 (2232)	75.7 (n.b.)	30.1
254	Ph a)	-0.2 (53)	157.6 b) (1468) c) (59)	150.2 d) (109) e)	142.1 (224)f)	125.8/ 128.8/ 129.1

a) ClHg - und Me_3Si -Rest geminal b) $=\underline{\text{C}}(\text{HgCl})\text{SiMe}_3$ c) $^1\text{J}(\text{HgC})$
d) $=\underline{\text{C}}\text{HPh}$ e) $^2\text{J}(\text{HgC})$ f) $^3\text{J}(\text{HgC})$

Tabelle 42:

$^1\text{H-NMR}$ -Daten von ClHgC(R)=CHSiMe_3

Vers.	R	$\delta(\text{SiCH}_3)$	$\delta(=\text{CH})$ $^3\text{J(HgH)}$	$\delta(\text{R})$ $^3\text{J(HgH)}$
244	CH_2OMe	0.13	6.37 (719)	3.99 (OCH_2) (149) 3.26 (OMe)
245	CH_2NMe_2	0.17	6.38 (710)	3.20 (NCH_2) (186) 2.27 (NMe_2)
246	Ph	0.29	6.83 (710)	7.2–7.4
247	CH_2OH	0.20	6.45 (710)	4.29 (145)
248	CMe_2OH	0.18	6.27 (742)	1.34
254	Ph a)	0.24	7.85 (706)	7.3–7.4

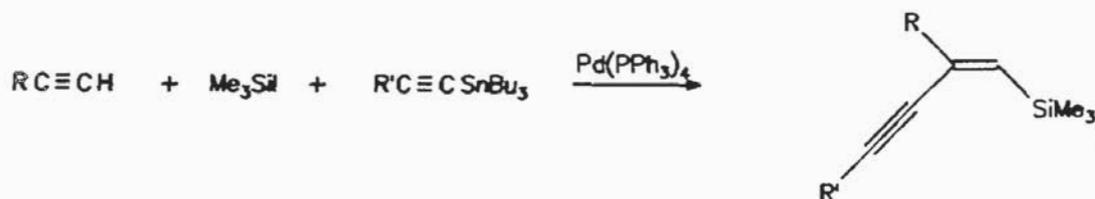
a) ClHg- und $\text{Me}_3\text{Si-}$ Rest geminal

6.2. Transmetallierungen mit Trimethyliodsilan

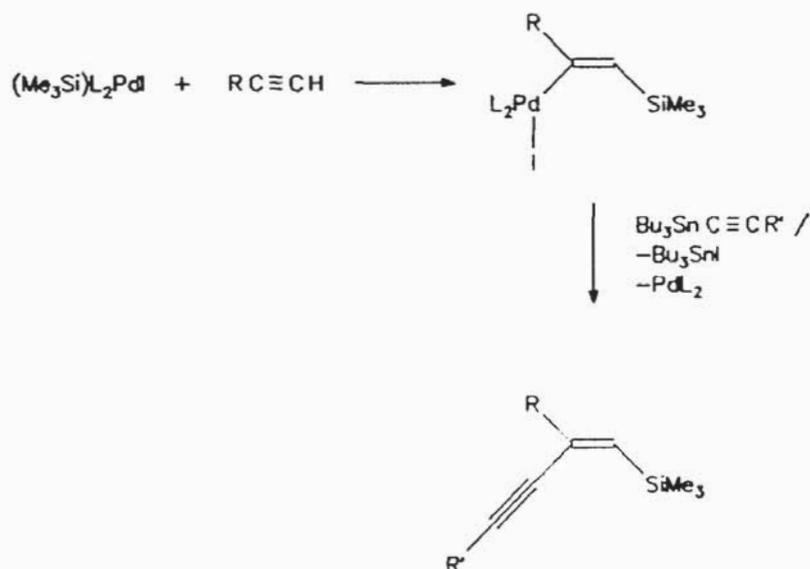
1988 beschrieben Tanaka et al die erstmalige oxidative Addition von Siliciumhalogeniden an Pt-Komplexe [177–178] :



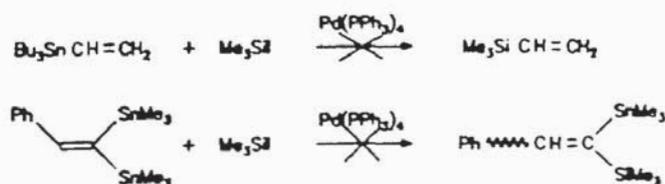
Chatani et al. entwickelten ein darauf fußendes, stereo- und regioselektives Darstellungsverfahren für silylierte Enine, das von der Möglichkeit, Siliciumhalogenide auch in Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen mit Organozinnverbindungen einzusetzen, Gebrauch macht [179] :



Den Reaktionsablauf interpretieren sie als Addition eines Silylpalladiumiodids an das terminale Alkin, woran sich eine Transmetallierung mit dem Stannylalkin anschließt:

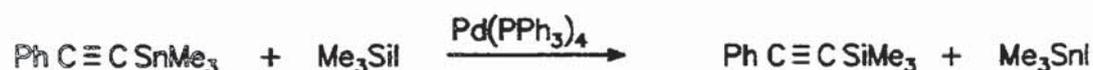


Es erschien nun lohnend, zu untersuchen, ob auch Vinylzinnverbindungen Kupplungsreaktionen mit Me_3SiI eingehen. In zwei orientierenden Umsetzungen mit einem Mono- und einem Distannylalken tritt jedoch keine Reaktion ein (Vers. 255–256):



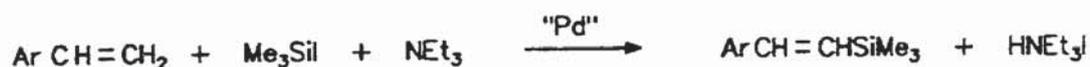
Auch die Verwendung des Katalysatorsystems $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$ anstelle von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ erzwingt keine Transmetallierung (Vers.257).

Die Alkynylgruppe wird von zinnorganischen Verbindungen in Kupplungsreaktionen am leichtesten übertragen [17]. Demnach findet der Sn-Si-Austausch bei Verwendung von Alkynylstannanen statt (Vers.258):

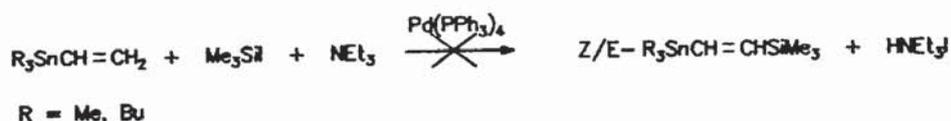


Dies ist jedoch ohne präparativen Wert, da Alkynylsilane auf dem direkten Weg über Lithiumacetylide sehr viel effektiver erhalten werden können [181].

Alternativ zu Kupplungsreaktionen des Stille-Typs ist auch die Verwendung von Me_3SiI in Heck-Reaktionen denkbar, die die Substitution eines vinyllischen Wasserstoffs durch eine Me_3Si -Gruppe bewirken. Auf diese Weise können Styrole in β -Stellung silyliert werden [180]:



Auch diese Reaktion gelingt mit Vinylstannanen nicht, wie Umsetzungen mit zwei unsubstituierten Verbindungen zeigen (Vers.259-260):



7. Zusammenfassung

1. Ein allgemeines Syntheseverfahren für die Darstellung von 1,2-Distannylethanen und 1,3-Distannacyclopentanen wird aufgezeigt. Vollständige Multikern-NMR-Analysen der Produkte ermöglichen eine eingehende Diskussion der Diederwinkelabhängigkeit vicinaler $^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$ -Kopplungen.
2. 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkene und 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-distannacyclopent-4-ene mit jeweils maximaler Dreifachsubstitution an der Doppelbindung lassen sich mit aus N_2H_4 und H_2O_2 in situ generiertem Diimin quantitativ ohne Nebenproduktbildung hydrieren.
3. Ein deutlicher Beleg für eine Karplus-Beziehung vicinaler $^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$ -Kopplungen findet sich in der Feststellung, daß in den acyclischen 1,2-Distannylethanen eine Proportionalität zwischen der ^3J -Kopplung der Sn-Kerne und der ^3J -Kopplung derjenigen Protonen besteht, die den gleichen Diederwinkel wie die Stannylgruppen einschließen.
4. Die dargestellten 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethane liegen in einer Vorzugskonformation vor, in der die beiden Stannylgruppen durch den sterischen Druck des organischen Substituenten aus der trans-Stellung abgelenkt sind; als Anhaltspunkt für den Diederwinkel ergibt sich ein Wert von 150° .
Belege dafür finden sich in der Interpretation der gemessenen $^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}$ -Kopplungen ; ferner stützen die für zwei Distannylethane mit höherem Alkylierungsgrad der Stannylgruppen bestimmten $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ -Werte sowie das Ergebnis einer Tieftemperaturmessung diese Konformationsanalyse.
5. Bei den 1,3-Distannacyclopentanen ergibt sich die gemessene $^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$ -Kopplung infolge von Mehrwegkopplung additiv aus einem ^2J - und einem ^3J -Anteil. Die berechneten $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen zeigen nur noch eine geringe Abhängigkeit vom Substitutionsmuster an der Methylenbrücke der Fünfringe.

Die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren zeigt, daß die 1,3-Distannacyclopentane vermutlich in einer Konformation mit planarer SnCCSn-Einheit vorliegen, so daß die berechneten vicinalen $^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$ -Kopplungen mit einem Diederwinkel von 0° korrelieren.

6. Mit Hilfe der in dieser Arbeit ermittelten und einiger literaturbekannter Daten wird $^3J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ graphisch gegen den Diederwinkel aufgetragen; trotz mehrerer Einschränkungen hinsichtlich zugrundeliegender Annahmen kann man deutlich auf einen Karplus-ähnlichen Verlauf schließen.

7. Zwei 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkene, die über eine allylische OH-Gruppe verfügen, werden mit $\text{Sm}(\text{Hg}) / \text{CH}_2\text{I}_2$ zu den beiden ersten bekannten 1,2-Distannylcyclopropanen umgesetzt.

8. 1,1- sowie Z/E-1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-alkene lassen sich mit m-Chlorperbenzoesäure quantitativ in die entsprechenden Distannyloxirane überführen.

$^3J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ weist für cis-1,2-Distannyloxirane deutlich größere Werte auf als für die trans-Isomeren und liefern damit einen zusätzlichen Beleg für eine Karplus-Abhängigkeit vicinaler SnSn-Kopplungen.

9. 1-Trimethylsilyl-2-triorganostannyl-1-alkene gehen die für Distannylalkene beschriebenen Derivatisierungen, i.e. Hydrierungen, Cyclopropanierungen, Epoxidierungen, in gleicher Weise ein.

10. Auch für $^{29}\text{Si}^{119}\text{Sn}$ -Kopplungen ergeben sich Hinweise für eine Karplus-Beziehung :

Zwischen $^3J(^{29}\text{Si}^{119}\text{Sn})$ und $^3J(^1\text{H}^1\text{H})$ besteht eine Proportionalität, sofern die beiden Paare von Kernen den gleichen Diederwinkel einschließen. Zusätzlich zeigt sich bei allen untersuchten Verbindungsklassen eine Proportionalität zwischen vicinalen $^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$ - und den vicinalen $^{29}\text{Si}^{119}\text{Sn}$ -Kopplungen.

11. Halodemethylierungen gelingen mit 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethanen

und 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-ethanen nur mit den phenylsubstituierten Verbindungen. Wenn der organische Substituent koordinationsfähige Gruppen wie Hydroxy-, Methoxy- und Aminogruppen enthält, treten Zersetzungsreaktionen ein.

12. Für die Addition von Hexamethyldistannan an terminale Alkine werden alternative und effektivere Katalysatoren gefunden.

In Kombination mit den Liganden PPh_3 , P(OEt)_3 , $\text{P(OCH}_2)_3\text{CEt}$ und ${}^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2\text{NC}$ katalysiert Pd(DBA)_2 (DBA = Dibenzylidenacetone) die Umsetzungen mit reaktiven Alkinen deutlich schneller (i.a. 3 h/70°C) als $\text{Pd(PPh}_3)_4$. Pd(DBA)_2 alleine katalysiert diese Bisstannylierungen bereits bei Raumtemperatur.

13. Eine Umsetzung von Hexamethyldistannan mit aktivierten Olefinen und Isonitrilen findet auch in Gegenwart von $\text{Pd(DBA)}_2 / \text{P(OEt)}_3$ nicht statt. Hingegen kann durch Verwendung dieses Katalysatorsystems die Palette reaktiver mittelständiger Alkine um Tolan und Acetylendicarbonsäuredimethylester erweitert werden.

14. Durch $\text{Pd(DBA)}_2 / \text{P(OEt)}_3$ - katalysierte Additionen von Hexamethyldistannan an Trimethylstannylacetylen und Trimethylstannylpropionsäureester werden die ersten bislang bekannten Tristannylethene erhalten. Die Additionen stellen Gleichgewichtsreaktionen dar, im Fall des 1,1,2-Tris-(trimethylstannyl)-ethens gelingt die zerstörungsfreie Destillation nach Desaktivierung des Katalysatorsystems durch Zusatz von PPh_3 .

Ausgehend von Trimethylstannylacetylen und 1,2,4,5-Tetrastannacyclohexanen werden zwei cyclische Tristannylethene mit jeweils einer exo-ständigen und zwei in einen Fünfring involvierten Stannylgruppen erhalten.

15. Versuche, 1,1,2-Tris-(trimethylstannyl)-ethen mit Methyllithium zu transmetallieren und die gebildeten Carbanioniden mit Elektrophilen abzufangen, scheitern, da das Lithiierungsgleichgewicht deutlich auf der Seite des Edukts liegt.

16. Unter $\text{Pd}(\text{DBA})_2 / \text{P}(\text{OEt})_3$ - Katalyse gelingt die erstmalige reproduzierbare 1,4-Bisstannylierung von 1,3-Dienen (Butadien, Isopren, 2-Phenylbutadien) mit Me_5Sn_2 . Die Additionen verlaufen als Gleichgewichtsreaktionen, durch Zusatz von Triphenylphosphin kann die Rückreaktionen bei der Produktdestillation unterbunden werden.

Mit den höher alkylierten Distannanen Et_5Sn_2 und Bu_5Sn_2 werden nur geringe Umsätze erzielt. Die Z-Konfiguration der 1,4-Addukte wird durch NMR-spektroskopische und chemische Befunde belegt.

17. Die literaturbekannte 1:2-Adduktbildung aus Me_5Sn_2 und Isopren durch Verwendung von $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ ohne Ligandzusatz wird reproduziert, doch werden zwei Stereoisomere und drei Me_3SnH -Addukte als Nebenprodukte identifiziert.

18. Die $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$ - katalysierte 1:1-Addition von Silylstannanen an Isopren führt zu allen vier denkbaren Isomeren; Versuche einer $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ - katalysierten Silyl- bzw. Germylstannylierung von Isopren ergeben die Produkte einer formalen Hydrostannierung.

19. Die BF_3 -Etherat - katalysierte Umsetzung der neuen 1,3-Dien- Me_5Sn_2 -Addukte mit Benzaldehyd ergibt Alkohole mit einer chlorodemethylierten Stannylgruppe in Homoallylposition. Die Reaktion verläuft regio- und erythroselectiv unter Angriff an der weniger substituierten Doppelbindung. Weitere eingesetzte Aldehyde reagieren unselektiver oder unter Zersetzung der 1,4-Bis(trimethylstannyl)-2-butene.

20. Die Transmetallierung des Isopren- Me_5Sn_2 -Adduktes mit Methyllithium gelingt nicht; offensichtlich findet eine Me_3SnLi -Eliminierung aus dem primär gebildeten Anionid statt.

Beim Versuch einer Pd-katalysierten Kupplung des 2-Methyl-1,4-Bis(trimethylstannyl)-2-butens erhält man das Kupplungsprodukt von Hexamethyldistannan.

21. Die Umsetzung von Zinnhydriden mit 1,3-Dienen in Gegenwart von

Übergangsmetallkatalysatoren führt nur in Einzelfällen zu einer selektiven 1,4-Hydrostannierung. Es entsteht meist Gemische verschiedener Allylzinn-Verbindungen, die Bildung von Distannanen erweist sich vielfach als Hauptreaktion.

22. Versuche von durch Pt-, Mo- oder Rh-Komplexe katalysierten Hydrostannierungen eines Isonitrils führen ausschließlich zur Bildung von Distannan.

23. Die Übergangsmetallkatalysierte Hydrostannierung von Stannylalkinen erweist sich als ein nicht praktikabler Weg zur Darstellung von Distannylalkenen. Es entstehen in den meisten Fällen große Mengen an Distannan und zahlreiche nicht identifizierte Nebenprodukte.

Durch den Nachweis, daß sich die Katalysatoren in die Alkynyl-Zinn-Bindung einschieben, kann ein unerwarteter Stannylgruppenaustausch zwischen dem Zinnhydrid und dem Stannylalkin mechanistisch gedeutet werden.

24. Die palladiumkatalysierte Addition unsymmetrischer Distannane an einige Alkine verläuft unselektiv unter Bildung beider Regioisomere. Bedingt durch die Disproportionierung des Distannans, entstehen auch Distannylalkene mit gleichem Alkylierungsgrad der Stannylgruppen.

25. Bei der äquimolaren Umsetzung von Distannylalkenen mit HgCl_2 finden sich Hinweise auf die Bildung von Mercuristannylalkenen, die jedoch rasch unter Bildung des Alkins zerfallen.

Kupplungsreaktionen von 1-Trimethylsilyl-2-triorganostannyl-1-alkenen mit HgCl_2 verlaufen unter quantitativer Mercurodestannylierung zu den entsprechenden Chloromercurialkenen. Massenspektroskopisch finden sich Hinweise auf eine unter Bildung der silylierten Divinylquecksilberverbindungen verlaufende Nebenproduktbildung.

26. Die Kupplungsreaktionen zwischen Quecksilberchloriden und Silyl-stannylalkenen lassen sich auf Methyl- bzw. Phenylquecksilberchlorid ausweiten. Im Fall des Phenylquecksilberchlorids findet teilweise eine Disproportionierung der gebildeten Phenylvinylquecksilberverbindung statt.

27. Mono- und Distannylalkene gehen mit Trimethyliodsilan weder palladiumkatalysierte Kupplungs- noch Heckreaktionen ein.

Dank

Für die sorgfältige Anfertigung von Spektren und Analysen möchte ich mich bei folgenden Damen und Herren bedanken:

NMR-Spektren:	Herrn Dipl.-Chem. B. Godry
IR-Spektren:	Frau R. Braunschweig
Massenspektren:	Herrn P. Urschel und Herrn Dr. H. Hillgärtner
Gaschromatogramme:	Herrn H. Krämer
GC-MS-Kopplung:	Herrn D. Koepke
Elementaranalysen:	Herrn M. Hüffner

Die 2D-Spektren des 2-Methyl-1,4-bis(trimethylstannyl)-2-butens wurden von Herrn Prof. Dr. S. Berger (Universität Marburg) aufgenommen.

Für experimentelle Mitarbeit danke ich Frau Ch. Nettelbeck und Herrn G. Schröder.

Für die sorgfältige Reinigung der Glasgeräte sowie für kulinarische Zuwendungen danke ich Frau U. Hoffmann.

Für das gute Arbeitsklima und stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danke ich Frau Dr. N.M. Dornseifer, Frau Ch. Nettelbeck und den Herren Dipl.-Chem. F. Gießelmann, Dipl.-Chem. B. Godry und Dr. K. Kwetkat.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. K. Heesche-Wagner für ihre Kollegialität und viele aufschlußreiche Gespräche fachlicher und nicht-fachlicher Natur. Ihr danke ich zudem für die Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit.

Frau Dr. N.M. Dornseifer und Herrn Dr. K. Kwetkat danke ich für die Einweisung am NMR-Spektrometer Bruker AM 300.

Ferner danke ich den Mitarbeitern der Arbeitskreise von Herrn Prof. Dr. W.P. Neumann, von Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Lehnig, von Herrn Prof. Dr. W. Kreiser und von Herrn Prof. Dr. P. Bleckmann für ihre freundliche Unterstützung.

8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Umsetzungen wurden in Normschliffgeräten unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert [78] und unter Argon aufbewahrt.

8.2. Analysengeräte

Die ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{31}P -, ^{119}Sn - und ^{199}Hg -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AM 300 FT-NMR-Spektrometer und 10 mm X-Band Probenkopf in CDCl_3 gemessen. Zur Messung der ^1H -NMR-Spektren wurden max. 5%-ige Lösungen in CDCl_3 sowie ein 5 mm $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Dualprobenkopf verwendet.

Die Vermessung der Proben erfolgte gegen TMS (^1H - und ^{29}Si -NMR), 85%-ige Phosphorsäure (^{31}P -NMR), Me_4Sn (^{119}Sn -NMR) und Me_2Hg (^{199}Hg -NMR) als externen und CDCl_3 (^{13}C -NMR) als internen Standard.

Zur Erleichterung der Zuordnung der Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren wurden zusätzlich DEPT-Spektren angefertigt.

IR:	Shimadzu IR 470
MS:	Finnigan MAT 8230
GC:	Carlo Erba 4160, Säule CP SIL-5(CB)
GC-MS-Kopplung:	Varian CH 7 mit Varian 1740-1 und Finnigan-Mat 8230 mit Varian 3700
Elementaranalysen:	Carlo Erba MOD 1106
Schmelzpunkte:	Büchi SMP 20 (unkorrigiert)

8.3. Darstellung der Ausgangsverbindungen

MeLi:	aus MeCl und Li-Pulver [184]
BuLi:	aus BuCl und Li-Pulver [185]
Me ₄ Sn:	aus MeMgBr und SnCl ₄ [186]
Me ₃ SnCl:	aus Me ₄ Sn und SnCl ₄ [187]
Me ₃ SnH:	durch Reduktion von Me ₃ SnCl mit Diisobutylaluminiumhydrid [188]
Me ₅ Sn ₂ :	aus Me ₃ SnH unter Pd(0)-Katalyse [13,164]
Et ₅ Sn ₂ :	aus Et ₃ SnH unter Pd(0)-Katalyse [13,164]
Bu ₅ Sn ₂ :	aus Bu ₃ SnH unter Pd(0)-Katalyse [13,164]
Me ₃ SnSiMe ₃ :	aus Me ₃ SnLi und Me ₃ SiCl [55]
Bu ₃ SnSiMe ₃ :	aus Bu ₃ SnLi und Me ₃ SiCl [55]
Bu ₃ SnGeMe ₃ :	aus Bu ₃ SnLi und Me ₃ GeCl [189]
Me ₃ SnNEt ₂ :	aus Et ₂ NLi und Me ₃ SnCl [190]
Me ₃ SnSnEt ₃ :	aus Me ₃ SnNEt ₂ und Et ₃ SnH [191]
Me ₃ SnSnBu ₃ :	aus Me ₃ SnNEt ₂ und Bu ₃ SnH [191]
Me ₂ SnH ₂ :	aus Me ₂ SnCl ₂ und Bu ₃ SnH [192]
Me ₈ Sn ₃ :	aus Me ₂ SnH ₂ und Me ₃ SnNEt ₂ [193]
RR'C(SnMe ₃) ₂ :	aus RR'CCl ₂ und Me ₃ SnLi [76]
Tetrastannacyclohexane:	in einer zweistufigen Synthesefolge ausgehend von RR'C(SnMe ₃) ₂ [76]
Pd(DBA) ₂ :	aus PdCl ₂ und DBA in CH ₃ OH [194]
P(OCH ₂) ₃ CET:	aus P(OEt) ₃ und EtC(CH ₂ OH) ₃ [195]
(η ³ -C ₃ H ₅) ₂ Pd ₂ Cl ₂ :	aus Na ₂ PdCl ₄ , Allylchlorid und CO [196]
Pd(η ³ -C ₃ H ₅)(η ⁵ -C ₅ H ₅):	aus (η ³ -C ₃ H ₅) ₂ Pd ₂ Cl ₂ und NaC ₅ H ₅ [196]
Pd(PcHex ₃) ₂ :	aus (η ³ -C ₃ H ₅)(η ⁵ -C ₅ H ₅)Pd und PcHex ₃ [113]
Pt(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ :	ausgehend von K ₂ PtCl ₄ in einer dreistufigen Synthesefolge [197]
Isonitrile:	aus den primären Aminen und CHCl ₃ /NaOH unter Phasentransferkatalyse [198]
Me ₃ SnC≡CH:	aus HC≡CMgBr und Me ₃ SnCl [199]
Bu ₃ SnC≡CH:	aus HC≡CMgBr und Bu ₃ SnCl analog [199]

$\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CSnMe}_3$:	aus $\text{HC}\equiv\text{CH}$ und $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ [200]
$\text{RC}\equiv\text{CSnMe}_3$:	aus $\text{RC}\equiv\text{CH}$ und $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ [23]
2-Phenyl-butadien:	aus Acetophenon und $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ mit anschließender Dehydratisierung [201]
E-1-Phenyl-butadien:	aus Zimtaldehyd mit MeMgBr mit anschließender Dehydratisierung [202]
2-Siloxy-butadien:	aus Methylvinylketon und Me_3SiCl [203]
Me_3SiI :	aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, Iod und Aluminium-Grieß [204]
Diazoessigester:	aus Glycinesterhydrochlorid und NaNO_2 [205]
Z-1,2-Distannylalkene:	aus Me_3Sn_2 und den entsprechenden Alkinen unter $\text{Pd}(0)$ -Katalyse [13]
E-1,2-Distannylalkene:	durch photochemische Isomerisierung von Z-1,2-Distannylalkenen [13]
1,1-Distannylalkene:	aus Me_3SnLi und 1,1-Dibromalkenen [23]
1,2-Silylstannylalkene:	aus $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ bzw. $\text{Bu}_3\text{SnSiMe}_3$ und primären Alkinen unter $\text{Pd}(0)$ -Katalyse [55]

Me_3Si_2 und die weiteren als Katalysatoren eingesetzten Übergangsmetallkomplexe wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Mitchell zur Verfügung gestellt. Die weiteren eingesetzten Verbindungen sind Handelsprodukte.

8.4. Präparative Vorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1)

Hydrierungen von 1,2-Distannylalkenen, 1,3-Distanna-4-cyclopenten und Silylstannylalkenen mit Diimin

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Argon-T-Stück wird das Alken in Ethanol gelöst und mit 80%igem Hydrazin-Hydrat und 1%iger-Kupfersulfatlösung versetzt. Eine 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung wird bei 0°C so zugetropft, daß eine gleichmäßige Gasentwicklung eintritt. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum entfernt und das Produkt mit Chloroform extrahiert. Es schließt sich eine Multikern-NMR-Analyse an, die bei allen Versuchen eine vollständige, nebenproduktfreie Hydrierung anzeigt.

Versuche 1-14 : Hydrierung von 1,2-Distannylalkenen

Durchführung gemäß AAV 1

Ansatzgrößen : Tab. 43

CH-Analysen : Tab. 44

NMR-Daten : Tab. 5-8

Versuch 1 wird mit 95%igem N_2H_4 anstelle von $N_2H_4 \cdot H_2O$ durchgeführt.

Tabelle 43

Ansatzgrößen bei Hydrierungen von Distannylalkenen $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{R}_1)\text{C}=\text{C}(\text{R}_2)\text{SnMe}_3$
nach AAV 1

Nr.	R ₁	R ₂	g/mmol Alken	ml N ₂ H ₄ · H ₂ O	ml CuSO ₄ (1%ig)	ml EtOH	ml H ₂ O ₂ (30%ig)
2	H	H	1.06/3.0	1.2	0.25	10	0.6
3	CH ₂ OH	H	1.92/5.0	5	0.52	15	2.0
4	CHMeOH	H	2.00/5.0	5	0.52	15	2.0
5	CMe ₂ OH	H	2.05/5.0	5	0.52	15	2.0
6	cHex-OH	H	3.41/7.5	11.2	1.17	25	4.5
7	CH ₂ OMe	H	1.99/5.0	5	0.52	15	2.0
8	CH ₂ OBz	H	1.40/3.0	5	0.52	15	2.0
9	CH ₂ NMe ₂	H	1.60/3.9	10	1.0	20	4.0
10	Ph	H	2.15/5.0	7.5	0.78	20	3.0
11 a)	CMe ₂ OH	H	2.10/4.6	19	2.0	20	8.0
12 b)	H	H	3.10/5.0	5	0.52	15	2.0
13	CH ₂ OMe	CH ₂ OMe	3.30/8.1	19	2.0	25	8.0
14 c)	CH ₂ OMe	CH ₂ OMe	3.20/7.2	19	2.0	25	8.0

a) SnEt₃-Rest in 1-Stellung

b) SnBu₃-Reste in 1,2-Stellung

c) Z/E-Gemisch

Tabelle 44: Ausgewählte CH-Analysen einiger 1,2-Distannylalkane des Typs $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{R})\text{C}=\text{CHSnMe}_3$

Vers.3	R = CH_2OH	%C theor. : 28.0 %C gef. : 28.0	%H theor. : 6.3 %H gef. : 6.7
Vers.6	R = cHex-OH	%C theor. : 37.1 %C gef. : 37.2	%H theor. : 7.1 %H gef. : 7.4
Vers.7	R = CH_2OMe	%C theor. : 30.1 %C gef. : 30.0	%H theor. : 6.6 %H gef. : 7.0
Vers.9	R = CH_2NMe_2	%C theor. : 32.0 %C gef. : 32.0	%H theor. : 7.1 %H gef. : 7.4
Vers.10	R = Ph	%C theor. : 38.9 %C gef. : 39.3	%H theor. : 6.1 %H gef. : 6.1

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) 2

Darstellung von 1,3-Distanna-4-cyclopenten

10 mmol 1,2,4,5-Tetrastannacyclohexan und 21 mmol Alkin werden in einem 50 ml-Zweihalskolben in 20 ml wasserfreiem Toluol gelöst und mit 2 Mol-% des jeweiligen Katalysators versetzt. Der Ansatz wird 2 - 4 d bei 70 - 80°C erhitzt. Nach Absaugen des Toluols schließt sich eine Ölpumpendestillation an.

Versuche 15-32 : Darstellung von 1,3-Distanna-4-cyclopenten

Durchführung gemäß AAV 2

Reaktionsdaten: Tab. 1

Vers.18 : NMR-Daten von 1,1,2,3,3-Pentamethyl-2-trimethylsilyl-4-(1-hydroxy-isopropyl)-1,3-distanna-4-cyclopenten

^{119}Sn -NMR : $\delta = 64.7, 76.4$ ppm $^{2+3}\text{J}(\text{SnSn}) = 282$ Hz

^{29}Si -NMR : $\delta = 6.2$ ppm

^{13}C -NMR : $\delta = -9.3, -6.9, -5.8, -3.5$ ppm (SnMe_2)

$\delta = -1.4$ ppm ($\underline{\text{C}}\text{MeSiMe}_3$)

$\delta = 0.2$ ppm (SiMe_3)

$\delta = 16.9$ ppm ($\underline{\text{C}}\text{MeSiMe}_3$)

$\delta = 30.6$ ppm ($\underline{\text{C}}\text{Me}_2\text{OH}$)

$\delta = 77.4$ ppm ($\underline{\text{C}}\text{Me}_2\text{OH}$) $^{3+4}\text{J}(\text{SnC}) = 91.6$ Hz

$\delta = 138.0$ ppm ($\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{vin.}}$) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 470.4$ Hz; $^2\text{J}(\text{SnC}) = 109.4$ Hz

$\delta = 179.8$ ppm ($\underline{\text{C}}\text{q}_{\text{vin.}}$) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 462.8$ Hz; $^2\text{J}(\text{SnC}) = 68.6$ Hz

^1H -NMR : $\delta = 0.00$ ppm (s, SiMe_3)

$\delta = 0.12, 0.20, 0.21, 0.31$ ppm (s, SnMe_2)

$\delta = 1.29$ ppm (s, CMe_2OH)

$\delta = 1.44$ ppm (s, $\underline{\text{C}}\text{MeSiMe}_3$)

$\delta = 1.71$ ppm (s, OH)

$\delta = 7.00$ ppm (s, $\text{H}_{\text{vin.}}$) $^3\text{J}(\text{SnH}) = 205.4$ Hz; $^2\text{J}(\text{SnH}) = 133.2$ Hz

Versuch 31 : NMR-Daten von 1,1,3,3-Tetramethyl-4-methoxymethyl-1,3-distanna-4-cyclopenten

^{119}Sn -NMR : $\delta = 61.3, 69.5$ ppm $^{2+3}\text{J}(\text{SnSn}) = 231$ Hz

^{13}C -NMR : $\delta = -18.6$ ppm ($\text{Sn}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Sn}$) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 292.4, 274.6$ Hz
 $\delta = -7.3$ ppm $^1\text{J}(\text{SnC}) = 325.4$ Hz; -7.3 ppm $^1\text{J}(\text{SnC}) = 325.4$ Hz;
 -7.2 ppm $^1\text{J}(\text{SnC}) = 328.0$ Hz; -6.9 ppm $^1\text{J}(\text{SnC}) = 328.0$ Hz
 (SnMe_2)
 $\delta = 57.7$ ppm (OMe)
 $\delta = 80.8$ ppm ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OMe}$) $^{3+4}\text{J}(\text{SnC}) = 109.4$ Hz; $^2\text{J}(\text{SnC}) = 63.6$ Hz
 $\delta = 142.1$ ppm ($\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{vin.}}$) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 488.4$ Hz; $^2\text{J}(\text{SnC}) = 99.2$ Hz
 $\delta = 170.1$ ppm ($\underline{\text{C}}\text{q}_{\text{vin.}}$) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 478.2$ Hz; $^2\text{J}(\text{SnC}) = 79.8$ Hz

^1H -NMR : $\delta = -0.45$ ppm (s, SnCH_2Sn) $^2\text{J}(\text{SnH}) = 40.6$ Hz
 $\delta = 0.18$ ppm $^2\text{J}(\text{SnH}) = 54.4$ Hz; 0.22 ppm $^2\text{J}(\text{SnH}) = 56.4$ Hz
 (s, SnMe_2)
 $\delta = 3.30$ ppm (s, OMe)
 $\delta = 4.17$ ppm (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OMe}$) $^3\text{J}(\text{SnH}) = 32.8$ Hz
 $\delta = 7.21$ ppm (s, $\text{H}_{\text{vin.}}$) $^3\text{J}(\text{SnH}) = 193.6$ Hz; $^2\text{J}(\text{SnH}) = 139.8$ Hz

Versuche 33-42 : Hydrierung von 1,3-Distanna-4-cyclopenten

Durchführung gemäß AAV 1

Ansatzgrößen : Tab. 45

NMR-Daten : Tab.9-11

Tabelle 45: Ansatzgrößen bei Hydrierungen von 1,3-Distanna-4-cyclo-penten mit Diimin; Bezeichnung der Reste gemäß Kap. 3.2.2.

Nr.	R ₁ ,R ₂	R ₃	g/mmol Alken	ml N ₂ H ₄ ·H ₂ O	ml CuSO ₄ (1%ig)	ml EtOH	ml H ₂ O ₂ (30% ig)
33	H,H	CMe ₂ OH	1.96/5.0	6.2	0.64	20	2.5
34	H,H	CH ₂ OMe	1.40/3.7	4.6	0.47	15	1.9
35	H,H	CH ₂ NMe ₂	2.35/6.0	9.0	0.94	25	3.6
36	H,H	Ph	1.90/4.6	12.0	1.25	25	4.8
37	H,Me	CMe ₂ OH	2.05/5.0	5.0	0.52	15	2.0
38	H,Me	CH ₂ OMe	1.80/5.0	5.0	0.52	15	2.0
39	H,Me	CH ₂ NMe ₂	2.40/5.9	9.0	0.94	25	3.6
40	H,Me	Ph	3.45/8.0	12.0	1.25	25	4.8
41	Me,Me	CMe ₂ OH	2.10/5.0	7.5	0.77	20	3.0
42	Me,SiMe ₃	CMe ₂ OH	2.00/4.2	6.2	0.64	20	2.5

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) 3

Bromodemethylierung von Distannylethanen

Ca. 5 mmol Distannylethan werden im 25 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Argon-T-Stück mit der doppelt molaren Menge Me₂SnBr₂ 20 h bei 70°C gerührt. Das entstandene Me₃SnBr wird bei 50°C / 10⁻³ Torr in eine N₂-gekühlte Vorlage gesaugt, die Produkte werden NMR-spektroskopisch untersucht.

Versuche 43-46 : Bromodemethylierung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-
ethanen des Typs $\text{Me}_3\text{SnCRHCH}_2\text{SnMe}_3$

Versuch 43 , R = cHex-1-OH :

Es bildet sich $\text{Me}_3\text{SnBr(OH)}$.

Smp. 300°C

CH-Analyse :	%C theor. : 10.6	%H theor. : 2.6
	%C gef. : 11.5	%H gef. : 2.9

Versuche 44,45 , R = CH_2OMe , CH_2NMe_2 :

Die Umsetzungen verlaufen unter vollständiger Zersetzung der Molekülgerüste.

Versuch 46 , R = Ph :

Die zweifach bromodemethylierte Verbindung wird in 78%-iger Ausbeute erhalten, Smp. = 125°C.

^{119}Sn -NMR : $\delta = 112.4, 129.3$ ppm

^{13}C -NMR : $\delta = -2.9$ ppm (Me_3SnBr) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 312.8$ Hz
 $\delta = -0.7$ ppm (Me_3SnBr) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 325.6$ Hz
 $\delta = 22.5$ ppm (CH_2CH) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 353.4$ Hz; $^2\text{J}(\text{SnC}) = 30.6$ Hz
 $\delta = 36.7$ ppm (CH_2CH) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 335.6$ Hz; $^1\text{J}(\text{SnC}) = 35.6$ Hz
 $\delta = 126.0$ ppm; 126.1 ppm $\text{J}(\text{SnC}) = 30.6$ Hz; 129.3 ppm
 $\text{J}(\text{SnC}) = 15.2$ Hz; 142.9 ppm $^3\text{J}(\text{SnC}) = 28.0$ Hz (C_{Ph})

^1H -NMR : $\delta = 0.43$ ppm (s, Me_3SnBr) $^2\text{J}(\text{SnH}) = 53.0$ Hz
 $\delta = 0.60$ ppm (s, Me_3SnBr) $^2\text{J}(\text{SnH}) = 51.2$ Hz
 $\delta = 2.17$ ppm (s, H_{B}) $^2\text{J}(\text{H}_{\text{A}}\text{H}_{\text{B}}) = -13.5$ Hz
 $\delta = 2.31$ ppm (s, H_{A}) $^2\text{J}(\text{H}_{\text{A}}\text{H}_{\text{X}}) = 13.5$ Hz
 $\delta = 3.32$ ppm (s, H_{X}) $^2\text{J}(\text{H}_{\text{B}}\text{H}_{\text{X}}) = 4.9$ Hz
 $\delta = 6.99 - 7.40$ ppm (m, Ph)

Versuch 47 : Umsetzung von Z-1,2-Bis(trimethylstannyl)-3-methoxy-1-propen mit PhHgCBr_3

2.0 g (5.0 mmol) Distannylalken und 2.9 g (5.5 mmol) PhHgCBr_3 werden in 20 ml wasserfreiem Benzol 20 h bei 80°C gerührt. Die braune Lösung wird vom ausgefallenen Feststoff abgetrennt; die nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende Substanz besteht nach dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum aus Me_3SnBr und diversen, nicht identifizierten Nebenprodukten.

Versuch 48 : Umsetzung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethen mit Diazoessigester

1.77 g (5.0 mmol) Distannylalken und 0.06 g Cu-Pulver werden bei 88°C vorgelegt und innerhalb von 15 Min. mit in 1 ml wasserfreiem Et_2O gelöstem Diazoessigester versetzt, dabei wird eine schwache Gasentwicklung beobachtet. Nach 20 Min. bei 88°C wird 15 Min. bei Raumtemperatur nachgerührt, vom Cu-Pulver abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum liegt das Distannylalken unverändert vor.

Versuch 49 : Versuch der Cyclopropanierung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-3-methoxy-1-propen mit Methylenbromid / Zink

1.31 g (20 mmol) Zn-Pulver werden gründlich ausgeheizt und mit Argon belüftet. Nach Zugabe von 12 ml wasserfreiem THF und 6.95 g (40 mmol) Methylenbromid wird 3 h bei 40°C gerührt, bis sich das Zink vollständig aufgelöst hat. Darauf fügt man 4.0 g (10mmol) Distannylalken hinzu und rührt 60 h bei 40°C.

Es schließt sich eine wäßrige Aufarbeitung an; nach dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum sind mindestens zehn Verbindungen entstanden.

Versuch 50 : Versuch der Cyclopropanierung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-3-methoxy-1-propen mit Methyleniodid / Zn(Cu)

42 mmol eines nach Simmons et al dargestellten Zn(Cu)-Paares werden in 20 ml wasserfreiem DME vorgelegt und bei RT mit 11.2 g (42 mmol) CH_2I_2 versetzt. Nach Abklingen der Wärmetönung werden 2.9 g (7.5 mmol) Distannylalken bei RT zugetropft, dabei wird eine deutliche Erwärmung festgestellt. Nach 1 d Rühren bei RT folgt eine wäßrige Aufarbeitung, das ^{119}Sn -NMR-Spektrum gibt keinen Hinweis auf ein Cyclopropan.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) 4

Cyclopropanierungen von Stannylalkenen mit Samarium / Methyleniodid

3.0 g (20 mmol) Samariumpulver werden in einem 50 ml-Zweihalskolben unter Argon vorgelegt und mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt. 0.54 g (2mmol) HgCl_2 und 8.5 ml wasserfreies THF fügt man hinzu und rührt 10 Min. bei Raumtemperatur. Die Lösung wird mit 2 mmol in 8.5 ml THF gelöstem Alken versetzt und auf -78°C gekühlt. 5.3 g (20 mmol) Methyleniodid werden innerhalb von 10 Min. zugetropft, dabei tritt eine tiefgrünblaue Färbung von Samariumiodid auf. Nach 4 h läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und gießt das Reaktionsgemisch auf 20 ml gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung, dabei erfolgt Braunfärbung unter starker Gasentwicklung. Es wird dreimal mit je 20 ml Et_2O extrahiert, die gesammelten organischen Phasen werden mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Et_2O und THF werden im Wasserstrahlvakuum abgesaugt, der Rückstand wird einer Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum unterworfen.

Versuche 51-53 : Cyclopropanierungen von Z-1,2-Bis(trimethylstannyl)-3-hydroxy-1-propenen mit Samarium / Methyleniodid

Durchführung gemäß AAV 4

NMR-Daten : vgl. Tab.12

Versuch 51 : Darstellung von Z-1-Hydroxymethyl-1,2-bis(trimethylstannyl)-cyclopropan

Man erhält eine klare Flüssigkeit vom Sdp. 100°C / 10⁻³ Torr.

Ausbeute 0.51 g (64%).

MS (80 eV) : m/e = 383 (8%; M⁺ - Me); 345 (29%; n.z.);
329 (7%; Me₃Sn₂⁺); 219 (10%; M⁺ - Me - SnMe₃);
203 (41%; C₃H₃SnMe₃⁺); 165 (100%; SnMe₃⁺);
148 (47%; SnMe₂⁺); 135 (62%; SnMe⁺); 120 (7%; Sn⁺);
53 (11%; C₄H₅⁺)

Versuch 52 : Darstellung von Z-1-Hydroxyethyl-1,2-bis(trimethylstannyl)-cyclopropan

Man erhält eine klare Flüssigkeit vom Sdp. 120°C / 10⁻³ Torr.

Ausbeute 0.77 g (ca. 26% Anteil an Cyclopropan).

Versuch 53 : Versuch der Darstellung von Z-1-(1-Hydroxy-isopropyl)-1,2-bis(trimethylstannyl)-cyclopropan

Man erhält ausschließlich das Edukt zurück.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) 5

Epoxydierung stannylierter Olefine

7.5 mmol Alken werden bei -20°C in 3 ml CHCl₃ vorgelegt und innerhalb von 20 Min. mit überschüssiger, in 15 - 25 ml CHCl₃ gelöster Metachlorperbenzoesäure (MCPBA) versetzt. Nach 2 h versetzt man mit überschüssigem Kaliumfluorid und rührt anschließend 2 h bei RT. Der gebildete KF-Komplex

wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt. Man erhält viskose, farblose oder hellgelbe Öle, die einer Multikern-NMR-Analyse unterzogen werden. Es erfolgt vollständige Umsetzung zum Epoxid, das durch geringe Mengen an Säure verunreinigt ist.

Genaue Mengenverhältnisse von Persäure und KF : vgl. Angaben zu den jeweiligen Versuchen

Versuche 54-63 : Epoxydierung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-1-ethenen des Typs $\text{Me}_3\text{SnRC}=\text{CHSnMe}_3$

Durchführung gemäß AAV 5

NMR-Daten : vgl. Tab. 13, 15, 16

Eingesetzte Mengenverhältnisse Distannylalken / MCPBA / KF :

Vers. 54 : R = H (Z)	1 : 2 : 3.5
Vers. 55 : R = Ph (Z)	1 : 2.5 : 4.5
Vers. 56 : R = CH_2OMe (Z)	1 : 1.5 : 2.5
Vers. 57 : R = CH_2OH (Z)	1 : 1.5 : 2.5
Vers. 58 : R = CHMeOH (Z)	1 : 2 : 3.5
Vers. 59 : R = CMe_2OH (Z)	1 : 1.5 : 2.5
Vers. 60 : R = H (E)	1 : 2 : 3.5
Vers. 61 : R = Ph (E)	1 : 2.5 : 4.5
Vers. 62 : R = CH_2OMe (E)	1 : 2 : 3.5
Vers. 63 : R = H (E)	1 : 2.2 : 4.5 (Bu_6Sn_2 -Addukt)

Vers. 58 : MS (80 eV) m/e = 399 (1%; $\text{M}^+ - \text{Me}$); 369 (1%; $\text{M}^+ - \text{CMeHOH}$); 329 (9%; Me_6Sn_2^+); 165 (100%; SnMe_3^+); 150 (34%; SnMe_2^+); 135 (53%; SnMe^+); 120 (15%; Sn^+)

Vers. 59 : MS (80 eV) m/e = 397 (3%; $M^+ - 2Me$); 329 (9%; $Me_6Sn_2^+$);
165 (100%; Me_3Sn^+)

Vers. 60 : MS (80 eV) m/e = 355 (11%; $M^+ - Me$); 329 (40%; $Me_6Sn_2^+$);
299 (17%; $Me_4Sn_2^+$); 191 (11%; $Me_3SnCHCH^+$)
165 (100%; $SnMe_3^+$); 150 (23%; $SnMe_2^+$);
135 (51%; $SnMe^+$); 120 (12%; Sn^+)

Versuche 64-65 : Epoxydierung von 1,1-Bis(trimethylstannyl)-1-ethenen
des Typs $RCH=C(SnMe_3)_2$

Durchführung gemäß AAV 5

NMR-Daten : vgl. Tab. 14, 15, 17

Eingesetzte Mengenverhältnisse Distannylalkene / MCPBA / KF :

Vers. 64 : R = Ph 1 : 2.5 : 4.5

Vers. 65 : R = CH_2CH_2OMe 1 : 2 : 4

Versuche 66-67 : Versuche zur Epoxydierung von 1,1,2-Tris(trimethyl-
stannyl)-ethen

Versuch 66 : Das Tristannylethen und die Persäure werden gemäß AAV 5
äquimolar eingesetzt, nach dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum liegt das Edukt neben
einer Zinn-Sauerstoff-Verbindung vor.

Versuch 67 : Das Tristannylethen und die Persäure werden gemäß AAV 5
im Molverhältnis 1 : 3 eingesetzt; es findet eine vollständige Zersetzung
des Tristannylethens statt.

Versuch 68 : Umsetzung von 2,3-Bis(trimethylstannyl)-1-propen mit MCPBA

3.70 g (10 mmol) Distannylpropen und 4.93 g (20 mmol) MCPBA werden in
35 ml $CHCl_3$ gemäß AAV 5 umgesetzt.

Es liegen 2-Trimethylstannyl-3-hydroxy-1-propen und 1-Hydroxymethyl-1-
trimethylstannyl-oxiran nebeneinander vor.

NMR-Daten von $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SnMe}_3)\text{CH}_2\text{OH}$:

^{119}Sn -NMR : $\delta = -35.6$ ppm

^{13}C -NMR : $\delta = -9.6$ ppm (SnMe_3) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 348.4$ Hz
 $\delta = 47.4$ ppm (CH_2OH) $^2\text{J}(\text{SnC}) = \text{n.b.}$
 $\delta = 122.6$ ppm ($\text{CH}_2=$) $^2\text{J}(\text{SnC}) = 25.4$ Hz
 $\delta = 155.1$ ppm ($\text{Cq}=\text{}$) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 427.2$ Hz

^1H -NMR : $\delta = 0.12$ ppm (s, SnMe_3) $^2\text{J}(\text{SnH}) = 55.2$ Hz
 $\delta = 4.24$ ppm (m, CH_2O) $^3\text{J}(\text{SnH}) = 32.8$ Hz
 $\delta = 5.19$ ppm (m, $\text{CH}=\text{}$) $^2\text{J}(\text{SnH}) = 69.9$ Hz
 $\delta = 5.78$ ppm (m, $\text{CH}=\text{}$) $^3\text{J}(\text{SnH}) = 144.7$ Hz

NMR-Daten von 1-Hydroxymethyl-1-trimethylstannyl-oxiran:

^{119}Sn -NMR : $\delta = -7.5$ ppm

^{13}C -NMR : $\delta = -10.6$ ppm (SnMe_3) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 348.4$ Hz
 $\delta = 58.4$ ppm (Cq,Ring) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 457.8$ Hz
 $\delta = 68.5$ ppm (CH_2OH) $^2\text{J}(\text{SnC}) = 50.8$ Hz
 $\delta = 69.1$ ppm (CH_2,Ring) $^2\text{J}(\text{SnC}) = 49.6$ Hz

^1H -NMR : $\delta = 0.13$ ppm (s, 9H, SnMe_3) $^2\text{J}(\text{SnH}) = 55.8$ Hz
 $\delta = 2.64$ ppm (d, 1H, CH_2OH) $^2\text{J}(\text{HH}) = 4.9$ Hz
 $\delta = 2.75$ ppm (d, 1H, CH_2OH)
 $\delta = 3.36$ ppm (d, 1H, $\text{CH}_{2\text{Ring}}$) $^2\text{J}(\text{HH}) = -12.4$ Hz; $^3\text{J}(\text{SnH}) = 41.4$ Hz
 $\delta = 3.88$ ppm (d, 1H, $\text{CH}_{2\text{Ring}}$) $^3\text{J}(\text{SnH}) = 7.8$ Hz

Versuche 69-77 : Hydrierung von 1-Trimethylsilyl-2-triorganostannyl-1-alkenen

Durchführung gemäß AAV 1

Ansatzgrößen : vgl. Tab. 46

NMR-Daten : vgl. Tab. 20-22

^1H -NMR-Daten der Silylstannylalkene des Typs $\text{Bu}_3\text{SnCHRCH}_2\text{SiMe}_3$

Vers.76: $\text{R} = \text{CH}_2\text{OMe}$ $\delta = -0.01$ ppm (s, SiMe_3)
 $\delta = 0.75-0.98, 1.24-1.58$ ppm (m, $\text{Bu}_3\text{Sn},$
 SnCHCH_2Si)
 $\delta = 3.25$ ppm (s, OMe)
 $\delta = 3.37, 3.52$ ppm (CH_2O)

Vers.77: $\text{R} = \text{CMe}_2\text{OH}$ $\delta = 0.00$ ppm (s, SiMe_3)
 $\delta = 0.70-0.96, 1.23-1.53$ ppm (m, $\text{Bu}_3\text{Sn},$
 SnCHCH_2Si)
 $\delta = 1.20$ ppm (s, CMe_2)

24 h in 5 - 7.5 ml THF gerührt, anschließend werden das Lösungsmittel und gebildetes MeHgCl im Ölpumpenvakuum entfernt.

Versuch 78 : R = CH₂OH ; man erhält einen weißen Feststoff, nach dem ¹³C-NMR-Spektrum ist das Molekülgerüst nicht mehr vorhanden.

Versuch 79 : R = Ph ; es erfolgt eine nebenproduktfreie Bildung der chlorodemethylierten Verbindung.

NMR-Daten von (ClMe₂Sn)CHPhCH₂SiMe₃

¹¹⁹Sn-NMR : δ = 128.6 ppm

²⁹Si-NMR : δ = 3.1 ppm ³J(SnSi) = 124 Hz

¹³C-NMR : δ = -3.5 ppm (SnMe₂Cl) ¹J(SnC) = 312.8 Hz
δ = -1.0 ppm (SiMe₃) ¹J(SiC) = 50.8 Hz
δ = 18.0 ppm (CH₂CH) ²J(SnC) = 33.0 Hz
δ = 36.2 ppm (CH₂CH) ¹J(SnC) = 381.4 Hz
δ = 125.0 ppm J(SnC) = 22.8 Hz; 126.5 ppm J(SnC) = 35.6 Hz;
128.7 ppm J(SnC) = 17.8 Hz; 143.7 ppm
²J(SnC) = 34.3 Hz (Ph)

¹H-NMR : δ = -0.16 ppm (s, SiMe₃)

δ = 0.45 ppm (s, SnMe₂Cl) ²J(SnH) = 51.2 Hz

δ = 1.26 ppm (dd, H_B) ²J(H_AH_B) = -14.8 Hz; ³J(H_BH_X) = 3.6 Hz

δ = 1.48 ppm (dd, H_A) ²J(H_AH_X) = 13.1 Hz

δ = 3.05 ppm (dd, H_X)

δ = 7.00 - 7.27 ppm (Ph)

Versuche 80-81 : Cyclopropanierungen von Z-1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-3-hydroxy-1-propenen

Durchführung gemäß AAV 4

NMR-Daten : vgl. Tab. 23

Versuch 80 : Darstellung von Z-1-Hydroxymethyl-1-trimethylstannyl-2-trimethylsilyl-cyclopropan

Nach zweimaliger Kugelrohrdestillation erhält man eine klare Flüssigkeit mit Sdp. 85°C / 10⁻³ Torr.

Ausbeute : 0.42 g (1.36 mmol; 68%)

Versuch 81 : Darstellung von Z-1-Hydroxyethyl-1-trimethylstannyl-2-trimethylsilyl-cyclopropan

Eine Kugelrohrdestillation bei 100°C / 10⁻² Torr ergibt 0.48 g eines hellgelben Öls; nach der Multikern-NMR-Analyse liegt ein Gemisch aus ca. 40% Cyclopropan und 60% Edukt vor.

Versuche 82-85 : Epoxidierung von 1,2-Silylstannylalkenen des Typs $R_3Sn(R')C=CHSiMe_3$

Durchführung gemäß AAV 5

NMR-Daten : vgl. Tab. 24-26

Eingesetzte Mengenverhältnisse Silylstannylalken / MCPBA / KF

Versuch 82 : R = Me, R' = Ph	1 : 2 : 3.5
Versuch 83 : R = Me, R' = CMe ₂ OH	1 : 2.5 : 4.5
Versuch 84 : R = Bu, R' = Ph	1 : 2.5 : 4.5
Versuch 85 : R = Bu, R' = CH ₂ OMe	1 : 1.8 : 3.4

Versuch 82 : MS (80 eV) : m/e = 356 (11%; M⁺); 341 (12%; M⁺ - Me);
239 (80%; Me₆SiSn⁺); 165 (75%; SnMe₃⁺);
135 (28%; MeSn⁺); 121 (8%; Sn⁺);
91 (14%; C₇H₇⁺); 84 (100%; n.id.);
73 (71%; SiMe₃⁺); 59 (7%; SiMe₂⁺);

Versuch 83 : MS (80 eV) : m/e = 323 (0.3%; M⁺ - Me)
305 (3%; M⁺ - Me - H₂O);
239 (46%; Me₆SiSn⁺); 207 (7%; Me₄SiSn⁺);
193 (5%; Me₃SiSn⁺); 165 (86%; SnMe₃⁺);
150 (17%; SnMe₂⁺); 135 (40%; SnMe⁺);
73 (100%; SiMe₃⁺); 59 (92%; SiMe₂⁺);
45 (60%; SiMe⁺)

Versuch 86 : Epoxydierung von 2-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-styrol

Durchführung gemäß AAV 5

NMR-Daten : vgl. Tab. 24-26

Eingesetztes Mengenverhältnis Silylstannylalken / MCPBA / KF : 1 : 2 : 3.5

Versuch 87 : Hydroborierung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethen

1.76 g (5 mmol) Distannylalken werden mit 10.5 ml einer 0.5 m 9-BBN-THF-Lösung versetzt. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird das THF im Wasserstrahlvakuum abgesaugt. Nach der Multikern-NMR-Analyse erfolgt keine vollständige Addition, wegen der Signalverbreiterung und verbleibender Eduktsignale ist keine eindeutige Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale möglich.

¹¹⁹Sn-NMR : δ = 1.6 ppm; 14.3 ppm ³J(SnSn) = 840 Hz

¹¹B-NMR : δ = 72 ppm

Versuche 88-98 : Umsetzung von Hexamethyldistannan mit terminalen Alkinen in Gegenwart verschiedener Katalysatoren

In einem 25 ml-Zweihalskolben werden jeweils 3 mmol Me_6Sn_2 und terminales Alkin bei den in Tab. 27 angegebenen Reaktionstemperaturen und -zeiten gerührt. Der Grad des Umsatzes zum Distannylalken wird durch Integration der ^1H -NMR-Spektren ermittelt.

Versuch 99 : Umsetzung von $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ mit Hexamethyldistannan und 1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan

0.28 g (0.5 mmol) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ werden mit 0.17 g (0.5 mmol) Me_6Sn_2 und 0.20 g (0.5 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan 2 h in 2.5 ml Benzol- d_6 gerührt. Es fällt ein gelber, in Benzol etwas löslicher Feststoff aus. Nach dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum hat sich das Distannan nicht umgesetzt, das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt neben einem Hauptprodukt ($\delta = 29.1$ ppm) drei Nebenprodukte ($\delta = 31.7, 34.4, 40.7$ ppm) an.

Versuche 100-101 : Palladiumkatalysierte Umsetzungen von Me_6Sn_2 mit Et_6Sn_2

Versuch 100 : 0.99 g (3 mmol) Me_6Sn_2 und 1.23 g (3 mmol) Et_6Sn_2 werden in 0.5 ml Tetrachlorethylen in Gegenwart von 0.07 g (3 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ und 0.04 g (6 Mol-%) $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CET}$ 3 d bei 70°C umgesetzt. Ein nach Entfernen des Lösungsmittels aufgenommenes ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt die Bildung aller theoretisch möglichen Distannane an.

Versuch 101 : Die Durchführung erfolgt analog zu Versuch 100, wird jedoch in Gegenwart einer Spatelspitze $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ durchgeführt. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt keine Umsetzung an.

Versuch 102 : Palladiumkatalysierte Umsetzung von Me_4Sn mit Et_4Sn

Je 5 mmol der beiden Tetraorganostannane werden in Analogie zu Versuch 100 umgesetzt. Nach dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum tritt dabei keine Reaktion ein.

Versuche 103-104 : Pd(DBA)₂-katalysierte Umsetzung von Hexybutyldistan-
nan mit terminalen Alkinen

2.90 g (5 mmol) Bu₆Sn₂ und 5.5 mmol des Alkins werden in einem mit Rück-
flußkühler und Ar-T-Stück versehenen 25 ml-Zweihalskolben vereinigt .

Versuch 103 : Umsetzung mit Methylpropargylether

¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch wird nach 2h / RT ein Umsatz von ca.30%, nach
2 d / RT ein Umsatz von 90% ermittelt. Nach weiteren 2d / 70°C beträgt
der Umsatzgrad an Distannylalken ca. 95%, die Produktidentifizierung erfolgt
anhand der von Killing angegebenen NMR-Daten für 1,2-Bis(tributyl-
stannyl)-3-methoxy-1-propen.

Versuch 104 : Umsetzung mit 3-Methyl-butin-3-ol

Nach 2d / 70°C haben sich nach dem ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum ca. 20% Distan-
nylalken gebildet. Die Produktidentifizierung erfolgt anhand literaturbe-
kannter NMR-Daten [67].

Versuche 105-108 : Palladiumkatalysierte Umsetzung von Hexamethyldistan-
nan mit Olefinen

Versuche 105-107 : Je 7.5 mmol Me₆Sn₂ und Olefin (Tetrachlorethylen,
Fumaronitril, Norbornen) werden mit 0.13 g (3 Mol-%) Pd(DBA)₂ und 0.07 g
(6 Mol-%) P(OEt)₃ 1 - 2 d bei 70°C gerührt. In keinem Fall wird ¹H-NMR-
spektroskopisch eine Adduktbildung beobachtet; bei allen drei Reaktionen
bilden sich erhebliche Mengen an Me₄Sn, mit ca. 75% am meisten in der
Umsetzung des Fumaronitrils.

Versuch 108 : In eine Lösung von 2.46 g (7.5 mmol) Me₆Sn₂, 0.13 g
(3 Mol-%) Pd(DBA)₂ und 0.07 g (6 Mol-%) P(OEt)₃ in 25 ml THF wird bei
70°C 6 h durch CaCl₂ / KOH getrocknetes Ethylen eingeleitet. Nach
Entfernen von THF wird das Distannan zurückerhalten.

Versuche 109-110 : Versuche zur palladiumkatalysierten Bisstannylierung von Isonitrilen

7.5 mmol Phenyl- bzw. n-Butylisonitril und 7.5 mmol Hexamethyldistannan werden mit 0.13 g (3 Mol-%) Pd(DBA)₂ / 0.07 g (6 Mol-%) P(OEt)₃ 30 bzw. 72 h bei 80°C gerührt. NMR-spektroskopisch wird die Bildung erheblicher Mengen an Me₄Sn beobachtet, es gibt keine Hinweise auf ein Insertionsprodukt.

Versuche 111-115 : Versuche zur palladiumkatalysierten Bisstannylierung mittelständiger Alkine

Die Ansätze werden in einem 25ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Ar-T-Stück 1 - 3 d bei 70°C gerührt.

Versuch 111 : 2.46 g (7.5 mmol) Me₅Sn₂
 0.62 g (7.5 mmol) 3-Hexin
 0.13 g (3 Mol-%) Pd(DBA)₂
 0.07 g (6 Mol-%) P(OCH₂)₃CET

Es findet keine Umsetzung statt.

Versuch 112 : wie Versuch 111, jedoch mit 0.07 g (6 Mol-%) P(OEt)₃ anstelle von P(OCH₂)₃CET. Das Distannylalken wird nicht gebildet.

Versuch 113 : 2.45 g (7.5 mmol) Me₅Sn₂
 2.15 g (7.5 mmol) Diphenylphosphino-phenylacetylen
 0.13 g (3 Mol-%) Pd(DBA)₂
 0.07 g (6 Mol-%) P(OEt)₃

Nach 28 h gibt es keinen NMR-spektroskopischen Hinweis auf eine Adduktbildung.

Versuch 114 : 2.45 g (7.5 mmol) Me_6Sn_2
1.07 g (7.5 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester
0.13 g (3 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$
0.07 g (6 Mol-%) $\text{P}(\text{OEt})_3$

Nach 65 h bildet sich das Addukt mit einer NMR-Ausbeute von 45%; daneben werden ca. 45% Me_4Sn gebildet. Die destillative Abtrennung des Addukts aus dem Reaktionsgemisch gelingt nicht.

NMR-Daten : vgl. Tab. 29

Versuch 115 : 8.19 g (25 mmol) Me_6Sn_2
2.88 g (16.2 mmol) Tolan
0.18 g (2 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$
0.11 g (4 Mol-%) $\text{P}(\text{OEt})_3$
10 ml Toluol

Nach 3 d bildet sich das Addukt mit einer NMR-Ausbeute von 30%; die destillative Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch gelingt nicht.

NMR-Daten : vgl. Tab. 28

Versuch 116 : Darstellung von 1,1,2-Tris(trimethylstannyl)-ethen

3.8 g (20 mmol) Trimethylstannylacetylen und 6.5 g (20 mmol) Me_6Sn_2 werden mit 0.23 g (2 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / 0.13 g (4 Mol-%) $\text{P}(\text{OEt})_3$ 18 h bei 70°C gerührt. Der Umsatz zum Tristannylethen wird durch Verlängerung der Reaktionszeit nicht erhöht. Me_6Sn_2 wird im Ölpumpenvakuum abgesaugt und der Rückstand mit 0.32 g PPh_3 (12 Mol-%) versetzt. Das Produkt wird bei 80°C / 10^{-3} Torr destilliert.

Ausbeute : 4.4 g (44%)

NMR-Daten : vgl. Tab. 30

MS (80eV) : $m/e = 516$ (4%; M^+); 353 (37%; $\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{Sn}$); 165 (100%; Me_3Sn^+); 135 (10%; Me_2Sn^+)

Versuche 117-118 : Umsetzungen von Hexamethyldistannan mit tert.-Butyl- und Trimethylsilylacetylen

Je 10 mmol Me_6Sn_2 und Alkin werden mit 0.17 g (3 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / 0.10 g (6 Mol-%) $\text{P}(\text{OEt})_3$ 3 d bei 70°C gerührt. NMR-spektroskopisch wird keine Olefinbildung festgestellt.

Versuche 119-122 : Palladiumkatalysierte Umsetzungen von Hexamethyldistannan mit substituierten Stannylalkinen

Substituierte Stannylalkine (Methoxymethyl-, Dimethylaminomethyl- und Phenyl-trimethylstannylacetylen sowie Bis(trimethylstannyl)acetylen) werden analog Versuch 116 mit Me_6Sn_2 umgesetzt. NMR-spektroskopisch wird keine Bildung von Tristannylethenen festgestellt.

Versuch 123 : $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ -katalysierte Umsetzung von Methoxymethyl-trimethylstannylacetylen mit Hexamethyldistannan

1.65 g (5 mmol) Me_6Sn_2 , 1.28 g (5.5 mmol) Alkin und 0.14 g (5 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ werden 15 h bei RT gerührt. Dabei wird keine Reaktion festgestellt. Nach Zugabe von weiteren 0.08 g $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ wird weitere 2 d bei 75°C gerührt, es wird kein Umsatz beobachtet.

Versuch 124 : Darstellung von Trimethylstannylpropionsäureethylester

4.9 g (50 mmol) Propionsäureethylester werden bei -78°C innerhalb von 5 Min. zu einer Lösung aus 50 mmol Lithiumdiisopropylamid in 35 ml THF/ 35 ml n-Hexan getropft. 10.0 g (50 mmol) in 5 ml THF gelöstes Me_3SnCl werden bei -78°C innerhalb von 20 Min. zu der Lösung des Lithiopropionsäureesters getropft, das Reaktionsgemisch läßt man über Nacht auf RT erwärmen. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 10^{-1} Torr und max. 110°C in eine N_2 -gekühlte Falle gesaugt. Nach Abdestillieren von THF und n-Hexan schließt sich eine Feindestillation bei 50°C / 10^{-3} Torr an.

Ausbeute : 6.0 g (46%)

NMR-Daten von Trimethylstannylpropionsäureethylester :

$^{119}\text{Sn-NMR}$: $\delta = -54.4$ ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -8.0$ ppm (SnMe_3) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 406.9$ Hz
 $\delta = 13.8$ ppm (CH_2CH_3)
 $\delta = 61.5$ ppm (CH_2CH_3)
 $\delta = 95.3$ ppm (CSnMe_3) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 289.8$ Hz
 $\delta = 98.2$ ppm (CCO_2Et) $^2\text{J}(\text{SnC}) = 57.9$ Hz
 $\delta = 152.4$ ppm (CO_2Et) $^3\text{J}(\text{SnC}) = 11.5$ Hz

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.45$ ppm (s, SnMe_3) $^2\text{J}(\text{SnH}) = 62.0$ Hz
 $\delta = 1.37$ ppm (t, CH_3) $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.0$ Hz
 $\delta = 4.20$ ppm (q, CH_2)

Versuch 125 : Darstellung von 1,1,2-Tris(trimethylstannyl)-acrylsäureethylester

6.5 g (20 mmol) Me_3Sn_2 , 5.2 g (20 mmol) Trimethylstannylpropionsäureethylester, 0.17 g (1.5 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ und 0.10 g (3 Mol-%) $\text{P}(\text{OEt})_3$ werden 18 h bei 70°C gerührt. Der NMR-Umsatz von 75% zum Tristannylethen wird auch bei Verlängerung der Reaktionszeit nicht überschritten. Das nicht umgesetzte Distannan wird im Ölpumpenvakuum entfernt und das Rohprodukt mit 0.63 g (12 Mol-%) PPh_3 versetzt. Die Destillation bei 95°C / 10^{-3} Torr ergibt 3.1 g eines hellgelben Öls, das zu ca. 50% mit den Edukten verunreinigt ist.

NMR-Daten: Tab. 30

Versuche 126–127 : Versuche zur Darstellung von Tristannylethenen mit unterschiedlichen Triorganostannylresten

Äquimolare Mengen (je 10 mmol) Triorganostannylacetylen und Distannan werden mit 0.17 g (3 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ und 0.10g (6 Mol-%) $\text{P}(\text{OEt})_3$ 3 d bei 70°C gerührt. Der Reaktionsablauf wird durch ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie kontrolliert.

Versuch 126 : Umsetzung von Tributylstannylacetylen und Me_3Sn_2

Es treten mehr als 20 Sn-NMR-Signale auf.

Versuch 127 : Umsetzung von Trimethylstannylacetylen und Et_3Sn_2

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum spricht für die Bildung unsymmetrischer Distannane:

$\delta = -61.3, -77.4 \text{ ppm}$ $J(\text{SnSn}) = 2775 \text{ Hz}$

$\delta = -62.2, -93.6 \text{ ppm}$ $J(\text{SnSn}) = 3050 \text{ Hz}$

Daneben treten weitere, nicht identifizierte Sn-Verbindungen auf.

Versuch 128 : Versuch der Bromodemethylierung von 1,1,2-Tris(trimethylstannyl)-ethen

1.54 g (3 mmol) Tristannylethen und 2.78 g (9mmol) Me_3SnBr_2 werden vereinigt und bei 70°C gerührt, dabei tritt nach wenigen Minuten eine Schwarzfärbung auf. Nach 20 h bei 70°C hat Me_3SnBr_2 nach dem ^1H -NMR-Spektrum vollständig abreagiert; das gebildete Me_3SnBr wird im Ölpumpenvakuum entfernt, es bleibt eine tiefdunkle, sehr viskose Substanz zurück. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt die Zersetzung des Alkens an und weist mehrere verbreiterte Signale auf, die nicht zugeordnet werden.

Versuche 129–131 : Darstellung cyclischer Tristannylethene

Eine Lösung aus 3.8 g (20 mmol) Trimethylstannylacetylen und 10 mmol des jeweiligen Tetrastannacyclohexans wird in 30 ml Toluol in Gegenwart von 3 Mol-% $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / 6 Mol-% $\text{P}(\text{OEt})_3$ bei 75°C gerührt. Nach den angegebenen Reaktionszeiten entfernt man das Toluol im Wasserstrahlvakuum und

trennt den Katalysator durch eine Kugelrohrdestillation bei $120^{\circ}\text{C} / 10^{-3}$ Torr ab.

Versuch 129 : Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-4-trimethylstannyl-1,3-distanna-4-cyclopenten

Nach 30 h wird ein NMR-Umsatz von 80% erzielt; als Nebenprodukte werden ca. 3% $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CH}_2$ und ca. 10% Me_6Sn_2 beobachtet. Nach der Kugelrohrdestillation beträgt die Ausbeute 35%.

Versuch 130 : Darstellung von 1,1,2,3,3-Pentamethyl-4-trimethylstannyl-1,3-distanna-4-cyclopenten

Nach 15 h wird ein NMR-Umsatz von 60% erzielt; es bilden sich ca. 10% $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CHMe}$. Nach der Kugelrohrdestillation beträgt die Ausbeute 23%.

Versuch 131 : Versuch der Darstellung von 1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-4-trimethylstannyl-1,3-distanna-4-cyclopenten

Nach 4 d wird NMR-spektroskopisch keine Fünfringbildung festgestellt.

NMR-Daten der cyclischen Tristannylethene : vgl. Tab. 30

Versuch 132 : Umsetzung von Trimethylstannylacetylen mit $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$

Die Reaktion wird analog zu Versuch 116 durchgeführt. Die ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren zeigen die Bildung von Tris(trimethylstannyl)ethen, Me_6Sn_2 , Me_6Si_2 , Me_4Sn sowie nicht umgesetztes $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ an. Die Spektren geben keine Hinweise auf die Bildung des 1-Trimethylsilyl-2,2-bis(trimethylstannyl)-ethens.

Versuche 133-134 : Umsetzung von terminalen Alkinen mit Me_6Sn_3

Eine Lösung aus Phenylacetylen (0.84 g, 8.25 mmol) bzw. 3-Hydroxy-3-methylbutin (0.69 g, 8.25 mmol), Me_6Sn_3 (1.78 g, 3.75 mmol), 0.09 g (2 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ und 0.05 g (4 Mol-%) wird 17 bzw. 48 h bei 70°C gerührt. Bei beiden Reaktionen wird in den Multikern-NMR-Spektren eine Vielzahl

von Zersetzungsprodukten des Tristannans beobachtet, von denen nur Me_6Sn_2 und Me_4Sn sicher identifiziert werden können.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) 6

Lithiierung von Vinyl- und Allylzinnverbindungen

5 - 10 mmol MeLi werden im Vakuum vom Diethylether befreit und mit 10 ml des jeweiligen Lösungsmittels versetzt. Zu der auf -78°C abgekühlten Lösung wird eine äquimolare Menge der zinnorganischen Verbindung getropft. Nach 0.5 h tropft man eine äquimolare Menge des Abfangreagenzes bei -78°C langsam zu. Es wird 1 h nachgerührt und anschließend wäßrig aufgearbeitet.

Versuche 135-138 : Lithierungen von 1,1,2-Tris(trimethylstannyl)-ethen

Durchführung gemäß AAV 6

Versuch 135 : THF als Lösungsmittel, D_2O als Abfangreagenz

Die Anionoid-Lösung weist eine tiefrote Färbung auf; nach der wäßrigen Aufarbeitung erhält man ein Gemisch aus ca. 37% Edukt, 28% 1,1-, 9% E-1,2- und 2% Z-1,2-Bis(trimethylstannyl)ethen sowie ca. 18% Me_6Sn_2 und 6% Me_4Sn .

Versuche 136 - 137 : DME als Lösungsmittel, H_2O bzw. Me_3SiCl als Abfangreagenz

Man erhält eine tiefrote Anionoid-Lösung, nach der Aufarbeitung werden jeweils ca. 20% Me_6Sn_2 und Spuren der Hydrolyseprodukte festgestellt.

Versuch 138 : TMEDA als Lösungsmittel, H_2O als Abfangreagenz

Es wird eine hell-orangefarbene Anionoid-Lösung beobachtet; in Abwandlung von AAV 6 wird an diese Lösung 30 Min. bei 0°C Wasserstrahlvakuum angelegt, dabei tritt keine Farbvertiefung auf. Nach der Aufarbeitung wird

das Edukt zurückerhalten, in geringer Menge werden Z-1,2- und 1,1-Bis(trimethylstannyl)-ethen gebildet.

Versuch 139 : Pd(DBA)₂ / P(OEt)₃-katalysierte Umsetzung von Butadien mit Me₆Sn₂

In eine Lösung aus 6.5 g (20 mmol) Me₆Sn₂, 0.23 g (2 Mol-%) Pd(DBA)₂ und 0.13 g (4 Mol-%) P(OEt)₃ leitet man 6 h bei 60°C Butadien (99%-ig) ein, das durch eine mit einem Molsieb gefüllte Falle geleitet. Nicht umgesetztes Me₆Sn₂ wird bei RT im Ölpumpenvakuum entfernt, nach Zusatz von 0.42 g (8 Mol-%) Ph₃P schließt sich eine Feindestillation bei 45°C / 10⁻³ Torr an.
Ausbeute : 1.2 g (16%)

NMR-Daten : vgl. Tab. 31

Versuch 140 : Pd(DBA)₂ / P(OEt)₃-katalysierte Umsetzung von Isopren mit Me₆Sn₂

a) Eine Mischung aus 32.4 g (99mmol) Me₆Sn₂, 20.4 g (300 mmol) Isopren, 1.13 g (2 Mol-%) Pd(DBA)₂ und 0.65 g (4 Mol-%) P(OEt)₃ wird 6 h bei 60°C gerührt. Überschüssiges Isopren wird im Wasserstrahlvakuum, nicht verbrauchtes Me₆Sn₂ im Ölpumpenvakuum (RT / 10⁻³ torr) entfernt. Nach Zusatz von 2.1 g (8 Mol-%) Ph₃P wird das Rohprodukt bei 60°C / 10⁻³ torr destilliert.

Ausbeute : 22.6 g (58%)

CH-Analyse : %C theor.: 33.3 %H theor.: 6.6
 %C gef. : 33.3 %H theor.: 6.9

MS (80 eV) : m/e = 396 (3%; M⁺); 233 (15%; M⁺ - SnMe₃); 165 (100%; SnMe₃⁺); 150 (11%; SnMe₂⁺); 135 (28%; SnMe⁺); 120 (3%; Sn⁺); 67 (4%; C₅H₈⁺)

NMR-Daten : vgl. Tab. 31

b) Führt man die Reaktion wie in Versuch 139 a) durch, ohne jedoch den Katalysator mit Ph_3P zu zersetzen, wird bei der Destillation vollständig Me_6Sn_2 zurückgebildet.

c) Setzt man anstelle von 8 Mol-% Ph_3P 4 Mol-% $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ zu, so wird Z-2-Methyl-1,4-bis(trimethylstannyl)-2-buten zersetzungsfrei destilliert.

Versuch 141 : Palladiumkatalysierte Umsetzung von 2-Phenylbutadien mit Me_6Sn_2

Die Reaktion mit 2-Phenylbutadien wird analog zu Versuch 140 in einem 60 mmol-Maßstab durchgeführt.

Sdp. : $120^\circ\text{C} / 10^{-3}$ Torr

Ausbeute : 11.8 g (43%)

NMR-Daten : vgl. Tab. 31

Versuche 142-144 : $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / $\text{P}(\text{OEt})_3$ -katalysierte Umsetzungen von Hexaethyl- bzw. Hexabutyldistannan mit 1,3-Dienen

Äquimolare Mengen (7.5 mmol) an Distannan und 1,3-Dien werden in Gegenwart von 2 bzw. 4 Mol-% $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / $\text{P}(\text{OEt})_3$ 24 h bei 70°C umgesetzt. Der Umsatzgrad zum Distannylbuten wird aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum ermittelt.

Versuch 142 : Umsetzung von Hexabutyldistannan mit Isopren

Ca. 3% Adduktbildung.

^{119}Sn -NMR-Spektrum : $\delta = -14.3, -14.5$ ppm $^3\text{J}(\text{SnSn}) = 230$ Hz

Versuch 143 : Umsetzung von Hexaethyldistannan mit 2-Phenylbutadien

Ca. 8% 1,4-Addukt

^{119}Sn -NMR-Spektrum : $\delta = -0.7, -2.3$ ppm $^3\text{J}(\text{SnSn}) = \text{n.b.}$

Versuch 144 : Umsetzung von Hexabutyldistannan mit 2-Phenylbutadien
Ca. 25% 1,4-Addukt

^{119}Sn -NMR-Spektrum : $\delta = -12.5, -10.5$ ppm $^3J(\text{SnSn}) = 220$ Hz

Versuche 145-150 : Versuche zur Darstellung weiterer 2-Organo-1,4-Bis(trimethylstannyl)-2-butene

Äquimolare Mengen (5 - 10 mmol) Me_6Sn_2 und 1,3-Dien (E-1-Methyl-2-Phenyl-, E-1-Phenyl-, 2,3-Dimethyl-, 2-Trimethylsiloxy-, E,E-1,4-Diphenyl- und 2,3-Bis(trimethylstannyl)-butadien-1,3) werden mit 3 bzw. 6 Mol-% $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / $\text{P}(\text{OEt})_3$ 2 - 3 d bei 70°C umgesetzt. NMR-spektroskopisch wird in keinem Fall eine Reaktion festgestellt.

Versuche 151-154 : Weitere Versuche zur palladiumkatalysierten Darstellung von 2,3-Dimethyl-1,4-bis(trimethylstannyl)-2-buten

Versuch 151 : 1.63 g (5 mmol) Me_6Sn_2
4.11 g (50 mmol) 2,3-Dimethylbutadien
2 Spatelspitzen $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
7.5 ml Toluol
t / T : 30 h / 115°C

Versuch 152 : 2.46 g (7.5 mmol) Me_6Sn_2
1.77 g (22.5 mmol) 2,3-Dimethylbutadien
0.10 g (2 Mol-%) $\text{Pd}(\text{PcHex}_3)_2$
t / T : 70 h / 75°C

Versuch 153 : 1.64 g (5 mmol) Me_6Sn_2
1.25 g (15 mmol) 2,3-Dimethylbutadien
0.09 g (3 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$
0.05 g (6 Mol-%) $\text{P}(\text{OEt})_3$
0.09 g (10 Mol-%) HMPT
t / T : 24 h / 60°C

Versuch 154 : 1.65 g (5 mmol) Me_6Sn_2
1.25 g (15 mmol) Dimethylbutadien
0.06 g (2 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$
0.04 g (4 Mol-%) $\text{P}(\text{OEt})_3$
0.02 g (2 Mol-%) $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$
t / T : 30 h / 75°C

NMR-spektroskopisch wird bei keiner der Umsetzungen das 1,4-Addukt beobachtet; in Versuch 153 fällt in großen Mengen elementares Sn aus.

Versuche 155-156 : $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / $\text{P}(\text{OEt})_3$ -Umsetzungen eines Tetrastannacyclohexans mit 1,3-Dienen

2.44 g (3.75 mmol) 1,1,2,2,3,4,4,5,5,6-Decamethyl-1,2,4,5-tetrastannacyclohexan und 2.55 g (37.5 mmol) Isopren bzw. 0.98 g (7.5 mmol) 2-Phenylbutadien werden in 10 ml Toluol in Gegenwart von 0.09 g (2 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ / 0.05 g (4 Mol-%) $\text{P}(\text{OEt})_3$ 4 d bzw. 30 h bei 75°C gerührt. NMR-spektroskopisch wird keine Umsetzung des Tetracyclohexans festgestellt.

Versuch 157 : Photochemische Umsetzung von Z-2-Methyl-1,4-bis(trimethylstannyl)-2-buten

1.65 g (4.1 mmol) Distannylbuten werden in 2 ml Benzol- d_6 in einem Quarzschlenckrohr 24 h bestrahlt. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird Me_6Sn_2 als Hauptprodukt identifiziert.

Versuch 158 : $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ -katalysierte Umsetzung von Isopren mit Me_6Sn_2

Eine Lösung von 2.46 g (7.5 mmol) Me_6Sn_2 und 2.04 g (30 mmol) Isopren in 10 ml Benzol wird mit 0.23 g (5 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ versetzt, dabei wird eine spürbare Erwärmung beobachtet. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Isopren im Wasserstrahlvakuum abgesaugt und das Rohprodukt mit 0.49 g (25 Mol-%) Ph_3P versetzt. Es schließt sich eine Kugelrohrdestillation

bei 140°C / 10⁻³ Torr an; man erhält 2.7 g einer hellgelben Flüssigkeit.

NMR-Daten von 1,8-Bis(trimethylstannyl)-3,6-dimethyl-octadien-2,6:

¹¹⁹Sn-NMR : $\delta = -1.4$ ppm

¹³C-NMR : $\delta = -9.9$ ppm (SnMe₃) ¹J(SnC) = 316.6 Hz
 $\delta = 12.5$ ppm (CH₂Sn) ¹J(SnC) = 314.1 Hz
 $\delta = 15.6$ ppm (=C_qMe)
 $\delta = 39.1$ ppm (=C_qCH₂)
 $\delta = 122.0$ ppm (CH=) ²J(SnC) = 52.1 Hz
 $\delta = 130.2$ ppm (Cq=) ³J(SnC) = 53.4 Hz

¹H-NMR : $\delta = 0.05$ ppm (s, SnMe₃)
 $\delta = 1.54$ ppm (s, =C_qMe)
 $\delta = 1.64$ ppm (d, CH₂Sn) ³J(HH) = 8.5 Hz
 $\delta = 2.03$ ppm (s, =CMeCH₂)
 $\delta = 5.30$ ppm (t, H_{vin.})

GC/MS-Kopplung : Drei 1:2-Addukte aus Me₃Sn₂ und Isopren (72%, 8%, 2%)
m/e : 448 (38%; M⁺ - Me); 202 (32%; Me₃SnC₃H₃⁺);
165 (100%; Me₃Sn⁺); 133 (22%; MeSn⁺);
119 (9%; Sn⁺); 67 (14%; C₅H₇⁺)
Zwei 1:2-Addukte aus Me₃SnH und Isopren (10%, 5%)
m/e : 285 (100%; M⁺ - Me); 165 (64%; Me₃Sn⁺)
135 (57%; MeSn⁺); 119 (18%; Sn⁺)
Ein 1:1-Addukt aus Me₃SnH und Isopren (3%)
m/e : 234 (6%; M⁺); 219 (100%; M⁺ - Me)
165 (31%; Me₃Sn⁺); 149 (5%; Me₂Sn⁺);
135 (15%; MeSn⁺); 120 (8%; Sn⁺); 69 (9%; M⁺ -
SnMe₃)

Versuch 159 : Pd(DBA)₂-katalysierte Umsetzung von 1,1,2,2,3,4,4,5,5,6-Decamethyl-1,2,4,5-tetrastannacyclohexan mit Butadien

In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Trockeneiskühler und Argon-T-Stück werden 3.1 g (5 mmol) Tetrastannacyclohexan in 25 ml Toluol bei -10°C vorgelegt. Ca. 10 ml Butadien kondensiert man ein und fügt anschließend 0.25 g (0.41 mmol) Pd(DBA)₂ hinzu. Man rührt 3 h nach, setzt 0.43 g (1.64 mmol) Ph₃P hinzu und saugt das Toluol bei 50°C im Wasserstrahlvakuum ab. Das Rohprodukt wird zweimal bei 150°C / 10⁻³ Torr kugelrohrdestilliert. Es ist nach dem ¹³C-NMR-Spektrum stark mit Butadien-Polymerisaten verunreinigt.

¹¹⁹Sn-NMR : δ = 19.0 ppm (Hauptprodukt)

GC/MS-Kopplung : Drei 1:2-Addukte aus einem Me₂SnCHMeSnMe₂-Baustein und Butadien (Mengenverhältnis 16.4 : 3.7 : 1.0)
m/e : 420 (30%; M⁺ - Me); 380 (100%; M⁺ - C₄H₆)
Drei 1:1-Addukte aus einem Me₂SnCHMeSnMe₂-Baustein und Butadien (Mengenverhältnis 2.0 : 1.0 : 1.7)
m/e : 381 (100%; M⁺); 312 (11%; M⁺ - C₅H₈)

Versuch 160 : Pd(DBA)₂-katalysierte Umsetzung von 1,1,2,2,3,4,4,5,5,6-Decamethyl-1,2,4,5-tetrastannacyclohexan mit Isopren

1.50 g (2.3 mmol) Tetrastannacyclohexan und 1.25 g (18.4 mmol) Isopren werden in 12 ml Toluol vorgelegt und mit 0.13 g (0.23 mmol) Pd(DBA)₂ versetzt. Man rührt 1 d bei RT, setzt 0.24 g (0.92 mmol) Ph₃P zu und schließt eine Kugelrohrdestillation bei 180°C / 10⁻² torr an. Das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zeigt die cis-trans-Isomerisierung des Tetrastannacyclus an (δ(Sn)_{tr} = -66.9 ppm). Ein ¹¹⁹Sn-NMR-Signal bei δ = 26.8 ppm (J(SnSn) = 154.6 Hz) gibt einen Hinweis auf ein Addukt, dessen Struktur auch mit Hilfe einer GC/MS-Kopplung nicht geklärt werden kann.

Versuch 161 : Pd(DBA)₂-katalysierte Umsetzung von 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Dodecamethyl-1,2,4,5-tetrastannacyclohexan mit Butadien

Die Reaktion wird in Analogie zu Versuch 158 durchgeführt (2h bei -10°C, 1h bei RT). Es wird keine Umsetzung beobachtet.

Versuch 162 : Pt-katalysierte Umsetzung von Isopren mit Me₃SnSiMe₃

Eine Lösung aus 1.18 g (5 mmol) Me₃SnSiMe₃, 1.70 g (25 mmol) Isopren und 0.19 g (5 Mol-%) Pt(Ph₃P)₂(CO)₂ in 3 ml Toluol wird 36 h auf 100°C erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels schließt sich eine Kugelrohrdestillation bei 150°C / 0.5 Torr an.

Die GC/MS-Untersuchung zeigt die Bildung von vier isomeren 1:1-Addukten aus Isopren und Me₃SnSiMe₃ an :

Me₃SnSiMe₃-Addukte (4 Isomere : 7%, 14%, 20%, 30%) :

306 (M⁺); 291 (M⁺ - 15); 165 (SnMe₃⁺); 141 (M⁺ - SnMe₃); 73 (SiMe₃⁺);
59 (SiMe₂⁺);

Versuch 163 : Pt-katalysierte Umsetzung von Isopren mit Bu₃SnSiMe₃

Eine Mischung aus 1.03 g (2.8 mmol) Bu₃SnSiMe₃, 1.36 g (20 mmol) Isopren, 0.11 g (5 Mol-%) Pt(Ph₃P)₂(CO)₂ und 2 ml Toluol wird 36 h bei 100°C gerührt. Nach Entfernen des Toluols wird der Rückstand bei 150°C / 10⁻³ Torr kugelrohrdestilliert.

Die GC/MS-Untersuchung zeigt vier isomere Bu₃SnSiMe₃-Isopren-Addukte und zwei isomere Me₆Si₂-Isopren-Addukte an :

Bu₃SnSiMe₃-Addukte (4 Isomere : 9%, 26%, 28%, 8%) :

415 (M⁺ - 15); 375 (M⁺ - Bu); 291 (SnBu₃⁺); 261 (M⁺ - 3Bu); 235 (SnBu₂⁺);
179 (SnBu⁺); 141 (M⁺ - SnBu₃); 73 (SiMe₃⁺); 59 (SiMe₂⁺)

Me₃SiSiMe₃-Addukte (2 Isomere : 2%, 1%) :

214 (M⁺); 199 (M⁺ - Me); 141 (M⁺ - SiMe₃); 126 (M⁺ - Me - SiMe₃);
111 (M⁺ - 2Me - SiMe₃); 73 (SiMe₃⁺); 57 (SiMe₂⁺)

Versuch 164 : Pt-katalysierte Umsetzung von Isopren mit Me₆Si₂

0.29 g (2 mmol) Disilan, 1.36 g (20 mmol) Isopren, 0.08 g (5 Mol-%) Pt(Ph₃P)₂(CO)₂ und 2 ml Toluol werden 3 d bei 100°C gerührt. Nach Absaugen von Isopren und Toluol wird nach dem ²⁹Si-NMR-Spektrum Me₆Si₂ zurück-erhalten.

Versuche 165-166 : Pd(DBA)₂-katalysierte Umsetzung von Trimethylgermyl- bzw. Trimethylsilyltributylstannan mit Isopren

3.63 g (10 mmol) Bu₃SnSiMe₃ bzw. 4.07 g (10 mmol) Bu₃SnGeMe₃ und 2.72 g (40 mmol) Isopren werden in 10 ml Benzol gelöst und mit 0.29 g (5 Mol-%) Pd(DBA)₂ versetzt. Dabei tritt im Fall der Germaniumverbindung eine schwache, im Fall der Siliciumverbindung eine starke Wärmetönung auf. Isopren und Benzol saugt man ab und destilliert das Rohprodukt fraktionierend; mit der jeweils ersten Fraktion (50 - 65°C / 10⁻² Torr bzw. 75 - 90°C / 10⁻² Torr) werden die Isopren-Polymerisate abgetrennt, die zweiten Fraktionen (90 - 120°C / 10⁻² Torr) bestehen beide aus 2- und 3-Methyl-1-tributylstannyl-2-buten, deren Struktur durch Vergleich mit Literaturspektren bestätigt wird.

NMR-Daten von $Z\text{-H}_3\text{C}^3\text{C}^4\text{CH}=\text{C}^5(\text{CH}_3)^1\text{CH}_2\text{SnBu}_3$

$^{119}\text{Sn-NMR}$: $\delta = -16.6$ ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.7, 15.7$ ppm ($^2\text{C}, ^3\text{C}$)

$\delta = 22.1$ ppm (^1C) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 267$ Hz

$\delta = 113.9$ ppm (^4C) $^3\text{J}(\text{SnC}) = 46$ Hz

$\delta = 135.4$ ppm (^5C) $^2\text{J}(\text{SnC}) = 45$ Hz

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.7\text{--}1.0, 1.2\text{--}1.8$ ppm (*m*, *n*-Bu, Me, CH_2)

$\delta = 5.05$ ppm (q, H_{vin}) $^3\text{J}(\text{HH}) = 6$ Hz

NMR-Daten von $Z\text{-(H}_3\text{C}^{2/3}\text{C)}_2\text{C}^5\text{C}^4\text{CH}^1\text{CH}_2\text{SnBu}_3$

$^{119}\text{Sn-NMR}$: $\delta = -13.2$ ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 10.7$ ppm (^1C) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 267$ Hz

$\delta = 17.4$ ppm ($^{2/3}\text{C}$) $^4\text{J}(\text{SnC}) = 12$ Hz

$\delta = 25.5$ ppm ($^{2/3}\text{C}$) $^4\text{J}(\text{SnC}) = 14$ Hz

$\delta = 122.9$ ppm (^4C) $^2\text{J}(\text{SnC}) = 46$ Hz

$\delta = 125.2$ ppm (^5C) $^3\text{J}(\text{SnC}) = 46$ Hz

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.7\text{--}1.0, 1.2\text{--}1.8$ ppm (*m*, *n*-Bu, Me, CH_2)

$\delta = 5.25$ ppm (t, H_{vin}) $^3\text{J}(\text{HH}) = 9$ Hz

Versuch 167 : $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ -katalysierte Umsetzung von Me_6Sn_2 mit Methylvinylketon

Eine Lösung aus 1.65 g (5 mmol) Me_6Sn_2 , 1.40g (20 mmol) Methylvinylketon, 10 ml Benzol und 0.15 g (5 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ wird 20 h bei RT gerührt. Nach Zusatz von 0.33 g (25 Mol-%) Ph_3P werden Methylvinylketon und Benzol

entfernt. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum weist mehrere Signale im Bereich von $\delta = 0 - 5$ sowie $96 - 109$ ppm auf. Der Versuch einer destillativen Aufarbeitung mißlingt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) 7

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -katalysierte Umsetzung von 1,4-Distannyl-2-butenen mit Carbonylverbindungen

10 mmol der Carbonylverbindung werden bei -78°C in 20 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und innerhalb von 5 Min. mit 2.5 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ versetzt. 10 mmol in 30 ml CH_2Cl_2 gelöstes 1,4-Distannyl-2-buten tropft man innerhalb von 15 Min. zu, rührt 1 h bei -78°C und läßt anschließend auf RT kommen. Das Reaktionsgemisch wird in 100 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung gegossen, die wäßrige Phase wird zweimal mit je 30 ml Et_2O extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 werden die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt, der Rückstand wird aus CCl_4 umkristallisiert.

Versuch 168 : Umsetzung von 2-Methyl-1,4-bis(trimethylstannyl)-2-buten mit Benzaldehyd

Durchführung gemäß AAV 7

Farblose Kristalle vom Smp. 106°C

Ausbeute: 1.6 g (44%)

NMR-Daten: Tab. 32

IR-Daten : = 3390 cm^{-1} (s, OH), 3030 (m, CH_{ar}), 2965 (m, CH_{aliph}), 1627 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 1594 , 1569 , 1492 (m, m, s, $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 546 (s, SnCl)

CH-Analyse : %C theor.: 46.8 %H theor.: 5.9
 %C gef. : 46.1 %H gef. : 6.4

Versuch 169 : Umsetzung von 2-Phenyl-1,4-bis(trimethylstannyl)-2-buten mit Benzaldehyd

Durchführung gemäß AAV 7

Farblose Kristalle vom Smp. 148–150°C

Ausbeute 1.8 g (43%)

NMR-Daten: Tab.32

MS (80 eV) : 405 (3%, $M^+ - OH$), 387 (7%, $M^+ - Cl$),
369 (6%, $M^+ - Cl - H_2O$), 316 (17%, $M^+ - PhCH_2O$),
220 (74%, $M^+ - H_2O - Me_3SnCl$), 185 (79%, Me_3SnCl^+)
107 (100%, $PhCH_2O^+$), 91 (25%, $C_7H_7^+$), 77 (29%, $C_6H_5^+$)

IR-Daten : = 3355 (s, OH), 3035 (m, CH_{ar}), 2975 (m, CH_{aliph}), 1640
(s, $C=CH_2$), 1605, 1495 (w, m, $C=C_{ar}$), 558 (m, SnCl)

CH-Analyse : %C theor.: 54.1 %H theor.: 5.5
 %C gef. : 54.0 %H theor.: 5.9

Versuche 170–173 : Umsetzungen von 2-Methyl-1,4-bis(trimethylstannyl)-2-buten mit weiteren Carbonylverbindungen

Durchführung gemäß AAV 7

Versuch 170 : Umsetzung mit Propionaldehyd

Bildung einer trüben, viskosen Flüssigkeit. Der Alkohol wird NMR-spektroskopisch identifiziert (vgl. Tab. 32), daneben nicht charakterisierbare Verunreinigungen.

Versuch 171 : Umsetzung mit 3,3-Dimethylacrolein

Bildung einer hellgrünen Flüssigkeit mit Feststoffanteil. Bildung des Alkohols neben nicht identifizierten Verunreinigungen (NMR-Daten vgl. Tab. 32).

Versuche 172-173 : Umsetzungen mit Zimtaldehyd und Benzil.

Es werden gelbe Öle erhalten. Die NMR-Spektren zeigen die Bildung unübersichtlicher Produktgemische an, die eindeutige Identifizierung der gewünschten Alkohole ist nicht möglich.

Versuche 174-176 : Versuche zur Lithiierung von 2-Methyl-1,4-bis(trimethylstannyl)-2-buten

Versuch 174 : Äquimolare Umsetzung mit MeLi

Durchführung gemäß AAV 6 mit THF als Lösungsmittel. Bildung von $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$, das Isopren-Gerüst wird zerstört.

Versuch 175 : Äquimolare Umsetzung mit MeLi unter inverser Reaktionsführung

3.95 g (10 mmol) Distannylbuten werden bei -78°C in 20 ml THF vorgelegt und innerhalb von 10 Min. mit 10 mmol in 10 ml THF gelöstem MeLi versetzt. Die weitere Durchführung erfolgt analog AAV 7. Es bildet sich $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ neben geringen Mengen Me_3Si_2 .

Versuch 176 : Durchführung gemäß AAV 6 in THF, jedoch wird die doppelt molare Menge MeLi eingesetzt. Das Ergebnis von Versuch 174 wird reproduziert.

Versuch 177 : Versuch einer Pd-katalysierten Kupplung mit 2-Methyl-1,4-bis(trimethylstannyl)-2-buten

Eine Reaktionsmischung aus 2.90 g (7.3 mmol) Distannylbuten, 0.89 g (7.3 mmol) Allylbromid, 0.09 g (2 mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$, 0.08 g (4 Mol-%) Ph_3P in 7.5 ml THF wird 30 h auf 70°C erhitzt. Es entstehen Me_3SnBr und Me_3SnAll , das anhand literaturbekannter Daten identifiziert wird.

Versuch 178 : Radikalische Hydrostannierung von 2-Phenylbutadien

1.17 g (9 mmol) 2-Phenylbutadien und 1.64 g (10 mmol) Me_3SnH werden im Reaktionsgefäß vorgelegt und mit einer Spatelspitze AIBN versetzt. Man rührt 20 h bei 80°C und schließt eine Destillation bei $50^\circ\text{C} / 10^{-3}$ Torr an. Ausbeute : 1.4 g (48%) 1-Trimethylstannyl-3-phenyl-2-buten
NMR-Daten : Tab. 34

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) 5

Übergangsmetallkatalysierte Hydrostannierung von Stannylalkinen und 1,3-Dienen

5 - 10 mmol Stannylalkin bzw. 1,3-Dien und die 1.1fach molare Menge Zinnhydrid werden mit den jeweiligen Katalysatoren versetzt und bei den angegebenen Reaktionszeiten / -temperaturen gerührt. Bei Umsetzungen mit Isopren wird die dreifache Menge des 1,3-Diens eingesetzt, bei Verwendung des Katalysators $\text{AlMoBr}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_2$ wird 1 ml THF zugesetzt. Nach Beendigung der Reaktion werden das Lösungsmittel und Me_3SnH -Reste in vacuo abdestilliert. Die Produktbildung wird NMR-spektroskopisch kontrolliert, im Fall eines selektiven Reaktionsverlaufs schließt sich eine Destillation bzw. Umkristallisation an.

Versuch 179 : Pd-katalysierte Umsetzung von 2-Phenylbutadien mit Me_3SnH

Eine Lösung aus 1.64 g (10 mmol) Me_3SnH , 1.17 g (9 mmol) 2-Phenylbutadien und 0.05 g (3 Mol-%) $\text{P}(\text{OEt})_3$ wird mit 0.05 g (1.5 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ versetzt, dabei setzt sofort eine heftige H_2 -Entwicklung ein. Nach 20 h bei RT wird durch Vergleich mit den NMR-Daten aus Versuch 141 die vollständige Bisstannylierung des 1,3-Diens festgestellt.

Versuch 180 : Pd-katalysierte Umsetzung von 2-Phenylbutadien mit Me_6Sn_2 bei Raumtemperatur

Versuch 140 wird im 2 mmol-Maßstab bei Raumtemperatur wiederholt. Dabei tritt keine Reaktion ein.

Versuche 181–182 : Pd-katalysierte Umsetzungen von 2-Phenylbutadien mit Bu_3SnH

Versuch 181: 1.30 g (10 mmol) 2-Phenylbutadien, 0.09 g (1.5 Mol-%) $\text{Pd}(\text{DBA})_2$ und 0.05 g (3 Mol-%) $\text{P}(\text{OEt})_3$ werden bei RT vorgelegt und innerhalb von 15 Min. mit 2.91 g (10 mmol) Bu_3SnH versetzt. Man rührt 1 h nach und zieht überschüssiges Dien im Ölpumpenvakuum ab. Die ^{119}Sn - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die Bildung eines Produktgemisches an, dessen Zusammensetzung mit Hilfe von Vergleichswerten geklärt wird (Vers. 144 / 186) : Bu_6Sn_2 (ca. 38%), 2-Phenyl-1,4-bis(tributylstannyl)-2-buten (ca. 32%), 1-Tributylstannyl-3-phenyl-2-buten (ca. 6%) sowie ein nicht identifiziertes Addukt (ca. 24%).

Versuch 182 : Reaktionsführung wie Versuch 180, jedoch wird das Zinnhydrid bei -50°C zugetropft. Es bilden sich ca. 88% Bu_6Sn_2 und ca. 12% 2-Phenyl-1,4-bis(tributylstannyl)-2-buten.

Versuch 183 : Pd-katalysierte Umsetzung von 2-Phenylbutadien mit Ph_3SnH

Wie Versuch 181, jedoch mit 3.51 g (10 mmol) Ph_3SnH . Nach dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum entsteht ausschließlich Ph_6Sn_2 .

Versuche 184–185 : Rh-katalysierte Hydrostannierungen von 2-Phenylbutadien

Versuch 184 : Ansatz wie in Versuch 178, jedoch mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ als Katalysator. Nach 15 h bei 60°C wird das Reaktionsgemisch bei $50^\circ\text{C} / 10^{-3}$

Torr destilliert.

Ausbeute : 1.6 g (54%) 1-Trimethylstannyl-3-phenyl-2-buten

NMR-Daten : vgl. Tab. 34

Versuch 185 : Ansatz wie in Versuch 180, jedoch mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ als Katalysator. Man erhält 1-Tributylstannyl-3-phenyl-2-buten (ca. 56%) und Bu_3Sn_2 (ca. 44%), eine destillative Trennung ist nicht möglich.

Versuche 186-187 : Mo-katalysierte Hydrostannierungen von 2-Phenylbutadien

Versuch 186: Eine Mischung aus 0.98 g (7.5 mmol) 2-Phenylbutadien, 2.18 g (7.5 mmol) Bu_3SnH , 0.5 ml THF und einer Spatelspitze $\text{AllMoBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_2$ wird 72 h bei 70°C gerührt. Nach Abdestillieren von THF und 1,3-Dien erhält man 1-Tributylstannyl-3-phenyl-2-buten als viskose, hellgelbe Substanz, die mit ca. 30% Bu_3Sn_2 verunreinigt ist.

NMR-Daten : vgl. Tab. 34

Versuch 187 : Eine Mischung aus 1.12 g (8.6 mmol) 2-Phenylbutadien, 3.02 g (8.6 mmol) Ph_3SnH , 0.5 ml THF und einer Spatelspitze $\text{AllMoBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_2$ wird 24 h bei 70°C gerührt; nach Abdestillieren der Leichtsieder im Wasserstrahlvakuum erhält man eine hochviskose, gelbe Substanz, die allmählich auskristallisiert. Man kristallisiert aus 3 ml n-Hexan um.

Ausbeute : 3.0 g (72%) 1-Triphenylstannyl-3-phenyl-2-buten als farbloser Feststoff mit Smp. 70°C.

NMR-Daten : vgl. Tab. 34

CH-Analyse :	%C theor.:	69.9	%H theor.:	5.4
	%C gef. :	69.2	%H gef. :	5.4

Versuche 188–201 : Weitere Versuche zur Hydrostannierung von 1,3-Dienen mit unterschiedlichen Katalysatoren

Durchführung gemäß AAV 8. Die Reaktionsdaten und Produktverteilungen finden sich in Tab. 33.

Versuche 202–205 : Versuche zur Darstellung von Stannyliminen

1.03 g (10 mmol) Phenylisonitril, 1.81 g (11 mmol) Me_3SnH bzw. 3.20 g (11 mmol) Bu_3SnH werden in 2 ml Toluol gelöst und mit einer Spatelspitze des jeweiligen Katalysators ($\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{AlMoBr}(\text{MeCN})_4(\text{CO})_7$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$) versetzt. Es wird 1 d bei RT und, sofern das Zinnhydrid nicht vollständig abreagiert hat, weitere 2 d bei 60 – 70°C gerührt. Bei allen Reaktionen wird ausschließlich die Bildung von Distannan beobachtet.

Versuche 206–211 : Versuche zur Auswahl eines geeigneten Katalysators für die Hydrostannierung von Tributylstannylacetylen mit Bu_3SnH

Äquimolare Mengen (5–7 mmol) Tributylstannylacetylen und Bu_3SnH in 5 ml THF werden mit zwei Spatelspitzen des jeweiligen Katalysators versetzt und 24 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels in vacuo wird das Verhältnis von Hydrostannierung vs Distannanbildung ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch bestimmt (vgl. Tab. 35).

Versuche 212–216 : Versuche zur Pt-katalysierten Addition von Bu_3SnH an substituierte Tributylstannylacetylene

Äquimolare Mengen (4 – 14 mmol) Stannylalkin und Bu_3SnH werden mit zwei Spatelspitzen $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ versetzt und 24 h bei RT, anschließend 24 h bei 70°C gerührt. Der Reaktionsverlauf wird ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch kontrolliert.

Im Fall von Dimethylaminopropargyl-, Methoxymethylpropargyl- und 1-Hexinyltributylstannan wird ausschließlich die Bildung von Bu_3Sn_2

festgestellt, mit Tributylstannyl-propionsäureethylester entsteht ein nicht interpretierbares Produktgemisch.

Versuch 217 : Darstellung von Tributylstannylpropionsäureethylester

Die Reaktion wird im 48.6 mmol-Maßstab analog zu Versuch 124 durchgeführt.

Sdp. 100–125°C / 10^{-3} Torr

Ausbeute : 5.7 g (30%)

^{119}Sn -NMR : $\delta = -57.5$ ppm

^{13}C -NMR : $\delta = 11.1, 13.9, 26.8, 28.6$ ppm (Bu_3Sn)

$\delta = 13.4$ ppm ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

$\delta = 61.5$ ppm ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

$\delta = 95.6$ ppm (Bu_3SnC) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 211.0$ Hz

$\delta = 99.5$ ppm (CCO_2Et) $^2\text{J}(\text{SNC}) = 34.3$ Hz

$\delta = 152.6$ ppm (CO_2)

^1H -NMR : $\delta = 0.5\text{--}2.0$ ppm ($\text{Bu}_3\text{Sn} + \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

$\delta = 4.1$ ppm (q, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

Versuche 218–222 : Versuche zur Übergangsmetallkatalysierten Addition von Me_3SnH an Tributylstannylacetylen

Äquimolare Mengen (5–7 mmol) Tributylstannylacetylen und Me_3SnH werden in 5 ml THF gelöst und mit zwei Spatelspitzen des jeweiligen Katalysators versetzt. Nach 24 h bei 70°C wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Reaktionsverlauf ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Versuch 218 : Katalysator = $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, Bildung von Trimethylstannylacetylen, $\text{E-Me}_3\text{SnCH=CHSnMe}_3$, Bu_6Sn_2 , Me_6Sn_2

Versuch 219 : Katalysator = $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Bildung von Trimethylstannylacetylen, Me_6Sn_2 , Bu_6Sn_2

Versuch 220 : Katalysator = $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, Bildung von Trimethylstannylacetylen, $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{C}=\text{CH}_2$, E- $\text{Me}_3\text{SnCH}=\text{CHSnMe}_3$, E- $\text{Bu}_3\text{SnCH}=\text{CHSnBu}_3$, Me_4Sn , Bu_4Sn

Versuch 221 : Katalysator = $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, Bildung von Trimethylstannylacetylen, $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{C}=\text{CH}_2$, E- $\text{Me}_3\text{SnCH}=\text{CHSnMe}_3$, Me_6Sn_2 , Bu_6Sn_2 , Me_4Sn , Bu_4Sn

Versuch 222 : Katalysator = $\text{AllMoBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_2$, Bildung von Trimethylstannylacetylen, der drei isomeren Bis(trimethylstannyl)ethene, Me_6Sn_2 , Bu_6Sn_2

Außer den hier aufgeführten Verbindungen findet man jeweils nicht umgesetztes Tributylstannylacetylen sowie nicht identifizierte Nebenprodukte. Die Bildung von 1-Trimethylstannyl-2-tributylstannyl-ethen wird in keinem Fall beobachtet.

Versuch 223 : Versuch einer Mo-katalysierten Addition von Bu_3SnH an Trimethylstannylacetylen

Eine Mischung aus 1.42 g (7.5 mmol) Trimethylstannylacetylen, 2.18 g (7.5 mmol) Bu_3SnH , 0.5 ml THF und einer Spatelspitze $\text{AllMoBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_2$ wird 15 h bei 70°C gerührt. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt die Bildung der drei isomeren Bis(trimethylstannyl)ethene sowie von Bu_6Sn_2 und Tributylstannylacetylen an.

Versuch 224 : Versuch einer Rh-katalysierten Hydrostannierung von Tributylstannylacetylen in Gegenwart eines Radikalfängers

Die Durchführung erfolgt wie in Versuch 219, jedoch unter Zusatz einer Spatelspitze Galvinoxyl. Neben nicht umgesetztem Tributylstannylacetylen

und nicht identifizierbaren Sn-Verbindungen bildet sich nach dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum $\text{E-Me}_3\text{SnCH=CHSnMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{C=CH}_2$.

Versuch 225-226 : Metathesereaktionen zwischen Trimethylstannylphenylacetylen und 1-Tributylstannyl-3-N,N-dimethylamino-propin-1

Äquimolare Mengen (7.5 bzw. 10 mmol) der beiden Stannylalkine werden mit zwei Spatelspitzen $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ bzw. $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ versetzt und jeweils 24 h bei RT gerührt, anschließend wird 24 h auf 50°C und schließlich 24 h auf 70°C erwärmt.

Es bilden sich nach den ^{119}Sn - und den ^{13}C -NMR-Spektren jeweils vier Stannylalkine in etwa gleichem Verhältnis, die Entstehung von Distannanen und Diinen wird nicht festgestellt.

^{119}Sn -NMR : $\delta = -66.0 / -65.8$ ppm $\text{PhC}\equiv\text{CSnMe}_3 / \text{PhC}\equiv\text{CSnBu}_3$
 $\delta = -69.4 / -67.8$ ppm $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CSnBu}_3 / \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CSnMe}_3$

^{13}C -NMR : $\delta = -7.9 / -7.8$ ppm (SnMe_3)
 $\delta = 10.9 / 11.1$ ppm (SnCH_2Pr)
 $\delta = 13.7 - 28.8$ ppm (SnCH_2Pr)
 $\delta = 43.9 / 44.1$ ppm (Me_2N)
 $\delta = 48.8 / 48.9$ ppm (CH_2N)
 $\delta = 87.1 / 87.3$ ppm ($\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CSn}$)
 $\delta = 93.0 / 93.1$ ppm ($\text{PhC}\equiv\text{CSn}$)
 $\delta = 104.4 / 105.0 / 108.8 / 109.9$ ppm ($\text{PhC}\equiv\text{CSn} / \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CSn}$)
 $\delta = 127.8 / 127.9 / 127.9 / 131.7$ ppm (Ph)

Versuche 227-230 : Übergangsmetallkatalysierte Umsetzungen von Me_3SnH mit Trimethylstannylalkinen

Durchführung gemäß AAV 8

Versuch 227 : 1.96 g (10.3 mmol) Trimethylstannylacetylen, 1.70 g (10.3 mmol) Me_3SnH , 0.5 ml THF, Spatelspitze $\text{AllMoBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_2$
Nach 8 h / 65°C bildet sich ein Gemisch aus E- $\text{Me}_3\text{SnCH}=\text{CHSnMe}_3$ (72%), Z- $\text{Me}_3\text{SnCH}=\text{CHSnMe}_3$ (10%) und $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{C}=\text{CH}_2$ (17%).

Versuch 228 : 2.65 g (10mmol) Phenyl-trimethylstannylacetylen, 1.65 g (10 mmol) Me_3SnH , 0.5 ml THF, Spatelspitze $\text{AllMoBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_2$
Nach 24 h bei 70°C erhält man $\text{PhCH}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$ (34%), Me_6Sn_2 (10%), Me_4Sn (7%), eine nicht identifizierte Sn-Verbindung (8%) sowie nicht umgesetztes Alkin (38%) und Me_3SnH (3%).

Versuch 229 : 1.4 (5.8 mmol) 3-Methoxy-1-trimethylstannyl-1-propen, 0.9 g (5.8 mmol) Me_3SnH , 0.5 ml THF, Spatelspitze $\text{AllMoBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_2$
Nach 24 h bei RT und 24 h bei 70°C findet man Stannylalkin (45%), Me_4Sn (16%), Me_3SnH (15%) und Me_6Sn_2 (13%) sowie nicht identifizierte Verbindungen (11%), Distannylalkene werden nicht beobachtet.

Versuch 230 : 3.2 g (12.9 mmol) 3-N,N-Dimethylamino-1-trimethylstannyl-1-propen, 2.1 g (12.9 mmol) Me_3SnH , Spatelspitze $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$
Nach 24 h bei RT und 24 h bei 70°C erhält man Me_6Sn_2 (68%), Stannylalkin (11%) und 20% nicht identifizierte Produkte, Distannylalkene entstehen nicht.

Versuche 231-236 : Pd-katalysierte Additionen unsymmetrischer Distannane an terminale Alkine

Äquimolare Mengen (10 - 18 mmol) $\text{Bu}_3\text{SnSnMe}_3$ bzw. $\text{Et}_3\text{SnSnMe}_3$ und Alkin werden 18 - 24 h bei 70°C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in einer Mikrodestille destilliert. Die weiteren Reaktionsdaten sowie die Produktverteilungen finden sich in Tabelle 36, bezüglich der NMR-Daten vgl. Tab. 37-39.

Versuch 237 : Umsetzung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethen mit HgCl_2

a) 1.06 g (3 mmol) Distannylalken löst man in 5 ml Et_2O und tropft 0.81 g (3 mmol) in 20 ml Et_2O gelöstes HgCl_2 bei RT innerhalb von 20 Min. zu; dabei fällt sofort ein weißer Feststoff aus. Ca. 0.5 h nach Beendigung des Zutropfens beginnt elementares Quecksilber auszufallen. Das Lösungsmittel wird in vacuo entfernt, das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt nur Me_3SnCl an.

b) 0.27 g (1 mmol) HgCl_2 werden im NMR-Röhrchen (10 mm Durchmesser) in Aceton- d_6 gelöst und 0.35 g (1 mmol) $Z\text{-Me}_3\text{SnCH=CHSnMe}_3$ zugegeben. Unter schwacher Wärmetönung fällt ein weißer Feststoff aus, ein sofort aufgenommenes ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt neben dem Signal von Me_3SnCl ein weiteres bei $\delta = -56.2$ ppm, das rasch an Intensität verliert.

Versuche 238-239 : Umsetzungen von E-1,2-Distannylalkenen mit HgCl_2

1.35 g (5 mmol) HgCl_2 und 1.99 g (5 mmol) 1-Methoxymethyl- bzw. 2.15 g (5 mmol) 1-Phenyl-1,2-bis(trimethylstannyl)-ethen werden in 25 ml CHCl_3 gelöst. Nach 2 h Rühren bei RT wird der Ether abdestilliert, dabei fällt elementares Quecksilber aus. In den ^{119}Sn - und ^{13}C -NMR-Spektren wird die quantitative Bildung von Me_3SnCl und des jeweiligen Alkins festgestellt.

Versuch 240 : Umsetzung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-ethen mit PhHgCl

0.71 g (2 mmol) Distannylalken werden bei 0°C zu 0.56 g (2 mmol) in 15 ml Benzol suspendiertem PhHgCl gegeben. Nach 40 Min. Rühren bei RT wird noch keine Reaktion beobachtet, nach weiteren 20 h Reaktionszeit bilden sich elementares Quecksilber und Me_3SnCl .

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) 9

Darstellung von Mercuri-silylalkenen

1.35 g (5 mmol) HgCl_2 werden zu einer Lösung aus 5 mmol Silylstannylalken in 25 ml THF gegeben und lösen sich dabei sofort auf. Man rührt 20 h bei RT und gibt danach 2.9 g (50 mmol) KF zu. Es wird 2 h nachgerührt, das KF abfiltriert und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der zurückbleibende Rückstand wird bei $80^\circ\text{C} / 10^{-2}$ Torr sublimiert.

Versuche 241-245 : Umsetzungen von 1-Trimethylsilyl-2-tributylstannyl-1-alkenen mit HgCl_2

Durchführung gemäß AAV 9

Bei allen Umsetzungen erfolgt ein quantitativer Quecksilber-Zinn-Austausch, die vollständige Abtrennung von Bu_3SnF gelingt nicht.

NMR-Daten : vgl. Tab. 40-42

Versuche 246-247 : Umsetzung von $\text{Bu}_3\text{SnSiMe}_3$ mit Alkinen

12.0 g (45 mmol) $\text{Bu}_3\text{SnSiMe}_3$ und 50 mmol des Alkins werden in 20 ml DME gelöst und mit einer Spatelspitze $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ versetzt. Man rührt 3 d bei 75°C , destilliert das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und schließt eine Feindestillation an.

1-Trimethylsilyl-2-tributylstannyl-3-hydroxy-propen-1 :

Sdp. $115^\circ\text{C} / 10^{-3}$ Torr

Ausbeute : 12.0 g (60%)

^{119}Sn -NMR : $\delta = -58.0$ ppm

^{29}Si -NMR : $\delta = -9.5$ ppm $^3\text{J}(\text{SnSi}) = 34$ Hz

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 0.1 \text{ ppm}$ (SiMe_3) $^1\text{J}(\text{SiC}) = 50.8 \text{ Hz}$
 $\delta = 11.0, 13.7, 27.5, 29.2 \text{ ppm}$ (Bu_3Sn)
 $\delta = 73.6 \text{ ppm}$ (CH_2OH) $^2\text{J}(\text{SnC}) = 66.2 \text{ Hz}$
 $\delta = 140.4 \text{ ppm}$ ($=\text{CH}$) $^2\text{J}(\text{SnC}) = 53.4 \text{ Hz}$
 $\delta = 163.5 \text{ ppm}$ ($=\text{C}_q$) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 374.0 \text{ Hz}$

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.11 \text{ ppm}$ (s, SiMe_3)
 $\delta = 0.72 - 0.97 \text{ ppm}, 1.21 - 1.55 \text{ ppm}$ (m, Bu_3Sn)
 $\delta = 4.22 \text{ ppm}$ (d, CH_2OH) $^4\text{J}(\text{HH}) = 3.3 \text{ Hz}$
 $\delta = 6.59 \text{ ppm}$ (t, $\text{H}_{\text{vin.}}$) $^3\text{J}(\text{SnH}) = 165.4 \text{ Hz}$

1-Trimethylsilyl-2-tributylstannyl-3-hydroxy-3-methyl-buten-1 :

Sdp. $120^\circ\text{C} / 10^{-3} \text{ Torr}$

Ausbeute : 10.3 g (51%)

$^{119}\text{Sn-NMR}$: $\delta = -63.6 \text{ ppm}$

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -9.9 \text{ ppm}$ $^3\text{J}(\text{SnSi}) = 38 \text{ Hz}$

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 0.7 \text{ ppm}$ (SiMe_3) $^1\text{J}(\text{SiC}) = 50.8 \text{ Hz}$
 $\delta = 13.0, 13.7, 27.4, 29.3 \text{ ppm}$ (Bu_3Sn)
 $\delta = 30.2 \text{ ppm}$ (CMe_2)
 $\delta = 77.6 \text{ ppm}$ (CMe_2) $^2\text{J}(\text{SnC}) = 39.4 \text{ Hz}$
 $\delta = 137.1 \text{ ppm}$ ($=\text{CH}$) $^2\text{J}(\text{SnC}) = 58.4 \text{ Hz}$
 $\delta = 175.5 \text{ ppm}$ ($=\text{C}_q$) $^1\text{J}(\text{SnC}) = 407.0 \text{ Hz}$

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.17 \text{ ppm}$ (s, SiMe_3)
 $\delta = 0.86 - 1.06 \text{ ppm}, 1.29 - 1.58 \text{ ppm}$ (m, Bu_3Sn)
 $\delta = 1.32 \text{ ppm}$ (s, CMe_2)
 $\delta = 6.43 \text{ ppm}$ (s, $\text{H}_{\text{vin.}}$) $^3\text{J}(\text{SnH}) = 185.0 \text{ Hz}$

Versuche 248-250 : Umsetzungen von 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-
1-alkenen mit HgCl_2

Durchführung gemäß AAV 9

NMR-Daten : vgl. Tab. 40-42

Vers.248 : 1-Trimethylsilyl-2-chloromercuri-3-hydroxy-propen-1 :
farbloser Feststoff vom Smp. 100 - 101°C

Ausbeute : 1.3 g (73%)

MS (80 eV) : m/e = 351 (4%; $\text{M}^+ - \text{Me}$); 276 (10%; $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{SiMe}_3$);
241 (7%; $\text{C}_3\text{H}_3\text{Hg}^+$); 201 (8%; Hg^+); 129 (63%; $\text{M}^+ -$
 HgCl); 73 (83%; SiMe_3^+); 45 (100%; SiMe^+)

CH-Analyse : %C theor.: 19.7 %H theor.: 3.6
 %C gef. : 22.0 %H gef. : 4.1

Nebenprodukt : Bis(1-trimethylsilyl-3-hydroxy-propenyl-2)-quecksilber

MS (80 eV) : m/e = 458 (0.1%; M^+)

Vers.249 : 1-Trimethylsilyl-2-chloromercuri-3-methoxy-propen-1 :
farbloser Feststoff vom Smp. 80°C

Ausbeute : 1.5 g (79%)

MS (80 eV) : m/e = 365 (4%; $\text{M}^+ - \text{Me}$); 291 (1%; $\text{M}^+ - \text{Me} - \text{SiMe}_3$);
235 (1%; HgCl^+); 202 (7%; Hg^+); 143 (53%; $\text{M}^+ - \text{HgCl}$);
73 (70%; SiMe_3^+); 59 (63%; SiMe_2^+); 45 (100%; SiMe^+)

CH-Analyse : %C theor.: 22.2 %H theor.: 4.0
 %C gef. : 23.1 %H gef. : 4.2

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.35$ ppm (s, SiMe_3)
 $\delta = 0.62$ ppm (s, HgMe), $^2\text{J}(\text{HgH}) = 109$ Hz
 $\delta = 7.20$ ppm (s, $=\text{CH}$), $^3\text{J}(\text{HgH}) = 280$ Hz
 $\delta = 7.33\text{--}7.40$ ppm (m, Ph)

Versuche 253–254 : Umsetzung von 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-1-alkenen mit PhHgCl

0.92 g (3 mmol) 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-3-hydroxy-buten-1 bzw. 0.92 g (3 mmol) 1-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-3-methoxypropen-1 und 0.94 g (3 mmol) PhHgCl werden in 7.5 ml THF 3 d bei 70°C gerührt, die Aufarbeitung erfolgt gemäß AAV 9. Die NMR-Multikern-Analysen zeigen die Bildung von Gemischen aus den jeweiligen Divinyl- und Phenylvinylquecksilberverbindungen sowie aus Ph_2Hg an.

NMR-Daten von R_2Hg und PhHgR ; das jeweils intensivere Signal wird zuerst angeführt:

Versuch 253 : $\text{R} = -(\text{CHMe}(\text{OH}))\text{C}=\text{CHSiMe}_3$

$^{199}\text{Hg-NMR}$: $\delta = -673$ ppm (Es wird nur ein Signal für beide Verbindungen beobachtet.)

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -9.4 / -10.4$ ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 0.35 / 0.49$ ppm (SiMe_3);
 $\delta = 24.9 / 24.6$ ppm (MeCH)
 $\delta = 78.5 / 79.4$ ppm (MeCH)
 $\delta = 139.3 / 138.5$ ppm ($=\text{CSiMe}_3$)
 $\delta = 196.2$, $^1\text{J}(\text{HgC}) = 1170$ Hz / 199.0 , $^1\text{J}(\text{HgC}) = 1156$ Hz
 (=CHg)
 $\delta = 128.0, 128.6, 137.3, 173.7$, $^1\text{J}(\text{HgC}) = 1156$ Hz (Ph)

Versuch 254 : R = $-(\text{CH}_2\text{OMe})\text{C}=\text{CHSiMe}_3$

$^{199}\text{Hg-NMR}$: $\delta = -723 / -718$

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -10.5 / -10.0$

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 0.43 / 0.30$ ppm (SiMe₃)
 $\delta = 57.8 / 57.6$ ppm (MeO)
 $\delta = 83.4$ ppm, $^2\text{J}(\text{HgC}) = 84$ Hz / 84.2 ppm, $^2\text{J}(\text{HgC}) = 86$ Hz
(CH_2OMe)
 $\delta = 140.9$ ppm, $^2\text{J}(\text{HgC}) = 137$ Hz / 140.6 ppm, $^2\text{J}(\text{HgC}) =$
 140 Hz (=CH)
 $\delta = 190.0$ ppm, $^1\text{J}(\text{HgC}) = 1170$ Hz / 192.1 ppm, $^1\text{J}(\text{HgC}) =$
 1158 Hz (=CHg)
 $\delta = 128.0$ ppm, $\text{J}(\text{HgC}) = 22$ Hz / 128.6 ppm, $\text{J}(\text{HgC}) = 100$ Hz /
 137.4 ppm, $\text{J}(\text{HgC}) = 86$ Hz / 172.5 ppm $^1\text{J}(\text{HgC}) =$
 1166 Hz (Ph)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.30 / 0.26$ ppm (s, SiMe₃)
 $\delta = 3.42 / 3.36$ ppm (s, OMe)
 $\delta = 4.28$ ppm, $^3\text{J}(\text{HH}) = 1.9$ Hz / 4.23 ppm, $^3\text{J}(\text{HH}) = 1.9$ Hz
(d, CH₂O)
 $\delta = 6.67$ ppm / 6.66 ppm (t, =CH)
 $\delta = 7.34 - 7.53$ ppm (m, Ph)

Versuche 255-257 : Versuche zur Pd-katalysierten Reaktion von Vinylstannanen mit Me₃SiI

Versuch 255 : 1.20 g (3.8 mmol) Bu₃SnCH=CH₂
1.14 g (5.7 mmol) Me₃SiI
Spatelspitze Pd(PPh₃)₄

Versuch 256 : 1.72 g (4.0 mmol) 2,2-Bis(trimethylstannyl)styrol
1.10 g (5.5 mmol) Me₃SiI
Spatelspitze Pd(PPh₃)₄

Nach 18 h bei 70°C gibt es ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch keinen Hinweis auf eine Kupplungsreaktion.

Versuch 257 : 2.15 g (5.0 mmol) 2,2-Bis(trimethylstannyl)styrol
1.40 g (7.0 mmol) Me₃SiI
0.06 g (2 Mol-%) Pd(DBA)₂
0.03 g (4 Mol-%) P(OEt)₃

Nach 3 d bei 75°C gibt es keinen Hinweis auf eine Kupplungsreaktion.

Versuch 258 : Umsetzung von Phenyltrimethylstannylacetylen mit Me₃SiI

2.05 g (7.5 mmol) Stannylalkin
2.25 g (11.2 mmol) Me₃SiI
Spatelspitze Pd(PPh₃)₄

Nach 40 h bei 70°C hat das Stannylalkin unter Bildung von Me₃SnI vollständig abreagiert, Phenyltrimethylsilylacetylen wird im ²⁹Si-NMR-Spektrum durch Zumischen einer Vergleichsprobe nachgewiesen. Neben überschüssigem Me₃SiI findet sich Hexamethylsiloxan.

Versuche 259-260 : Versuch von Heck-Reaktionen zwischen Vinylstannanen und MeSiI

Versuch 259 : 2.50 g (7.9 mmol) Bu₃SnCH=CH₂
0.80 g (7.9 mmol) Triethylamin
1.58 g (7.9 mmol) Me₃SiI
Spatelspitze Pd(PPh₃)₄
t / T = 60 h / 70°C

Versuch 260 : 0.65 g (3.4 mmol) $\text{Me}_3\text{SnCH}=\text{CH}_2$
0.45 g (4.5 mmol) Triethylamin
0.90 g (4.5 mmol) Me_3SiI
Spatelspitze $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
t / T = 18 h / 125°C

^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch werden keine Silylstannylalkene nachgewiesen.

9. Literaturverzeichnis

- 1) Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel) Pergamon Press, Oxford 1982
- 2) M. Pereyre, J.-P. Quintard und A. Rahm
Tin in Organic Chemistry, Butterworths, London 1986
- 3) Ch. Elschenbroich und A. Salzer
Organometallchemie, B.G. Teubner, Stuttgart 1991
- 4) Methodicum Chemicum, Bd. 7, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Academic Press New York 1976
- 5) W.P. Neumann
The Organic Chemistry of Tin, Wiley-Interscience, New York 1970
- 6) M. Gielen und B. de Poorter
Rev. Silicon Germanium Tin Lead Compd., 3 (1977) 9
- 7) M. Gielen
Rev. Silicon Germanium Tin Lead Compd., 5 (1981) 6
- 8) H.X. Zhang, F. Guibé und G. Balavoine
J. Org. Chem., 55 (1990) 1857
- 9) Y. Ichinose, H. Oda, K. Oshima und K. Utimoto
Bull. Chem. Soc. Jpn., 60 (1987) 3468
- 10) K. Kikukawa, H. Umekawa, F. Wada und T. Matsuda
Chem. Lett., (1988) 881

- 11) J.C. Cochran, B.S. Bronk, K.M. Terrence und H.K. Phillips
Tetrahedron Lett., 31 (1990) 6621
- 12) T.N. Mitchell, A. Amamria, H. Killing und D. Rutschow
J. Organomet. Chem., 241 (1983) C45
- 13) T.N. Mitchell, A. Amamria, H. Killing und D. Rutschow
J. Organomet. Chem., 304 (1986) 257
- 14) T.N. Mitchell und H. Killing
Organometallics, 3 (1984) 1318
- 15) T.N. Mitchell und U. Schneider
J. Organomet. Chem., 407 (1991) 319
- 16) T.N. Mitchell und H. Killing
Organometallics, 3 (1984) 1917
- 17) J.K. Stille
Angew. Chem., 98 (1986) 504
- 18) T.N. Mitchell
J. Organomet. Chem., 304 (1986) 1
- 19) I.P. Beletskaya
J. Organomet. Chem., 250 (1983) 551
- 20) T.N. Mitchell
Synthesis, (1992) 803
- 21) a) D. Seyferth, L.G. Vaughan und R. Suzuki
J. Organomet. Chem., 1 (1964) 437

- b) D. Seyferth und M.A. Werner
J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 3583
- 22) R.H. Wollenberg, K.F. Albizati und R. Peries
J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 7365
- 23) W. Reimann
Dissertation, Universität Dortmund 1985
- 24) Y. Yamamoto
Acc. Chem. Res., 20 (1987) 243
- 25) S.E. Denmark, B.R. Henke und E.J. Weber
J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 2512
- 26) G.E. Keck und D.E. Abott
Tetrahedron Lett., 25 (1984) 1883
- 27) G.E. Keck und D.E. Abott
Tetrahedron Lett., 25 (1984) 3927
- 28) W.P. Neumann
J. Organomet. Chem., 437 (1992) 23
- 29) R.K. Harris und B.E. Mann
NMR and the Periodic Table, Academic Press, London 1979
- 30) J.J. Burke und P.C. Lauterbur
J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 326
- 31) a) B. Wrackmeyer
Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compd., 6 (1982) 75

- b) J.D. Kennedy, W. McFarlane und G.S. Pyne
Bull. Soc. Chim. Belg., 84 (1975) 289
- 32) Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 8, Academic Press, London
1978
- 33) Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 16, Academic Press, London
1985
- 34) H. Friebolin
Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim
1988
- 35) D.H. Williams und I. Fleming
Strukturaufklärung in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart 1991
- 36) M. Karplus
J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 2870
- 37) R.B. Wetzel und G.L. Kenyon
J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1973) 287
- 38) R. Wasylshen und T. Schaefer
Can. J. Chem., 50 (1972) 2710
- 39) R. Wasylshen und T. Schaefer
Can. J. Chem., 50 (1972) 2989
- 40) D. Doddrell, I. Burfitt, W. Kitching, M. Bullpitt, C.H. Lee, R.J. Mynott,
J.L.Considine, H.G. Kuivila und R.H. Sarma
J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 1640

- 41) H.J. Belt
Dissertation, Universität Dortmund 1988
- 42) U. Schneider
Dissertation, Universität Dortmund 1990
- 43) T.N. Mitchell, W. Reimann und Ch. Nettelbeck
Organometallics, 4 (1985) 1044
- 44) T.N. Mitchell, H. Killing, R. Dicke und R. Wickenkamp
J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1985) 354
- 45) T.N. Mitchell, R. Wickenkamp, A. Amamria, R. Dicke und U. Schneider
J. Org. Chem., 52 (1987) 4868
- 46) T.N. Mitchell, U. Schneider und B. Fröhling
J. Organomet. Chem., 384 (1990) C53
- 47) G.J.M. van der Kerk
Angew. Chem., 70 (1958) 293
- 48) W.P. Neumann und R. Sommer
Liebigs Ann. Chem., 675 (1964) 10
- 49) A.J. Leusink, H.A. Budding und W. Drenth
J. Organomet. Chem., 9 (1967) 295
- 50) H.G. Kuivila und R. Sommer
J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 5616
- 51) A.J. Leusink, H.A. Budding und W. Drenth
J. Organomet. Chem., 11 (1968) 541

- 52) W.P. Neumann
Synthesis, (1987) 665
- 53) T.N. Mitchell und U. Schneider
J. Organomet. Chem., 405 (1991) 195
- 54) Y. Ichinose, K. Oshima und K. Utimoto
Bull. Chem. Soc. Jpn., 61 (1988) 2693
- 55) R. Wickenkamp
Dissertation, Universität Dortmund 1987
- 56) D. Farah, K. Swami und H.G. Kuivila
J. Organomet. Chem., 429 (1992) 311
- 57) E.J. Bulten und H.A. Budding
J. Organomet. Chem., 111 (1976) C33
- 58) T.N. Mitchell und M. el-Behairy
J. Organomet. Chem., 172 (1979) 293
- 59) T.N. Mitchell und A. Amamria
J. Organomet. Chem., 252 (1983) 47
- 60) B. Jousseaume
J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1984) 1452
- 61) M. Lautens, C. Zhang und C.M. Crudden
Angew. Chem., 104 (1992) 237
- 62) D.Dröge
private Mitteilung

- 63) C.E. Miller
J. Chem. Ed., 42 (1965) 254
- 64) E.E. Van Tamelen, R.S. Dewey, M.F. Lease und W.H. Pirkle
J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 4302
- 65) J.D. Kennedy, H.G. Kuivila, F.L. Pelczar, R.Y. Tien und J.L. Considine
J. Organomet. Chem., 61 (1973) 167
- 66) A. Rahm, J. Grimeau, M. Petraud und B. Barbe
J. Organomet. Chem., 286 (1985) 297
- 67) H. Killing
Dissertation, Universität Dortmund 1985
- 68) B. Wolf
Dissertation, Universität Dortmund 1989
- 69) K. Jurkschat und M. Gielen
Bull. Soc. Chim. Belg., 94 (1955) 299
- 70) J.P. Quintard, M. Degeuil-Castaing, B. Barbe und M. Petraud
J. Organomet. Chem., 234 (1982) 41
- 71) J.L. Marshall, L.G. Faehl und R. Kattner
Org. Magn. Reson., 12 (1979) 163
- 72) A.G. Swanson
Tetrahedron Lett., (1983) 1833
- 73) T.N. Mitchell, R. Faust, B. Fabisch und R. Wickenkamp
Magn. Res. Chem., 28 (1990) 82

- 74) B. Testa
Grundlagen der organischen Stereochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1983
- 75) T.J. Carol, J.P. Hutchinson, J.R. Hyde, H.G. Kuivila und J.A.Zubieta
Organometallics, 2 (1982) 106
- 76) B. Fabisch
Dissertation, Universität Dortmund 1983
- 77) B. Vieler
Staatsarbeit, Universität Dortmund 1987
- 78) Organicum, Autorenkollektiv, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
15. Auflage, Berlin 1977
- 79) D. Seyferth, J.M. Burlitch, R.J. Minasz, J. Yick-Pui Mui, H.D. Simmons,
A.J.H. Treiber und S.R. Dowd
J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 4259
- 80) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 4/3, Georg Thieme
Verlag, Stuttgart 1971
- 81) Org. Synth., Coll. Vol. 4 (1963) 250; Coll. Vol. 5 (1973) 351
- 82) F. Ebel, R. Brunner und P. Mangelli
Helv. Chim. Acta, 12 (1929) 19
- 83) T.N. Mitchell und B. Fabisch
J. Organomet. Chem., 269 (1984) 219
- 84) E. LeGoff
J. Org. Chem., 29 (1964) 2048

- 85) G.A. Molander und J.B. Etter
J. Org. Chem., 52 (1987) 3942
- 86) G.A. Molander und L.S. Harring
J.Org.Chem., 54 (1989) 3525
- 87) M. Lautens und P.H.M. Delanghe
J. Org. Chem., 57 (1992) 798
- 88) K.N. Houk, N.G. Rondon, Y.-D. Wu, J.T. Metz und M.N. Paddon-Row
Tetrahedron, 40 (1984) 2257
- 89) T.N. Mitchell, A. Amamria, B. Fabisch, H.G. Kuivila, T.J. Karol und K. Swami
J. Organomet. Chem., 259 (1983) 157
- 90) J. Gordon
J. Chem. Educ., 44 (1967) 461
- 91) R.A. Ogg und W.P. Priest
J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 217
- 92) R.W. Shortridge, R.A. Craig, K.W. Greenlee, J.M. Derfer und C.E. Boord
J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 946
- 93) H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.H. Sarma und R.J. Mynott
J. Organomet. Chem., 111 (1976) 179
- 94) Y. Kitano, T. Matsumoto, S. Okamoto, T. Shimazaki, Y. Kobayashi und F. Sato
Chem. Lett., (1987) 1523

- 95) J.J. Eisch und J.E. Galle
J. Organomet. Chem., 341 (1988) 293
- 96) P. Lohse, H. Loner, P. Acklin, F. Sternfeld und A. Pfaltz
Tetrahedron Lett., 32 (1991) 615
- 97) J.M. Chong und E.K. Mar
J. Org. Chem., 57 (1992) 46
- 98) J. March
Advanced Organic Chemistry, Wiley-Interscience, New York 1985
- 99) M. Fieser
Reagents for Organic Synthesis, 11 (1984) 124
- 100) B. Wrackmeyer
J. Magn. Res., 59 (1984) 141
- 101) D. Rutschow
Dissertation, Universität Dortmund 1985
- 102) N.M. Dornseifer
Diplomarbeit, Universität Dortmund 1989
- 103) J.M. Brown und N.A. Cooley
Organometallics, 9 (1990) 353
- 104) J.C. Fiaud, A. Hibon de Gournay, M. Larchevêque und H.B. Kagan
J. Organomet. Chem., 154 (1978) 175
- 105) J.P. Genet, S. Jugé, J. Ruis Montès und J.M. Gaudin
J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1988) 718

- 106) T. Hayashi, M. Konishi und M. Kumada
Tetrahedron Lett., (1979) 1871
- 107) A. Minato, K. Tamao, T. Hayashi, K. Suzuki und M. Kumada
Tetrahedron Lett., (1980) 845
- 108) E. Negishi, T. Takahashi und K. Akiyoshi
J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986) 1338
- 109) F.K. Sheffy und J.K. Stille
J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7173
- 110) L. Del Valle, J.K. Stille und L.S. Hegedus
J. Org. Chem., 55 (1990) 3019
- 111) T.A. Rano, M.L. Greenlee und F.P. DiNinno
Tetrahedron Lett., 31 (1990) 2953
- 112) V. Farina und G.P. Roth
Tetrahedron Lett., 32 (1991) 4243
- 113) M. Matsumoto, H. Yoshioka und K. Nakatsu
J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 3322
- 114) P.J.M. Ssebuwufu
Inorganica Chimica Acta, 173 (1990) 139
- 115) M. Lehnig, W.P. Neumann und P. Seifert
J. Organomet. Chem., 162 (1978) 145
- 116) T. Hayashi, H. Yamashita, T. Sakakura, Y. Uchimura und M. Tanaka
Chem. Lett., (1991) 245

- 117) Y. Ito, S. Nishimura und M. Ishikawa
Tetrahedron Lett., 28 (1987) 1293
- 118) Y. Ito und M. Murakami
Synlett, (1990) 245
- 119) K. Moseley und P.M. Maitlis
J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 169
- 120) G. Fritz und E. Bosch
Z. Anorg. Allg. Chem., 404 (1974) 103
- 121) H. Schmidbaur und J. Ebenhöch
Z. Naturforsch., 42B (1987) 1543
- 122) H. Sakurai, H. Tobita, M. Kira und Y. Nakadaira
Tetrahedron Lett., (1980) 3077
- 123) H. Yamashita, M. Catellani und M. Tanaka
Chem. Lett., (1991) 241
- 124) E. Piers und R.T. Skerlj
J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986) 626
- 125) E. Piers und R.D. Tillyer
J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. (1989) 2124
- 126) M. Pereyre, J.-P. Quintard und A. Rahm
Pure Appl. Chem., 54 (1982) 29
- 127) T.N. Mitchell, N.M. Dornseifer und A. Rahm
J.High Pressure Res., 7 (1991) 165

- 128) B.S. Bronk
nicht veröffentlichte Ergebnisse
- 129) A. Amamria
Dissertation, Universität Dortmund 1992
- 130) T.N. Mitchell und W. Reimann
J.Organomet.Chem., 322 (1987) 141
- 131) T.N. Mitchell
Main Group Met. Chem., 12 (1989) 425
- 132) H. Okinoshima, K. Yamamoto und M. Kumada
J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 9263
- 133) H. Sakurai, Y. Kamiyama und Y. Nakadaira
Chem. Lett., (1975) 897
- 134) K. Tamao, S. Okazaki und M. Kumada
J. Organomet. Chem., 146 (1978) 57
- 135) H. Matsumoto, K. Shono, A. Wada, I. Matsubara, H. Watanabe und
Y. Nagai
J. Organomet. Chem., 199 (1980) 185
- 136) H. Sakurai, Y. Eriyama, Y. Kamiyama und Y. Nakadaira
J. Organomet. Chem., 264 (1984) 229
- 137) Y. Tsuji, R.M. Lago, S. Tomohiro und H. Tsuneishi
Organometallics, 11 (1992) 2353
- 138) M. Ishikawa, Y. Nishimura, H. Sakamoto, T. Ono und J. Ohshita
Organometallics, 11 (1992) 493

- 139) T.N. Mitchell, B. Kowall, H. Killing und Ch. Nettelbeck
J. Organomet. Chem., 439 (1992) 101
- 140) a) M.E. Squillacote, R.S. Sheridan, O.L. Chapman und F.A.L. Anet
J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 3657
b) M.E. Squillacote, T.C. Semple und P.W. Mui
J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 6842
- 141) L. Balas, B. Jousseau, H.-A. Shin, J.B. Verlhac und F. Wallian
Organometallics, 10 (1991) 366
- 142) H. Watanabe, M. Saito, N. Sutou, K. Kishimoto, J. Inose und Y. Nagai
J. Organomet. Chem., 225 (1982) 343
- 143) T.N. Mitchell und B. Kowall
J. Organomet. Chem., 437 (1992) 127
- 144) T.N. Mitchell und Ch. Nettelbeck
Magn. Res. Chem., 25 (1987) 879
- 145) S. Berger und T.N. Mitchell
Organometallics, 11 (1992) 3451
- 146) R. Radeglia, H. Poleschner und W. Schroth
Journ. f. prakt. Chem., 327 (1955) 523
- 147) R. Radeglia
Org. Magn. Res., 9 (1977)
- 148) R. Radeglia
Z. phys. Chem., 261 (1980) 610

- 149) R. Radeglia und H.J. Osten
Z. phys. Chem., 261 (1980) 617
- 150) R. Radeglia und A. Porzel
J. prakt. Chem., 328 (1986) 301
- 151) Y. Tsuji und T. Kakehi
J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1992) 1000
- 152) T. Hayashi, Y. Matsumoto und Y. Ito
Tetrahedron Lett., 29 (1988) 4147
- 153) Y. Tsuji und Y. Obora
J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 9368
- 154) H. Miyake und K. Yamamura
Chem. Lett., (1992) 507
- 155) A. Takuwa, Y. Nishigaichi, T. Yamaoka und K. Iihama
J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1991) 1359
- 156) A. Takuwa, Y. Nishigaichi, K. Yamashita und H. Iwamoto
Chem. Lett., (1990) 639
- 157) S.E. Denmark und N.G. Almstead
J. Org. Chem., 56 (1991) 6458
- 158) M. Yoshitake, M. Yamamoto, S. Kohmoto und K. Yamada
J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 9 (1991) 2161
- 159) T.N. Mitchell, U. Schneider und K. Heesche-Wagner
J. Organomet. Chem., 411 (1991) 107

- 160) U. Schneider
Diplomarbeit, Universität Dortmund 1987
- 161) K. Tamao, T. Nakajimi, R. Sumiya, H. Arai, N. Higuchi und Y. Ito
J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 6090
- 162) K. Tamao, J. Yoshida, H. Yamamoto, T. Kakui, H. Matsumoto, M. Takahashi, A. Kurita, H. Murata und M. Kumada
Organometallics, 1 (1982) 355
- 163) I. Ojima und T. Kogure
Rev. Silicon Germanium Tin Lead Compd. 5 (1981) 1
- 164) N.A. Bumagin, Y.V. Gulevich und I.P. Beletskaya
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1984) 1137
- 165) R.H. Fish, H.G. Kuivila und I.J. Tyminski
J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 5861
- 166) H. Miyake und K. Yamamura
Chem. Lett., (1992) 1099
- 167) K. Kwetkat
Dissertation, Universität Dortmund 1991
- 168) R.C. Larock
Organomercury Compounds in Organic Synthesis. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo 1985
- 169) D. Seyferth und H.M. Cohen
Inorg. Chem., 2 (1963) 652

- 170) M.H. Abraham und T.R. Spalding
J. Chem. Soc. A, (1968) 2530
- 171) M.H. Abraham und F. Behbahany
J. Chem. Soc. A, (1971) 1469
- 172) M.H. Abraham und M.J. Hogarth
J. Chem. Soc. A, (1971) 1474
- 173) M.H. Abraham, D.F. Dadjour und M.R. Sedaghat-Herati
J. Chem. Soc. Perkin II, (1977) 1225
- 174) D. Steinborn
Angew. Chem., 104 (1992) 392
- 175) Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 24, Academic Press, London
1992
- 176) P.S. Pregosin
Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance, Elsevier, Amsterdam
1991, S. 306
- 177) H. Yamashita, T. Hayashi, T. Kobayashi, M. Tanaka und M J Goto
J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 4417
- 178) H. Yamashita, T. Kobayashi, T. Hayashi und M. Tanaka
Chem. Lett., (1990) 1447
- 179) N. Chatani, N. Amishiro und S. Murai
J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 7778
- 180) H. Yamashita, T. Kobayashi, T. Hayashi und M. Tanaka
Chem. Lett., (1991) 761

- 181) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 13/5,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980
- 182) N.M. Dornseifer
Dissertation, Universität Dortmund 1992
- 183) J. Browning, P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, N.W. Hurst, L.G. Mallinson
und M. Murray
J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1978) 872
- 184) M.J. Lusch, W.V. Phillips, R.F. Sieloff, G.S. Nomura und H.O. House
Org. Synth., 62 (1984) 101
- 185) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 13/1,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970
- 186) W.F. Edgell und C.H. Ward
J. Am. Chem. Soc., 76 (1954) 1169
- 187) K.A. Kozeschkow
Chem. Ber., 60 (1933) 1661
- 188) W.P. Neumann und H. Niermann
Liebigs Ann. Chem., 653 (1962) 164
- 189) C. Tamborski, F.E. Ford und E.J. Soloski
J. Org. Chem., 28 (1963) 237
- 190) K. Jones und M.F. Lappert
J. Chem. Soc., (1965) 1944
- 191) W.P. Neumann, B. Schneider und R. Sommer
Liebigs Ann. Chem., 692 (1966) 1

- 192) W.P. Neumann, K. RübSamen und R. Sommer
Chem. Ber., 100 (1967) 1063
- 193) R. Sommer, B. Schneider und W.P. Neumann
Liebigs Ann. Chem., 692 (1966) 12
- 194) T. Ukai, H. Kawazara und Y. Ishii
J. Org. Chem., 65 (1974) 253
- 195) W.S. Wadsworth und W.D. Emmons
J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 610
- 196) Y. Tatsuno, T. Yoshida und S. Otsuka
Inorg. Synth., 19 (1979) 220
- 197) P. Chini und G. Longoni
J. Chem. Soc. (A), (1970) 1542
- 198) W. Weber, G. Gokel und I. Ugi
Angew. Chem., 94 (1972) 597
- 199) W. Steingroß und W. Zeil
J. Organomet. Chem., 6 (1966) 464
- 200) Ch. Nettelbeck
private Mitteilung
- 201) C.S. Marcel und R.G. Woolford
J. Org. Chem., 23 (1958) 1658
- 202) C.C. Price und T.L. Patton
Org. Synth., Coll. Vol. 4 (1967) 771

- 203) H.O. House, L.J. Czuba, M. Gall und H.D. Olmstead
J. Org. Chem., 34 (1969) 2324
- 204) J. Huguet, H. Shibuya und S. Masamune
Org. Synth., Coll. Vol. 6 (1988) 353
- 205) M.S. Newman, G.F. Ottmann und C.F. Grundmann
Org. Synth., Coll. Vol. 4 (1967) 424
- 206) M. Marukami, P.G. Andersson, M. Suginome und Y. Ito
J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 3987

HBZ
Universitätsbibliothek Dortmund



01432927MM

1 2